

# ENSAIOS EM COLUNA-DE-SOLO PARA AVALIAR O DESTINO DE POLUENTES DE ETAR SIMULANDO CONDIÇÕES DE RECARGA CONTROLADA DE AQUÍFEROS (SAT-MAR)

LEITÃO, T.E.<sup>1</sup>; MARTINS, T.<sup>2</sup>; HENRIQUES, M.J.<sup>3</sup>; ILIE, A.M.C.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Doutora em Hidrogeologia, Investigadora Principal com Habilitação, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Av. do Brasil 101 1700-066 Lisboa, [tleitao@lnec.pt](mailto:tleitao@lnec.pt)

<sup>2</sup> Geólogo, Mestrando, Bolseiro de Experimentação, LNEC, Av. do Brasil 101 1700-066 Lisboa, [tmartins@lnec.pt](mailto:tmartins@lnec.pt)

<sup>3</sup> Geóloga, Técnica Superior, LNEC, Av. do Brasil 101 1700-066 Lisboa, [mjhenriques@lnec.pt](mailto:mjhenriques@lnec.pt)

<sup>4</sup> Geóloga, Bolseira de Doutoramento, Università degli Studi di Ferrara, Via Savonarola, 9, 44121 Ferrara FE, [anamariacarmen.ilie@unife.it](mailto:anamariacarmen.ilie@unife.it)

## Resumo

No presente artigo discute-se a problemática dos contaminantes emergentes e a aplicação de metodologias de tratamento solo-aquífero (*Soil-Aquifer Treatment* ou SAT) como meio complementar de tratamento de águas residuais tratadas, com o propósito da utilização destas em bacias de infiltração para a recarga controlada de aquíferos (*Managed Aquifer Recharge* ou MAR). Foram realizados ensaios em coluna com o solo onde serão instaladas as bacias nas áreas anexas à ETAR de São Bartolomeu de Messines (Algarve) e analisados, na água de injeção e na água de saída, um conjunto de parâmetros químicos nos quais se inclui um *set* de fármacos. Foi possível observar a redução de alguns destes compostos e verificar que um conjunto de outros tendem a ser persistentes após a filtração através do solo.

**Palavras-chave:** Recarga controlada de aquíferos (MAR), Tratamento solo-aquífero (SAT), Ensaios em coluna de solo, Qualidade, Contaminantes emergentes.

**Tema:** 6 - Sistemas hídricos sustentáveis e/ou 7 - Inovação para uma economia verde.

## 1. Introdução

No âmbito das metodologias de recarga controlada de aquíferos (*Managed Aquifer Recharge* ou MAR) podem ser aplicadas técnicas complementares de tratamento de águas fechando-se o ciclo de exploração-uso-descarga também com melhoria da qualidade da água. Estas técnicas são denominadas de Tratamento Solo-Aquífero ou *Soil-Aquifer Treatment* (SAT) e são definidas por Abel (2014) como técnicas que consistem na depuração por processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem durante a infiltração de água (efluentes de ETAR, água da chuva, etc.) através da zona não saturada com o objetivo de se obter uma melhoria na qualidade. Estes processos aumentam a permanência e contacto da água com o solo, transformando os contaminantes dissolvidos e resultando numa diminuição da poluição. Compostos orgânicos, azoto, fósforo, sólidos suspensos, metais, bactérias e vírus podem ser removidos com sucesso através da adsorção, reações químicas, bio-transformação, decaimento e processos de degradação.

Abel (2014) defende também que as técnicas SAT se apresentam como um processo fundamental na reutilização de águas residuais em países em desenvolvimento atendendo aos custos associados ao tratamento em ETAR. Estas apresentam diversos procedimentos em comum com as técnicas MAR mais simples, podendo ocorrer o processo de tratamento da água e aumento da disponibilidade em simultâneo.

Quando se aborda a temática da reutilização de água (*reclaimed water*), em particular em países com leis ambientais mais restritivas, onde estes processos já são uma realidade e onde são aplicados com taxas de sucesso elevadas, é comum olhar-se para a composição química e biológica destas águas e para os impactos que estas têm sobre o meio, de forma cada vez mais aprofundada. É neste contexto que entra a problemática dos contaminantes emergentes, com especial atenção sobre a reutilização de águas residuais sujeitas ou não a tratamento onde é conhecido o forte conteúdo em contaminantes orgânicos e biológicos (Henze e Comeau, 2008).

A problemática dos contaminantes emergentes tem sido um tema cada vez mais presente quando se discute a questão da reutilização de água residual tratada, em grande parte devido aos avanços recentes na química analítica que tem vindo a permitir observar através da diminuição dos limites de deteção das concentrações de fármacos em águas superficiais e para consumo humano (Schwab *et al.*, 2005). Embora, na generalidade dos casos, as concentrações de fármacos no ambiente sejam baixas (nanogramas a microgramas por litro) são cada vez mais relevantes as preocupações sobre os efeitos potenciais na saúde pública associados à exposição a longo prazo a estes produtos químicos na água potável. São ainda desconhecidos os efeitos de misturas farmacêuticas complexas, mas também os resultantes da descarga destes compostos através de água residual, os quais podem promover uma crescente resistência bacteriológica a antibióticos e outros compostos, causando problemas reprodutivos em organismos aquáticos a eles expostos (Strathmann *et al.*, 2010).

Christensen (1998) e Webb *et al.* (2003) concluem que as concentrações encontradas para alguns fármacos em meio aquático, e consequente transmissão para água para consumo humano e para peixes, não representam risco apreciável para a saúde humana sendo, no entanto, fundamental, segundo Cunningham *et al.* (2009), acautelar os efeitos da exposição

crónica à mistura destes compostos emergentes, definir a suscetibilidade dos indivíduos, particularmente em populações debilitadas ou imunossuprimidas e aumentar a eficiência dos métodos de tratamento na remoção de resíduos farmacêuticos em ETAR. Numa revisão da literatura, Calisto e Esteves (2009) referem grandes discrepâncias na quantidade de fármacos removidos no processo de tratamento das ETAR, indicando que alguns métodos usados atualmente mostram eficiências de remoção abaixo de 10% e, conseqüentemente, grandes quantidades de substâncias ativas inalteradas descarregadas. Em alguns casos, isto justifica uma ocorrência elevada destes compostos nas matrizes ambientais, reforçando a necessidade de se encontrarem alternativas viáveis de remoção através de estratégias de reabilitação que diminuam o impacto deste problema.

Embora a questão dos contaminantes emergentes não se afigure, para já, como um problema de grandes proporções, Jones *et al.* (2005) afirmam que será prudente aplicar, neste caso, o princípio da precaução tentando-se reduzir os níveis destes compostos antes que a sua perigosidade seja provada, através da monitorização e prevenção.

A aplicação de camadas reativas em bacias de infiltração pode apresentar-se como uma solução pouco dispendiosa na melhoria da qualidade de água de recarga, com resultados positivos já demonstrados em projetos como o ENSAT (2012). Ainda projetos como DEMAU (2013) demonstraram que a aplicação de metodologias SAT pode apresentar-se como solução para a diminuição da concentração de contaminantes emergentes.

## **2. Objetivos e área de estudo**

O presente artigo tem como objetivo a melhoria das condições ambientais no meio de descarga, em função da melhoria do tratamento de águas através de técnicas SAT, demonstrando-se que o processo de recarga controlada de aquíferos se pode apresentar como um meio de tratamento complementar. A aplicação destas técnicas pressupõe o conhecimento da capacidade de depuração/descontaminação do solo a utilizar nas bacias como camada reativa. Nesse sentido foram realizados ensaios em coluna no Laboratório de Águas Subterrâneas do LNEC, no solo do local de instalação das bacias de infiltração. Foi ainda realizado um ensaio *batch* para a determinação da capacidade máxima de absorção dos solos a analisar.

É no contexto hidrogeológico dolímite norte do sistema aquífero cársico de Querença-Silves, no Algarve, que se propõe a construção de bacias de infiltração para a promoção da recarga que ocorre naturalmente através do Ribeiro Meirinho (Lobo Ferreira *et al.*, 2013) utilizando os efluentes tratados da ETAR de São Bartolomeu de Messines. Estas bacias funcionarão como meio complementar de tratamento da própria ETAR que apresenta uma carga importante de nitratos na zona de descarga no Ribeiro Meirinho, mostrando também concentrações de diversos compostos farmacêuticos na ordem das décimas de micrograma por litro, entre eles a Carbamazepina (anticonvulsivo), Diclofenac (anti-inflamatório), Naproxeno (anti-inflamatório) ou o Atenolol ( $\beta$ -*blocker*) que tendem a ser persistentes após o tratamento a que é sujeita esta água. Esta ETAR recebe efluente urbano e serve a freguesia de São Bartolomeu de Messines - 4228 habitantes (APA, 2008). Esta freguesia conta com uma população relativamente envelhecida (51,6% na faixa etária 25-64 anos e 28% na faixa

etária >64 anos), fator que poderá estar associado à presença de fármacos no efluente tratado nesta infraestrutura. Na povoação existe também uma unidade de saúde familiar local, mas desconhece-se até à data se as descargas residuais são feitas diretamente para a rede local de resíduos ou para outra unidade de tratamento.

### **3. Materiais e métodos**

#### **3.1. Recolha de amostras**

Foram recolhidas e analisadas na zona de descarga pós-tratamento da ETAR amostras de água correspondentes à água de infiltração que será tratada nas bacias através de técnicas SAT. Determinaram-se as concentrações de um conjunto de compostos farmacêuticos que vão desde anti-inflamatórios a contrastes de exames radiológicos. Foram também analisados três elementos traço comuns na matriz destas águas residuais – boro, cobre e zinco (atendendo às conclusões sobre a qualidade das águas da região apresentada em Leitão *et al.*, 2014) – e ainda outros parâmetros como nitratos, nitritos, amónia, sulfatos, sulfitos e fosfatos, para além de parâmetros medidos *in-situ* (pH, condutividade elétrica, temperatura e potencial redox). Os solos para ensaio foram recolhidos na zona de instalação das bacias na área anexa à ETAR tendo sido excluída a camada orgânica superficial.

#### **3.2. Ensaio laboratoriais**

Foram realizados três ensaios em coluna para o mesmo solo com métodos diferentes (Martins *et al.*, 2015) em que foram analisados parâmetros qualitativos à saída e entrada da coluna. O aparato laboratorial segue os protocolos propostos em DEMAU (2014) sendo composto por uma coluna cilíndrica transparente de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) de 50 cm de altura por 5 cm de diâmetro acoplada a uma plataforma de fixação com sistema de compactação acoplado. Este sistema é composto por um peso de massa específica conforme a norma *CEN/Technical Specification 14405* (2004). A base é composta por um sistema estanque com canal de saída de  $\varnothing = 5$  mm e um filtro Teflon não reativo para retenção de partículas. A coluna é previamente saturada pela base com água destilada após o preenchimento com 30 cm do solo (com exceção da coluna 1 que apresenta um ensaio com 20 cm de solo conforme Martins *et al.*, 2015), prevenindo a existência de canais preferenciais de circulação de água. A injeção de água é feita pelo topo de forma contínua com recurso a uma bomba peristáltica ajustável e ou por pulsos adicionando-se um volume conhecido separado em intervalos pré-definidos simulando-se as condições de saturação/não saturação das bacias de infiltração. Foi ainda realizado um ensaio *batch* ao solo original conforme os critérios estabelecidos por EPA (1992) com a adição de água da ETAR ao solo num recipiente fechado numa proporção de 5:1.

## 4. Resultados

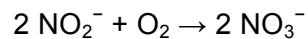
### 4.1. Caracterização do solo natural

A análise granulométrica por peneiração em conjunto com uma análise de finos após separação da fração inferior a 63 µm por meio aquoso permitiu definir que no solo analisado a fração inferior a 2 mm é de 84% e que a fração inferior a 63 µm é de 18%. A análise do tipo de argilas permitiu identificar que os minerais em maior proporção neste solo são o quartzo, a calcite, a montmorilonite e feldspatos (anortite) – composição típica de um solo resultante da alteração de calcários, rochas que compõem o aquífero Querença – Silves. Foram ainda detetadas em concentrações vestigiais dolomite, mica (ilite), caulinite e hematite. Por ataque com ácido clorídrico determinou-se a percentagem de carbonados – sendo que este solo apresenta uma percentagem de 24%. O teor em matéria orgânica é de 3%.

### 4.2. Resultados de qualidade

#### 4.2.1. Ciclo do azoto

Considerando o importante conteúdo em azoto que a matriz deste tipo de águas de ETAR contém (Henze e Comeau, 2008), foram analisados à entrada e à saída das colunas as concentrações de nitratos, nitritos e amónia. Por observação do Figura 1 verifica-se que a amónia ( $\text{NH}_4^+$ ) está a ser nitrificada nos primeiros ciclos de saturação/não saturação – com concentrações registadas à saída sendo muito inferiores às da água de entrada – seguindo o ciclo:



Assim, e em consequência da nitrificação da amónia, verifica-se um aumento da concentração de nitratos. Ainda relativamente à amónia verifica-se na secção final do ensaio na Coluna 1, onde a injeção é contínua, uma subida de concentração de  $\text{NH}_4^+$ , como resultado de não haverem períodos de oxigenação do solo na coluna e por conseguinte não ser possível haver degradação de toda a amónia da água de entrada.

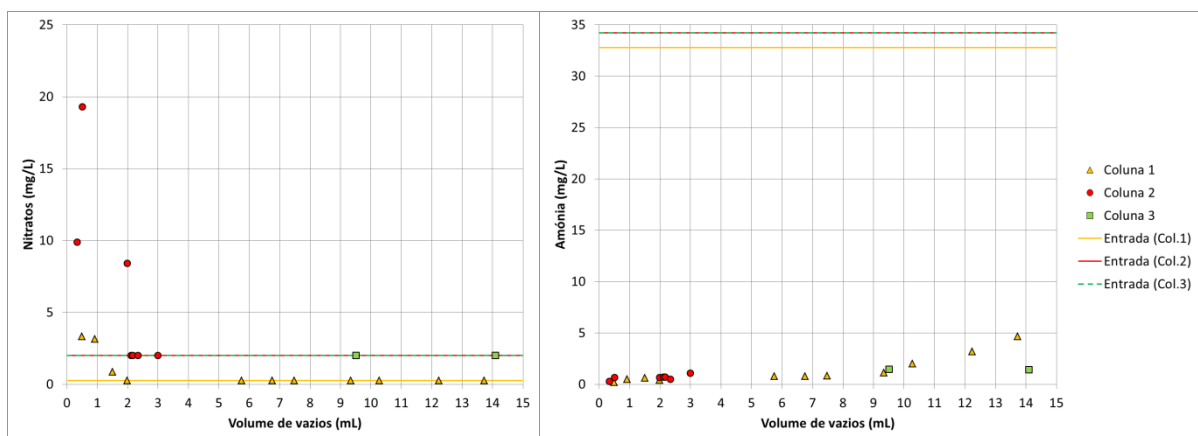


Figura 1 – Concentração de nitratos (esquerda) e amónia (direita) vs volume de vazios

#### 4.2.2. Metais

Relativamente aos metais foram analisados os elementos boro, cobre e zinco. O elemento boro mostra-se conservativo ao longo do tempo em todos os ensaios (Figura 2).

O cobre e zinco apresentam concentrações elevadas no início dos ensaios, relativamente aos valores de entrada, com tendência a estabilizar ao longo do tempo (Figura 3). Este facto resultará de uma lavagem inicial do solo nos primeiros ciclos dos ensaios, ele próprio contendo metais na sua composição e origem, acabando numa fase posterior por ter capacidade de retenção dos metais existentes na água de entrada da ETAR.

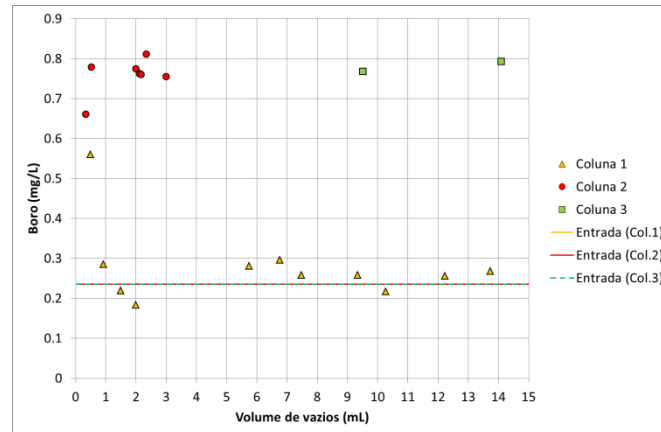


Figura 2 – Concentração de boro vs volume de vazios

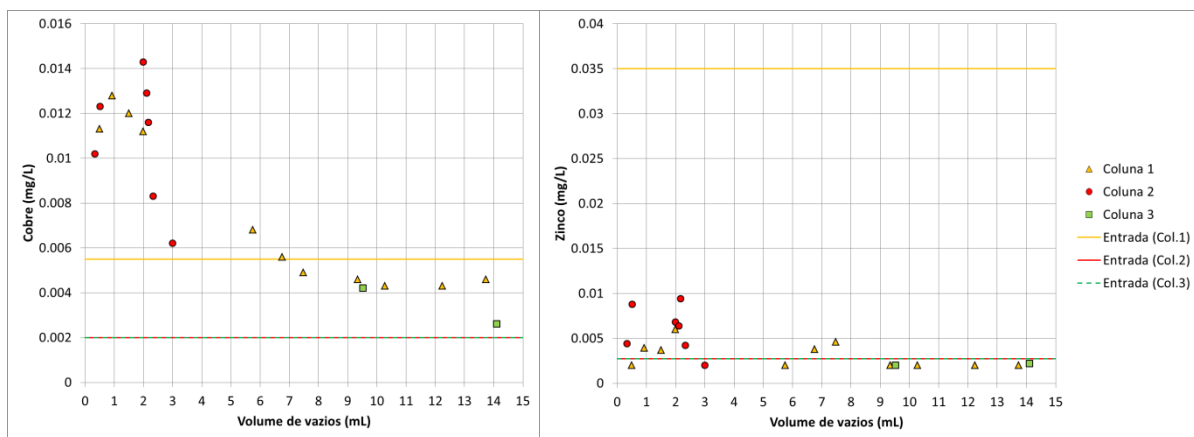
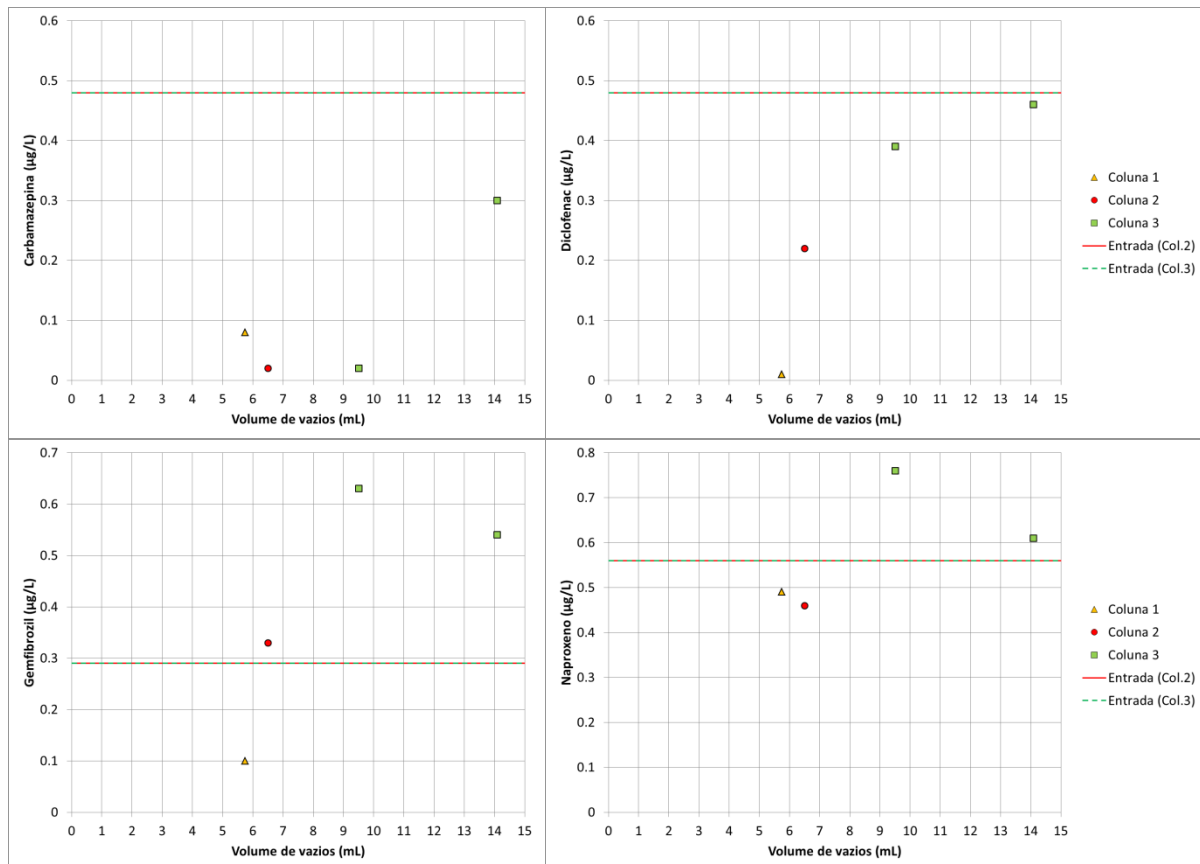


Figura 3 – Concentração de cobre (esquerda) e zinco (direita) vs volume de vazios

#### 4.2.3. Contaminantes emergentes

Foram analisados 24 fármacos escolhidos como os contaminantes emergentes de maior relevância e considerando dados obtidos anteriormente na matriz da água residual tratada da ETAR de São Bartolomeu de Messines. Desse conjunto de 24 fármacos destacam-se a Carbamazepina, Diclofenac, Naproxeno e Gemfibrozil (Figura 4), que apresentam um comportamento recalcitrante após passagem pelos 30 cm de coluna, embora em concentrações inferiores à água de entrada. As exceções são o Naproxeno e o Gemfibrozil

detetados na coluna 3, onde os valores à saída são superiores aos da entrada. Este facto poderá ter a ver com a amostra de entrada ter uma concentração superior devido ao fracionamento da amostra inicial recolhida previamente ao início dos ensaios em recipientes de menor volume previamente ao procedimento de injeção.



**Figura 4 – Concentração de Carbamazepina (topo-esquerdo), Diclofenac (topo-direito), Gemfibrozil (base-esquerda) e Naproxeno (base-direita) vs volume de vazios**

#### 4.3. Resultados do ensaio *batch*

Do conjunto de 32 parâmetros analisados na água da ETAR dos quais 24 fármacos (ver no Quadro 1 algumas características dos efluentes em “concentração à entrada”), o ensaio *batch* permitiu observar a retenção/transformação de oito fármacos - valores abaixo do limite de deteção após interação com o solo – e a ocorrência de seis fármacos recalcitrantes mas com concentrações inferiores às da água de entrada após interação com o solo (Propranolol, Bezafibrato, Diclofenac, Gemfibrozil, Naproxeno e Carbamazepina) - Quadro 1.

Tal como foi observado nos ensaios em coluna, o boro tende a ser também persistente após a passagem pelo solo, e ocorre em concentrações de amónia à saída menores que à entrada verificando-se no entanto um ligeiro aumento da concentração em nitratos. Verifica-se ainda uma pequena diminuição em sulfatos, e uma redução considerável dos fosfatos na comparação entre *inflow* e *outflow*.

**Quadro 1 – Análise comparativa entre as concentrações à entrada e após interação em batch com o solo (\* valores abaixo dos limites de detecção)**

Parâmetro	Concentração à entrada	Concentração à saída	Parâmetro	Concentração à entrada	Concentração à saída
Boro (mg/L)	0.235	0.736	Bezafibrato (µg/L)	0.1	0.07
Cobre (mg/L)	0.002*	0.0135	Clofibrato (µg/L)	0.02*	0.02*
Zinco (mg/L)	0.0027	0.0054	Diclofenac (µg/L)	0.48	0.29
Amónia (mg/L)	34.2	13.6	Fenoprofeno (µg/L)	0.02*	0.02*
Nitratos (mg/L)	2*	2*	Gemfibrozil (µg/L)	0.29	0.24
Nitritos (mg/L)	0.005*	0.175	Ibuprofeno (µg/L)	0.06	0.01*
Fosfatos (mg/L)	7.68	1.4	Indometacina (µg/L)	0.03	0.02
Sulfatos (mg/L)	64.7	67	Ketoprofeno (µg/L)	0.01*	0.01*
Atenolol (µg/L)	0.27	0.01*	Naproxeno (µg/L)	0.56	0.54
Betaxolol (µg/L)	0.01	0.01*	Carbamazepina (µg/L)	0.48	0.3
Bisoprolol (µg/L)	0.09	0.01*	Diazepame (µg/L)	0.01*	0.01*
Metoprolol (µg/L)	0.07	0.01*	Etofibrato (µg/L)	0.02*	0.02*
Pindolol (µg/L)	0.01*	0.01*	Fenofibrato (µg/L)	0.04*	0.04*
Propranolol (µg/L)	0.05	0.02	Pentoxifilina (µg/L)	0.24	0.01*
Sotalol (µg/L)	0.08	0.01*	Fenacetina (µg/L)	0.01*	0.01*
Ácido acetilsalicílico (µg/L)	0.02*	0.02*	Fenazona (µg/L)	0.01*	0.01*

## 5. Conclusões

Os resultados obtidos nos ensaios realizados permitiram definir, para um conjunto de parâmetros analisados, nos quais se incluem fármacos comumente encontrados em águas de matriz residual urbana, quais os compostos que tendem a ser persistentes após a passagem por uma camada de solo. Verifica-se que, apesar deste método de tratamento se apresentar como uma solução viável e pouco dispendiosa para a retenção de alguns dos contaminantes constituintes detetados na água de injeção, também existe uma capacidade de remoção muito baixa para alguns compostos. Face a estes resultados, estão atualmente a decorrer ensaios em coluna e *batch* num solo de mistura composto por solo natural, solo vegetal e areia artificial (subproduto de indústria de extração para inertes) com o objetivo de amplificar as propriedades de retenção dos contaminantes recalcitrantes procurando-se simultaneamente manter uma boa capacidade de infiltração. O solo resultante funcionará



como uma camada filtrante reativa e deverá ser instalado e testado em condições de campo numa fase futura na base das bacias a construir.

## **Agradecimentos**

Os trabalhos desenvolvidos foram financiados pelo 7.º PQ da UE (FP7/2007-2013), contrato n.º 619120 (Demonstrating Managed Aquifer Recharge as a Solution to Water Scarcity and Drought, MARSOL), apoiados pela Águas do Algarve. Agradece-se ao IWW (<http://iww-online.de/en/>) a realização das análises dos fármacos.

## **Referências bibliográficas**

Abel, C. D. T. (2014) Soil Aquifer Treatment - Assessment and Applicability of Primary Effluent Reuse in Developing Countries. Submitted in fulfilment of the requirements of the Board for Doctorates of Delft University of Technology and of the Academic Board of the UNESCO-IHE Institute for Water Education for the Degree of Doctor. CRC Press/Balkema. 187pp.

Agência Portuguesa do Ambiente (2008) Inventário Nacional de Sistemas de Abastecimento de Água e de Águas Residuais. Lisboa. (<http://insaar.apambiente.pt>)

Calisto V., Esteves V.I. (2009) Psychiatric pharmaceuticals in the environment. *Chemosphere* 77, 1257–1274p.

CEN/TS14405:2004 Technical Specification – Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Up-flow percolation test (under specified conditions), European Committee for Standardization (2004) 25 pp.

Christensen F.M. (1998) Pharmaceuticals in the Environment—A Human Risk? *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 28, 212–221p.

Cunningham V.L., Binks S.P., Olson M.J. (2009) Human health risk assessment from the presence of human pharmaceuticals in the aquatic environment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 53, 39–45p.

DEMEAU (2013) Decision trees for MAR impact evaluation, Identification of optimum conditions to face emerging pollutants removal in MAR systems. Deliverable 12.1. 101pp.

DEMEAU (2014) Guidelining protocol for soil-column experiments assessing fate and transport of trace organics. Deliverable 12.3. 54pp.

ENSAT (2012) Technical Final Report. LIFE08 ENV/E/000117. 52pp.

EPA (1992) Batch-type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals. 530-SW-87-006-F, United States Environmental Protection Agency, 116pp.

Henze, M., Comeau, Y. (2008) *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*. IWA Publishing. 511pp.

Jones O.A., Lester J.N., Voulvoulis N. (2005) Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends in Biotechnology* Vol.23 No.4, 163-167p.

Leitão, T. E., Mota, R., Novo, M.E. e Lobo Ferreira, J.P., 2014 - Combined Use of Electrical Resistivity Tomography and Hydrochemical Data to Assess Anthropogenic Impacts on Water Quality of a Karstic Region: a Case Study from Querença-Silves, South Portugal. Environmental Processes. An International Journal, ISSN 2198-7491, Volume 1, Number 1. (2014) 1: 43–57, DOI 10.1007/s40710-014-0002-1.

Lobo Ferreira, J.P., Leitão, T.E., Oliveira, M.M., Novo, M.E., Monteiro, J.P., Salvador, N., Oliveira, L.G.S., Terceiro, P. Henriques, M.J., Martins, T., Mota, Lourenço, R., Machado, C., Pires, A., Almeida, A., Esteves, L., Rodrigues, L., Norberto, S., Tomé, M., Vilhena, J. (2013) PROWATERMAN – Água, Ecossistemas Aquáticos e Atividade Humana – Uma Abordagem Integrada e Participativa na Definição de Estratégias Inovadoras e Prospectivas de Gestão Integrada de Recursos Hídricos no Sul de Portugal. Projeto da Fundação para a Ciência e Tecnologia. Coordenado pelo Laboratório Nacional de Engenharia Civil. Livro final. 658pp.

Martins, T., Leitão, T.E., Barbosa, A.E., Henriques, M.J. (2015) Assessment of Soil Characteristics for Managed Aquifer Recharge using Soil-column Experiments. Comunicação apresentada no âmbito do 10o Seminário de Águas Subterrâneas. Universidade de Évora. 4pp.

Schwab B.W., Hayes E.P., Fiori J.M., Mastrocco F.J., Roden N.M., Cragin D., Meyerhov R.D., D'Aco V.J., Anderson P.D. (2005) Human pharmaceuticals in US surface waters: A human health risk assessment. Regulatory Toxicology and Pharmacology 42, 296–312p.

Strathmann T.J., Hu L., Martin H.M. (2010) Oxidation of Pharmaceutically Active Compounds During Water Treatment. Water Research Foundation, 138pp.

Webb S., Ternes T., Gibert M., Olejniczak K. (2003) Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water - Short communication. Toxicology Letters 142, 157-167p.