



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Engenharia

Avaliação da capacidade reativa de resíduo de queima de biomassa vegetal para a remoção de cobre e zinco de efluentes líquidos

Luís Carlos Mugeiro Carapito

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Civil
(ciclo de estudos integrado)

Orientador: Prof. Doutor António João Carvalho de Albuquerque (DECA-UBI)

Covilhã, junho de 2016

Dedicatória

Aos que me deram o apoio e a força necessária para concluir esta difícil e longa etapa acadêmica. Em especial aos meus pais e amigos.

Agradecimentos

A todos aqueles que me apoiaram e acompanharam, no melhor e no pior, nesta etapa de desenvolvimento e conclusão, do ciclo de estudos integrados de Engenharia civil, e desta dissertação, citando em seguida, alguns nomes.

Ao orientador Professor Doutor António Albuquerque, pela orientação constante desde o início até á conclusão desta dissertação, pela disponibilidade mesmo quando o seu tempo era escaço, e principalmente pela simpatia e boa disposição.

À Professora Doutora Flora Silva pela disponibilidade na orientação dos ensaios de caracterização do resíduo de queima de biomassa.

À empresa VALAMB por ter fornecido o resíduo de queima de biomassa vegetal.

Aos meus pais e irmã, pelo apoio e carinho nesta etapa académica.

Aos meus amigos, que me ajudaram não só na minha vida académica como na minha vida pessoal.

Resumo

A queima de resíduos de biomassa vegetal é uma atividade crescente na produção de energia, uma vez que permite dar um destino final a resíduos vegetais, com menor emissão de gases com efeito de estufa. Contudo, são gerados resíduos da queima, designados por cinzas de fundo ou resíduos de queima de biomassa (RQB), cujo destino final é maioritariamente o aterro sanitário. Numa era em que economia circular ocupa a prioridade das instituições europeias, a valorização deste tipo de resíduos, como adsorvente para a remoção de metais pesados de efluentes urbanos, industriais, agrícolas, lixiviados de aterros sanitários e escorrências rodoviárias, apresenta-se como uma alternativa aos comuns adsorventes e pode constituir uma oportunidade de negócio.

Uma amostra de RQB, retirada do fundo de um leito fluidizado borbulhante, foi caracterizada física e quimicamente (EDS e XRD) e foram determinadas propriedades como a análise granulométrica, densidade, massa volúmica, superfície específica e capacidade de troca catiónica. Os resultados indicam tratar-se de um material de estrutura um pouco amorfa, com elevada capacidade para trocar catiões bases de troca), elevada superfície específica e com siltes e areias na sua composição.

Realizaram-se 2 fases de ensaios experimentais para avaliar a capacidade do RQB para remover os metais pesados cobre e zinco, comuns nos efluentes referidos, e para poder ser reutilizado como material adsorvente no controlo da poluição associada à deposição de efluentes em massas de água.

Os resultados dos ensaios experimentais mostram que o resíduo tem muito boa capacidade para remover cobre e zinco, em concentrações entre 20 mg/l e 30 mg/l, para um tempo de contato de 24 horas, tendo mais de 70% da remoção ocorrido nas 2 primeiras horas de contacto, onde também se atingiu o equilíbrio de sorção. A de remoção foi mais elevada para o cobre, em particular para as concentrações mais baixas e a quantidade de resíduo mais pequena. A remoção de ambos os metais terá ocorrido essencialmente devido a mecanismos de adsorção eletrostática e complexação-precipitação na forma de hidróxidos, uma vez que valores de pH para o período de contacto variou entre 7 e 11.

Os valores máximos de remoção de cobre foram obtidos para uma quantidade de resíduo de 5g, tendo-se cifrado em 0,4 mg/g (Ci = 10 mg/l), 0,68 mg/g (Ci = 20 mg/l) e 0,96 mg/g (Ci = 30 mg/l). No caso do zinco obtiveram-se os seguintes valores: 0,31 mg/g (Ci = 10 mg/l), 0,6 mg/g (Ci = 20 mg/l) e 0,87 mg/g (Ci = 30 mg/l).

O modelo de pseudo-primeira ordem explica adequadamente a cinética de sorção para os dois metais. Quando o estado de equilíbrio de sorção foi atingido, a remoção de cobre foi melhor explicada pelo modelo de isotérmicas de Freundlich, para a massa de 5 g, e pelo de Langmuir para a massa de 10 g. Para a remoção de zinco, o modelo de Langmuir explicou melhor a sua remoção para a massa de 5 g e 20 g, enquanto o de Freundlich explica melhor a remoção para a massa de 10 g.

Os resultados mostram que o resíduo poderia ser utilizado para a remoção de ambos os metais, podendo constituir uma alternativa aos adsorventes utilizados atualmente para a remoção daqueles compostos em efluentes urbanos, industriais, agrícolas, lixiviados de aterros sanitários e escorrências rodoviárias, além de se reduzir a sua deposição no ambiente.

Palavras-chave

Biomassa vegetal; Efluentes; Metais pesados; Resíduo; Sorção

Abstract

The burning of vegetable biomass is a growing activity in energy production, since it allows giving a final destination to vegetable waste, and lower emissions of greenhouse gas effect. However, there are generated burning waste, called bottom ash or waste biomass burning (RQB), whose final destination is mostly the landfill. In an era of circular economy the European institutions have been setting up priorities for the recovery of such waste. An alternative way for its valorisation is to use it as adsorbent for the removal of heavy metals from urban wastewaters, industrial wastewaters, agricultural effluents, leachates from landfills and road runoff, which can also be viewed as an alternative adsorbents a business opportunity.

A RQB sample, taken from the bottom of a fluidized bed, was characterized physically and chemically (EDS and XRD) and its properties were determined such as particle size analysis, density, bulk density, specific surface area and cation exchange capacity. The results indicate that this is a structure somewhat amorphous material with high capacity for exchanging cations, high specific surface and silt and sand in its composition.

There were 2 Phases of experimental tests for evaluating the RQB's ability in removing the heavy metals copper and zinc, which are common in those effluents, before it can be reused as an adsorbent material in the pollution control associated with the deposition of those effluent into water bodies.

The results of the experimental tests show that the residue has a very good ability for removing copper and zinc at concentrations between 20 mg/l and 30 mg/l, for a contact time of 24 hours, and over 70% removal occurred in first 2 hours contact, which also reached the sorption equilibrium. The removal was highest for the copper, particularly for the lowest concentrations and the lower waste mass. The removal of both metals have occurred mainly due to electrostatic adsorption mechanisms and complexation-precipitation as hydroxides, since pH values for the contact time varied between 7 and 11.

The maximum values for copper removal was obtained for a quantity of 5g residue, having been fixed in 0.4 mg/g (C = 10 mg/L), 0.68 mg/g (C = 20 mg/l) and 0.96 mg/g (C = 30 mg/l). In the case of zinc there were obtained the following values: 0.31 mg/g (C = 10 mg/l), 0.6 mg/g (C = 20 mg/l) and 0.87 mg/g (C = 30 mg/l).

The pseudo-first order model adequately explains the sorption kinetics for both metals. When the sorption equilibrium was reached, the removal of copper was better explained by the Freundlich isotherm model for the mass of 5 g, and the Langmuir for the mass of 10 g. For

zinc removal, the Langmuir model explained better the metal removal for the mass of 5 g and 20 g, while the Freundlich better explains the removal for the mass of 10 g.

Therefore, the results show that the RQB could be used for the removal of both metals, and may be an alternative and valuable adsorbent for controlling heavy metals loads in urban wastewaters, industrial wastewaters, agricultural effluents, leachates from landfills and road runoff, besides reducing their deposition on the environment.

Keywords

Biomass, Heavy metals, Residue, Sorption

Índice

1. Introdução	1
1.1 Enquadramento e Justificação	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Estrutura da dissertação.....	3
2. Resíduos de biomassa vegetal.....	5
2.1 Características de resíduos de biomassa vegetal	5
2.2. Caracterização de resíduos de biomassa vegetal.....	10
2.2.1 Composição química por espectroscopia de energia dispersiva	10
2.2.2 Microscopia eletrónica de varredura	10
2.2.3 Composição mineralógica através da difração de raios X.....	11
2.2.4 Capacidade de troca catiónica (CTC)	11
2.2.5 Análise granulométrica	12
2.2.6 Densidade das partículas	12
2.2.7 Superfície específica das partículas	13
2.2.8 Teor em água, massa volúmica, índice de vazios e porosidade	13
2.3.Valorização de resíduos de biomassa vegetal	14
3. Efluentes líquidos com metais pesados.....	15
3.1 Tipos de efluentes com metais pesados	15
3.1.1 Efluentes urbanos	16
3.1.2 Efluentes industriais.....	17
3.1.3 Lixiviados de aterro sanitário.....	20
3.1.4 Escorrências rodoviárias	22
3.2 Remoção de metais de efluentes líquidos.....	24
3.2.1 Introdução.....	24
3.2.2 Biossorção e bioacumulação	25
3.2.3 Troca iónica.....	25
3.2.4 Complexação e precipitação.....	26
3.2.5 Adsorção.....	26
3.2.6 Determinação dos mecanismos responsáveis pela sorção	27
4. Métodos e Materiais	33
4.1 Plano experimental.....	33
4.2 Caracterização do resíduo de queima de biomassa.....	34
4.3 Ensaio de sorção	36
4.3.1. Fase experimental 1 - Ensaio de sorção em <i>batch</i> para o estudo da remoção de zinco.....	36
4.3.1.1 Estudo da cinética de remoção de zinco	36
4.3.1.2 Ajustamento de isotérmicas para a remoção de zinco	38

4.3.2. Fase experimental 2 - Ensaio de sorção em batch para o estudo da remoção de cobre	38
4.3.2.1 Estudo da cinética de remoção de cobre	39
4.3.2.2 Ajustamento de isotérmicas para a remoção de cobre	39
4.3.3. Equipamentos e métodos analítico	39
5. Resultados e Discussão	41
5.1 Características do resíduo de queima de biomassa.....	41
5.2. Ensaio de sorção	46
5.2.1. Cinética de remoção de zinco	46
5.2.2. Cinética de remoção de cobre	53
5.2.3. Isotérmica para a remoção de zinco	58
5.2.4. Isotérmica para a remoção de cobre.....	63
6. Conclusões e Trabalhos Futuros	69
6.1 Conclusões	69
6.2 Perspetivas de Trabalho Futuro	70

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Exemplos de diferentes tipos de biomassa vegetal (Foelkel, 2008)	Pág.5
Figura 2.2 - Exemplos de RQB (Foelkel, 2008)	Pág.6
Figura 2.3 - Tipos de leitos fluidizados: a) circulante b) borbulhante (Pinto, 2011)	Pág.7
Figura 2.4 - Representação esquemática de um leito fluidizado borbulhante (Dias, 2011)	Pág.7
Figura 3.1 - Aspeto de efluente de indústria Petroquímica	Pág.18
Figura 3.2- Aspeto de lixiviado de aterro sanitário	Pág.20
Figura 3.3 - Materiais que podem biosorver metais: a) madeira; b) algas	Pág.25
Figura 4.1 - Amostra de resíduo de queima de biomassa utilizado nos ensaios	Pág.34
Figura 4.2 - Medidor de laser Coulter LS 200	Pág.35
Figura 4.3 - Picnómetro AccuPyc™ 1330	Pág.35
Figura 4.4 - Preparação dos ensaios experimentais.	Pág.37
Figura 4.5 - Agitador STUART SCIENTIFIC	Pág.37
Figura 4.6 - Medidor multiparamétrico Multi 340i, sonda Tetracon 325 (à esquerda); sonda Sem Tix 41 (à direita)	Pág.37
Figura 5.1 - Difractograma do RQB determinado por XRD	Pág.42
Figura 5.2 - Fotografia microscópica obtida por SEM (ampliação de 500x)	Pág.43
Figura 5.3: Fotografia microscópica obtida por SEM (ampliação de 2500x)	Pág.44
Figura 5.4 - Curva granulométrica do RQB	Pág.45
Figura 5.5 - Variação da temperatura e pH nos ensaios com zinco e 5g de RQB	Pág.47
Figura 5.6 - Variação da temperatura e pH nos ensaios com zinco e sem RQB	Pág.47
Figura 5.7 - Variação de CE nos ensaios com zinco e 5g de RQB	Pág.48
Figura 5.8 - Variação da concentração de zinco nos ensaios com zinco e 5g de RQB	Pág.49
Figura 5.9 - Variação da ER de zinco nos ensaios com zinco e 5g de RQB	Pág.50
Figura 5.10 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo de pseudo-primeira ordem (ensaios para determinação da cinética de remoção de zinco com adição de 5g de RQB)	Pág.52
Figura 5.11 - Variação da temperatura e pH nos ensaios com cobre e 5g de RQB	Pág.54
Figura 5.12 - Variação da temperatura e pH nos ensaios com cobre e sem RQB	Pág.54
Figura 5.13 - Variação de CE nos ensaios com cobre e 5g de RQB	Pág.55
Figura 5.14 - Variação da concentração de cobre nos ensaios com zinco e 5g de RQB	Pág.55
Figura 5.15 - Variação da ER de cobre nos ensaios com zinco e 5g de RQB	Pág.56
Figura 5.16 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo de pseudo-primeira ordem (ensaios para determinação da cinética de remoção de cobre com adição de 5g de RQB)	Pág.58
Figura 5.17 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com zinco e adição de 5 g de RQB)	Pág.61
Figura 5.18 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e	Pág.62

Langmuir (ensaios com zinco e adição de 10 g de RQB)	
Figura 5.19 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com zinco e adição de 20 g de RQB)	Pág.62
Figura 5.20 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com cobre e adição de 5 g de RQB)	Pág.66
Figura 5.21 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com cobre e adição de 10 g de RQB)	Pág.67
Figura 5.22 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com cobre e adição de 20 g de RQB)	Pág.67

Lista de Tabelas

Tabela 2.1- Composição elementar de vários tipos RQB (em percentagem) (Pinto, 2011)	Pág.8
Tabela 2.2- Composição mássica de RQB (Pinto, 2011)	Pág.9
Tabela 2.3 - Concentração de metais pesados em RQM (mg/kg de matéria seca) (Pinto, 2011)	Pág.9
Tabela 2.4 - Capacidade de troca catiónica de alguns minerais de argila (adaptado de Ramísio, 2007).	Pág.11
Tabela 3.1 - Limites de descarga para metais pesados em massas de água (Decreto-Lei nº 236/98)	Pág.16
Tabela 3.2 - Concentrações de alguns metais pesados num efluente urbano (Damasceno, 1997)	Pág.17
Tabela 3.3 - Nomas de descarga para efluentes industriais em redes de drenagem de águas residuais no município de Valongo (Brito, 2010)	Pág.19
Tabela 3.4 - Origens de iões encontrados no lixiviado (adaptado de Segato e Silva, 2000)	Pág.21
Tabela 3.5 - Composição de lixiviado de aterro sanitário (Segato e Silva, 2000)	Pág.22
Tabela 3.6 - Composição de águas de escorrências de estradas (Ramísio, 2007)	Pág.23
Tabela 5.1 - Composição química em óxidos do RQB determinada por EDS	Pág.41
Tabela 5.2 - Análise ao complexo de troca catiónica para o RQB	Pág.44
Tabela 5.3 - Resultados para algumas propriedades do RQB	Pág.45
Tabela 5.4 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de zinco (com 5g de RQB)	Pág.46
Tabela 5.5 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de zinco sem RQB)	Pág.46
Tabela 5.6 - Expressões para a cinética de reação do zinco (ensaio com adição de 5g de RQB)	Pág.51
Tabela 5.7 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de cobre com 5g de RQB	Pág.53
Tabela 5.8 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de cobre sem RQB	Pág.53
Tabela 5.9 - Expressões para a cinética de reação do cobre (ensaio com adição de 5g de RQB)	Pág.57
Tabela 5.10 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com zinco (com adição de 5g, 10g e 20g de RQB)	Pág.59
Tabela 5.11 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Zn (sem adição de RQB)	Pág.59
Tabela 5.12: Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o zinco (ensaio com adição de 5 g, 10 g e 20 g de RQB)	Pág.63
Tabela 5.13 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com cobre (com adição de 5g, 10g e 20g de RQB)	Pág.63
Tabela 5.14 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com cobre sem adição de RQB	Pág.64
Tabela 5.15 - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o cobre (ensaio com adição de 5 g, 10 g e 20 g de RQB)	Pág.68

Lista de Acrónimos

AEE	Águas de Escorrência de Estradas
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio
CE	Condutividade Elétrica
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CQO	Carência Química de Oxigénio
CTA	Capacidade de Troca Aniónica
CTC	Capacidade de troca Catiónica
DECA	Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura
DRX	Difração de Raios-X
EDS, EDX	Energy-dispersive X-ray Spectroscopy
EED	Espectroscopia de energia dispersiva
EMD	Erro Médio Quadrático
ER	Eficiência de Remoção
ETAR	Estações de Tratamento de Aguas Residuais
EUA	Estados Unidos da América
GEE	Gases de Efeito de Estufa
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HT	Hidrocarbonetos Totais
LFB	Leito Fluidizado Borbulhante
MEV	Microscopia Eletrónica de Varredura
NP	Norma Portuguesa
NT	Azoto Total
O&G	Óleos e Gorduras
POLMIT	Pollution of Groundwater and Soil by Road and Traffic Sources
PT	Fósforo Total
RQB	Resíduo de Queima de Biomassa
SEM	Scanning electron Microscope
SST	Sólidos Suspensos Totais
UBI	Universidade da Beira Interior
XRD	X-ray diffraction

Lista de Símbolos

μm	Micrómetro	-
1/n	Parâmetro do modelo de Freundlich	M/L ³
2H ₂ O	Óxido de Deutério	M/L ³
Ag ⁺	Ião de Prata	M/L ³
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio	M/L ³
Al ³⁺	Ião Alumínio	M/L ³
As ³⁺	Ião de Arsénio	M/L ³
Ca	Cálcio	M/L ³
Ca ²⁺	Ião de Cálcio	M/L ³
CaO	Óxido de Cálcio	M/L ³
Cd	Cádmio	M/L ³
Cd ²⁺	Ião de Cádmio	M/L ³
Ce	Concentração de equilíbrio de soluto em solução	M/L ³
Cf	Concentração final	M/L ³
Ci	Concentração teórica de metal	M/L ³
Cl ⁻	Ião de Cloreto	M/L ³
cm	Centímetros	-
Cn	Concentração de metal no instante n	M/L ³
CO ₂	Dióxido de Carbono	M/L ³
CO ₃ ⁻²	Carbonato	M/L ³
Cr	Crómio	M/L ³
Cr ³⁺	Ião de Crómio	M/L ³
Cu	Cobre	M/L ³
Cu ²⁺	Ião de Cobre	M/L ³
Fe	Ferro	M/L ³
Fe ²⁺	Ião de Ferro	M/L ³
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro	M/L ³
g	Gramas	-
Hg ²⁺	Ião de Mercúrio	M/L ³
K ⁺	Ião de Potássio	M/L ³
K ₁	Constante de pseudo-primeira ordem	T ⁻¹
K ₂	Constante de pseudo-segunda ordem	T ⁻¹
K ₂ O	Óxido de Potássio	M/L ³
k _f	Coeficiente de Freundlich	(M/M)(L ³ /M) ^{1/n}
k _l	Coeficiente de Langmuir	L ³ /M
Mg	Magnésio	M/L ³
Mg ²⁺	Ião de Magnésio	M/L ³
MgO	Óxido de Magnésio	M/L ³
mm	Milímetros	-
Mn	Manganês	M/L ³
Mn ²⁺	Ião de Manganês	M/L ³
Na ⁺	Ião de Sódio	M/L ³
Na ₂ O	Óxido de sódio	M/L ³
Ni	Níquel	M/L ³

Ni^{2+}	lão de Níquel	M/L^3
NO_3^-	Nitrato	M/L^3
Pb	Chumbo	M/L^3
Pb^{2+}	lão de Chumbo	M/L^3
PO_4^{-3}	Fosfato	M/L^3
q_e	Quantidade de soluto sorvido no equilíbrio por unidade de massa de sorvente	M/M
q_{exp}	Quantidade de soluto sorvido obtido experimentalmente por unidade de massa de sorvente	M/M
q_s	Quantidade de soluto sorvido por unidade de massa de sorvente	M/M
q_{sim}	Quantidade de soluto sorvido obtido por unidade de massa de sorvente simulada pelo modelo cinético de pseudoprimeira ordem	M/M
Sb^{3+}	lão de Antimónio	M/L^3
SiO_2	Dióxido de Silício	M/L^3
SN^{2+}		M/L^3
V	Vanádio	M/L^3
Zn	Zinco	M/L^3
Zn^{2+}	lão de Zinco	M/L^3
ZnCl_2	Cloreto de Zinco	M/L^3

1. Introdução

1.1 Enquadramento e Justificação

Os resíduos de queima de biomassa (RQB) vegetal resultam da incineração de resíduos vegetais como, por exemplo, madeiras, aparas de corte, resíduos de jardinagem e de limpeza de árvores e resíduos resultantes de incêndios florestais. A produção de energia a partir de biomassa vegetal em centrais de biomassa é uma atividade crescente na Europa e a maior parte destes resíduos são inorgânicos e apresentam-se na forma calcinada (cinzas), tendo sido essencialmente encaminhados para deposição em aterro sanitário, recuperação de solos degradados ou utilização no solo e obras de terra (van Eijk et al., 2012; Vassilev et al., 2013).

A política atual da União Europeia foca-se na redução de resíduos na fonte, através da utilização de tecnologias mais eficientes e resilientes na transformação de matérias-primas, e na sua valorização em subprodutos que possam entrar ou constituir uma cadeia de valor para as empresas, ou seja, dentro de um modelo de economia circular onde os resíduos são encarados como uma oportunidade de negócio (DGA-CE, 2016). São desincentivadas soluções como a deposição em aterro sanitário e incentivadas soluções inovadoras para a valorização destes resíduos com vista à criação de negócio para empresas.

A transição para uma economia circular redireciona o foco da gestão de resíduos para a reutilização, reparação, renovação e reciclagem dos subprodutos de atividades humanas. Esta prática poderá envolver poupanças até 8% no volume de negócio das empresas e reduzir até 4% a emissão de gases com efeito de estufa (GEE) (CE, 2016).

Na última década têm havido iniciativas para o aproveitamento de subprodutos e de resíduos de processos de conversão da biomassa para agregar valor às cadeias produtivas e reduzir possíveis impactos ambientais negativos (Vaz Jr., 2010). No entanto, as formas de valorização têm incidido sobretudo para fertilização mineral do solo, produção de materiais de construção e utilização em obras de terra (Wang e Baxter, 2007; Songpiriyakij, 2010; Dias, 2011).

Os efluentes líquidos gerados em aglomerados urbanos, indústrias, minas, instalações agrícolas e aterros sanitários, bem como as escorrências de vias de comunicação, apresentam vários poluentes que podem causar impactos ambientais significativos no ambiente e seus usos. Entre os poluentes de maior preocupação encontram-se os

metais pesados (p.e., cádmio, chumbo, cromo, níquel e zinco), que podem ser tóxicos para animais e plantas e que devem ser reduzidos naqueles efluentes até valores de acordo com a legislação vigente (Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de agosto, sobre normas, critérios e objetivos de qualidade da água para diferentes usos).

Os processos de tratamento mais utilizados para a remoção de metais pesados são a coagulação-floculação, oxidação química, permuta iónica, separação por membranas e adsorção (Deng et al., 2007). A coagulação-floculação e oxidação química envolvem a utilização de reagentes com produção de elevadas quantidades de subprodutos (lamas). A permuta iónica e separação por membranas são processos muito eficientes mas mais caros em termos de investimento e operação, quando comparados com a utilização de materiais adsorventes. Dentro dos materiais adsorventes, os de origem sintética (p.e. carvão ativado ou LECA revestida) são mais caros do que os de origem natural (p.e. caulinite).

No entanto, dentro da estratégia de dinamização de economia circular, o Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura da Universidade da Beira Interior (DECA-UBI) optou por uma linha de investigação relacionada com a valorização de resíduos aluminossilicatados para a produção de materiais de construção e remoção de metais pesados, tendo já sido testados resíduos do tratamento de água (Garcia, 2011; Mendes, 2012) e do polimento de porcelanato (Ribeiro, 2015) para aquele fins. Foram encontrados na literatura alguns estudos com utilização de cinzas de biomassa para a remoção de metais, mas centrados num tipo de resíduo, como, por exemplo, resíduos da queima de bagaço (Gupta e Sharma, 2003), cevada (Arhadi et al., 2014) e de sementes (Shi et al., 2016). Não foram encontrados estudos sobre a remoção de metais pesados com utilização de resíduos de biomassa recolhidos em equipamentos de queima (também designados cinzas de biomassa de fundo).

Assim, a valorização de RQB como adsorvente para a remoção de metais pesados de águas residuais apresenta vantagens relacionadas com a redução da sua deposição em aterro sanitário, a possibilidade de poder ser um adsorvente alternativo para o tratamento de águas residuais e, indiretamente, contribuir para o controlo da poluição hídrica, além de poder trazer vantagens económicas para empresas que possam incluí-los em cadeia de negócio. Entendeu-se que deveria ser estudada a remoção de cobre e zinco, por serem os metais presentes em maior concentração na generalidade dos efluentes líquidos produzidos em aglomerados urbanos, indústrias,

instalações agrícolas e aterros sanitários, bem como as escorrências de vias de comunicação.

1.2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho consistiu no estudo da remoção de cobre e zinco de afluentes líquidos em resíduos de queima de biomassa (RQB) vegetal recolhidos no fundo de um leito fluidizado.

Os principais objetivos específicos foram:

- 1) Caracterização físico-química e morfológica do resíduo e determinação das suas principais propriedades.
- 2) Avaliação da remoção mássica dos dois metais, eficiência de remoção e cinética da sorção.
- 3) Determinação das isotérmicas de equilíbrio.

1.3 Estrutura da dissertação

A Dissertação engloba os seguintes capítulos:

Capítulo 1 - Enquadramento e justificação do tema, principais objetivos e estrutura da Dissertação.

Capítulo 2 - Características dos resíduos de biomassa vegetal, antes e depois da sua queima. Aplicações de resíduos de biomassa já existentes e outros resíduos similares que têm sido usados a remoção de metais pesados presentes em afluentes líquidos.

Capítulo 3 - Tipos e características de efluentes líquidos com carga significativa de metais pesados.

Capítulo 4 - Descrição dos materiais e métodos utilizados para caracterizar o resíduo e nos ensaios de sorção.

Capítulo 5 - Apresentação de resultados e discussão de resultados.

Capítulo 6 - Principais conclusões e proposta de trabalhos futuros.

2. Resíduos de biomassa vegetal

2.1 Características de resíduos de biomassa vegetal

A biomassa vegetal apresenta um elevado potencial energético, daí ser utilizada para a produção de energia através de processos de combustão. Os processos de combustão utilizam a queima de biomassa, por vezes com introdução de um combustível, produzindo energia na forma de calor, dióxido de carbono, vapor de água e um subproduto designado por cinzas de biomassa ou resíduos de queima de biomassa (RQB) (Carrasco, 2001). As principais fontes de matéria vegetal para produção de energia são madeiras, aparas de corte, resíduos de jardinagem e de limpeza de árvores e resíduos resultantes de incêndios florestais (Figura 2.1).



Figura 2.1 - Exemplos de diferentes tipos de biomassa vegetal (Foelkel, 2008)

As características dos RQM provenientes da combustão de biomassa variam com o tipo de biomassa, tecnologia de combustão e produtos adicionados ao processo (Ahmaruzzaman, 2010; Singh et al., 2011), apresentando-se na Figura 2.2 um exemplo deste tipo de resíduos.



Figura 2.2 – Exemplos de RQB (Foelkel, 2008)

Os principais processos de conversão termoquímica são a combustão direta (que pode ser processada em fornos, enceradores ou reatores de queima), a gasificação e a pirólise. As tecnologias mais utilizadas incluem reatores com grelhas e leitos fluidizados, com as variantes de circulante ou borbulhamento, e utilização de aditivos para auxiliar a queima. Este último tipo de tecnologia (Figura 2.3) é muito utilizado porque permite elevadas taxas de transferência de calor, facilidade na utilização de aditivos, boa eficiência na queima, diminuição de emissões de gases com efeito de estufa e bom controlo das emissões gasosas (Santos e Goldstein, 2008; Abelha, 2010; Fedje et al., 2010).

O leito fluidizado borbulhante (Figura 2.4) normalmente inclui insuflação de ar e temperaturas de queima até 1000 °C, sendo as paredes da fornalha protegidos com material refractário que permite uma temperatura de combustão elevada, muito útil para a queima de combustíveis e biomassa com alto teor de humidade, e ainda protege os tubos da erosão (Abelha, 2010).

A base do leito é formada por areia, cinza e combustível. A areia, com granulometria entre 0,5 mm e 1,2 mm, é mantida em suspensão por ar fluidizado, e se a temperatura do leito assim o exigir, também parcialmente por recirculação de gás. O ar fluidizado é transportado para a fornalha através de um ventilador de alta pressão através de bocais de fluidização de ar localizadas em vigas localizadas na grelha. O ar secundário é introduzido dentro do forno por cima do leito onde a combustão final tem o teor de oxigénio do gás de combustão controlado.

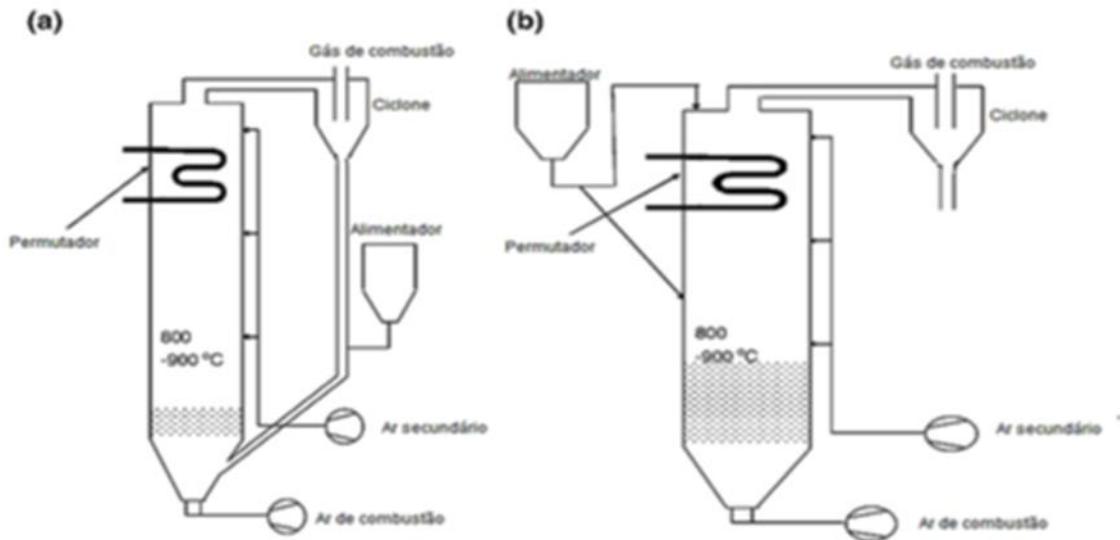


Figura 2.3 - Tipos de leitos fluidizados: a) circulante b) borbulhante (Pinto, 2011)

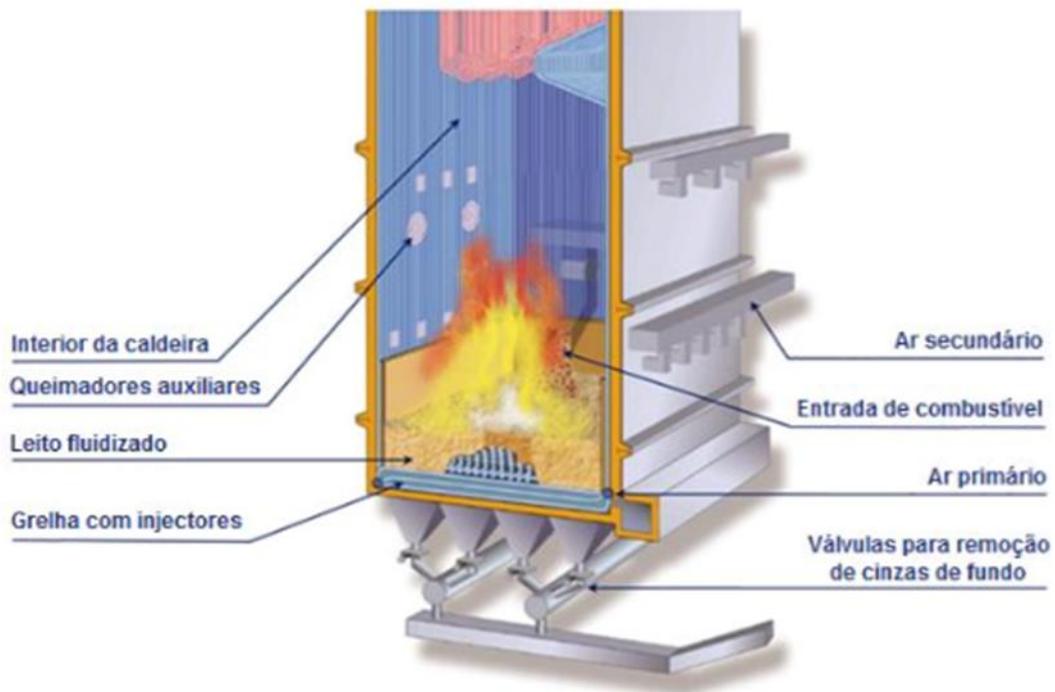


Figura 2.4 - Representação esquemática de um leito fluidizado borbulhante (Dias, 2011)

Durante o funcionamento da caldeira a altura do leito é controlada pela medição da diferença de pressão através da zona de leito. Quando a diferença de pressão excede os limites admissíveis, a areia deve ser retirada ou adicionada ao leito. O controlo da temperatura é realizado por um sistema de recirculação de gás através da mistura de gases de combustão com o ar primário e, assim, reduzindo o teor de oxigénio no leito.

As cinzas resultantes podem ser cinzas de fundo (material calcinado misturado com areia e algum combustível) e cinzas volantes (material calcinado em suspensão que, normalmente, se acumula nas chaminés e locais de extração de gases).

As cinzas de fundo são caracterizadas por um material grosseiro, de granulometria variada, constituídas por material inorgânicos, que provêm de compostos orgânicos do combustível, com presença de nitratos e cloretos de cálcio, magnésio, potássio e sódio, fosfatos e sulfatos (Loo e Koppejan, 2008). A constituição deste tipo de resíduo, em termos de análise elementar de óxidos, é apresentada na Tabela 2.1, enquanto a Tabela 2.2 apresenta uma caracterização, em termos mássicos, das cinzas de fundo e volantes.

Tabela 2.1- Composição elementar de vários tipos RQB (em percentagem) (Pinto, 2011)

Biomassa	SiO ₂	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	TiO ₂
Florestal	20,65	47,55	10,23	5,05	2,99	7,2	1,42	2,91	1,6	0,4
Casca de eucalipto	10,04	57,74	9,29	2,35	3,1	10,91	1,12	3,47	1,86	0,12
Estilha de pinheiro	68,18	7,89	4,51	1,56	7,04	2,43	5,45	1,19	1,2	0,55
Oliveira	10,24	41,47	25,16	10,75	2,02	3,03	0,88	2,65	3,67	0,13
Casca de arroz	77,2	2,46	12,59	0,98	0,55	2,71	0,5	1,18	1,79	0,04

Tabela 2.2- Composição mássica de RQB (Pinto, 2011)

Elemento	Cinzas de fundo		Cinzas volantes	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
C (mg.g ⁻¹)	11,1	12	137	0,79
N (mg.g ⁻¹)	0,098	0,11	3,15	0,012
P (mg.g ⁻¹)	22,3	0,57	16,8	0,59
K (mg.g ⁻¹)	70,0	1,4	43,5	2,0
Ca (mg.g ⁻¹)	178	5,4	129	4,9
Mg (mg.g ⁻¹)	31,7	0,66	25,0	1,0
S (mg.g ⁻¹)	5,26	0,47	13,0	0,12
B (mg.g ⁻¹)	166	8,2	240	4,8
Mn (mg.g ⁻¹)	21,5	0,74	15,9	0,76
Fe (mg.g ⁻¹)	5,43	0,092	2,72	0,11
Zn (mg.g ⁻¹)	0,056	0,023	0,530	0,0039
Cu (mg.g ⁻¹)	108	4,3	110	3,8
Cd (mg.g ⁻¹)	nd	0,56	14,6	nd
Cr (mg.g ⁻¹)	505	7,2	159	26
Pb (mg.g ⁻¹)	3,93	1,3	19,3	1,6
Ni (mg.g ⁻¹)	32,3	1,1	18,8	1,3
Na (mg.g ⁻¹)	9,52	0,22	5,97	0,44
Si (mg.g ⁻¹)	2,10	0,059	1,40	0,13
Al (mg.g ⁻¹)	18,0	0,65	10,4	1,3

nd – não determinado

Por vezes, este tipo de resíduos podem conter elementos nocivos, como metais pesados. Contudo, um estudo elaborado por Dahl et al. (2009) concluiu que a presença de metais pesados não é preocupante, tendo as concentrações mais elevadas sido obtidas nas cinzas volantes (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 - Concentração de metais pesados em RQM (mg/kg de matéria seca) (Pinto, 2011)

Elemento	As	B	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	V	Zn	Hg	Al	Si
Cinzas de fundo	<3	330	<0,3	2.5	15	<10	<1	19	<3	<4	95	160	<0,03	9200	250
Cinzas volantes	16	2000	3	8	24	60	2	67	49	<4	140	480	0,3	13500	270

2.2. Caracterização de resíduos de biomassa vegetal

A caracterização de RQB inclui a determinação das suas características físicas e químicas, bem como de algumas propriedades que podem ter interesse para a sua valorização, e que se descrevem nos pontos 2.2.1 a 2.2.8.

2.2.1 Composição química por espectroscopia de energia dispersiva

A espectroscopia de energia dispersiva (EED), ou, em inglês energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS ou EDX EDS), permite a obtenção da composição química elementar, ou em óxidos, de compostos, tornando-se assim importante na determinação química dos minerais. A análise da amostra baseia-se nas interações entre a radiação eletromagnética e o composto, ou seja, no estudo dos raios X emitidos pelo composto, que tornam assim, possível identificar os elementos presentes, pois cada um tem uma estrutura atômica diferente (Dias, 2014).

2.2.2 Microscopia eletrónica de varredura

A microscopia eletrónica de varredura (MEV), ou, em inglês scanning electron microscope (SEM), permite produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 vezes) e resolução elevada. Ao contrário da radiação de luz à qual estamos habitualmente acostumados, as imagens fornecidas pelo MEV possuem um carácter virtual, pois aquilo que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos eletrões.

Esta tecnologia tem sido amplamente empregada na caracterização de minérios. A sua grande vantagem do sistema consiste na observação direta de bordas ou contornos de grãos, e em secções polidas, e também na caracterização de porosidade inter e intragranular. Permite observar um grande número de defeitos cristalinos nas bordas dos grãos. É nestas regiões que estão presentes grandes números de poros e estruturas resultantes da atuação de diversos processos no agregado policristalino. Permite determina as feições, atribuindo-as a cada processo específico, ou seja, caracterizar as microestruturas e identificar seus mecanismos formadores é um passo fundamental para se conhecer um determinado minério, bem como prever seu comportamento nas diversas etapas do seu processamento industrial.

2.2.3 Composição mineralógica através da difração de raios X

A difração de raios X (DRX), ou, em inglês X-ray diffraction (XRD), aplicado em análise de cristais, permite definir a distância dos átomos no cristal, e conseqüentemente, a sua estrutura cristalina. Este processo é feito através de raios X de comprimento de onda bem determinados (produzidos por um tubo de raios X e selecionados por difração), onde este feixe definido, difrata num cristal desconhecido. São então medidos os ângulos de difração dos raios emergentes.

2.2.4 Capacidade de troca catiónica (CTC)

A capacidade de troca catiónica é uma propriedade importante para avaliar a capacidade de troca de iões entre um material e uma fase líquida. Resulta essencialmente do desequilíbrio das cargas elétricas provocadas particularmente pelas substituições atômicas isomórficas. Este processo é definido pela quantidade de iões que um mineral argiloso pode adsorver ou trocar, sendo este, designado por um processo estequiométrico, ou seja, por cada equivalente de um ião adsorvido pelo mineral, outro é libertado dum equivalente catião anteriormente fixado (Dias, 2014). Na Tabela 2.4 apresentam-se alguns valores para alguns minerais argilosos.

Tabela 2.4 - Capacidade de troca catiónica de alguns minerais de argila (adaptado de Ramisio, 2007).

Composto argiloso	CTC (meq/100g)
Caulinite	3-5
Haloisite 2H ₂ O	10-40
Ilite	10-50
Clorite	10-50
Vermiculite	100-200
Montmorilonite	80-200
Sepiolite-atapulgite	20-35

Quanto menor for o tamanho médio das partículas, maior será a capacidade de troca iónica, tornando assim esta propriedade inversamente proporcional ao tamanho dos minerais. Esta propriedade resulta da existência de maior número de defeitos estruturais, que levam a descompensações na sua carga elétrica (Dias, 2014).

2.2.5 Análise granulométrica

Para determinar as dimensões das partículas presentes numa determinada amostra de material poroso, recorre-se a uma análise granulométrica, permitindo assim obter intervalos das dimensões das partículas.

De acordo com Fernandes (2011), podemos aplicar a seguinte classificação, de acordo com a dimensão das partículas:

- Areia grossa: entre 0.6 a 2mm (600 a 2000 μ m);
- Areia média: entre 0.2 a 0.6mm (200 a 600 μ m);
- Areia fina: entre 0.06 a 0.2mm (60 a 200 μ m);
- Silte grosso: entre 0.02 a 0.06mm (20 a 60 μ m);
- Silte médio: entre 0.006 a 0.02mm (6 a 20 μ m);
- Silte fino: entre 0.002 a 0.006mm (2 a 6 μ m);
- Argila: menor que 0.002mm (menor que 2 μ m)

O método clássico de análise granulométrica é o método da peneiração, que consiste na utilização de diferentes peneiros com aberturas diferente, e no registo da massa de amostra retida em cada um desses peneiros. Contudo, para partículas inferiores a 0,002 mm, como é o caso das argilas, o método de análise granulométrica standard é o método da sedimentação. Este ensaio baseia-se na lei de Stokes, onde esta, relaciona o tamanho da partícula com a velocidade a que ela se sedimenta num meio líquido.

Um outro método eficaz na determinação da curva granulométrica de amostras com muito material fino é através do medidor de partículas laser, que utiliza um sistema de lentes óticas de Fourier invertidas, incorporadas num sistema binocular de lentes, para analisar o tamanho das partículas.

2.2.6 Densidade das partículas

A densidade das partículas sólidas é definida como a relação entre o peso volúmico da água e o peso volúmico das partículas sólidas. São vários os métodos de determinação, sendo o mais utilizado o método do picnómetro. Este método consiste, segundo a norma NP-83 (1965), no registo do peso do picnómetro vazio, do peso do picnómetro com água destilada, do peso do picnómetro com a amostra em estudo com água destilada e do peso seco da amostra.

Em alternativa, pode ser utilizado um picnómetro de gás, como o de hélio, onde a densidade é determinada a partir da diferença de pressão do gás num volume de amostra.

2.2.7 Superfície específica das partículas

A superfície específica das partículas é definida como a razão entre a área superficial (externa e interna caso esta exista) e a massa da partícula, sendo expressa em m^2/g , sendo inversamente proporcional ao seu tamanho, ou seja, quanto menor for o tamanho da partícula maior será a sua superfície específica (Matos Fernandes, 2011). Pode ser determinada por processo em que é utilizado um líquido ou um gás, por exemplo o método de Blaine, do azul de metileno ou o método da adsorção de azoto, ou através de um medidor a laser, sendo, neste caso, necessário conhecer a densidade do material.

2.2.8 Teor em água, massa volúmica, índice de vazios e porosidade

O teor em água é definido como a massa de água contida numa amostra de solo, dividido pela massa de solo seco, sendo expressa em quilogramas de água por quilogramas de solo, ou então, em percentagem, multiplicando por 100.

O teor em água (W_w), massa volúmica, índice de vazios (e) e porosidade (n) podem ser determinados no mesmo ensaio, seguindo o procedimento indicado na norma portuguesa NP-84 (1965).

A determinação destes parâmetros pode efetuar-se utilizando as equações (2.1) a (2.3).

$$w = \left(\frac{W_w}{W_s} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

Onde:

- W_w , Peso da água;
- W_s , Peso do solo seco;

$$n = \left(\frac{V_v}{V_t} \right) \times 100 \quad (2.2)$$

$$e = \left(\frac{V_v}{V_s} \right) \times 100 \quad (2.3)$$

Onde:

- V_t , Volume total;
- V_v , Volume de vazios;
- V_s , Volume de partículas

A massa volúmica determina-se através d relação entre o peso seco da amostra e o seu volume que, multiplicado por $9,81 \text{ m/s}^2$, dá o valor em kN/m^3 .

2.3.Valorização de resíduos de biomassa vegetal

Atualmente, a maioria dos RQB são depositados em aterro sanitário ou utilizados para obras de terras ou recuperação do solo, normalmente sem um controlo adequado da sua utilização (van Eijk et al., 2012 Vassilev et al., 2013). Na literatura encontraram-se outras aplicações, como a sua utilização para auxílio da fertilidade de solos na agropecuária e na produção de adubos e biocombustível (Pinto, 2011).

Mais recentemente, tem sido desenvolvida investigação para valorizar este tipo resíduos noutras aplicações, como por exemplo para a produção de argamassas, betões, telhas e tijolos na Construção, na construção de vias de comunicação, sistemas de drenagem e sistemas de proteção de rios, para o enchimento de minas e pedreiras e até para aplicações industriais (Wang e Baxter, 2007; Ahmaruzzaman, 2010; Songpiriyakij, 2010; Maschio et al., 2011; Ingerslev et al., 2011).

3. Efluentes líquidos com metais pesados

3.1 Tipos de efluentes com metais pesados

Alguns efluentes gerados por atividades humanas, como os provenientes de aglomerados urbanos, indústrias, minas, instalações agrícolas e aterros sanitários, bem como as escorrências de vias de comunicação, apresentam vários poluentes que podem causar impactos ambientais significativos no ambiente e seus usos. Entre os mais perigosos para os ecossistemas da água e solo, bem como para os usos daqueles meios, encontram-se os metais pesados como o cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e zinco (Zn).

O contato destes metais com o Homem, por exemplo através da ingestão da água ou alimentos contaminados, pode provocar sérios problemas de saúde, como disfunções do sistema nervoso e aumento da incidência de cancro. Nos ecossistemas aquáticos e do solo, a ação tóxica dos metais pode causar a morte de espécies ou a sua bioacumulação, que potencia o efeito nocivo daqueles compostos através das cadeias alimentares, além de se depositarem nos sedimentos dos meios aquáticos, contaminando permanentemente a sua fauna e flora.

Assim, é necessário que estes efluentes sejam tratados adequadamente, para eliminar ou reduzir a carga de metais, por forma a reduzir o impacto ambiental e os riscos para a saúde pública, associados à descarga destes efluentes no ambiente. O tratamento deste tipo de efluentes é regulado pelo Decreto-Lei n.º 152/97 (recolha, tratamento e descarga de águas residuais urbanas no meio aquático) de 19 de junho, que transpõe a Directiva n.º 91/271/CEE de 21 de Maio, e pelo Decreto-Lei n.º 236/98 (Normas, critérios e objetivos de qualidade da água para diferentes usos) de 1 de agosto. O primeiro diploma é aplicável às águas residuais urbanas, enquanto o segundo é aplicado todos os tipos de águas residuais.

No que respeita à presença de metais pesados, estes efluentes apresentam grande variabilidade, quer no que respeita ao tipo de metal, quer à sua concentração. No entanto, os valores que devem ser permitidos no ponto de descarga em massa de água são os mesmos e apresentam-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Limites de descarga para metais pesados em massas de água (Decreto-Lei nº 236/98)

Parâmetro	Valor Máximo Admissível
Alumínio total (mg/l Al)	10
Arsénio total (mg/l As)	1
Cádmio total (mg/l Cd)	0,2
Chumbo total (mg/l Pb)	1
Cianetos total (mg/l CN)	0,5
Cobre total (mg/l Cu)	1
Crómio hexavalente (mg/l Cr)	0,1
Crómio total (mg/l Cr)	2
Ferro total (mg/l Fe)	2
Manganésio total (mg/l Mn)	2
Mercúrio total (mg/l Hg)	0,05
Níquel total (mg/l Ni)	2
Selénio total (mg/l Se)	0,5
Zinco total (mg/l Zn)	5
Metais pesados totais (mg/l)	5

3.1.1 Efluentes urbanos

Os efluentes urbanos, ou águas residuais urbanas, são gerados pelas atividades domésticas (das instalações sanitárias, cozinhas e lavandarias das habitações), comércio, serviços e pequena indústria localizadas nos centros urbanos. São recolhidos pelos sistemas de drenagem dos aglomerados urbanos e encaminhados para as Estações de Tratamento de águas Residuais (ETAR).

As águas residuais urbanas contêm entre 60 a 80% de matéria orgânica de fácil biodegradabilidade, cujos principais componentes são compostos nitrogenados (proteínas e ureia), carboidratos (açúcares e amido) e gorduras, e entre 20 a 40% de compostos que incluem matéria orgânica de difícil biodegradabilidade (óleos, detergentes, celulose, hidrocarbonetos, p.e.), inertes, metais pesados e sais (Albuquerque, 2008). As águas residuais domésticas contêm ainda características

biológicas associadas à evacuação de excreta (e.g. bactérias, vírus, fungos, protozoários e helmintas). Alguns destes microrganismos são patogênicos e são responsáveis por doenças como a cólera, a hepatite A ou gastroenterites.

Na Tabela 3.2 apresenta-se, como exemplo, as concentrações de metais pesados encontradas num efluente doméstico por Damasceno (1997). Pode observar-se que, com exceção do Cr, Cu e Fe, todos as concentrações de metais apresentam concentrações abaixo do VMA nas normas de descarga apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.2 - Concentrações de alguns metais pesados num efluente urbano (Damasceno, 1997)

Parâmetro	Concentração (mg/L)
Cádmio total	0,015
Chumbo total	0,19
Cobre total	1,12
Crómio total	1,53
Ferro total	17,8
Manganésio total	0,19
Níquel total	0,41
Zinco total	1,20

3.1.2 Efluentes industriais

As indústrias de fundição, têxteis, curtumes, galvanoplastia, metalomecânica, eletrónica, fertilizantes, pesticidas e de extração de mineração produzem efluentes com diferentes tipos e concentrações de metais pesados (que podem variar de microgramas a centenas de miligramas), destacando-se o As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Mn, Pb e Zn, que podem causar impacto ambiental no ambiente e problemas de saúde pública, mesmo após vários anos de descarga no ambiente, como resultado de seu efeito cumulativo. Na Figura 3.1 apresenta-se um aspeto de um efluente industrial de uma indústria petroquímica.

A descarga destes efluentes em redes de drenagem pode afetar significativamente o funcionamento de ETAR a jusante, em especial as que utilizam processos biológicos, porque vão inibir ou destruir a componente biológica utilizada para a biodegradação

de poluentes. Alguns municípios dispõem de regulamentos próprios para impedir a descarga destes compostos na rede de drenagem, como se pode observar no exemplo da Tabela 3.3 retirado do Regulamento do município de Valongo.



Figura 3.1 - Aspeto de efluente de indústria Petroquímica

Assim, as indústrias que apresentam efluentes com valores de parâmetros acima dos permitidos para a descarga de efluentes em redes de drenagem de águas residuais, têm de efetuar o seu pré-tratamento. Este processo é normalmente acompanhado pelas entidades gestoras de serviços de água e saneamento através de um plano de monitorização das efluentes indústrias descarregados na rede pública de drenagem. As unidades industriais são também obrigadas a realizar um controlo analítico a certos parâmetros a fim de obterem a autorização de descarga.

Tabela 3.3 - Normas de descarga para efluentes industriais em redes de drenagem de águas residuais no município de Valongo (Brito, 2010)

Parâmetros	VLE
pH (Escala de Sorensen)	6,0-9,0
Temperatura (°C)	30
Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 5 dias, 20°C (mg/L O ₂)	500
Carência Química de Oxigénio (mg/L O ₂)	1100
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	650
Alumínio (mg/L Al)	10
Ferro Total (mg/L Fe)	2,0
Manganês Total (mg/L Mn)	2,0
Cheiro	Não detectável na diluição 1:20
Cor	Não detectável na diluição 1:20
Fenóis (mg/L C ₆ H ₅ OH)	0,5
Óleos e Gorduras (mg/L)	100
Sulfuretos (mg/L S)	1,0
Sulfitos (mg/L SO ₃)	1,0
Sulfatos (mg/L SO ₄)	400
Fósforo Total (mg/L P)	15
Azoto Amoniacal (mg/L NH ₄)	50
Azoto Total (mg/L N)	70
Nitratos (mg/L NO ₃)	50
Aldeídos (mg/L)	1,0
Arsénio (mg/L As)	1,0
Chumbo (mg/L Pb)	1,0
Cádmio (mg/L Cd)	0,2
Crómio (mg/L Cr)	2,0
Crómio Hexavalente (mg/L Cr VI)	0,1
Cobre (mg/L Cu)	1,0
Níquel (mg/L Ni)	2,0
Mercurio (mg/L Hg)	0,05
Óleos minerais (mg/L)	15
Detergentes (mg/L sulfato de lauril e sódio)	10

Os processos de tratamento mais utilizados nos efluentes industriais são a coagulação-floculação, oxidação química e por filtração (membranas e osmose inversa), eventualmente acoplados a processos biológicos.

3.1.3 Lixiviados de aterro sanitário

Os lixiviados de aterro sanitário são efluentes gerados devidos à introdução e escorrência de águas pluviais em aterros sanitários, bem como de subprodutos líquidos produzidos devido à degradação de resíduos (Figura 3.2).



Figura 3.2- Aspeto de lixiviado de aterro sanitário

Estes efluentes consistem num líquido escuro e inodoro que apresenta na sua composição altos teores de compostos orgânicos e inorgânicos, nas formas dissolvidas e coloidal. Este resíduo é formado através da decomposição biológica e físico-química dos resíduos depositados em aterro sanitário, transformado numa solução aquosa através da água das chuvas (Christensen et al., 2001; Kjeldsen et al., 2002). A Tabela 3.3 indica o tipo de iões e sua origem num lixiviado.

Tabela 3.4 - Origens de íões encontrados no lixiviado (adaptado de Segato e Silva, 2000)

Íões	Origem
Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}	Material orgânico, entulhos de construção, cascas de ovos
PO_4^{-3} , NO_3^- ; CO_3^{-2}	Material orgânico
Cu^{2+} , Fe^{2+} , Sn^{2+}	Material eletrônico, latas, tampas de garrafas
Hg^{2+} , Mn^{2+}	Pilhas comuns e alcalinas, lâmpadas fluorescentes
Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}	Baterias recarregáveis (telemóveis, telefone sem fio, automóveis)
Al^{3+}	Latas descartáveis, utensílios domésticos, cosméticos, embalagens laminadas em geral
Cl^- , Br^- , Ag^+	Tubos de PVC, negativos de filmes e raios-X
As^{+3} , Sb^{3+} , Cr^{3+}	Embalagens de tintas, vernizes, solventes orgânicos

A decomposição biológica do resíduo é responsável pela produção de biogás e a sua composição depende do tipo e características dos resíduos e da fase de degradação em que o aterro se encontra (i.e. aterros sanitários jovens têm lixiviados diferentes dos aterros mais antigos). Trata-se de um efluente potencialmente poluidor que pode causar efeitos prejudiciais nos cursos de água, águas subterrâneas e solo, senão for adequadamente tratado e depositado.

Em geral, os lixiviados de aterro sanitário são constituídos principalmente por compostos recalcitrantes dificilmente removidos por processos biológicos (Tabela 3.4), daí requererem processos físico-químicos para o seu tratamento como a coagulação/floculação, os processos oxidativos avançados e a adsorção em carvão ativado.

Figura 3.5 - Origens de iões encontrados no lixiviado (adaptado de Segato e Silva, 2000)

Parâmetros	Faixa de Variação
pH	3,5 – 9,0
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /l)	850 – 17.500
DBO ₅ (mg/l)	15.000 – 50.000
DQO (mg/l)	21.000 – 78.000
Sólidos Suspensos (mg/l)	660 – 5.000
Nitrogênio amoniacal (mg/l)	50 – 5.000
Nitrato (mg/l)	0,1 – 250
Nitrito (mg/l)	0,1 – 40
Arsênio (mg/l)	0 – 200
Cádmio (mg/l)	0 – 2
Cianetos (mg/l)	0 – 10
Zinco (mg/l)	0 – 25
Cloretos (mg/l)	100 – 12.400
Cobre (mg/l)	0 – 8
Cromo total (mg/l)	0 – 300
Ferro (mg/l)	2 – 2.100
Manganês (mg/l)	0 – 35
Mercúrio (mg/l)	0 – 0,05
Níquel (mg/l)	0 – 5
Chumbo (mg/l)	0 – 2
Sulfato (mg/l)	18 – 2.000
Fósforo total (mg/l)	0,1 – 31

3.1.4 Escorrências rodoviárias

As escorrências rodoviárias resultam da drenagem superficial de águas da chuva em estradas. Além dos poluentes são provenientes do tráfego rodoviário, contêm também substâncias provenientes da área envolvente, de derrames acidentais de substâncias poluentes, materiais constituintes da via e processos de manutenção das mesmas (Ribeiro, 2015). Estes compostos são arrastados através da água da chuva, podendo ser transportados na forma dissolvida ou particulada, acumulando-se na camada superficial da via, formando assim as águas de escorrências rodoviárias (Barbosa, 2011).

Na Tabela 3.6 apresenta-se a constituição tipo de águas de escorrência de estradas.

Tabela 3.6 - Composição de águas de escorrências de estradas (Ramisio, 2007)

Poluente	Parâmetro	Concentração (mg/L)
Matéria em suspensão	SST	30-60
Matéria orgânica	CQO	25-60
Nutrientes	NT	1-2
	PT	0,2-0,5
Metais Pesados	Zn	0,125-0,4
	Pb	0,05-0,125
	Cd	0,005-0,025

As AEE são conhecidas como uma fonte de poluição difusa que pode causar impactos químicos ou ecológicos negativos nas massas de águas recetores, bem como da qualidade e utilização do solo. O risco de poluição em águas superficiais depende das características do meio hídrico recetor, como a sua qualidade para as utilizações estabelecidas, a velocidade de escoamento, e o caudal escoada. Por exemplo, o risco de poluição associado às escorrências rodoviárias será mais elevado se o meio recetor apresentar caudais variáveis durante o ano, com valores mínimos ou nulos nos meses secos, e dependentes do escoamento superficial. No caso de os caudais não serem muito dependentes do escoamento ou infiltração, o risco de poluição será menor, no entanto, mantem-se a possibilidade de ocorrer a longo prazo, devido a acumulação de compostos que são de difícil biodegradabilidade (p.e. hidrocarbonetos e metais pesados) (Albuquerque et al., 2006; Ribeiro, 2015).

Os poluentes que podem provocar impactos ambientais mais significativos são produzidos pelo tráfego rodoviário, onde se destacam os metais pesados, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (Ramisio,2007). De acordo com Hvitved-Jacobsen (2003) e Barbosa (2004), estes poluentes são originados a partir de produtos resultantes da degradação dos pneus e travões, corrosão do automóvel, e queima de combustível. Temos também poluentes originados a partir de materiais utilizados na construção da estrada, uso de agentes anticongelantes e perdas de produtos transportados. São ainda geradas pequenas quantidades de metais como o Mn, Fe e Vn (Barbosa, 2003).

3.2 Remoção de metais de efluentes líquidos

3.2.1 Introdução

Os processos de tratamento mais utilizados para a remoção de metais pesados dos efluentes analisados são a coagulação-floculação, oxidação química, permuta iônica, separação por membranas e adsorção (Deng et al., 2007). A coagulação-floculação e oxidação química envolvem a utilização de reagentes para precipitar os metais, gerando elevadas quantidades de subprodutos (lamas) que têm de ser tratadas e depositadas ou reutilizadas.

A permuta iônica e separação por membranas ou por osmose inversa são processos muito eficientes mas mais caros em termos de investimento e operação, quando comparados com a utilização de materiais adsorventes. Dentro dos materiais adsorventes, os mais utilizados são de origem sintética ou industrial (p.e. carvão ativado ou LECA revestida), que são mais caros do que os de origem natural (p.e. caulinite).

A utilização de resíduos para a remoção de metais pesados pode ser uma alternativa viável, e de baixo custos, para o tratamento daqueles poluentes, havendo já alguns estudos onde foram utilizados lamas do tratamento de água (Garcia, 2011; Mendes, 2012), resíduos do polimento de porcelanato (Ribeiro, 2015) e até cinzas de biomassa como, por exemplo, resíduos da queima de bagaço (Gupta e Sharma, 2003), cevada (Arhadi et al., 2014) e de sementes (Shi et al., 2016).

Não foram encontrados estudos sobre a remoção de metais pesados com utilização de resíduos de biomassa recolhidos em equipamentos de queima (também designados cinzas de biomassa de fundo). A remoção de poluentes por sorção envolve vários mecanismos, de onde se destacam a biossorção, troca iônica, absorção e complexação-precipitação, sendo difícil diferenciá-los, mas há técnicas, como os ensaios de sorção em laboratório, que permitem perceber qual o mecanismo que é predominante no processo global de remoção. Seguidamente descrevem-se brevemente cada um destes mecanismos.

3.2.2 Biossorção e bioacumulação

A biossorção consiste na absorção de espécies iônicas ou particulados metálicos na superfície ou interior de biomassa em suspensão ou fixa a um suporte sólido (designado por biofilme). Se a remoção depender do metabolismo dos microrganismos ou organismos, o processo denomina-se bioacumulação, que somente ocorre se o biorreagente estiver vivo. O uso de biorreagentes mortos torna-se uma vantagem, já que eles não sofrem limitações devido à toxicidade do meio e não requerem renovação do meio de cultura (Kiran et al., 2005). Considera-se biomassa toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais.

Se a remoção de poluentes ocorrer à superfície de massas biológicas, como microrganismos, madeira ou plantas (Figura 3.3), então está-se na presença de um fenômeno de sorção, que poderá envolver troca iônica, adsorção e complexação-precipitação.



Figura 3.3- Materiais que podem biosorver metais: a) madeira; b) algas

3.2.3 Troca iônica

A troca iônica é um mecanismo que permite a troca de íons entre uma solução aquosa e um meio, normalmente sólido, saindo uma espécie e entrando outra. Normalmente é utilizada uma resina ser capaz de trocar os íons, mas também ocorre em matérias utilizados para sorção.

A troca iônica de metais pesados depende da variação de pH do meio e é também influenciada pela concentração de metais na água e no elemento sólido.

3.2.4 Complexação e precipitação

Trata-se de um processo que pode ocorrer quando se coloca um adsorvente em contato com uma solução que contém metais. Alguns compostos do adsorvente dissolvem-se e reagem com os metais em solução produzindo hidróxidos metálicos que, em determinadas condições de pH, precipitam. A remoção de metais é pois devido a este mecanismo e não à adsorção, como comprovam os estudos de Ribeiro (2015) e Silva (2015).

3.2.5 Adsorção

Trata-se de um processo que pode ocorrer quando se coloca um material adsorvente perante uma solução que contém íons (adsorvato) que podem ligar-se à matriz sólida.

Trata-se de um processo envolvendo o contato entre duas fases, fundamentado na velocidade de transferência de massa, e na presença ou não de reação química ou física. A velocidade de adsorção é influenciada pela temperatura e propriedades do material sorvente, pH, e pela concentração dos poluentes (Silva, 2013).

Consideram-se três tipos de sorção: física, química e por troca. A sorção física é devida a forças de Van der Waals entre as moléculas, podendo originar a formação de uma ou várias camadas de compostos adsorvidos à superfície do adsorvente. Quando se observa a saturação do adsorvente ou após se atingir o ponto de equilíbrio ocorre então a desorção, sendo o processo oposto da sorção. Quando a sorção é química, forma-se um novo composto derivado de um rearranjo dos átomos das moléculas sorvidas (Martins, 2011; Dias, 2014).

Quanto mais porosos forem os adsorventes, maior será a sua capacidade de adsorção (Dias, 2014). Quanto maior for a superfície do adsorvente, maior a movimentação de íons entre fases, devido à existência de uma diferença de concentrações entre a fase líquida e a superfície do adsorvente.

O mecanismo de sorção pode incluir as seguintes quatro etapas de transporte (Geada, 2006; Teixeira, 2000):

- Advecção - Movimento do soluto do seio da solução até ao filme superficial que envolve a partícula sorvente (este filme consiste numa camada de transição que se instala entre as fases sólida e líquida, normalmente designado por bulk);
- Difusão no filme - Difusão do soluto através do filme de transição até ao exterior da superfície da partícula de sorvente;
- Difusão nos poros - Difusão do soluto no interior dos poros ou capilares da estrutura interna do sorvente para os locais de sorção;
- Fixação - Ligação do soluto à estrutura interna do sorvente.

Podem ser desprezadas a influência da primeira e última etapas, por serem extremamente rápidas no processo da cinética de sorção (Geada, 2006). A cinética de reações de sorção podem ser extremamente rápidas ou lentas, podendo alcançar-se o equilíbrio em menos de 48 horas, ou por vezes, pode levar vários dias ou até mesmo anos (Ramísio, 2007).

3.2.6 Determinação dos mecanismos responsáveis pela sorção

A sorção é a designação utilizada para caracterizar o efeito de líquidos ou gases a serem incorporados num material num estado físico diferente, ou seja, devido à adesão de iões à superfície de outras moléculas, podendo envolver absorção, troca iónica, complexação-precipitação e adsorção. Opta-se frequentemente por usar o termo sorção para justificar a remoção não biológica de poluentes, pois torna-se difícil de identificar quais os mecanismos atuantes na remoção de poluentes na fase líquida (Martins, 2011).

O estudo sobre equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato num processo de adsorção baseia-se determinação de resultados experimentais em forma de cinética e de isotérmicas de adsorção. As isotérmicas representam a relação de equilíbrio entre a concentração na fase líquida e a concentração nas partículas do adsorvente, no equilíbrio, a uma dada temperatura, havendo vários modelos empíricos que podem ser ajustados a resultados experimentais.

A cinética da adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e sistema experimental.

O conhecimento da cinética de adsorção serve para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, existindo vários modelos cinéticos que podem ser testados para interpretar os dados experimentais, com destaque para os modelos de primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. Este estudo permite ainda determinar a quantidade de soluto que é retirada de uma solução ao longo do tempo.

Cinética de sorção

Num sistema em equilíbrio, o soluto na fase líquida permanece em equilíbrio dinâmico com o soluto na fase sólida. Contudo, como este equilíbrio não é atingido momentaneamente, de modo a determinar-se a distribuição do soluto e o tempo necessário para que o equilíbrio seja alcançado, são necessários estudos cinéticos podendo ser utilizados os modelos cinéticos descritos seguidamente.

Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren tem sido amplamente utilizado em estudos de cinética de remoção de metais (Ribeiro, 2015; Silva, 2015). Foi o primeiro modelo desenvolvido para determinar a adsorção em misturas líquido-sólido, baseado na capacidade adsortiva do sólido (Geadá, 2006), sendo a sua solução analítica é apresentado na Eq. (3.1) (Martins, 2011).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \times t \quad (3.1)$$

Onde:

- q_e é a fração de soluto sorvido no equilíbrio por unidade de massa de sorvente (mg/g);
- q_t é a fração de soluto sorvido no instante t por unidade de massa de sorvente (mg/g);
- k_1 é a constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Modelo desenvolvido por Ho em 1995 (citado em Martins, 2011), considera que a velocidade de uma reação química pode ser explicada como a variação da concentração dos reagentes ou dos produtos de reação por unidade de tempo. Contudo, segundo Geada (2006) a concentração dos produtos da reação na lei que expressa a velocidade da reação considera que esta é reversível e não contribui para a velocidade global da reação.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem pode ser descrito pelas soluções analíticas representadas nas Eq. (3.2) e Eq. (3.3).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h_0^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.3)$$

Onde:

- q_e é a fração de soluto sorvido no equilíbrio por unidade de massa de sorvente (mg/g);
- q_t é a fração de soluto sorvido no instante t por unidade de massa de sorvente (mg/g);
- k_2 é a constante de pseudo-segunda ordem (min^{-1}).

h_0 é a velocidade inicial de sorção ($\text{g}/(\text{g} \cdot \text{min})$).

A remoção de solutos adsorvidos pode ser determinada pela Eq (3.4).

$$q_s = \frac{(c_i - c_f)}{M_s} \times V \quad (3.4)$$

Onde:

- q_s é a quantidade de soluto sorvida por unidade de massa de sorvente (mg/g);
- c_f é a concentração de equilíbrio de soluto em solução (mg/l);
- c_i é a concentração inicial de soluto em solução (mg/l);
- V é o volume da solução (l);
- M_s é a massa de sorvente (g).

Isotérmicas de sorção

A relação entre a concentração de soluto na fase sólida com a massa de soluto retida no sorvente no equilíbrio, a temperatura constante, é denominado de isotérmica (Neto, 2002; Vasconcelos, 2008). As isotérmicas são a forma mais favorável de representar o equilíbrio de sorção. A quantidade de soluto sorvida por unidade de massa de sorvente é definida através da Eq. (3.4). De acordo com Bedient et al. (1999), os modelos mais utilizados na representação das isotérmicas de sorção de metais são o de Freundlich e de Langmuir, que são descritos seguidamente.

Isotérmica de Freundlich

Para descrever a sorção em sistemas sólido-líquido é mais utilizado o modelo de Freundlich, que é considerado o mais antigo, para este efeito. Um vasto número de investigadores referem-se à constante de Freundlich para relacionar a afinidade soluto-sorvente (Eq. (3.5)), apesar de Freundlich ter formulado este modelo sem qualquer fundamento teórico (Martins, 2011).

$$q_s = k_f C_s^{\frac{1}{n}} \quad (3.5)$$

Onde:

- q_e é a quantidade de soluto sorvida por unidade de massa de sorvente no equilíbrio (mg/g);
- k_f é o coeficiente de Freundlich ((mg/g)(l/g)^{1/n});
- C_e é a concentração de equilíbrio de soluto em solução (mg/l);
- $\frac{1}{n}$ é um coeficiente que depende do soluto, da natureza do meio poroso, das condições ambientais e da temperatura.

Linearizando a Eq. (3.5) resulta a Eq. (3.6), que pode ser resolvida por ajustamento paramétrico utilizando o método dos mínimos quadrados.

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \times \log C_e \quad (3.6)$$

Se o coeficiente 1/n for igual a um, a relação também é linear num gráfico com escala aritmética (Ramísio, 2007). Nesse caso a isotérmica reduz-se a uma isotérmica linear e, o coeficiente Kf é substituído por Kd Eq. (3.7).

$$q_e = k_d \times C_e \quad (3.7)$$

Isotérmica de Langmuir

O *modelo de Langmuir*, formulado em 1918, descreve o equilíbrio entre a superfície do sorvente e a solução como um equilíbrio químico dinâmico. Segundo Geadá (2006) os pressupostos deste modelo são os seguintes:

- A superfície do sorvente é homogénea e a energia de sorção distribui-se uniformemente por essa superfície;
- A sorção é localizada não havendo mobilidade do soluto na superfície do sorvente;
- Cada sítio de sorção pode acomodar apenas uma molécula ou átomo;
- A sorção máxima corresponde à saturação da monocamada;
- A sorção é um processo reversível;
- A velocidade de dessorção depende apenas da quantidade de material sorvido.

A isotérmica de Langmuir é descrita de acordo com a Eq. (3.8) (Martins, 2011).

$$q_e = \frac{X_m k_L C_e}{(1 + k_L C_e)} \quad (3.8)$$

Onde:

- q_e é a quantidade de soluto sorvida por unidade de massa de sorvente no equilíbrio (mg/g);
- X_m é a constante representativa da capacidade máxima de sorção do solo em relação a um soluto (mg/g);
- k_L é uma constante relacionada com a energia de adsorção (l3/g)
- C_e é a concentração de equilíbrio de soluto em solução (mg/l)

4. Métodos e Materiais

4.1 Plano experimental

O Plano Experimental incluiu 2 fases experimentais de ensaios descontínuos em batch, uma para avaliar a capacidade do RQB para remover o metal zinco (Zn) (Fase Experimental I), a outra para avaliar a remoção do metal cobre (Cu) (Fase Experimental II). Cada fase de ensaios englobou uma etapa para determinar a cinética de remoção e o ajustamento de modelos de cinética para os metais Zn e Cu e outra para o ajustamento de modelos de isotérmicas.

Na primeira serie de ensaios, avaliou-se a remoção de quatro concentrações de cada metal (0, 10, 20 e 30 mg/l) em diferentes períodos de tempo (ao fim de 0,25, 0,75, 2, 5 e 24 horas), tendo sido calculadas as eficiências de remoção e a remoção mássica de metal por massa de resíduo utilizado (qs), tendo sido utilizados 5g de RQB. Com estes ensaios foi possível avaliar o tempo que a sorção de metais demorou até atingir um estado de equilíbrio, a partir do qual os mecanismos de remoção deixaram de ser significativos, tendo sido mantida aproximadamente constante a temperatura da solução (variação de menos 3° C). Este equilíbrio é atingido com a velocidade descrita a partir do ajustamento de expressões cinéticas de *pseudo-primeira e pseudo segunda ordem* de Lagergren, descritas pelas Eq. (3.1) e Eq. (3.2) ou Eq. (3.3).

Na segunda serie de ensaios, cada fase experimental envolveu a realização de ensaios com as mesmas concentrações de metais, períodos de contacto de 24 horas e diferentes massas de resíduo (10g e 20g).

Utilizaram-se concentrações de Cu e Zn de 10 mg/l, 20 mg/l e 30 mg/L, que são comuns em lixiviados de aterros sanitários, águas de escorrências de estradas e efluentes industriais, e diferentes massas de RQB para avaliar a remoção de cada metal.

Foram realizados ensaios em paralelo só com metal e água destilada para avaliar o efeito do metal na variação do pH e da CE na solução aquosa, que permitem avaliar melhor o efeito da introdução do resíduo.

4.2 Caracterização do resíduo de queima de biomassa

O RQB, representado na Figura 4.1, foi fornecido pela empresa VALAMB sediada na cidade do Fundão, distrito de Castelo Branco.

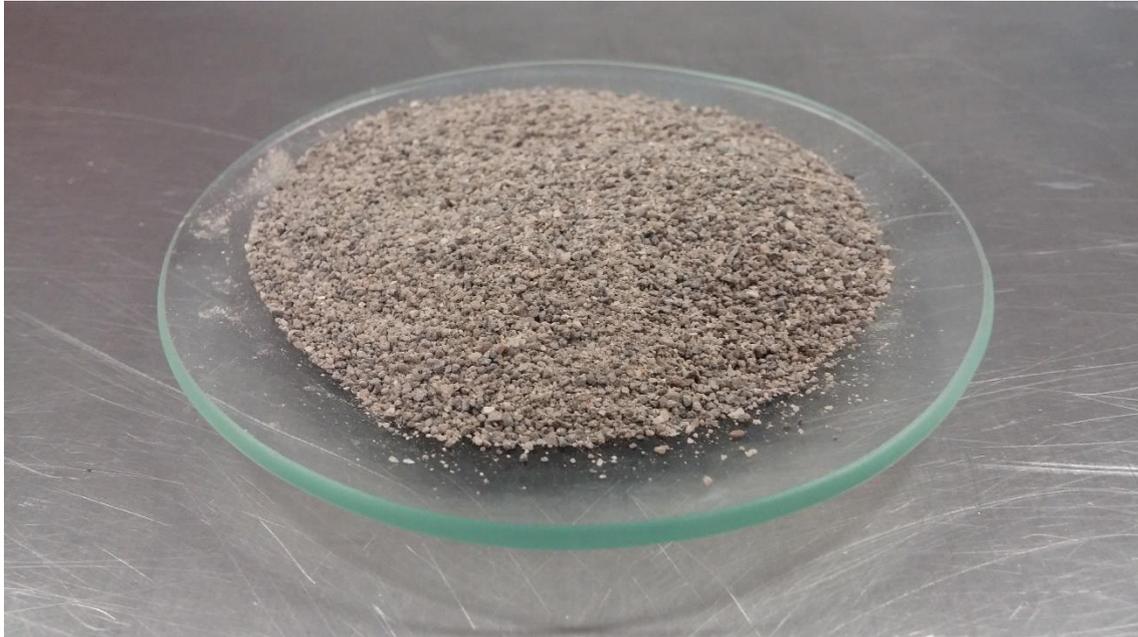


Figura 4.1 - Amostra de resíduo de queima de biomassa utilizado nos ensaios

O resíduo foi caracterizado de acordo com os seguintes parâmetros, cuja descrição é apresentada nos pontos 2.2.1 a 2.2.8:

- Composição química por espectroscopia de energia dispersiva (SEM/EDS), através de um equipamento Hitachi, modelo S-2700 (RONTEC, EUA).
- Composição mineralógica através da difração de raios X (DRX), através de um equipamento Rigaku (DMAX III/C, EUA).
- Capacidade de troca catiónica (CTC).
- Análise granulométrica e superfície específica através da utilização de uma máquina de análise de partículas Beckman Coulter LS 200 (Figura 4.2).
- Densidade das partículas, utilizando o método clássico do picnómetro e um picnómetro de hélio Micromeritics AccuPyc 1330 Gas Pycnometer (EUA) (Figura 4.3).
- Teor em água, massa volúmica, índice de vazios e porosidade.



Figura 4.2 - Medidor de laser Coulter LS 200



Figura 4.3 - Pícnómetro AccuPyc™ 1330

4.3 Ensaaios de sorção

4.3.1. Fase experimental 1 - Ensaaios de sorção em *batch* para o estudo da remoção de zinco

Realizaram-se 2 conjuntos de ensaios, o primeiro para a determinação da eficiência de remoção, taxa de sorção de zinco por massa de resíduo e ajustamento paramétrico de dados para a determinação do modelo da cinética de sorção (ponto 4.3.1.1), o segundo para o ajustamento paramétrico dos resultados a modelos de isotérmica de sorção (ponto 4.3.1.2).

Utilizou-se água destilada ($EC = 2 \mu S/cm$), solução concentrada cloreto de zinco ($ZnCl_2$) a 1 g/L e 5 g de RQB, em ambos os casos.

4.3.1.1 Estudo da cinética de remoção de zinco

Colocaram-se 200 ml de água destilada em sete recipientes de vidro de 500 ml e mediu-se a temperatura, pH e CE em cada um deles (valores relativos à água destilada). Adicionaram-se 2, 4 e 6 ml de solução concentrada de $ZnCl_2$ a 2 recipientes por forma a garantir uma concentração de Zn^{2+} de 10, 20 e 30 mg/L em cada 2 recipientes (Figura 4.4). Quatro dos recipientes foram utilizados para os ensaios com metal e RQB (com concentrações de 0, 10, 20 e 30 mg/L), os outros quatro foram utilizados como controlo contendo apenas água destilada e solução de metal nas mesmas concentrações (0, 10, 20 e 30 mg/L). Um dos recipientes de teste ficou apenas com água destilada e RQB e um dos recipientes de controlo ficou só com água destilada. Mediu-se a temperatura, pH e CE nos recipientes de controlo e recolheu-se uma amostra de 6 mL para análise, por forma a ter os valores iniciais de pH, CE e concentração de metal.

Posteriormente, pesaram-se 4 porções de 5 g de RQB e adicionaram-se aos 4 recipientes de teste. Os 7 recipientes foram depois agitados a aproximadamente 120 rpm por um período de 24 horas (Figura 4.5 e Figura 4.6), tendo sido retirados 5 mL de amostra líquida aos tempos de contacto de 0,25, 0,75, 2, 5 e 24 horas e registados os valores de temperatura, pH e CE. A amostra líquida foi utilizada para determinar a concentração de zinco.



Figura 4.4 - Preparação dos ensaios experimentais.

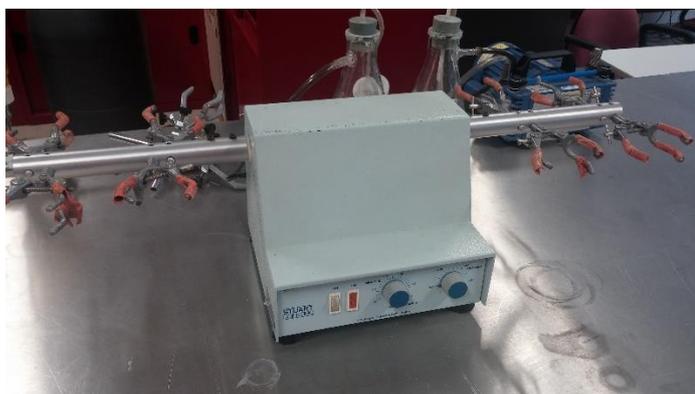


Figura 4.5 - Agitador STUART SCIENTIFIC



Figura 4.6 - Medidor multiparamétrico Multi 340j, sonda Tetracon 325 (á esquerda); sonda Sem Tix 41 (á direita).

4.3.1.2 Ajustamento de isotérmicas para a remoção de zinco

Para estes ensaios foram utilizados recipientes de vidro de 500 ml e mediu-se a temperatura, pH e CE em cada um deles (valores relativos à água destilada). Adicionaram-se 2, 4 e 6 mL de solução concentrada de $ZnCl_2$ a cada recipiente por forma a garantir uma concentração de Zn^{2+} de 10, 20 e 30 mg/L em cada 2 recipiente. Quatro dos recipientes foram utilizados para os ensaios com zinco e RQB (com concentrações de 0, 10, 20 e 30 mg/L), os outros quatro foram utilizados como controlo contendo apenas água destilada e solução de metal nas mesmas concentrações (0, 10, 20 e 30 mg/L). Ou seja, um dos recipientes de teste ficou apenas com água destilada e resíduo e um dos recipientes de controlo ficou só com água destilada. Mediu-se a temperatura, pH e CE nos recipientes de controlo e recolheu-se uma amostra de 5 mL para análise, por forma a ter os valores iniciais de pH, CE e concentração de metal.

Pesaram-se 4 porções de 10 g de RP e adicionaram-se aos 4 recipientes de teste. Os recipientes foram depois agitados a aproximadamente 120 rpm por um período de 24 horas, tendo depois sido retirados 6 ml de amostra líquida no final e registados os valores de temperatura, pH e CE. A amostra líquida foi utilizada para determinar a concentração de zinco.

Repetiu-se o procedimento para 20 g de resíduo.

4.3.2. Fase experimental 2 - Ensaio de sorção em batch para o estudo da remoção de cobre

Realizaram-se 2 conjuntos de ensaios, o primeiro para a determinação da eficiência de remoção, taxa de sorção de metal por massa de resíduo e ajustamento paramétrico de dados para a determinação do modelo da cinética de sorção (ponto 4.3.2.1), o segundo para o ajustamento paramétrico dos resultados a modelos de isotérmica de sorção (ponto 4.3.2.2). Em ambos os casos, utilizou-se água destilada ($EC = 2 \mu S/cm$), solução concentrada de cloreto de sulfato de cobre ($CuSO_4$) a 1 g/L e 5 g de RQB.

4.3.2.1 Estudo da cinética de remoção de cobre

O procedimento experimental foi idêntico ao apresentado no ponto 4.3.1.1 apenas tendo sido substituída a solução de cloreto de zinco por sulfato de cobre.

4.3.2.2 Ajustamento de isotérmicas para a remoção de cobre

O procedimento experimental foi idêntico ao apresentado no ponto 4.3.1.2 apenas tendo sido substituída a solução de cloreto de zinco por sulfato de cobre.

4.3.3. Equipamentos e métodos analítico

Os ensaios foram realizados num agitador mecânico Flask Shaker SF1 da Stuart Scientific (Inglaterra) (Figura 4.5). 120 rpm.

Para a medição dos valores de pH e temperatura utilizou-se uma sonda Sem Tix 41 ligada a um medidor multiparamétrico Multi 340i ambos os aparelhos pertencem à marca WTW (Alemanha), enquanto para a medição dos valores de condutividade utilizou-se a sonda Tetracon 325 da mesma marca (Figura 4.6).

A concentração de metal foi determinada num espectrofotómetro de absorção atómica GBC906 (Austrália), de acordo com os procedimentos da norma ISO 15586:2003.

5. Resultados e Discussão

5.1 Características do resíduo de queima de biomassa.

A composição química elementar do RQB é apresentada no Tabela 5.1., podendo observar-se que os óxidos de silício, de cálcio e de alumínio representam a maior fração percentual, o que é característicos dos materiais alumínio silicatados (Costa, 1999). A elevada percentagem de silício é justificada pela presença de areia siliciosa (> 98% em massa) que foi utilizada no fundo do reator. As percentagens relativas aos óxidos de sódio, magnésio e ferro, bem como aos fosfatos, variam entre 0,4% e 2%. As bases de toca (relativas aos óxidos de Na, Mg e Ca) totalizam 17,1%.

Pinto (2011) obteve resultados similares, referindo que os elementos em maior concentração em RQM de fundo são, por ordem decrescente: O > Si > Ca > K > Al > Mg > Na > P > Fe > Ti > Cr > S, sendo que O e Si se encontram em ordem de grandeza muito superior aos restantes.

Sendo a percentagem de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 de 76%, de acordo com a norma Brasileira 12653 (2012) e a norma americana ASTM C-618 (2006), é de admitir que o resíduo possa ter propriedades pozolânicas uma vez que aquele soma é superior a 70%. Esta atividade pode ser comprovado por métodos clássicos como o de resistência mecânica com provetes ou métodos mais recentes e rápidos como o índice de atividade, ensaio de Chapelle ou ensaio de Frattini (Madalena, 2013). Contudo, o RQB apresenta uma considerável percentagem de óxidos de potássio e sódio (7,8% no total), que pode ser desvantajoso para a utilização do resíduo na produção de, por exemplo, betões que contenham agregados de sílica amorfa, porque podem surgir reações alcali-agregados que podem levar a expansões e assentamentos diferenciais em estruturas (Ribeiro, 2015).

Tabela 5.1 - Composição química em óxidos do RQB determinada por EDS

Composição química	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
RQB (% de óxidos)	1,3	1,9	10,4	63,6	6,5	13,9	2	0,4

O difratograma relativo ao resíduo é apresentado na Figura 5.1, verificando-se que a apresenta um espectro um pouco amorfo, constituído essencialmente pelos minerais

de quartzo (óxido de silício, essencialmente aos 26 graus) e anotita (mineral à base de silicato de cálcio e alumínio, entre os 28 e 32 graus), bem como pequenos picos na área onde se localizam minerais argilosos com a caulinite (entre os 20 e 26 graus). Estes resultados confirmam os resultados do EDS (ver Tabela 5.1), sendo RQB um material de composição similar a aluminossilicatos e a outros resíduos como os de polimento de porcelanato (Ribeiro, 2015) e de tratamento de águas (Garcia, 2011).

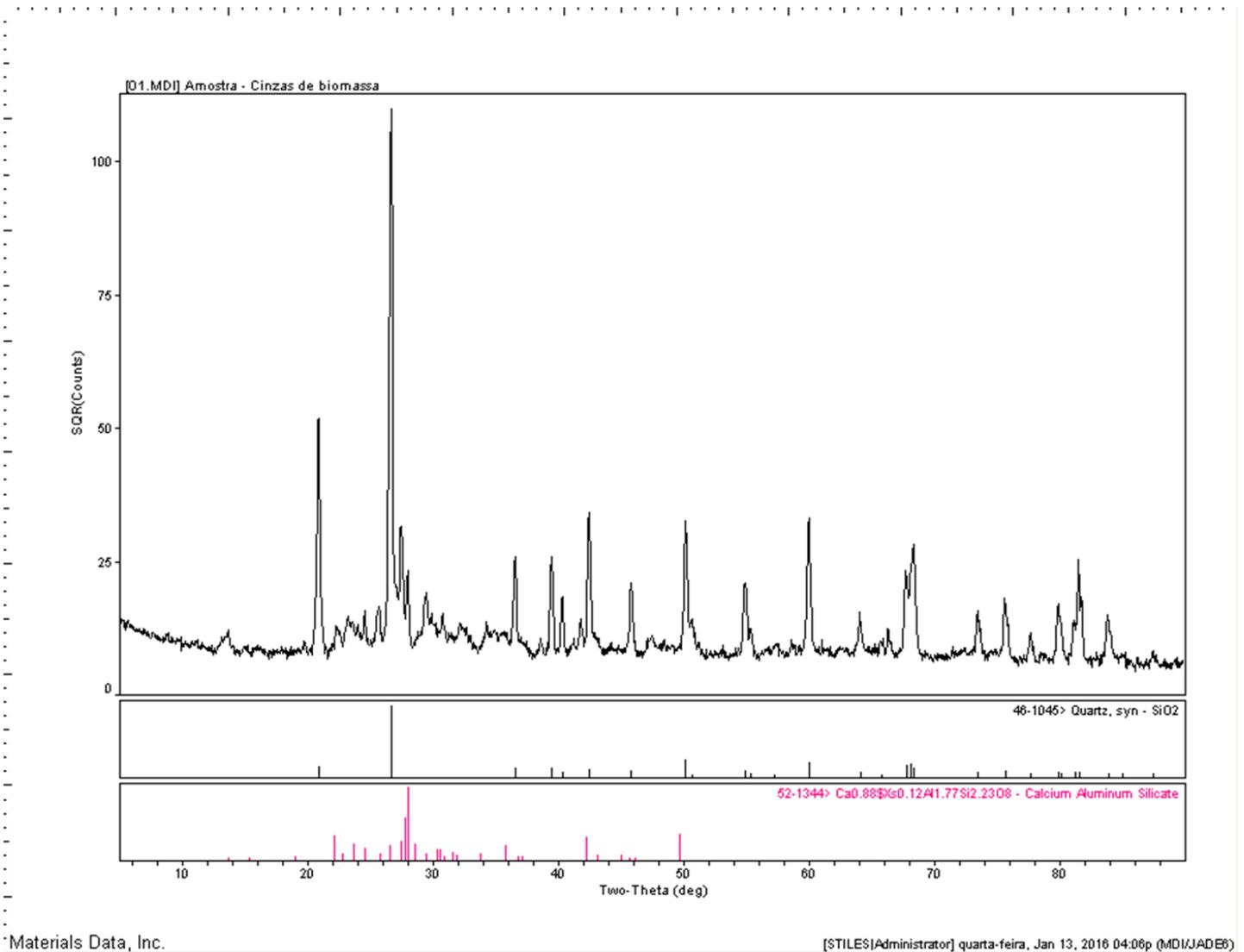


Figura 5.1 - Difratograma do RQB determinado por XRD

Vamvuka e Zografos (2004) identificaram calcite (CaCO_3), “fairchildite” ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$), arcanite (K_2SO_4), periclase (MgO) óxido de cálcio (CaO), portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), belite (Ca_2SiO_4), quartzo (SiO_2) hidroxilapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) e

aftitalite ((K, Na)₃Na(SO₄)₂) em cinzas da incineração não conjunta de bagaço de azeitona e de lenha de citrinos, de oliveira e de videira, verificando-se que alguns destes compostos também aparecem no resíduo analisado neste estudo.

Duas fotos obtidas por microscopia eletrônica (SEM) são apresentadas nas Figura 5.2 e Figura 5.3, podendo observar-se que as partículas são angulares, bem como aglomerados de óxido de cálcio (aglomerados de cor branca).

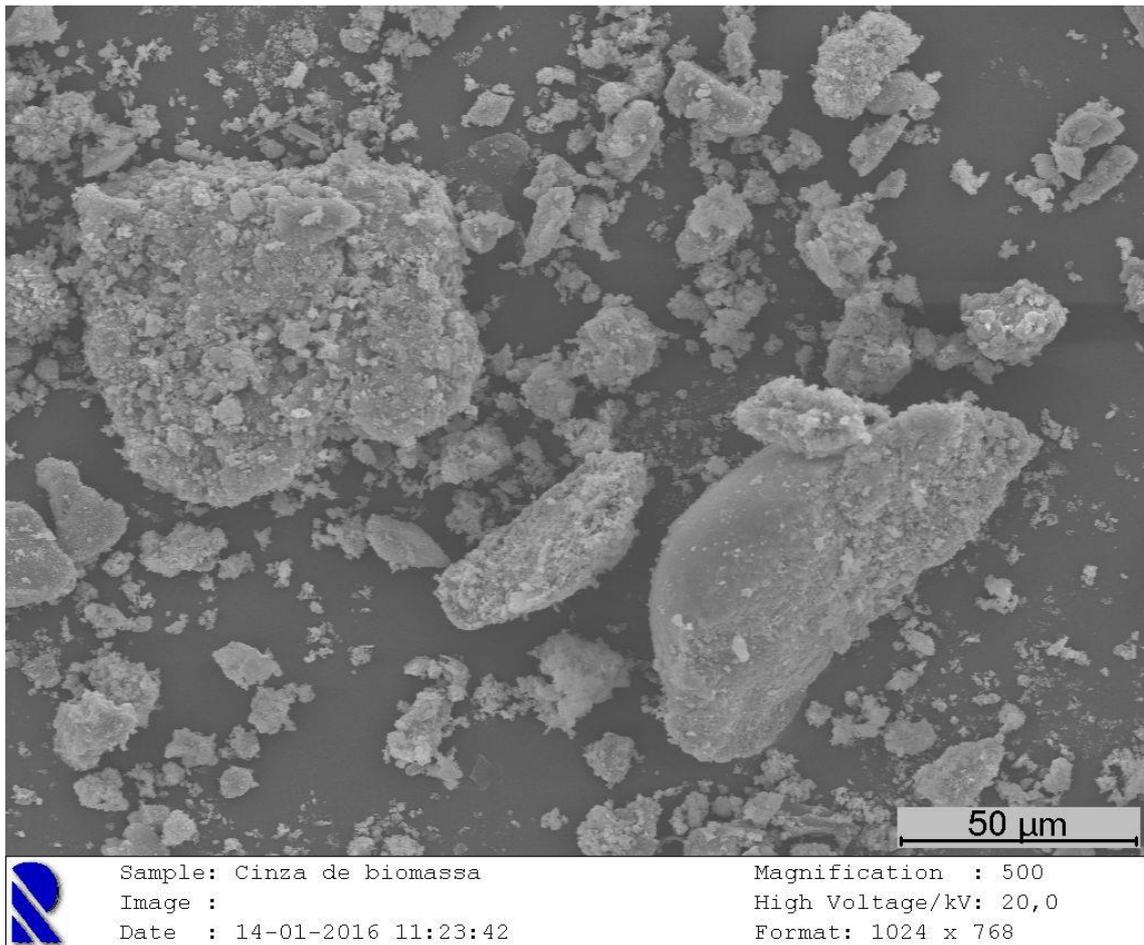


Figura 5.2 - Fotografia microscópica obtida por SEM (ampliação de 500x)

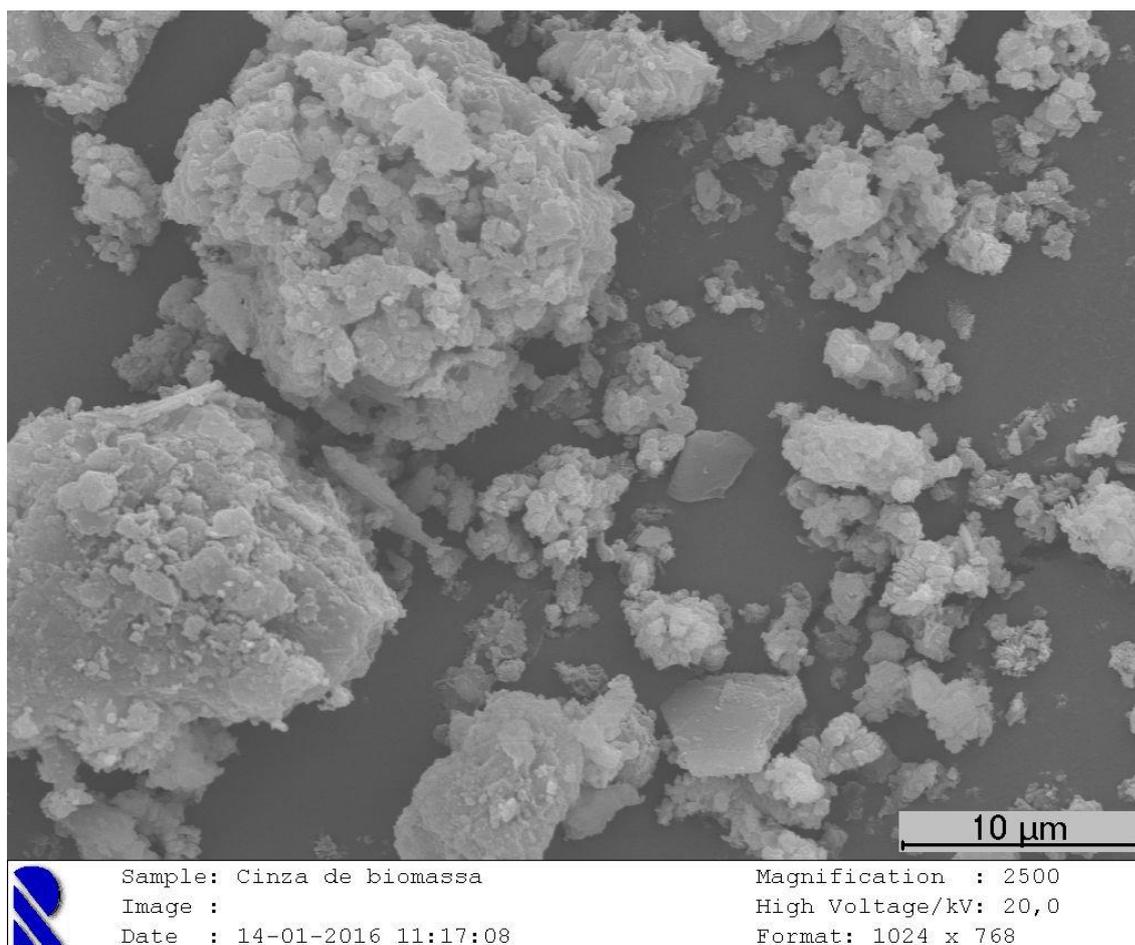


Figura 5.3 - Fotografia microscópica obtida por SEM (ampliação de 2500x)

Os resultados da CTC são apresentados na Tabela 5.2, podendo observar-se que o resíduo apresenta uma elevada capacidade para trocar o ião Ca^{2+} , e pode também os iões Mg^{2+} , K^+ e Na^+ , com cátions metálicos em solução. Estas bases de troca são precisamente os iões que podem ficar retidos no complexo de troca. De acordo com Alves (1989), estes resultados indicam que o RQB apresenta uma capacidade de troca elevada ($\text{CTCe} > 40 \text{ Cmol}(+)/\text{kg}$, $\text{Ca}^{2+} > 20 \text{ Cmol}(+)/\text{kg}$, $\text{Mg}^{2+} > 5 \text{ Cmol}(+)/\text{kg}$, $\text{K}^+ > 1 \text{ Cmol}(+)/\text{kg}$, $\text{Na}^+ > 1 \text{ Cmol}(+)/\text{kg}$).

Tabela 5.2 - Análise ao complexo de troca catiónica para o RQB

Composição	Ca^{++}	Mg^{++}	K^+	Na^+	Acidez Troca	CTCe
Concentração (Cmol(+)/kg)	41,89	4,56	2,11	1,29	0	49,85

Na Figura 5.4 é apresentada a curva granulométrica relativa ao RQB, onde se podem verificar que existem no RQB partículas com as seguintes características: 45,17% é areia grossa, 42,62% é areia média, 4,41% é areia fina, 2,34% é silte grossa, 3,54% é silte média e 1,93% é silte fina.

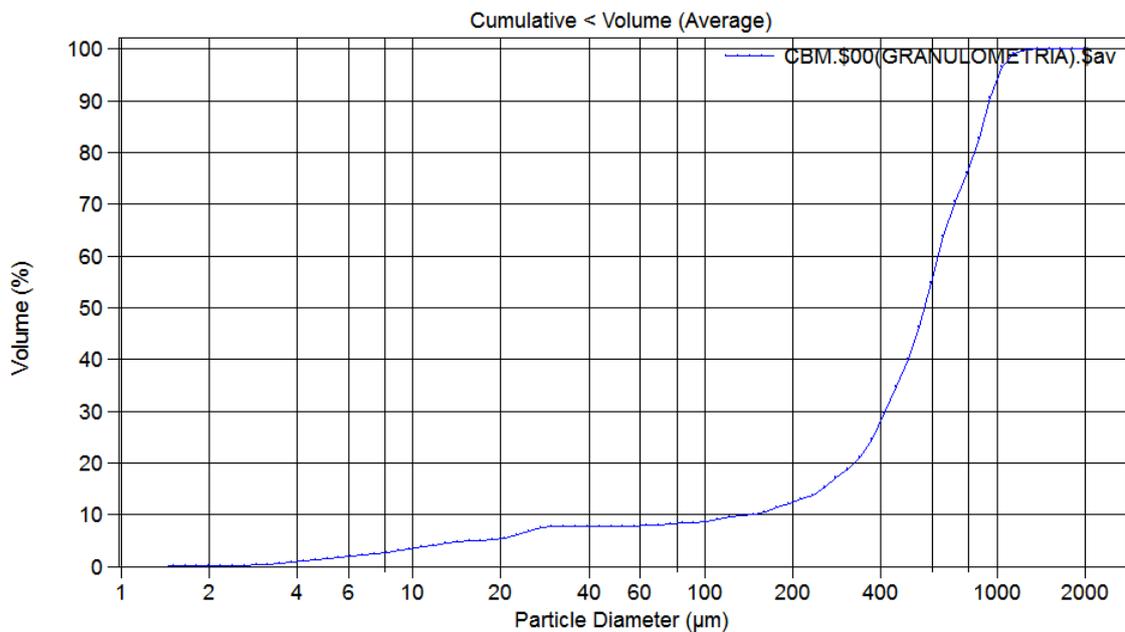


Figura 5.4 - Curva granulométrica do RQB

Na Tabela 5.3 são apresentados os valores das propriedades determinadas para o resíduo.

Tabela 5.3 - Resultados para algumas propriedades do RQB

Parâmetro	Valor
Densidade	2,618
Superfície específica (cm ² /g)	260,3
Peso volúmico (kN/m ³)	13,87
Teor em água (W, %)	12,99
Índice de vazios (e)	0,84
Porosidade (n)	0,46

5.2. Ensaio de sorção

5.2.1. Cinética de remoção de zinco

Nas Tabelas 5.4 e 5.5 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados para o estudo da cinética de remoção do Zn, na presença e ausência de RQB, respectivamente.

Tabela 5.4 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de zinco (com 5g de RQB)

Parâmetros	Ci (mg/L)	Tempo de ensaio (h)					
		0	0,25	0,75	2	5	24
Zn (mg/l)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
pH		10,48	10,96	10,99	11,07	11,12	11,16
T (°C)		19,3	20,3	21,3	22,1	22,3	22,4
Cond (µS/cm)		144,0	268,0	343,0	375,0	428,0	506,0
Zn (mg/l)	10,0	10,1	6,4	3,8	2,4	2,2	2,3
pH		8,53	10,67	10,87	10,97	70,98	11,13
T (°C)		19,6	20,5	21,3	22,1	22,3	22,5
Cond (µS/cm)		88,0	245,0	342,0	375,0	425,0	474,0
Zn (mg/l)	20,0	19,8	11,4	7,1	5,3	5,1	4,8
pH		8,26	10,78	10,82	10,90	10,95	10,99
T (°C)		19,5	20,6	21,4	22,0	22,2	22,4
Cond (µS/cm)		120,0	296,0	353,0	377,0	413,0	434,0
Zn (mg/l)	30,0	28,8	20,4	9,4	7,8	7,3	7,1
pH		8,00	10,35	10,74	10,84	10,87	10,88
T (°C)		19,5	20,6	21,5	22,1	22,0	22,2
Cond (µS/cm)		156,0	259,0	334,0	364,0	419,0	414,0

T: Temperatura; Cond: Condutividade; Ci: Concentração inicial

Tabela 5.5 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de zinco sem RQB)

Parâmetros	Ci (mg/L)	Tempo de ensaio (h)					
		0	0,25	0,75	2	5	24
Zn (mg/l)	10,0	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1
pH		5,31	7,78	7,67	8,04	8,09	8,18
T (°C)		19,1	20,5	21,3	22,0	22,0	22,4
Cond (µS/cm)		29,0	30,0	32,0	36,0	35,0	36,0
Zn (mg/l)	20,0	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8
pH		5,31	7,32	7,26	7,53	7,60	7,71
T (°C)		19,1	20,5	21,3	22,0	21,8	22,1
Cond (µS/cm)		60,0	61,0	61,0	61,0	61,0	62,0
Zn (mg/l)	30,0	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8
pH		5,24	7,09	6,84	7,18	7,17	7,32
T (°C)		19,2	20,5	21,3	21,9	21,9	22,3
Cond (µS/cm)		82,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0

T: Temperatura; Cond: Condutividade; Ci: Concentração inicial

Nas Figuras 5.5 a 5.6 apresenta-se a variação de temperatura, pH, CE e concentração de Zn ao longo do tempo de contacto entre as soluções e o RQB.

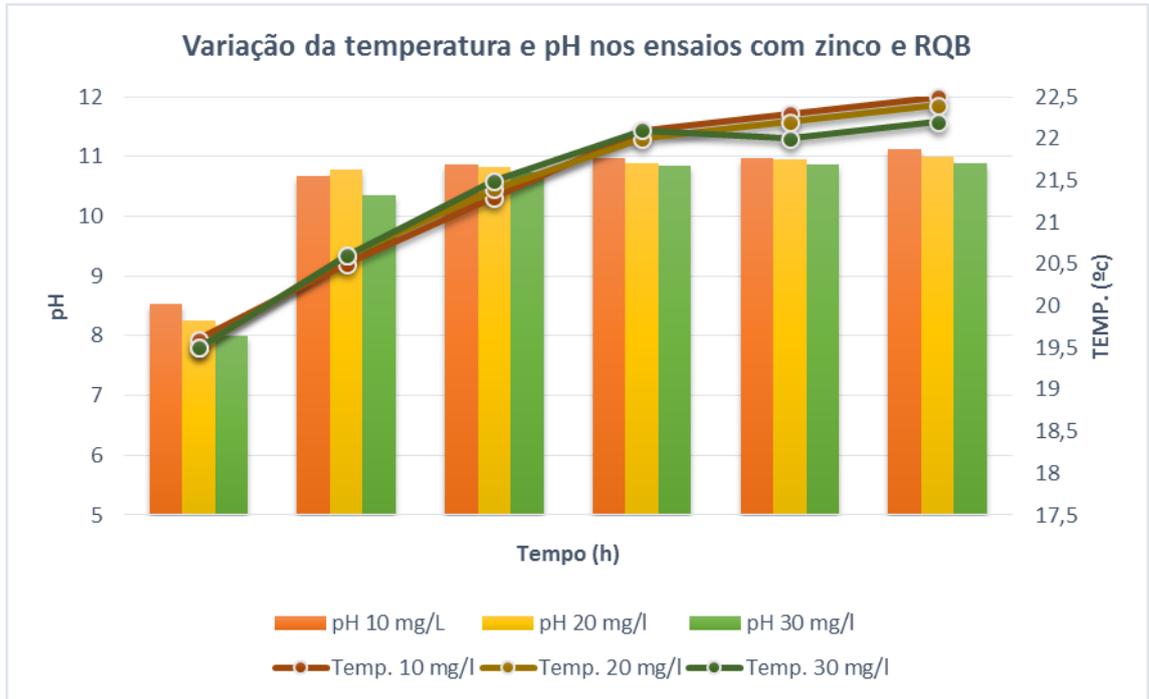


Figura 5.5 - Variação da temperatura e pH nos ensaios com zinco e 5g de RQB

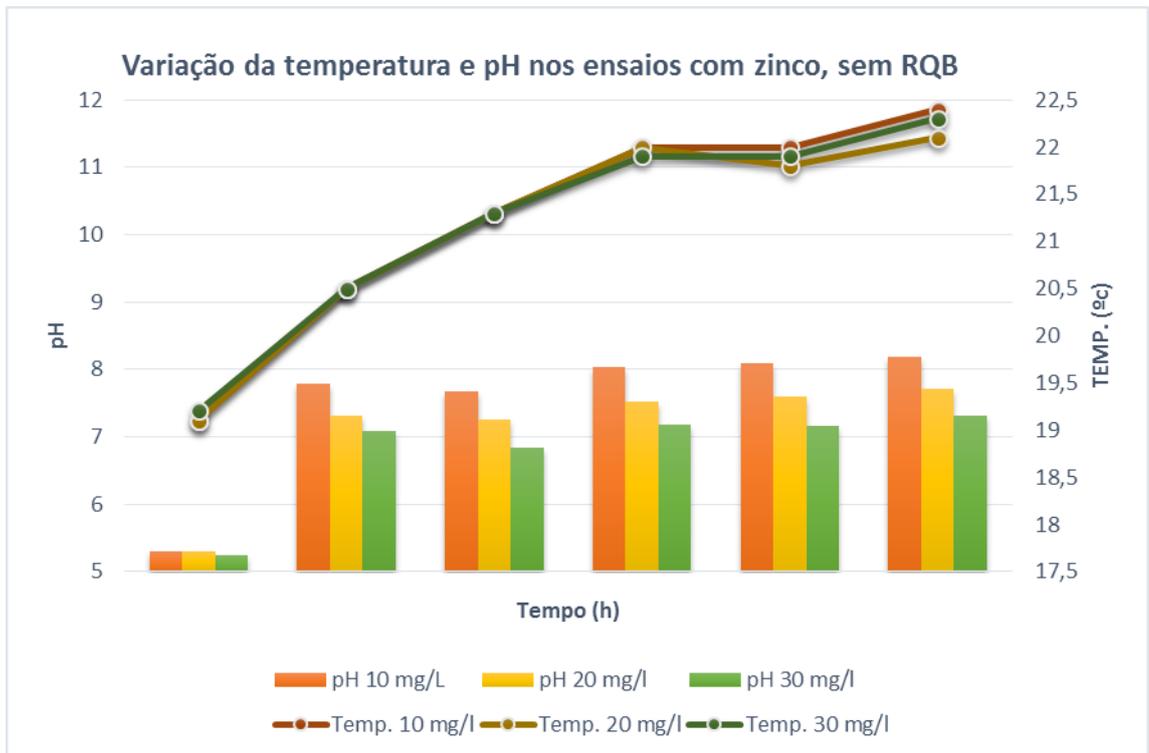


Figura 5.6 - Variação da temperatura e pH nos ensaios com zinco e sem RQB

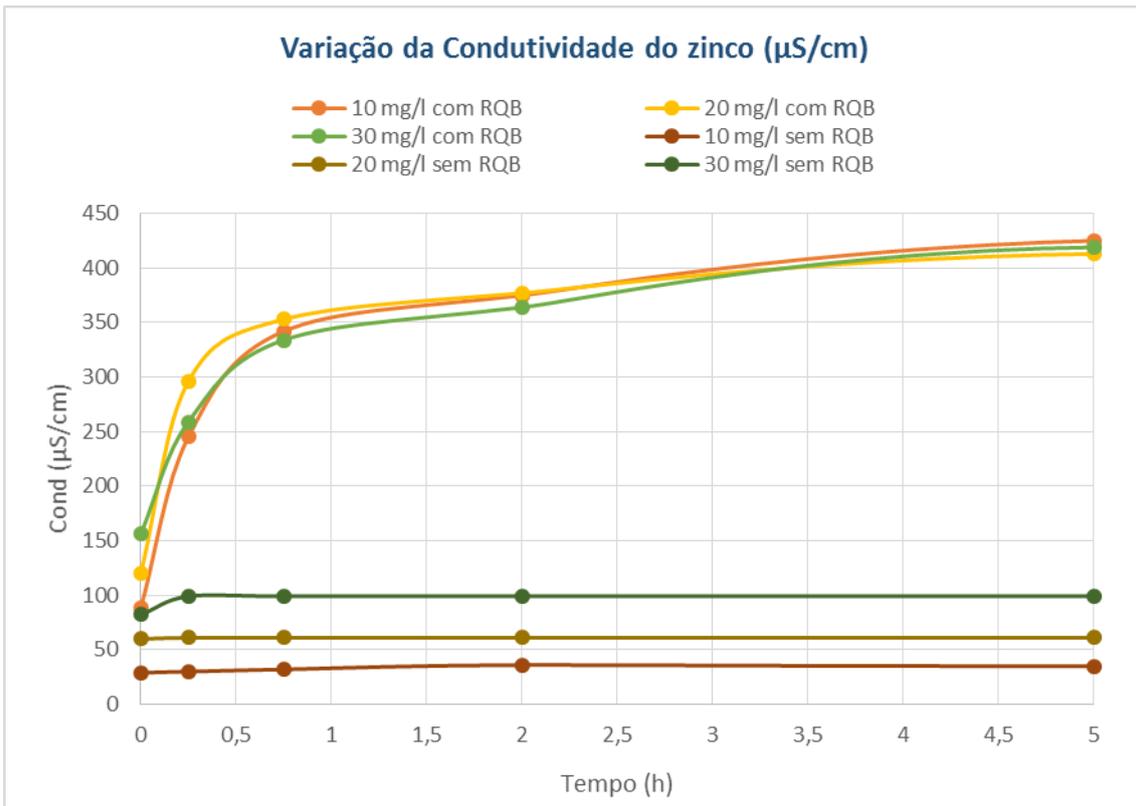


Figura 5.7 - Variação de CE nos ensaios com zinco e 5g de RQB

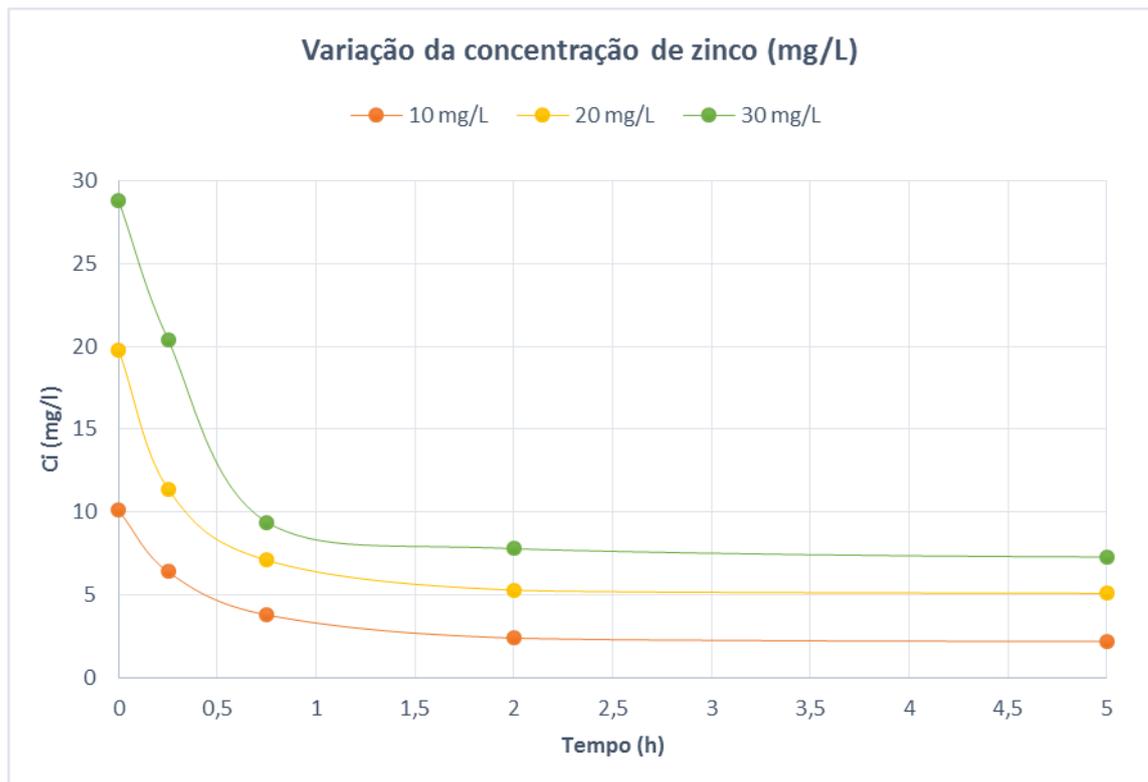


Figura 5.8 - Variação da concentração de zinco nos ensaios com zinco e 5g de RQB

Os resultados mostram uma subida no valor de pH, com uma maior evidência nas concentrações com 20 mg/L e 30 mg/L, tendo-se verificado uma maior variação nos ensaios com a concentração de 10 mg/L. Para as três concentrações iniciais de Zn, verifica-se uma descida significativa da sua concentração nas duas primeiras horas de ensaio, atingindo assim um equilíbrio, mantendo a concentração inalterada durante as restantes 22h de ensaio.

A eficiência de remoção (ER) de Zn ao longo do tempo do ensaio foi calculada através da Eq. (5.1), sendo os valores acumulados ao longo do tempo de amostragem apresentados na Figura 5.9.

$$ER = \left(\frac{C_0 - C_n}{C_0} \right) \times 100 \quad (5.1)$$

Onde C_0 é a concentração inicial do metal (mg/l) e C_n é a concentração do metal no instante n (mg/l).

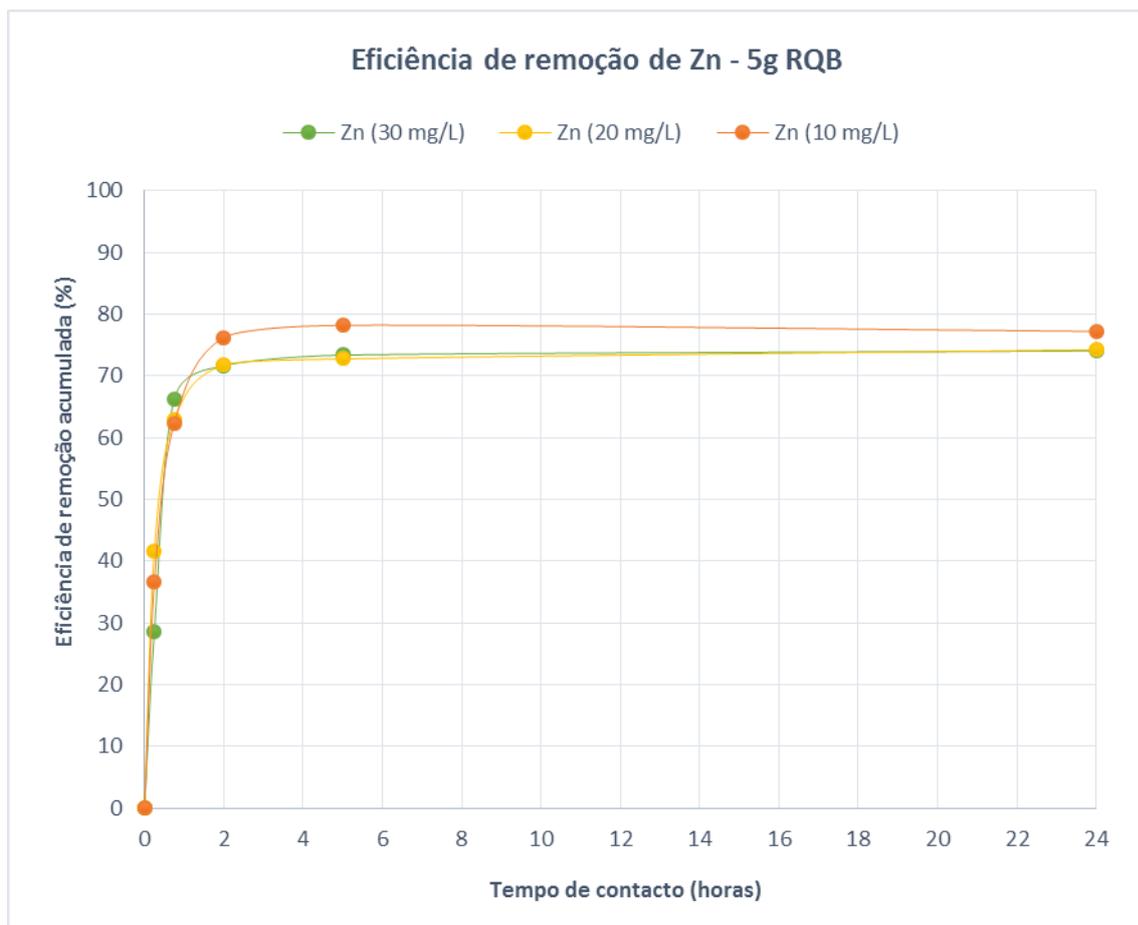


Figura 5.9 - Variação da ER de zinco nos ensaios com zinco e 5g de RQB

Nas primeiras duas horas verificou-se uma maior variação da ER acumulada de Zn, para as três concentrações de Zn, acabando por estabilizar quando foi atingido o equilíbrio. Globalmente, as ER foram de:

- 76,2% para $C_i=10$ mg/L
- 71,8 para $C_i=20$ mg/L
- 71,7% para $C_i=30$ mg/L

A ER mais elevada ocorreu para a concentração de C_i mais baixa. Devido à sua concentração mais baixa a remoção foi praticamente total.

A partir dos resultados experimentais da variação de Zn, foi realizado ajustamento paramétrico dos resultados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem (Eq. (3.1)) e pseudo-segunda ordem (Eq. (3.2)), para determinar a cinética de remoção do Zn, tendo sido calculado o erro médio quadrático (Eq. (5.2)) como medida de avaliação do ajustamento (Albuquerque, 2003).

$$EMD = \sqrt{\frac{\Sigma(q_{sim}-q_{exp})^2}{\Sigma(q_{exp})^2}} \quad (5.2)$$

Onde:

EMD é o erro médio quadrático.

q_{exp} é o valor de q_s calculado a partir dos resultados experimentais (mg/g).

q_{sim} é o valor de q_s simulado pelo modelo (mg/g).

Os valores de q_s foram calculados através da Eq. (3.4). Os resultados do ajustamento paramétrico indicam que o modelo de pseudo-primeira ordem é o que melhor se ajusta aos resultados experimentais (Tabela 5.6), indicando que a velocidade da remoção de Zn ocorre de acordo com a expressão da Eq. (3.1).

A Figura 5.10 mostra os resultados experimentais e simulados de q_s , de acordo com a Eq. (3.1).

Tabela 5.6 - Expressões para a cinética de reação do zinco (ensaios com adição de 5g de RQB)

Ci (teórica mg/l)	Ci (exp mg/l)	Ce (mg/l)	qe (mg/g)	Expressão do modelo cinético de pseudo-primeira ordem	EMD
10	10,1	2,2	0,31	$\log(q_e - q_i) = \log q_e - (2,3/2,303)xt$	0,023
20	19,8	5,1	0,58	$\log(q_e - q_i) = \log q_e - (3,1/2,303)xt$	0,027
30	28,8	7,3	0,86	$\log(q_e - q_i) = \log q_e - (2,4/2,303)xt$	0,047

Ci: Concentração inicial; Ce: Concentração de equilíbrio; exp: Experimental; qe: Valor de q_s no equilíbrio.

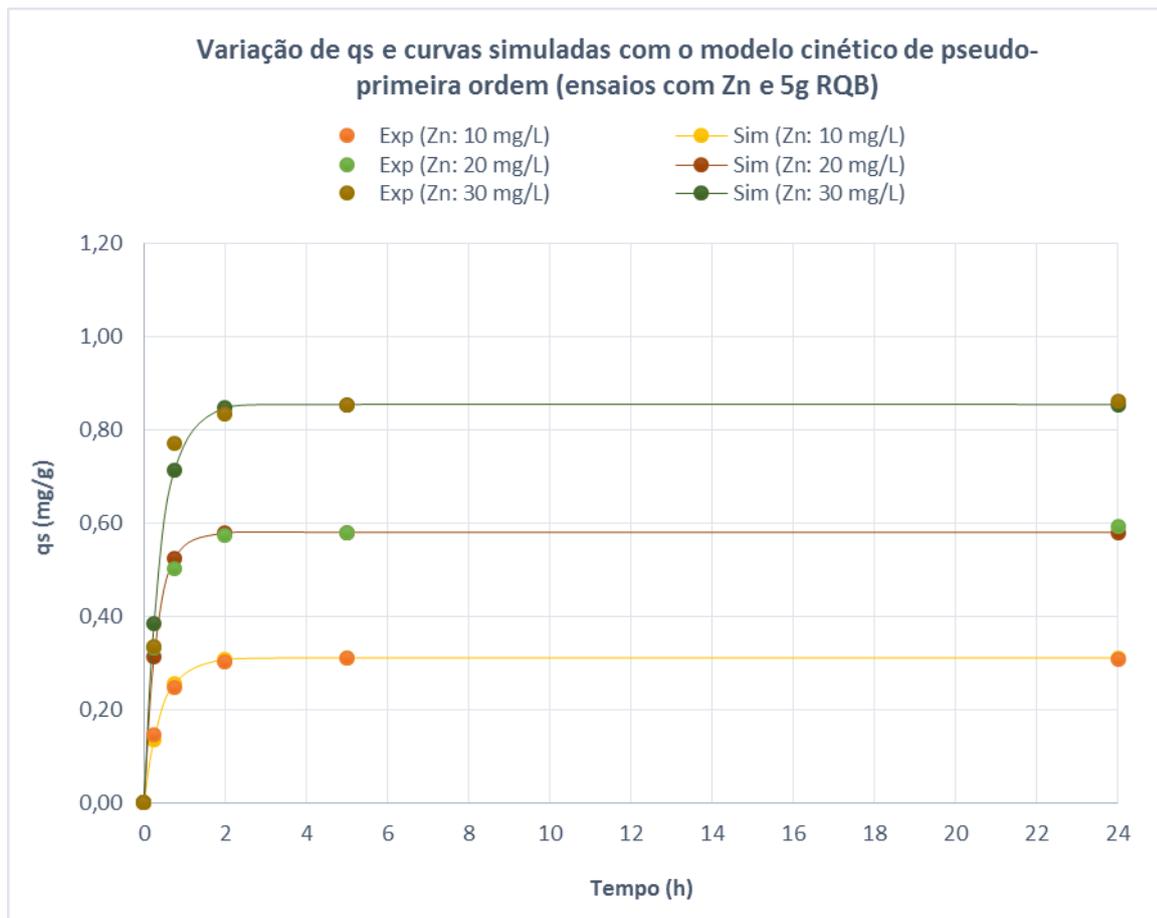


Figura 5.10 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo de pseudo-primeira ordem (ensaio para determinação da cinética de remoção de zinco com adição de 5g de RQB)

5.2.2. Cinética de remoção de cobre

Nas Tabelas 5.7 e 5.8 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados para o estudo da cinética de remoção do Cu, na presença e ausência de RQB, respectivamente.

Tabela 5.7 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de cobre com 5g de RQB

Parâmetros	Ci (mg/L)	Tempo de ensaio (h)					
		0	0,25	0,75	2	5	24
Cu (mg/l)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
pH		10,70	11,24	11,02	11,08	11,39	11,52
T (°C)		18,9	20,2	21,2	21,7	19,4	17,9
Cond (µS/cm)		114,0	190,0	293,0	340,0	421,0	490,0
Cu (mg/l)	10	10,2	6,8	2,8	0,6	0,5	0,3
pH		10,23	10,96	11	11,08	11,27	11,36
T (°C)		18,8	20,1	21,3	21,9	19,6	18
Cond (µS/cm)		102	237	281	326	397	466
Cu (mg/l)	20	20,2	12,7	7,8	5,1	3,5	3,1
pH		9,1	10,71	10,84	11,02	11,25	11,39
T (°C)		18,9	20,2	21,2	21,5	19,3	18
Cond (µS/cm)		108	219	264	311	385	443
Cu (mg/l)	30	29,3	19,6	12,6	7,6	5,6	5,2
pH		7,24	10,65	10,66	10,96	11,23	11,32
T (°C)		19	20,2	21,1	21,6	19,4	17,9
Cond (µS/cm)		116	192	246	304	391	429

T: Temperatura; Cond: Condutividade; Ci: Concentração inicial

Tabela 5.8 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de cobre sem RQB

Parâmetros	Ci (mg/L)	Tempo de ensaio (h)					
		0	0,25	0,75	2	5	24
Cu (mg/l)	10,0	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2
pH		6,55	7,35	7,26	7,23	7,41	7,28
T (°C)		19,1	20,5	21,3	21,8	19,3	18,0
Cond (µS/cm)		24,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0
Cu (mg/l)	20,0	20,2	20,2	20,2	20,2	20,2	20,2
pH		6,13	6,54	6,60	6,58	6,68	6,65
T (°C)		19,1	20,4	21,3	21,6	19,0	18,1
Cond (µS/cm)		49,0	50,0	49,0	50,0	50,0	49,0
Cu (mg/l)	30,0	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3
pH		5,92	6,30	6,35	6,28	6,31	6,43
T (°C)		18,8	20,2	21,6	21,6	19,2	18,1
Cond (µS/cm)		65,0	65,0	66,0	66,0	66,0	66,0

T: Temperatura; Cond: Condutividade; Ci: Concentração inicial

Nas Figuras 5.11 a 5.12 apresenta-se a variação de temperatura, pH, CE e concentração de Cu ao longo do tempo de contacto entre as soluções e o RQB.

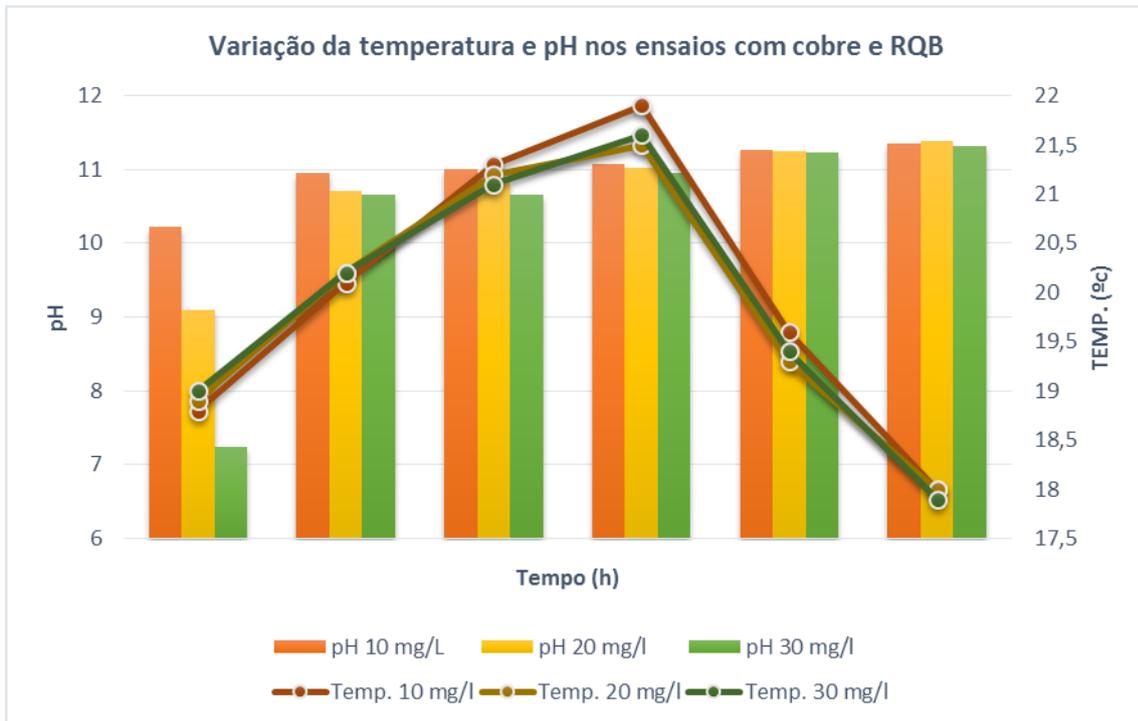


Figura 5.11 - Variação da temperatura e pH nos ensaios com cobre e 5g de RQB

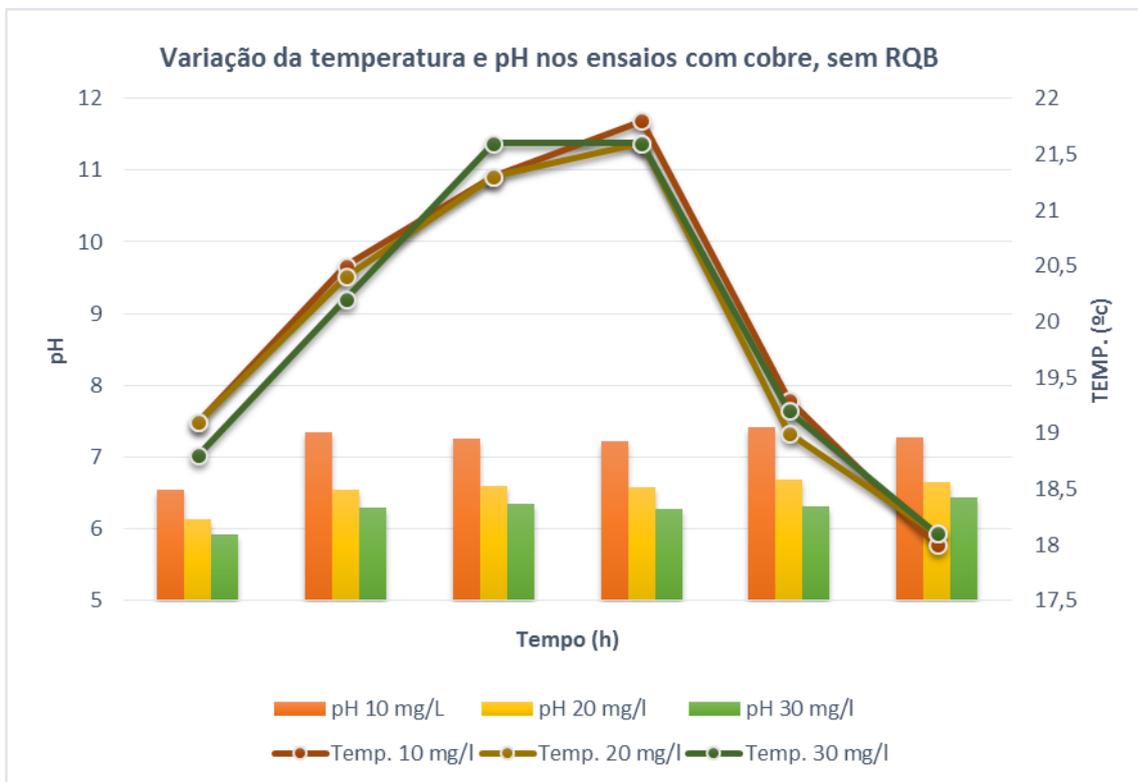


Figura 5.12 - Variação da temperatura e pH nos ensaios com cobre e sem RQB

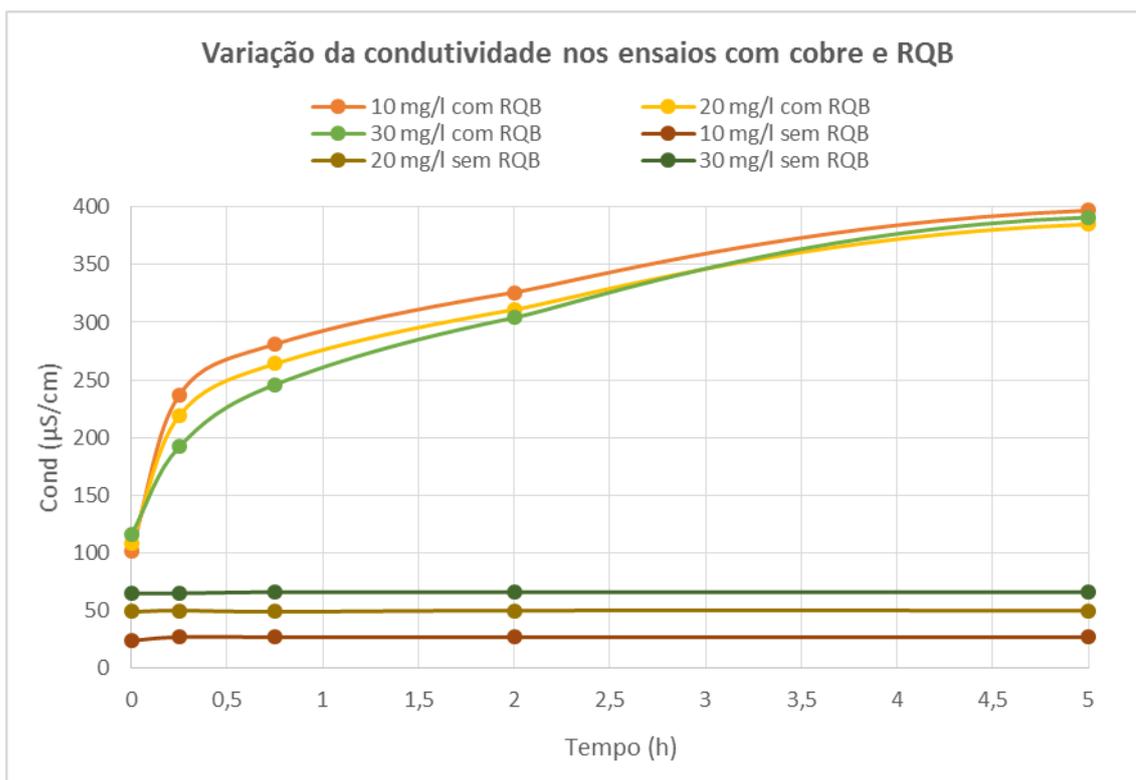


Figura 5.13 - Variação de CE nos ensaios com cobre e 5g de RQB

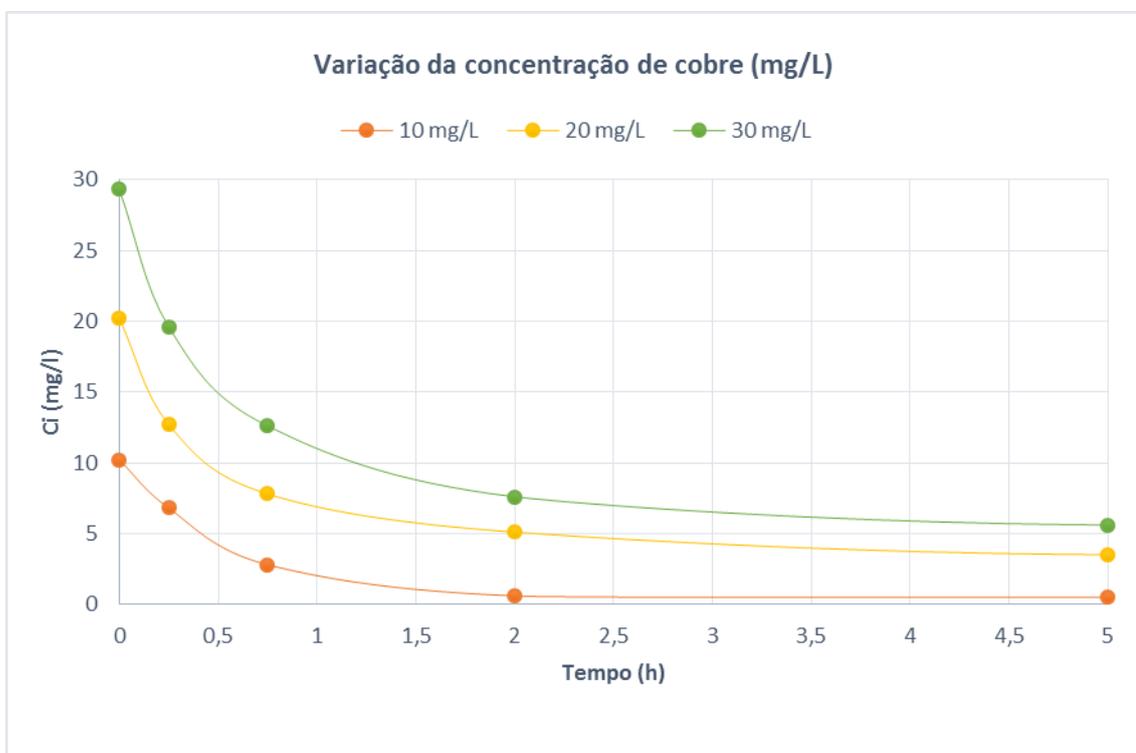


Figura 5.14 - Variação da concentração de cobre nos ensaios com zinco e 5g de RQB

À semelhança dos resultados com o zinco, verifica-se uma subida no valor de pH, com uma maior evidência nas concentrações com 20 mg/L e 10mg/L, evidenciando-se novamente uma menor subida no pH na concentração de 30 mg/L. Contudo, a subida de pH nas 3 concentrações com RQB foi menor que no zinco.

Verifica-se ainda que, para as três concentrações iniciais de Zn, ocorreu uma descida significativa da sua concentração nas primeiras 2 horas de ensaio, e posteriormente, atingindo assim um equilíbrio, mantendo a concentração inalterada durante as restantes 22h de ensaio. Estes resultados são bastante semelhantes aos resultados obtidos pelo zinco, havendo apenas uma ligeira diferença na rapidez com que o metal foi removido.

A ER de Cu ao longo do tempo do ensaio foi calculada através da Eq. (5.1), sendo os valores acumulados ao longo do tempo de amostragem apresentados na Figura 5.15.

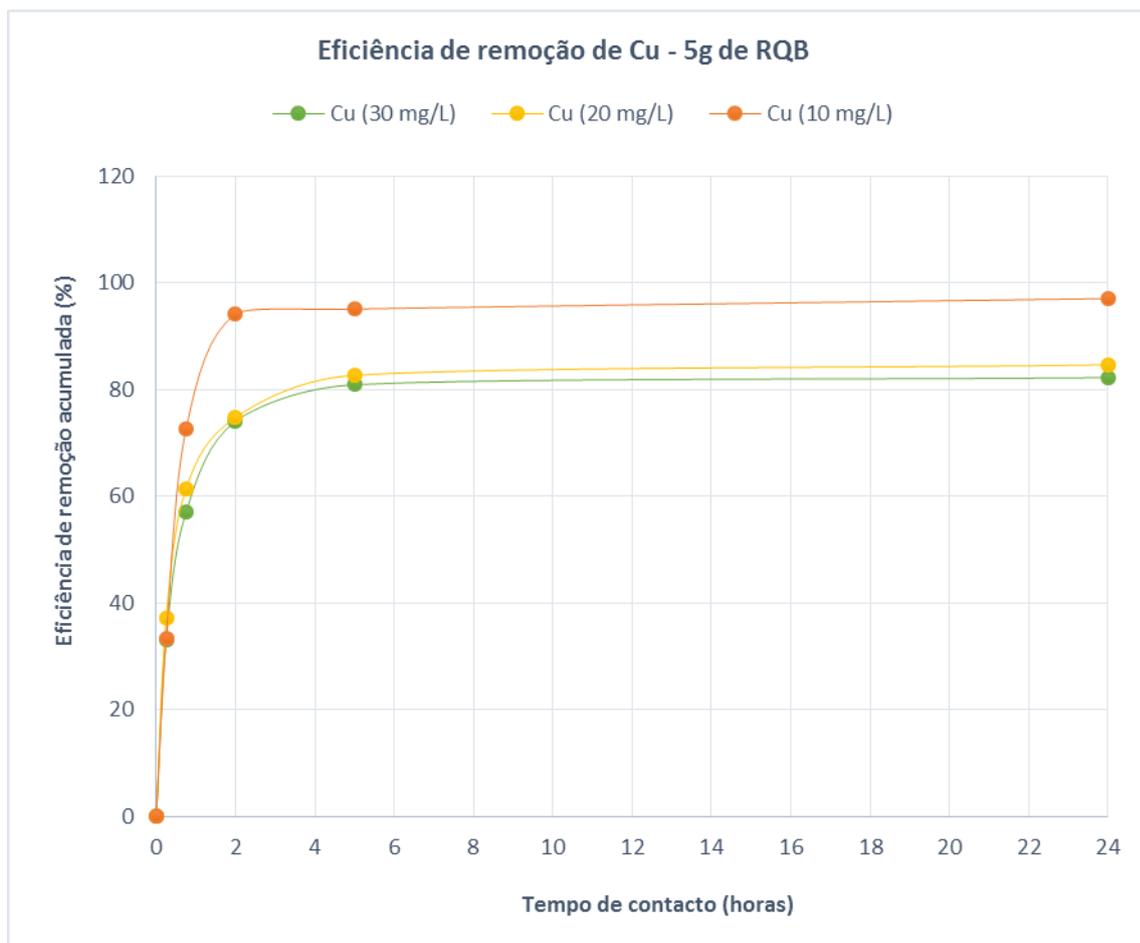


Figura 5.15 - Variação da ER de cobre nos ensaios com zinco e 5g de RQB

Nas primeiras duas horas foi onde se verificou uma maior variação da ER acumulada de cobre, para as três concentrações de cobre, acabando por estabilizar quando foi atingido o equilíbrio. Globalmente, as ER foram muito maiores do que as obtidas para o Zn, com os seguintes valores:

- 94,1% para $C_i=10$ mg/L
- 74,8% para $C_i=20$ mg/L
- 74,1% para $C_i=30$ mg/L

A ER mais elevada é referente à concentração de C_i mais baixa, tendo o metal sido quase totalmente removido.

A partir dos resultados experimentais da variação de Cu, foi realizado ajustamento paramétrico dos resultados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem (Eq. (3.1)) e pseudo-segunda ordem (Eq. (3.2)), para determinar a cinética de remoção do Zn, tendo sido calculado o erro médio quadrático (Eq. (5.2)) como medida de avaliação do ajustamento (Albuquerque, 2003).

Os valores de q_s foram calculados através da Eq. (3.4). Os resultados do ajustamento paramétrico indicam que o modelo de pseudo-primeira ordem é o que melhor se ajusta aos resultados experimentais (Tabela 5.9), indicando que a velocidade da remoção de Cu ocorre de acordo com a expressão da Eq. (3.1).

A Figura 5.16 mostra os resultados experimentais e simulados de q_s , de acordo com a Eq. (3.1).

Tabela 5.9 - Expressões para a cinética de reação do cobre (ensaio com adição de 5g de RQB)

C_i (teórica mg/l)	C_i (exp mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	Expressão do modelo cinético de pseudo-primeira ordem	EMD
10	10,2	0,5	0,38	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (1,9/2,303)xt$	0,019
20	20,2	3,5	0,66	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (2,0/2,303)xt$	0,055
30	29,3	5,6	0,94	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (1,8/2,303)xt$	0,045

Ci: Concentração inicial; Ce: Concentração de equilíbrio; exp: Experimental; q_e : Valor de q_s no equilíbrio.

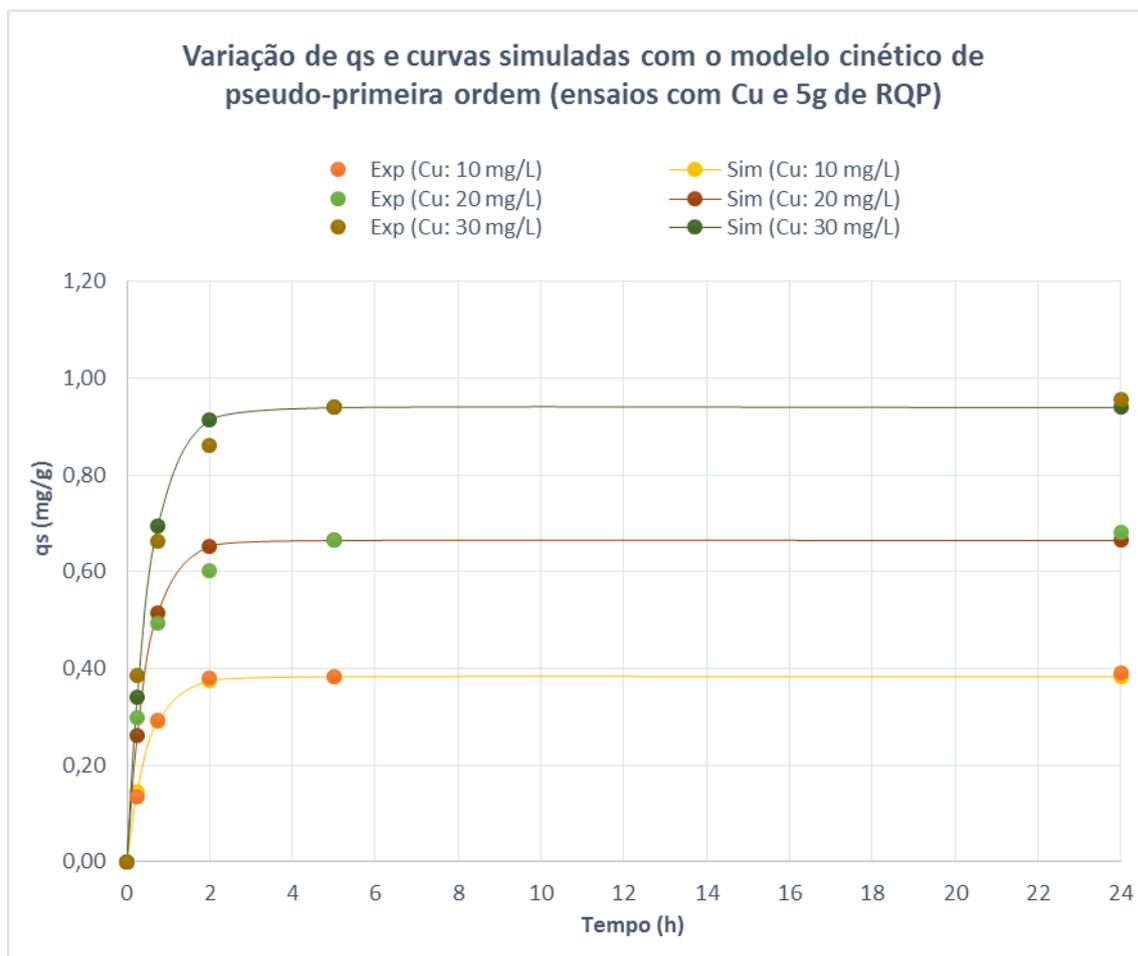


Figura 5.16 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo de pseudo-primeira ordem (ensaios para determinação da cinética de remoção de cobre com adição de 5g de RQB)

5.2.3. Isotérmica para a remoção de zinco

Os resultados dos ensaios realizados para o estudo das isotérmicas de sorção com zinco, são apresentados nas Tabela 5.10 e Tabela 5.11, respetivamente com e sem adição de RQB, após um período de agitação de 24 horas. Verifica-se que o maior aumento de pH ocorreu no ensaio de menor C_i (10 mg/L) e com menor massa de RQB (5 g), enquanto que nos ensaios restantes (10 g e 20 g de RQB) o pH subiu para valores semelhantes entre cada solução.

O pH sobe sempre após a mistura da solução metálica (de valores entre 5,2 e 5,6, no início, para valores entre 7,1 e 8,2, às 24 horas, nos ensaios sem RQR apresentados na Tabela 5.11). Após a adição de RQB, e depois de ter havido remoção de metal, o pH, ao fim de 24 horas de contacto, subiu para valores entre 10,9 e 11,4 (ver Tabela 5.10), i.e. a remoção de Zn levou à subida de cerca de 3 unidades de pH. Esta circunstância terá estado relacionada com a troca catiónica entre o H^+ e o Zn^{2+} com

as bases de troca Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Al^{3+} , que terá sido mais favorecida quando a concentração de metal foi mais baixa, e que terá levado à subida do pH da fase líquida nos ensaios, tal como também observado por Ribeiro (2015) em ensaios com outro resíduo aluminossilicatado (resíduo de polimento do porcelanato).

Tabela 5.10 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com zinco (com adição de 5g, 10g e 20g de RQB)

Massa de RP (g)	Ci (teórico, mg/l)	Tempo de ensaio							
		0 horas				24 horas			
		Ci (mg/l)	pH	T (°C)	Con ($\mu\text{S/cm}$)	Ce (mg/l)	pH	T (°C)	Con ($\mu\text{S/cm}$)
5	10	10,1	8,53	19,6	88	2,3	11,13	22,5	474
	20	19,8	8,26	19,5	120	4,8	10,99	22,4	434
	30	28,8	8	19,5	156	7,1	10,88	22,2	414
10	10	10,1	10,46	22,6	178	1,5	11,44	22	693
	20	19,6	9,7	22,6	162	4	11,44	22	763
	30	29,4	8,65	22,5	179	3,8	11,28	22,1	716
20	10	9,8	10,56	19,9	306	1,7	11,35	22,9	1315
	20	19,7	10,22	19,9	312	3	11,37	23,1	1317
	30	28,5	10,7	20,1	329	3,7	11,35	22,7	1203

T: Temperatura; Cond: Condutividade; Ci: Concentração inicial; Ce: Concentração equilíbrio.

Tabela 5.11 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Zn (sem adição de RQB)

Ci teórico (mg/L)	Ci (exp)(mg/L)	Tempo (h)					
		0 horas			24 horas		
		pH	T (°C)	Cond. ($\mu\text{S/cm}$)	pH	T (°C)	Cond. ($\mu\text{S/cm}$)
10	10,1	5,31	19,1	29	8,18	22,4	36
20	19,8	5,31	19,1	60	7,71	22,1	62
30	28,8	5,24	19,2	82	7,32	22,3	99
10	10,1	5,27	22,3	34	7,9	22,1	34
20	19,6	5,33	22,4	65	7,43	22	66
30	29,4	5,47	22,4	95	7,19	22	96
10	9,8	5,51	19,5	35	7,81	22,7	36
20	19,7	5,7	19,5	67	7,25	22,9	68
30	28,5	5,61	19,7	97	7,06	22,8	98

T: Temperatura; Cond: Condutividade; Ci: Concentração inicial; exp: experimental

Quando a concentração de metal foi mais elevada, o pH subiu mais um pouco, porque, ao haver maior competição, e até repulsão, de iões Zn^{2+} entre si e com o H^+ , terá diminuído a remoção por troca iónica e aumentado a remoção por adsorção eletrostática e por complexação/precipitação na forma de hidróxidos. A CE sobre muito logo após a mistura do metal (Tabela 5.11), mas também quando o RQB foi

colocado em solução (Tabela 5.11). As maiores diferenças de CE (entre o início e o final dos ensaios) ocorreram nos ensaios com a concentração de metal mais baixa ($C_i = 10 \text{ mg/l}$) e quantidade de resíduo mais alta (20g), o que revela a maior permuta entre espécies catiónicas para as concentrações mais baixas, devido a menor competição entre os catiões, em especial quando a quantidade de resíduo foi maior.

A remoção mássica de Zn, para o C_i mais baixo (10 mg/l), aumentou quando foi aumentada a quantidade de resíduo, tendo-se registado remoções de 7,8 mg/l (5 g), 8,6 mg/l (10 g) e 8,1 mg/l (20 g), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de 0,31 mg/g, 0,17 mg/g e 0,08 mg/g, respetivamente. Estes resultados mostram que entre 75,8% (ensaio com 20 mg/l) e 77,2% (ensaio com 1^0 mg/l) do Zn foi removido em 5 g de resíduo, tendo a sorção ocorrido predominantemente por complexação/precipitação e adsorção eletrostática.

Nos ensaios com concentrações de metal superiores ($C_i = 20 \text{ mg/l}$ e 30 mg/l) a remoção só cresceu cerca de 10% (entre 79,6% e 87,1%). Para $C_i = 20 \text{ mg/l}$ observaram-se remoções mássicas de 15 mg/l (5 g), 15,6 mg/l (10 g) e 16,7 mg/l (20 g), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de 0,6 mg/g, 0,31 mg/g e 0,17 mg/g, respetivamente. Para $C_i = 30 \text{ mg/l}$, observaram-se remoções mássicas de 21,7 mg/l (5 g), 25,6 mg/l (10 g) e 24,8 mg/l (20 g), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de 0,86 mg/g, 0,51 mg/g e 0,25 mg/g, respetivamente.

Ou seja, aumentando a carga de Zn e a quantidade de resíduo, ainda existiam sítios ativos para adsorção e permuta iónica do metal. A remoção por complexação e precipitação na forma de hidróxidos de zinco e por adsorção eletrostática terão sido os mecanismos predominantes na remoção de Zn.

Os modelos de isotérmicas de Freundlich e Langmuir (Eq. (3.6) e Eq. (3.8), respetivamente), foram ajustados aos resultados experimentais, tendo sido feito o ajustamento paramétrico dos valores de q_s no equilíbrio e estimados os parâmetros característicos dos modelos, através de minimização do somatório do quadrado da diferença entre os valores de q_s simulados pelos modelos e os valores de q_s calculados a partir dos resultados experimentais, que resultou no cálculo do erro de ajustamento EMD (Eq. (5.2)).

As curvas simuladas para os dois modelos para cada valor de C_e , e os valores q_s para o zinco, são apresentados na Figura 5.17 a Figura 5.19. As expressões deduzidas para ambos os modelos encontram-se na Tabela 5.12, podendo verificar-se que o modelo que melhor se ajusta a cada massa de RQB foi:

- Langmuir para RQB = 5 g;
- Freundlich para RQB = 10 g;
- Langmuir para RQB = 20 g.

Os resultados globais encontram-se no Anexo II.

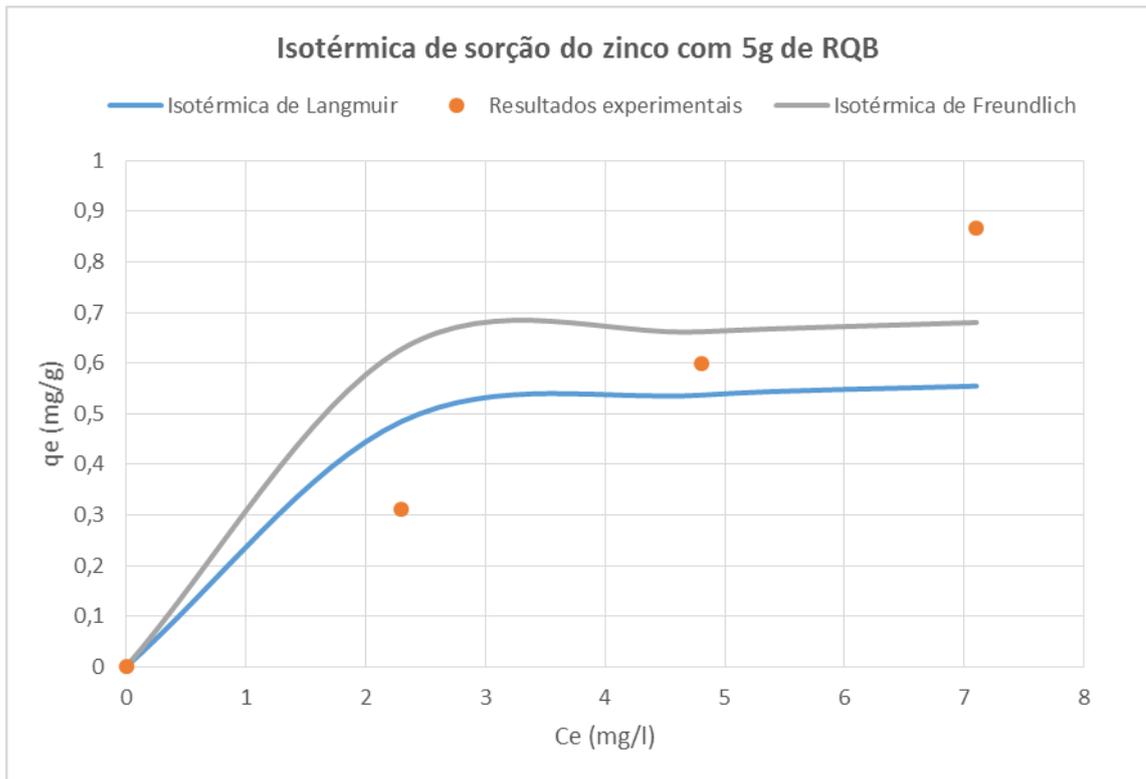


Figura 5.17 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com zinco e adição de 5 g de RQB)

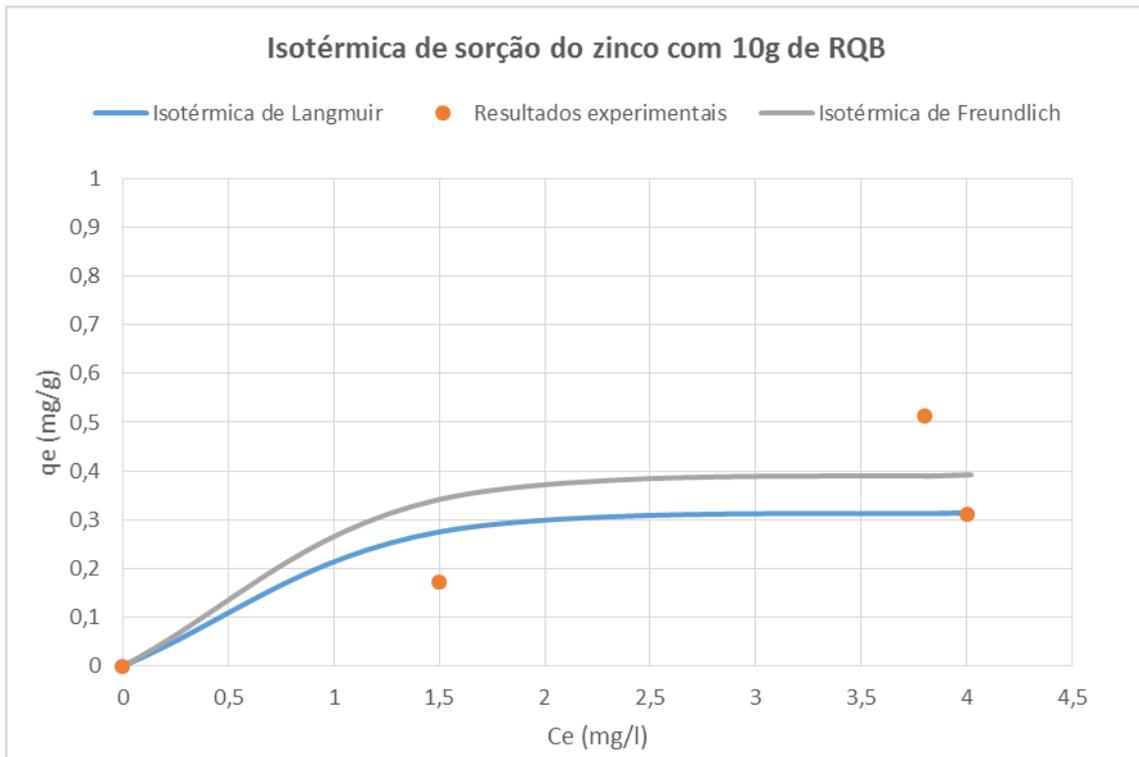


Figura 5.18 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com zinco e adição de 10 g de RQB)

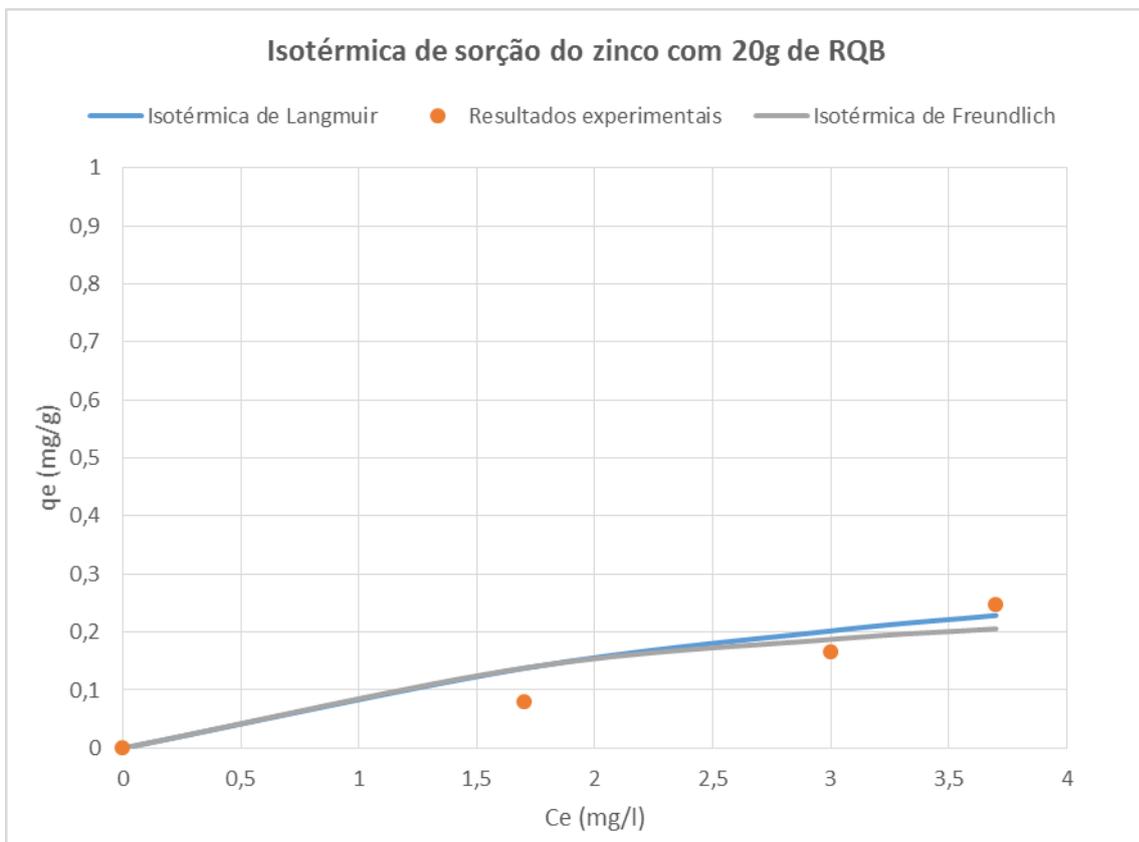


Figura 5.19 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com zinco e adição de 20 g de RQB)

Tabela 5.12 - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o zinco (ensaio com adição de 5 g, 10 g e 20 g de RQB)

Modelos para a isotérmica						
Massa	Langmuir			Freundlich		
	$q_e = \frac{X_m \times K_l \times C_e}{(1 + K_l \times C_e)}$			$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \times \log C_e$		
	Xm	Kl	ζMD	Kf	n	ζMD
5 g	0,596	1,9	0,330	0,589	9,3	0,339
10 g	0,343	2,7	0,360	0,321	8,5	0,359
20 g	0,523	0,21	0,224	0,092	5	0,239

5.2.4. Isotérmica para a remoção de cobre

Os resultados dos ensaios realizados para o estudo das isotérmicas de sorção com cobre, são apresentados nas Tabela 5.13 e Tabela 5.14, respetivamente com e sem adição de RQB, após um período de agitação de 24 horas. Verifica-se que o maior aumento de pH inicial ocorreu no ensaio de menor Ci (10 mg/L) e com menor massa de RQB (5 g), enquanto que nas ensaios restantes (10 g e 20 g de RQB) o pH subiu para valores semelhantes entre cada solução.

Tabela 5.13 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com cobre (com adição de 5g, 10g e 20g de RQB)

Massa de RQB (g)	Ci (teórico, mg/l)	Tempo de ensaio							
		0 horas				24 horas			
		Ci (mg/l)	pH	T (°C)	Cond. (μS/cm)	Ce (mg/l)	pH	T (°C)	Cond. (μS/cm)
5	10	10,2	10,23	18,8	102	0,3	11,36	18	466
	20	20,2	9,1	18,9	108	3,1	11,39	18	443
	30	29,3	7,24	19	116	5,2	11,32	17,9	429
10	10	9,3	9,98	18,2	154	0,9	11	21,1	658
	20	18,9	9,8	17,9	166	3,2	11,1	20,8	753
	30	29,6	9,41	18,1	176	5,3	10,99	21,1	676
20	10	9,4	10,8	21,5	310	0,5	11,56	22,9	1272
	20	20,7	10,78	21,4	248	2,6	11,64	22,5	1330
	30	29,6	10,75	21,5	263	2,4	11,59	22,1	1252

T: Temperatura; Cond: Condutividade; Ci: Concentração inicial; Ce: Concentração equilíbrio.

Tabela 5.14 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com cobre sem adição de RQB

Ci teórico (mg/L)	Ci (exp)(mg/L)	Tempo (h)					
		0 horas			24 horas		
		pH	T (°C)	Cond. (μS/cm)	pH	T (°C)	Cond. (μS/cm)
10	10,2	6,55	19,1	24	7,28	18	27
20	20,2	6,13	19,1	49	6,65	18,1	49
30	29,3	5,92	18,8	65	6,43	18,1	66
10	9,3	4,94	17,3	25	7,21	21,1	27
20	18,9	5,04	17,3	49	6,34	21,2	49
30	29,6	5,01	17,5	70	5,93	20,8	70
10	9,4	5,51	19,5	35	7,81	22,7	36
20	20,7	5,7	19,5	67	7,25	22,9	68
30	29,6	5,61	19,7	97	7,06	22,8	98

T: Temperatura; Cond: Condutividade; Ci: Concentração inicial; exp: experimental

Relativamente ao pH observa-se uma remoção semelhante à observada para o zinco, com os valores a subirem para a faixa do 7 quando foi adicionada metal e para a faixa dos 11 após contacto com o RQB ao fim de 24 horas. Esta circunstância terá estado também relacionada com a troca catiónica entre o H⁺ e o Cu²⁺ com as bases de troca Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ e Al³⁺, que terá sido mais favorecida quando a concentração de metal foi mais baixa, e que terá levado à subida do pH da fase líquida nos ensaios.

A CE subiu pouco logo após a mistura do metal (Tabela 5.14), mas subiu significativamente quando o RQB foi colocado em solução (Tabela 5.13). As maiores diferenças de CE (entre o início e o final dos ensaios) ocorreram nos ensaios com a concentração de metal mais baixa (Ci = 10 mg/l) e quantidade de resíduo mais alta (20g), o que revela a maior permuta entre espécies catiónicas para as concentrações mais baixas, devido a menor competição entre os catiões, em especial quando a quantidade de resíduo foi maior.

A remoção mássica de Cu, para o Ci mais baixo (10 mg/l), aumentou quando foi aumentada a quantidade de resíduo, tendo-se registado remoções de 9,9 mg/l (5 g), 8,4 mg/l (10 g) e 8,9 mg/l (20 g), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de 0,4 mg/g, 0,17 mg/g e 0,09 mg/g, respetivamente. Estes resultados mostram que entre 82,3% (ensaio com 30 mg/l) e 97,1% (ensaio com 1^o mg/l) do Cu foi removido em 5 g de resíduo, tendo a sorção ocorrido predominantemente por complexação/precipitação e adsorção eletrostática.

Nos ensaios com concentrações de metal superiores ($C_i = 20 \text{ mg/l}$ e 30 mg/l) a remoção só cresceu entre 5% de 10% (entre 87,4% e 94,7%). Para $C_i = 20 \text{ mg/l}$ observaram-se remoções mássicas de 17,1 mg/l (5 g), 15,7 mg/l (10 g) e 18,1 mg/l (20 g), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de 0,69 mg/g, 0,31 mg/g e 0,18 mg/g, respetivamente. Para $C_i = 30 \text{ mg/l}$, observaram-se remoções mássicas de 24,1 mg/l (5 g), 24,3 mg/l (10 g) e 27,2 mg/l (20 g), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de 0,96 mg/g, 0,49 mg/g e 0,27 mg/g, respetivamente.

Ou seja, a remoção de Cu foi superior do que a do zinco, em especial para a concentração de 10 mg/l, independentemente da quantidade de resíduo adicionado.

De acordo com Fike (2001) e Chaari *et al.* (2011), a remoção de Cu^{2+} em materiais aluminosilicatados, como é o caso do RQB, ocorre predominantemente por adsorção eletrostática e permuta catiónica com H^+ , Al^{3+} e Fe^{3+} para valores de pH inferiores a 5,5, porque aumenta a força iónica destes catiões para valores baixos de pH. Para valores de pH acima de 6, Cu^{2+} é removido preferencialmente por adsorção eletrostática e complexação/precipitação na forma de hidróxidos de cobre. Independentemente da quantidade de resíduo adicionado, para a concentração de metal mais elevada ($C_i = 30 \text{ mg/l}$), o Cu^{2+} , em maior quantidade, terá sido adsorvido e permutado com catiões do resíduo.

Os modelos de isotérmicas de Freundlich e Langmuir (Eq. (3.6) e Eq. (3.8), respetivamente), foram ajustados aos resultados experimentais, tendo sido feito o ajustamento paramétrico dos valores de q_s no equilíbrio e estimados os parâmetros característicos dos modelos, através de minimização do somatório do quadrado da diferença entre os valores de q_s simulados pelos modelos e os valores de q_s calculados a partir dos resultados experimentais, que resultou no cálculo do erro de ajustamento EMD (Eq. (5.2)).

As curvas simuladas para os dois modelos para cada valor de C_e , e os valores q_s para o zinco, são apresentados na Figura 5.20 a Figura 5.22. As expressões deduzidas para ambos os modelos encontram-se na Tabela 5.15, podendo verificar-se que o modelo que melhor se ajusta a cada massa de RQB foi:

- Freundlich para RQB = 5g;
- Langmuir para RQB = 10g
- Freundlich e Langmuir para RQB = 20g

Os resultados globais encontram-se no Anexo 1.

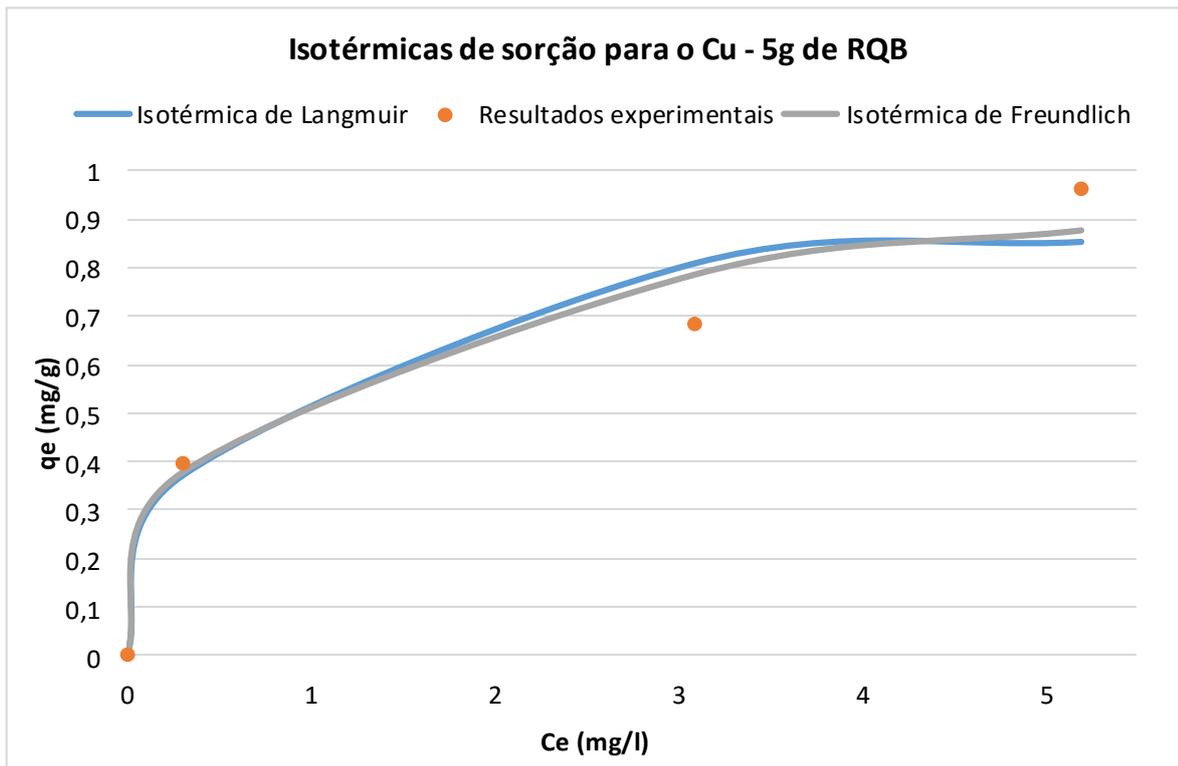


Figura 5.20 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com cobre e adição de 5 g de RQB)

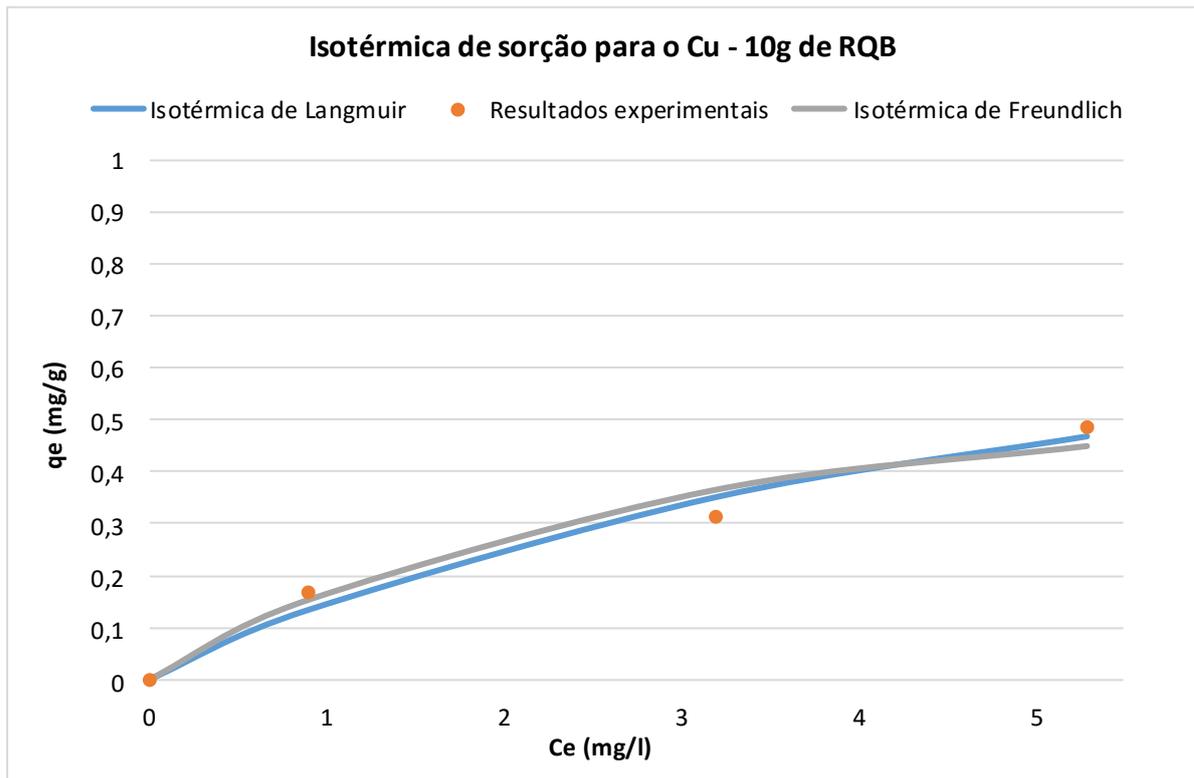


Figura 5.21 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaio com cobre e adição de 10 g de RQB)

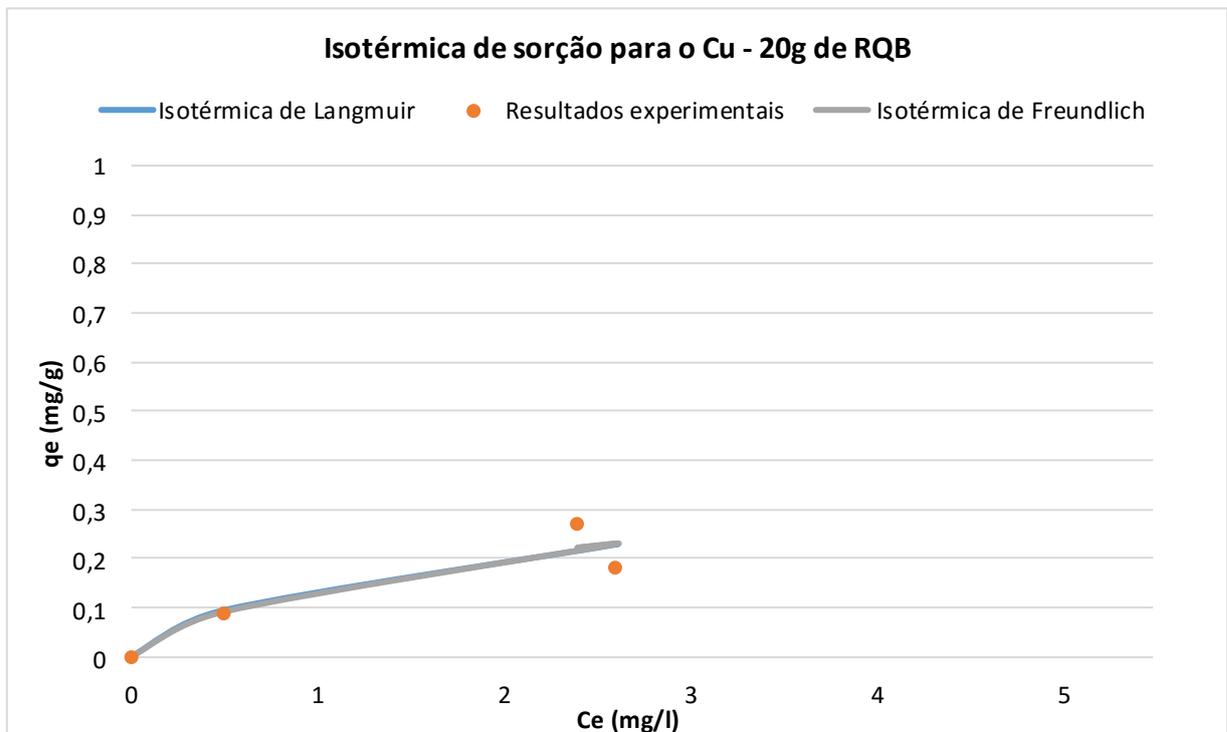


Figura 5.22 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaio com cobre e adição de 20 g de RQB)

Tabela 5.15 - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o cobre (ensaios com adição de 5 g, 10 g e 20 g de RQB)

Modelos para a isotérmica (Cobre)						
Massa	Langmuir			Freundlich		
	$q_e = \frac{X_m \times K_l \times C_e}{1 + K_l \times C_e}$			$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \times \log C_e$		
	Xm	Kl	ζMD	Kf	n	ζMD
5 g	0,929	2,216	0,136	0,589	2,469	0,109
10 g	0,953	0,182	0,088	0,171	2,602	0,107
20 g	0,343	0,761	0,204	0,149	5,219	0,204

6. Conclusões e Trabalhos Futuros

6.1 Conclusões

Este trabalho avaliou o potencial de reutilização de resíduos de queima de biomassa para a remoção de cobre e zinco, dois dos metais pesados que aparecem em maior concentração em efluentes urbanos, industriais, agrícolas, lixiviados de aterros sanitários e escorrências rodoviárias.

A caracterização do resíduo mostrou que tem elevada capacidade de troca catiônica para poder remover cátions metálicos, como os metais pesados, de uma fase aquosa, e talvez atividade pozolânica.

A sorção de ambos os metais no RQB terá ocorrido através dos mecanismos de adsorção eletrostática e complexação/precipitação na forma de hidróxidos, uma vez que os elevados valores de pH observados durante as experiências (entre 7 e 11) são favoráveis à ocorrência daqueles mecanismos. A variação das concentrações de H^+ , OH^- , cátions de bases de troca e cátions metálicos na fase aquosa levaram à alteração do seu pH, que pode ter condicionado o grau de ionização do metal e a sua solubilidade, daí tendo resultado a predominância de diferentes mecanismos de sorção. Estas circunstâncias favoreceram mais a remoção de cobre, com taxas de remoção superiores às do zinco.

Independentemente da quantidade de RQB utilizada, a remoção de ambos os metais ocorreu majoritariamente nas duas primeiras horas de contato, de acordo com uma cinética de pseudo-primeira ordem. No caso do cobre, o modelo de isotérmicas de Freundlich, para a massa de 5 g, e o de Langmuir, para a massa de 10 g, ajustam melhor aos dados experimentais. No caso do zinco, o modelo de Langmuir explicou melhor a sua remoção para a massa de 5 g e 20 g, enquanto o de Freundlich explica melhor a remoção para a massa de 10 g.

O resíduo de queima de biomassa mostrou ter características que podem considerá-lo como material adsorvente para a remoção de cobre e zinco de efluentes urbanos, industriais, agrícolas, lixiviados de aterros sanitários e escorrências rodoviárias, para concentrações metálicas entre 10 mg/l e 30 mg/l.

6.2 Perspetivas de Trabalho Futuro

Este trabalho pode ser aprofundado no futuro, antevendo-se que poderão ser estudados os seguintes tópicos:

- 1) Avaliação da remoção de outros metais pesados, utilizando a variação de temperatura, concentração de metal e pH. Poderão realizar-se ensaios em descontínuo (batch) e ensaios em contínuo (colunas verticais).
- 2) Determinação das concentrações de espécies hidratadas e de aniões e catiões em solução após os ensaios, para melhor avaliar os mecanismos de sorção.
- 3) Avaliação da capacidade reativa do resíduo para a remoção de outros poluentes (micropoluentes, azoto e fósforo) e de microrganismos patogénicos.
- 4) Estudo da viabilidade económica da utilização deste resíduo e processos de tratamento de efluentes líquidos.

Referências Bibliográficas

- 1) Ahmaruzzaman M. (2010). A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 327-363.
- 2) Alves J. (1989). Fertilidade de alguns solos e problemas dela decorrentes. INIA, Lisboa, 82 p.
- 3) Arshadi M., Amiri M., Mousavi S. (2014). Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni(II), Cd(II), Cu(II) and Co(II) adsorption on barley straw ash. *Water Resources and Industry*, 6, 1-17.
- 4) ASTM C-618 (2006). Standard specification for coal fly ash and raw of calcined natural pozzolans for use as mineral admixtures in concrete. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, EUA.
- 5) CE (2016). A Economia Circular: Interligação, Criação e Conservação de Valor. Boletim informativo da Comissão Europeia, Luxemburgo, 4 p.
- 6) Dahl O., Nurmesniemi H., Pöykiö R., Watkins G. (2009). Comparison of the characteristics of bottom ash and fly ash from a medium-size (32 MW) municipal district heating plant incinerating forest residues and peat in a fluidized-bed boiler. *Fuel Processing Technology*, 90, 871-878
- 7) Decreto-Lei 236/98 (1998). Normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. DR- I Série A de 1 de Agosto de 1998, Lisboa.
- 8) Deng L., Su Y., Su H., Wang X., Zhu X. (2007). Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*. *J. Hazard. Mater.*, 143, 220-225.
- 9) DGA-CE (2016). Aproximar a Europa da economia circular. *Revista Ambiente para os Europeus*, Nº 59, Fevereiro de 2016, 6-7.
- 10) Dias D. (2011). Estudo da Valorização de Cinzas de Biomassa na Produção de Materiais para a Construção de Recifes Artificiais. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 130 p
- 11) Fernandes, M. (2011). Mecânica dos Solos: Conceitos e Princípios Fundamentais, Volume I, 2ª Edição, FEUP, Porto, 463 p.
- 12) Foelkel C. (2008). Oportunidades para a ecoeficácia, ecoeficiência e produção mais limpa na fabricação de celulose Kraft de eucalipto. Relatório ABTCP, Maio de 2008, Brasil.
- 13) Garcia S. (2011). Caracterização de argamassas auto-compactáveis com adição de lamas provenientes de uma ETA. Dissertação de Mestrado, UBI, Covilhã, Portugal, 132 p.
- 14) Gupta V. e Sharma S. (2003). Removal of Zinc from aqueous solutions using bagasse fly ash - a low cost adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 6619-6624.

- 15) Madalena L. (2013). Influência do teor em pozolana na reatividade e nas características mecânicas de argamassas. Dissertação de Mestrado, UNL, Lisboa.
- 16) Maschio S., Tonello G., Piani L., Furlani E. (2011). Fly and bottom ashes from biomass combustion as cement replacing components in mortars production: Rheological behaviour of the pastes and materials compression strength. *Chemosphere*, 85(4), 666-671.
- 17) Mendes C. (2012). Avaliação do potencial de utilização de lamas de ETA para a remoção de metais pesados. Dissertação de Mestrado, UBI, Covilhã, Portugal, 85 p.
- 18) NBR 12653 (2012): Materiais pozolânicos: Especificação. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), Rio de Janeiro, Brasil.
- 19) Norma Portuguesa Definitiva NP 83. (1965). Solos. Determinação da densidade das partículas, IGPAI, Lisboa.
- 20) Norma Portuguesa Definitiva NP 84. (1965). Solos: Determinação do teor em água, IGPAI, Lisboa.
- 21) Pinto J. (2011). Características da cinza de combustão de biomassa em leito fluidizado. Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro
- 22) Ramísio, P. (2007) - Retenção de metais pesados de escorrência rodoviárias por filtração reactiva. Tese de doutoramento. Universidade do Minho, Braga, 332 p.
- 23) Ribeiro S. (2015). Utilização de resíduo de polimento de porcelanato para remoção de cobre e zinco de escorrências rodoviárias. Dissertação de Mestrado, UBI, Covilhã, Portugal, 129 p.
- 24) Shi B., Zuo W., Zhang J., Tong H., Zhao J. (2016). Removal of Lead(II) Ions from aqueous solution using *Jatropha curcas* L. Seed husk ash as a biosorbent. *J. Environmental Quality*, 45, 984-992.
- 25) Skov M., Sevel L, Pedersen, L. B. (2011). Element budgets of forest biomass combustion and ash fertilisation - A Danish case-study. *Biomass and Bioenergy*, 35, 2697-2704.
- 26) Songpiriyakij S., Kubprasit T., Jaturapitakkul T., Chindaprasirt P. (2010). Compressive strength and degree of reaction of biomass- and fly ash-based geopolymer. *Construction Building Materials*, 24(3), 236-240.
- 27) Vamvuka e Zografos (2004). Predicting the behaviour of ash from agricultural waste during combustion. *Fuel*. 83, 2051-2057.
- 28) Van Eijk R., Obernberger I., Supancic K. (2012). Options for Increased Utilization of Ash from Biomass Combustion and Co-firing. Relatório IEA Bioenergy Task 32, KEMA, Arnhem, Holanda, 40 p.
- 29) Vassilev S., Baxter D., Andersen L., Vassileva C. (2013). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel*, 105, 19-39.

- 30) Vaz Jr. S. (2010). Uso dos coprodutos e resíduos de biomassa para obtenção de produtos químicos renováveis. Revista Circular Técnica, Nº 02, Dezembro de 2010, 4 p.
- 31) Wang S, Baxter L. (2007). Comprehensive study of biomass fly ash in concrete: strength, microscopy, kinetics and durability. Fuel Process Technology, 88, 1165-70.

Anexos

ANEXO I - Resultados do ajustamento paramétrico para determinação da cinética de remoção

I.1 - Resultados do ajustamento paramétrico para determinação da cinética de remoção do cobre.

Nos Quadros I.1 e I.3 apresentam-se os resultados obtidos com o ajustamento paramétrico do modelo de pseudo-primeira ordem com os dados obtidos nos ensaios experimentais com cobre descritos no ponto 4.3.2.1 e aplicando a metodologia descrita no ponto 5.2.2.

Quadro I.1 - Resultados para o ajustamento paramétrico do modelo cinético de pseudo-primeira ordem - cobre (10 mg/L) e 5g de RQB

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (experimental) (mg/L)	Ce (mg/L)
10	10,2	0,6

t (h)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0
0,25	0,134	0,145	0,0180	0,0001
0,75	0,292	0,291	0,0854	0,0000
2	0,379	0,374	0,1437	0,0000
5	0,383	0,383	0,1467	0,0000
24	0,391	0,383	0,1528	0,0001

EMQ	k1 (h ⁻¹)
0,019	1,9

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,5466	0,0002

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro I.2 - Resultados para o ajustamento paramétrico do modelo cinético de pseudo-primeira ordem - cobre (20 mg/L) e 5g de RQB

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (experimental) (mg/L)	Ce (mg/L)
20	20,2	5,1

t (h)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp)^2	(q(sim)-q(exp))^2
0	0	0	0	0
0,25	0,299	0,261	0,0891	0,0014
0,75	0,494	0,516	0,2436	0,0005
2	0,601	0,653	0,3612	0,0027
5	0,665	0,665	0,4418	0,0000
24	0,681	0,665	0,4632	0,0003

EMQ	k1 (h-1)
0,055	2,0

$\Sigma (q(\text{exp})^2)$	$\Sigma ((q(\text{sim})-q(\text{exp}))^2)$
1,5989	0,0048

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro I.3 - Resultados para o ajustamento paramétrico do modelo cinético de pseudo-primeira ordem - cobre (30 mg/L) e 5g de RQB

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (experimental) (mg/L)	Ce (mg/L)
30	29,3	7,6

t (h)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp)^2	(q(sim)-q(exp))^2
0	0	0	0	0
0,25	0,384	0,340	0,1478	0,0019
0,75	0,662	0,696	0,4382	0,0011
2	0,860	0,914	0,7398	0,0029
5	0,939	0,939	0,8825	0,0000
24	0,955	0,939	0,9125	0,0003

EMQ	k1 (h-1)
0,045	1,8

$\Sigma (q(\text{exp})^2)$	$\Sigma ((q(\text{sim})-q(\text{exp}))^2)$
3,1208	0,0062

I.2 - Resultados do ajustamento paramétrico para determinação da cinética de remoção do zinco

Nos Quadros I.4 a I.6 apresentam-se os resultados obtidos com o ajustamento paramétrico do modelo de pseudo-primeira ordem com os dados obtidos nos ensaios experimentais com zinco descritos no ponto 4.3.1.1 e aplicando a metodologia descrita no ponto 5.2.1.

Quadro I.4 - Resultados para o ajustamento paramétrico do modelo cinético de pseudo-primeira ordem - zinco (10 mg/L) e 5g de RQB

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (experimental) (mg/L)	Ce (mg/L)
10	10,1	2,4

t (h)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp)^2	(q(sim)-q(exp))^2
0	0	0	0	0
0,25	0,145	0,136	0,0212	0,0001
0,75	0,248	0,255	0,0613	0,0001
2	0,303	0,307	0,0916	0,0000
5	0,311	0,311	0,0964	0,0000
24	0,307	0,311	0,0940	0,0000

EMQ	k1 (h-1)
0,023	2,3

Σ (q(exp)^2)	Σ ((q(sim)-q(exp))^2)
0,3645	0,0002

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro I.5 - Resultados para o ajustamento paramétrico do modelo cinético de pseudo-primeira ordem - zinco (20 mg/L) e 5g de RQB

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (experimental) (mg/L)	Ce (mg/L)
20	19,8	5,3

t (h)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0
0,25	0,332	0,313	0,1100	0,0003
0,75	0,501	0,524	0,2515	0,0005
2	0,573	0,579	0,3278	0,0000
5	0,580	0,580	0,3369	0,0000
24	0,592	0,580	0,3508	0,0001

EMQ	k1 (h-1)
0,027	3,1

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
1,3771	0,0010

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro I.6 - Resultados para o ajustamento paramétrico do modelo cinético de pseudo-primeira ordem - zinco (30 mg/L) e 5g de RQB

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (experimental) (mg/L)	Ce (mg/L)
30	28,8	7,8

t (h)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0
0,25	0,334	0,386	0,1116	0,0027
0,75	0,772	0,714	0,5955	0,0033
2	0,835	0,848	0,6977	0,0002
5	0,855	0,855	0,7314	0,0000
24	0,863	0,855	0,7450	0,0001

EMQ	k1 (h-1)
0,047	2,4

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
2,8812	0,0062

exp: experimental; sim: simulado.

ANEXO II - Resultados do ajustamento paramétrico para determinação das isotérmicas de sorção

II.1 - Resultados do ajustamento paramétrico para determinação das isotérmicas de sorção do cobre

Nos Quadros II.1 e II.6 apresentam-se os resultados obtidos com o ajustamento paramétrico dos modelos de isotérmica de sorção (Langmuir e Freundlich) com os dados obtidos nos ensaios experimentais com cobre descritos no ponto 4.3.1.2 e aplicando a metodologia descrita no ponto 5.2.4.

Quadro II.1 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo isotérmico de Langmuir - cobre e 5g de RQB

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	10,2	0,3	0,396	0,371	0,157	0,0006
20	20,2	3,1	0,684	0,811	0,468	0,0161
30	29,3	5,2	0,964	0,855	0,929	0,0120

EMQ	Xm	Kl
0,136	0,93	2,2

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
1,5540	0,0287

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro II.2 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo isotérmico de Freundlich - cobre e 5g de RQB

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	10,2	0,3	0,396	0,377	0,157	0,0004
20	20,2	3,1	0,684	0,788	0,468	0,0108
30	29,3	5,2	0,964	0,879	0,929	0,0072

EMQ	K	n
0,109	0,59	2,47

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
1,5540	0,0287

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro II.3 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Langmuir - cobre e 10g de RQB

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp)^2	(q(sim)-q(exp))^2
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	9,3	0,9	0,168	0,134	0,028	0,0011
20	18,9	3,2	0,314	0,351	0,099	0,0014
30	29,6	5,3	0,486	0,468	0,236	0,0003

EMQ	Xm	Kl
0,088	0,95	0,18

$\Sigma (q(\text{exp})^2)$	$\Sigma ((q(\text{sim})-q(\text{exp}))^2)$
0,3630	0,0028

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro II.4 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Freundlich - cobre e 10g de RQB

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp)^2	(q(sim)-q(exp))^2
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	9,3	0,9	0,168	0,153	0,028	0,0002
20	18,9	3,2	0,314	0,365	0,099	0,0026
30	29,6	5,3	0,486	0,449	0,236	0,0013

EMQ	K	n
0,107	0,17	2,60

$\Sigma (q(\text{exp})^2)$	$\Sigma ((q(\text{sim})-q(\text{exp}))^2)$
0,3630	0,0042

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro II.5 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Langmuir - cobre e 20g de RQB

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp)^2	(q(sim)-q(exp))^2
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	9,4	0,5	0,089	0,095	0,008	0,0000
20	20,7	2,6	0,181	0,228	0,033	0,0022
30	29,6	2,4	0,272	0,222	0,074	0,0025

EMQ	Xm	Kl
0,204	0,34	0,76

$\Sigma (q(\text{exp})^2)$	$\Sigma ((q(\text{sim})-q(\text{exp}))^2)$
0,1147	0,0048

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro II.6 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Freundlich - cobre e 20g de RQB

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
#REF!	#REF!	#REF!	#REF!	#REF!	#REF!	#REF!
10	9,4	0,5	0,089	0,091	0,008	0,0000
20	20,7	2,6	0,181	0,229	0,033	0,0023
30	29,6	2,4	0,272	0,222	0,074	0,0025

EMQ	K	n
0,204	0,15	5,2

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,1147	0,0048

exp: experimental; sim: simulado.

II.2 - Resultados do ajustamento paramétrico para determinação das isotérmicas de sorção do zinco

Nos Quadros II.7 e II.12 apresentam-se os resultados obtidos com o ajustamento paramétrico dos modelos de isotérmica de sorção (Langmuir e Freundlich) com os dados obtidos nos ensaios experimentais com cobre descritos no ponto 4.3.2.2 e aplicando a metodologia descrita no ponto 5.2.3.

Quadro II.7 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Langmuir - zinco e 5g de RQB

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	10,1	2,3	0,312	0,485	0,097	0,030
20	19,8	4,8	0,600	0,537	0,360	0,004
30	28,8	7,1	0,868	0,555	0,753	0,098

EMQ	Xm	KI
0,330	0,60	1,9

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
1,2108	0,1319

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro II.8 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Freundlich - zinco e 5g de RQB

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
22,9	68	0	0	0	0	0,0000
10	10,1	2,3	0,312	0,628	0,097	0,100
20	19,8	4,8	0,6	0,662	0,360	0,004
30	28,8	7,1	0,868	0,681	0,753	0,035

EMQ	K	n
0,339	0,59	9,3

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
1,2108	0,1388

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro II.9 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Langmuir - zinco e 10g de RQB

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	10,1	1,5	0,172	0,275	0,030	0,0106
20	19,6	4	0,312	0,314	0,097	0,0000
30	29,4	3,8	0,512	0,313	0,262	0,0398

EMQ	Xm	Kl
0,360	0,34	2,7

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,3891	0,0504

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro II.10 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Freundlich - zinco e 10g de RQB

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	10,1	1,5	0,172	0,342	0,030	0,0288
20	19,6	4	0,312	0,392	0,097	0,0064
30	29,4	3,8	0,512	0,389	0,262	0,0151

EMQ	K	n
0,359	0,32	8,5

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,3891	0,0503

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro II.11 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Langmuir - zinco e 20g de RQB

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	9,8	1,7	0,081	0,138	0,007	0,0032
20	19,7	3	0,167	0,202	0,028	0,0012
30	28,5	3,7	0,248	0,229	0,062	0,0004

EMQ	Xm	Kl
0,224	0,52	0,21

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,0960	0,0048

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro II.12 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Freundlich - zinco e 20g de RQB

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	9,8	1,7	0,081	0,138	0,007	0,0033
20	19,7	3	0,167	0,187	0,028	0,0004
30	28,5	3,7	0,248	0,206	0,062	0,0018

EMQ	K	n
0,239	0,09	5,0

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,0960	0,0055

exp: experimental; sim: simulado.