



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Faculdade de Engenharia
Departamento de Engenharia Civil e Arquitectura

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE TRATAMENTO DE UM BIOFILTRO
COM UTILIZAÇÃO DE AGREGADOS GEOPOLIMÉRICOS ARTIFICIAIS**

JOÃO PEDRO CANIÇO MARQUES ABRANTES SILVA

Dissertação apresentada para obtenção
do Grau de Mestre em Engenharia Civil

Covilhã

Junho de 2010

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. António Albuquerque pela inextinguível orientação técnica e científica do trabalho e por todo o incessante acompanhamento e apoio prestados.

À Prof. Isabel Castanheira Silva pela colaboração e sugestões, nomeadamente na preparação do geopolímero e na interpretação de alguns resultados.

Ao Prof. João Castro Gomes por ter permitido a utilização de material e equipamentos no Laboratório de Durabilidade.

Ao Sr. Albino Alves pela ajuda prestada no Laboratório de Construção.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia, através do projecto PTDC/AMB/73081/2006, por ter permitido o financiamento parcial do trabalho.

Aos meus pais pela educação, confiança e ânimo que me foram transmitidos desde sempre e pela oportunidade de frequentar o ensino superior.

Ao meu irmão, familiares e amigos pela extrema amizade, força e companheirismo.

RESUMO

As lamas residuais das minas de tungstênio da Panasqueira podem ser activadas alcalinamente, apresentando elevada resistência mecânica à compressão. O agregado produzido parece apresentar propriedades (e.g. superfície específica, porosidade e índice de vazios) compatíveis com a sua utilização em processos de tratamento de águas residuais.

Produziram-se dois tipos de agregados geopoliméricos artificiais por activação alcalina daquela lama, com o precursor calcinado a 800 °C e 950 °C, e avaliou-se a resistência mecânica à compressão de amostras curadas a seco, entre 7 e 91 dias, e posteriormente imersas em água por um período máximo de 91 dias. Os resultados mostram que o aumento da temperatura de calcinação do precursor levou ao aumento da resistência mecânica do agregado, para amostras curadas a seco por períodos superiores a 35 dias. Após imersão, a resistência mecânica decresceu cerca de 50% nas primeiras 24 h, mantendo-se estável durante os 91 dias seguintes com valores entre 0,4 e 1,9 MPa (800 °C) e entre 0,3 e 3,8 MPa (950 °C). Ou seja, a variação da temperatura de calcinação do precursor entre 800 °C e 950 °C não provocou uma variação significativa da resistência mecânica dos agregados após imersão em água, para razões $R(P/S) = 5$ e $R(S/H) = 5,33$.

Os ensaios de adsorção realizados numa coluna com agregados de 2 cm, curados a 35 dias a seco, revelou que o AGA não adsorveu amónio e nitrato, mas adsorveu fósforo a taxas entre 0,001 e 0,016 mg P/g, valores que podem ser considerados baixos em comparação com outros AGA, e que estão relacionados com a baixa concentração de iões Ca^{2+} em solução.

Os agregados utilizados num biofiltro revelaram condições de colonização similares às observadas noutros materiais naturais e artificiais, mesmo tendo ocorrido em ambiente alcalino. A capacidade do biofiltro foi, posteriormente, avaliada para a remoção de cargas residuais de matéria orgânica e amónio, características de efluentes secundários, durante 55 dias. Os resultados mostram que a remoção de matéria orgânica duplicou a partir dos primeiros 15 dias de operação, com uma taxa de remoção média de 7 g CQO/(m³.h) nos últimos 40 dias. A remoção de amónio ocorreu maioritariamente por nitrificação, tendo triplicado após os primeiros 20 dias de operação, com uma taxa de remoção média de 0,6 g N-NH₄/(m³.h) nos últimos 40 dias. A remoção foi de 77% (CQO) e 66% (N-NH₄) na secção inicial do filtro e estes resultados são similares aos obtidos em biofiltros semelhantes, com outros materiais.

O AGA produzido neste estudo apresenta características que lhe permitem ser utilizado em processos de tratamento de biomassa fixa, podendo constituir uma forma de reutilizar lamas residuais da indústria extractiva em processos para controlo da poluição, evitando a utilização de materiais naturais e contribuindo para a redução da deposição daqueles resíduos no solo.

Palavras-chave: agregados geopoliméricos artificiais, lamas residuais, resistência mecânica à compressão, adsorção, biodegradação

ABSTRACT

Alumino-silicate waste mud from a tungsten mine in Panasqueira has very good reactivity with alkaline activators, after a thermal calcination process and under certain mixing conditions to produce geopolymeric/alkaline activated binders. The aggregate produced seems to have properties (e.g. specific surface area, porosity and void ratio) compatible with their use in wastewater treatment processes.

Two types of geopolymeric artificial aggregates were produced by alkaline activation of that mud, after thermal calcination at 800 °C and 950 °C and the compressive strength was evaluated for samples cured in dry conditions (between 7 and 91 days) and after immersion water (up to 91 days). The results showed that increasing the calcination temperature of the precursor led to the increase of the mechanical strength of the aggregate in samples cured for periods above 35 days. After immersion, the mechanical strength decreased 50% in the first 24 h and remained stable during the following 91 days with values between 0.4 and 1.9 MPa (800 °C) and between 0.3 and 3.8 MPa (950 °C). Therefore, the increase of the calcination temperature from 800 °C to 950 °C did not cause a significant variation in the mechanical strength of aggregates after immersion in water for ratios $R(P/S) = 5$ and $R(S/H) = 5.33$.

The column adsorption experiments carried out with 2 cm aggregates, cured at 35 days at 20 °C, showed that the AGA did not adsorb ammonium and nitrate, but adsorbs phosphorus at rates between 0.001 and 0.016 mg P/g, values that are considered low in comparison with other geopolymers and seems to be related to the low concentration of Ca^{2+} in solution.

The aggregates used in the biofilter showed colonization conditions similar to the ones observed with other natural and artificial materials, even taking in account the alkaline environment. The capacity of the biofilter was subsequently evaluated for the removal of residual loads of organic matter, ammonium and nitrate, characteristics of secondary effluents, during 55 days. The results show that the removal of organic matter doubled after the first 15 days of operation, with an average removal rate of 7 g COD/(m³.h) in the last 40 days. The removal of ammonia occurred mainly through nitrification, having tripled after the first 20 days of operation, with an average removal rate of 0.6 g N-NH₄/(m³.h) in the last 40 days. The removal of COD and N-NH₄ was 77% and 66%, respectively, in the initial section of the filter and the results are similar to the ones obtained in similar studies with other materials.

The aggregates produced in this study have characteristics that allow it to be used in fixed-film wastewater treatment processes, and may be a way for waste mud reuse in processes for pollution control, avoiding the use of natural materials, and contributing to the reduction of the disposal of such waste in ground.

Key-words: geopolymeric artificial aggregates, waste mud, compressive strength, adsorption, biodegradation

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS	2
RESUMO	3
ABSTRACT	4
ÍNDICE GERAL	5
ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE TABELAS	9
NOMENCLATURA	11
1. INTRODUÇÃO	13
1.1 Enquadramento e justificação	13
1.2 Objectivos	15
1.3 Plano de trabalhos	15
1.4 Estrutura da tese	16
2. PROCESSOS DE TRATAMENTO POR FILTRAÇÃO REACTIVA	17
2.1 Características das águas residuais	17
2.2 Filtros biológicos	18
2.2.1 Processos de tratamento de águas residuais	18
2.2.2 Constituição e funcionamento de filtros biológicos	19
2.2.3 Material de enchimento	22
2.2.4 Parâmetros de operação	24
2.2.5 Mecanismos de remoção	26
3. AGREGADOS GEOPOLIMÉRICOS ARTIFICIAIS	33
3.1 Origem	33
3.2 Características e constituição	34
3.3 Geopolimerização	37
3.4 Aplicabilidade	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 Produção do AGA	42
4.2 Ensaio de resistência mecânica à compressão	44
4.3 Ensaio de adsorção	46
4.4 Ensaio de biodegradação	49
4.4.1 Operação do biofiltro	49
4.4.2 Colonização do biofiltro	51
4.4.3 Ensaio de biodegradação	51
4.5 Métodos analíticos	53
5. RESULTADOS	54
5.1. Resistência mecânica à compressão	54
5.2. Ensaio de adsorção	57
5.3. Ensaio de biodegradação	58
6. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	64

6.1. Comportamento dos AGA em água	64
6.2. Avaliação da capacidade de adsorção.....	67
6.3. Avaliação da capacidade para tratamento biológico.....	70
7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO	76
7.1. Conclusões	76
7.2 Perspectivas de trabalho futuro.....	77
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78
ANEXO I – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA À COMPRESSÃO (SÉRIES I E II).....	83
ANEXO II – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO (SÉRIE III)	89
ANEXO III – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO (SÉRIE IV).....	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação esquemática de filtros biológicos de leito imerso: a) fluxo ascendente; b) fluxo descendente (adaptada de Grady Jr. et al. (1999))	21
Figura 2.2 - Aspecto do desenvolvimento de biofilme em: a) brita, b) LECA	22
Figura 2.3 - Aspecto de biofilme sobre partícula de pozolana (ampliação de 1500x) em ensaios com acetato (Albuquerque (2003b))	27
Figura 2.4 - Representação das transformações que ocorrem no ciclo do azoto (adaptado de Simões (2009))	28
Figura 2.5 - Curva típica de saturação de adsorvente em leito fixo (adaptado de Ruthven (1984))	32
Figura 3.1 - Estrutura química dos geopolímeros segundo Davidovits (Torgal (2007))	35
Figura 3.6 - Organização espacial de uma estrutura geopolimérica (Teixeira Pinto (2004))	36
Figura 3.7 - Geopolímeros artificiais correspondentes a zeólitos naturais (Teixeira Pinto (2004))	37
Figura 3.4- Distribuição geográfica dos resíduos de minas e pedreiras em Portugal (Torgal (2007))	39
Figura 4.1 - Aspecto do precursor em bruto após moagem	43
Figura 4.2 - Aspecto do precursor após calcinação: a) 800 °C, b) 950 °C	44
Figura 4.3 - Produção de amostras de AGA com 40x40x40 mm: a) após colocação nos moldes, b) após terem sido desenhados	44
Figura 4.4 - Amostras imersas em água (Séries I e II)	45
Figura 4.5 - Ensaio de resistência mecânica à compressão	46
Figura 4.6 - Representação esquemática do biofiltro	47
Figura 4.7 - Biofiltro utilizado como coluna para ensaio de adsorção (Série III)	47
Figura 4.8 - Meio de enchimento (AGA com 2 cm)	48
Figura 4.9 - Colonização do biofiltro (Série IV)	51
Figura 4.10 - Biofiltro durante os ensaios de biodegradação (Série IV)	52
Figura 5.1 - Amostras em água: a) 7 dias de cura (Série I), b) 7 e 21 dias de cura (Série II)	54
Figura 5.2 - Amostras após ensaio para avaliar a resistência mecânica à compressão: a) 21 dias de cura (Série I), b) 35 dias de cura (Série II)	55
Figura 5.3 - Variação da resistência mecânica à compressão ao longo do tempo de imersão para os ensaios da Série I	56
Figura 5.4 - Variação da resistência mecânica à compressão ao longo do tempo de imersão para os ensaios da Série II	56
Figura 5.5 - Variação de N-NH ₄ , N-NO ₃ e P-PO ₄ ao longo do tempo de ensaio (Série III).....	57
Figura 5.6 - Variação do pH ao longo do tempo de ensaio (Série III)	58
Figura 5.7 - Variação das cargas orgânicas aplicada e removida durante a colonização do filtro (Série IV)	59
Figura 5.8 - Aspecto de AGA colonizados no topo do leito (Série IV)	60

Figura 5.9 - Variação da temperatura no tempo (Série IV)	61
Figura 5.10 - Variação do pH no tempo (Série IV)	61
Figura 5.11 - Variação do OD no tempo (Série IV)	62
Figura 5.12 - Variação da CQO no tempo (Série IV)	62
Figura 5.13 - Variação do N-NH ₄ no tempo (Série IV)	63
Figura 6.1 - Variação da resistência mecânica á compressão nas amostras curadas a seco (Séries I e II)	65
Figura 6.2 - Variação da resistência mecânica à compressão média após 91 dias de imersão em água, para as amostras curadas a seco entre 28 e 91 dias (Séries I e II)	66
Figura 6.3 - Variação da remoção mássica de N-NH ₄ , N-NO ₃ e P-PO ₄ ao longo do tempo de ensaio (Série III)	68
Figura 6.4 - Variação da massa de N-NH ₄ , N-NO ₃ e P-PO ₄ adsorvida ao longo do tempo de ensaio (Série III)	68
Figura 6.5 - Variação da remoção mássica de CQO e N-NH ₄ ao longo do filtro (Série IV)	73
Figura 6.6 - Variação das cargas aplicadas e removidas de CQO e N-NH ₄ em várias secções do filtro (Série IV)	74
Figura 6.7 - Correlação entre o amónio removido e o nitrato produzido na secção Afl-P1 (Série IV)	75

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Evolução percentual dos níveis de cobertura (INE (2007))	14
Tabela 1.2 - Cronograma de trabalhos (Fase experimental)	15
Tabela 2.1 - Variação de alguns parâmetros característicos para diferentes tipos de águas residuais domésticas (adaptado de Metcalf e Eddy (2002), Albuquerque (2003a))	18
Tabela 2.2 - Valores limite de emissão de acordo com legislação vigente	18
Tabela 2.3 - Níveis de tratamento de água residual (Metcalf e Eddy (2002), Albuquerque (2003a))	19
Tabela 2.4 - Eficiências de remoção de parâmetros que caracterizam as águas residuais em algumas operações e processos de tratamento (adaptado de Kadlec et al. (2000), Albuquerque (2003a), Metcalf e Eddy (2003), Asano et al. (2007))	20
Tabela 2.5 - Características de alguns tipos de material de enchimento utilizados em biofiltros	23
Tabela 2.6 - Principais mecanismos de remoção de contaminantes em biofiltros (adaptado de Metcalf e Eddy (2002), Albuquerque (2003b), Asano et al. (2007), Paredes et al. (2007))	26
Tabela 4.1 - Análise elementar em percentagem de óxidos da lama residual	42
Tabela 4.2 - Soluções para preparar a solução de alimentação nos ensaios de adsorção (Série III)	49
Tabela 4.3 - Soluções usadas para preparar a solução de alimentação	50
Tabela 5.1 - Variação média (\pm intervalo de confiança) ¹) da resistência mecânica à compressão (Séries I e II)	55
Tabela 5.2 - Resultados da colonização do filtro (Série IV)	59
Tabela 5.3 - Resultados dos ensaios de biodegradação (Série IV)	60
Tabela 6.1 - Cargas médias aplicadas e removidas ao longo de diferentes secções do filtro (Série IV)	73
Tabela I.1 - Resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão para 28 dias de cura – Série I	84
Tabela I.2 - Resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão para 35 dias de cura – Série I	84
Tabela I.3 - Resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão para 42 dias de cura – Série I	85
Tabela I.4 - Resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão para 63 dias de cura – Série I	85
Tabela I.5 - Resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão para 91 dias de cura – Série I	86
Tabela I.6 - Resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão para 28 dias de cura – Série II	86
Tabela I.7 - Resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão para 35 dias de cura – Série II	87

Tabela I.8 - Resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão para 42 dias de cura – Série II	87
Tabela I.9 - Resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão para 63 dias de cura – Série II	88
Tabela I.10 - Resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão para 91 dias de cura – Série II	88
Tabela II.1 - Resultados dos ensaios de adsorção para o N-NH ₄ – Série III	90
Tabela II.2 - Resultados dos ensaios de adsorção para o N-NO ₃ – Série III	91
Tabela II.3 - Resultados dos ensaios de adsorção para o P-PO ₄ – Série III	92
Tabela III.1 - Resultados para a temperatura – Série IV	94
Tabela III.2 - Resultados para o pH – Série IV	94
Tabela III.3 - Resultados para o OD – Série IV	94
Tabela III.4 - Resultados para o CQO – Série IV	95
Tabela III.5 - Resultados para o N-NH ₄ – Série IV	95
Tabela III.6 - Resultados para o N-NO ₃ – Série IV	95

NOMENCLATURA

Símbolos

As - Área superficial	L^2
Au - Área útil	L^2
Ci – Concentração inicial de soluto	M/L^3
Cf – Concentração final de soluto	M/L^3
CBO ₅ - Carência bioquímica de oxigénio a cinco dias	M/L^3
CH – Carga hidráulica	L/T
COA – Carga orgânica aplicada	$M/(L^3 T)$
COA(CQO) – Carga orgânica aplicada (em termos de CQO)	$M/(L^3 T)$
CNH ₄ A – Carga de azoto amoniacal aplicada	$M/(L^3 T)$
CNA – Carga de azoto aplicada	$M/(L^3 T)$
CQO - Carência química de oxigénio	M/L^3
d _p – Diâmetro da partícula	L
h _e – Altura do enchimento	L
h _{LL} – Altura da lâmina líquida	L
h _{LLe} – Altura da lâmina líquida acima do topo de enchimento	L/T
n – Índice de vazios	-
M _S - Massa de material sólido numa amostra do meio de enchimento	M
N-NH ₄ – Azoto amoniacal	M/L^3
NH ₄ ⁺ - Ião amónio	M/L^3
N-NO ₃ – Azoto nítrico	M/L^3
N-NO ₂ – Azoto nitroso	M/L^3
NO ₂ ⁻ : Ião nitrito	M/L^3
NO ₃ ⁻ : Ião nitrato	M/L^3
NT. Azoto total	M/L^3
OD – Oxigénio dissolvido	M/L^3
PT – Fósforo total	M/L^3
q _s – Massa de soluto adsorvido por unidade de massa de meio de enchimento	M/M
r _{CQO} - Taxa de remoção de matéria orgânica em termos de CQO	$M/(L^3 T)$
r _{NNH₄} - Taxa de remoção de azoto amoniacal	$M/(L^3 T)$
R(S/H) – Razão silicato/hidróxido	-
R(P/S) – Razão precursor/silicato	-
SST – Sólidos suspensos totais	M/L^3
SSV – Sólidos suspensos voláteis	M/L^3
TRH – Tempo de retenção hidráulico	T

Ve – Volume de enchimento	L ³
Vu – Volume útil no enchimento	L ³
Vut – Volume útil total (enchimento e volume líquido acima do topo de enchimento)	L ³
ΔCQO – Remoção mássica de CQO	ML ³
ΔN-NH ₄ – Remoção mássica de azoto amoniacal	ML ³

Abreviaturas

AGA - Agregado Geopolimérico Artificial

BL – Base do Leito

C/N – Razão entre o Carbono orgânico e o azoto total

EG – Entidade Gestora

ER – Eficiência de Remoção

ESSH: Escoamento SubSuperficial e Horizontal

ESSV: Escoamento SubSuperficial e Vertical

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

EVAWET – EVALuation of the hydrodynamic and environmental behaviour of constructed WETlands for wastewater treatment and reuse

DECA – Departamento de Engenharia Civil e Arquitectura

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

e.p. - equivalentes-populacionais

FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia

INE – Instituto Nacional de Estatística

LSA – Laboratório Saneamento Ambiental

PEAASAR – Plano Estratégico de Abastecimento de Água e de Saneamento de Águas Residuais

TL – Topo do Leito

UBI – Universidade da Beira Interior

1. INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento e justificação

Duas das principais preocupações ambientais actuais são o controlo da poluição e a gestão eficiente da água, de forma a preservar ou melhorar a qualidade física, química e biológica das massas de água, no contexto da implementação da Directiva-Quadro da Água (Directiva n.º 2000/60/CE) e da Lei da Água (Lei n.º 58/2005), e a gestão de resíduos, com ênfase para a sua reutilização e reciclagem, tal como previsto no Decreto-Lei n.º 178/2006 (Regime geral da gestão de resíduos) e na Directiva n.º 2006/12/CE (Gestão de resíduos).

A gestão sustentável da água, no contexto de aplicação da Directiva-Quadro da Água e das indicações do World Water Assessment Programme (UNESCO (2009)), requer uma abordagem que permita o controlo da poluição hídrica e a protecção de origens deste recurso, o que pode ser conseguido através da construção e exploração adequadas de estações de tratamento de águas residuais (ETAR). As prioridades actuais, a nível europeu, centram-se no tratamento e reutilização da água e na reciclagem de resíduos, utilizando soluções sustentáveis e de baixo custo.

A política europeia em matéria de gestão de resíduos aponta para o princípio da prevenção, sugerindo a prevalência da valorização de resíduos sobre a sua eliminação e ao estabelecimento de uma preferência tendencial pela reutilização sobre a reciclagem, e desta sobre a recuperação energética.

As actividades humanas são responsáveis por descargas de efluentes pontuais e contínuas (e.g. efluentes domésticos) e não-pontuais e descontínuas (e.g. escorrências agrícolas e de rodovias) com elevadas e variáveis cargas poluentes, e pela produção de resíduos orgânicos (e.g. resíduos sólidos urbanos) e inorgânicos (e.g. resíduos de extracção mineira), cujos custos de tratamento e confinamento são elevados, com potencial para serem reciclados ou reutilizados. Os poluentes que podem causar impactes ambientais significativos são as cargas orgânicas e de nutrientes (nomeadamente de amónio e nitrato), que causam depleção de oxigénio dissolvido (OD) em cursos de água, contribuindo os últimos, ainda, para a eutrofização de massas de água.

Portugal registou um avanço significativo no atendimento da população por serviços de saneamento (redes de drenagem e ETAR) na última década (Tabela 1.1), que foi impulsionado, em grande parte, pelo Plano Estratégico de Abastecimento de Água e Saneamento de Águas Residuais (PEAASAR, 2001-2006, MAOT (2000)). Em virtude do incentivo prestado foram construídas e melhoradas muitas ETAR, estando, ao abrigo do PEAASAR II (2007-2013, MAOT (2007)), previstos investimentos para a melhoria dos sistemas em “baixa” (redes de drenagem) e as ETAR para pequenos aglomerados populacionais.

Tabela 1.1 - Evolução percentual dos níveis de cobertura (INE (2007))

Sistema	1994	1999	2006
Drenagem de águas residuais (sistemas em “baixa”)	63%	72%	76%
Tratamento de águas residuais (sistemas em “alta”)	32%	55%	70%

Parte dos sistemas em funcionamento utilizam um meio de enchimento (e.g. leitos percoladores, biofiltros, leitos filtrantes, biodiscos e leitos de macrófitas), à base de material natural (e.g. brita, areão grosso ou areia) ou sintético (e.g. poliestireno e PEAD), que apresenta problemas de colmatação. A colmatação é um problema comum em processos de tratamento por biomassa fixa, que preocupa as entidades gestoras (EG), uma vez que, se aparece precocemente, aumenta consideravelmente os custos de exploração dos sistemas.

Este problema está associado à conjugação dos seguintes factores (Metcalf e Eddy (2002), Albuquerque (2003b)): características da água residual, características do material de enchimento (diâmetro efectivo da partícula, capacidade de absorção de água, resistência à compressão, porosidade intrínseca, superfície específica e índice de vazios), crescimento excessivo de biomassa, acumulação de matéria sólida, formação de precipitados e desenvolvimento de rizomas e de raízes. Os custos associados à exploração dos sistemas e o risco de contaminação do ambiente, fruto da colmatação precoce de processos de tratamento, aconselham a procura de materiais de enchimento alternativos, cuja produção envolva custos reduzidos, baixo consumo energético e reduzida emissão de gases de estufa, e que possam permitir uma elevada remoção de poluentes.

O desenvolvimento de novos materiais para meio de enchimento de processos de tratamento, além de acrescentar inovação neste tipo de tecnologias, permite a preservação de materiais naturais e a reutilização/reciclagem de resíduos, devendo, contudo, ser duráveis e competitivos e permitir elevadas eficiências de remoção de poluentes (Silva *et al.* (2009)). Um material produzido por activação alcalina de lamas residuais das minas da Panasqueira, agregado geopolimérico artificial (AGA), designado comumente por *geopolímero*, tem sido desenvolvido no Centro de Investigação C-MADE do Departamento de Engenharia Civil e Arquitectura (DECA) da Universidade da Beira Interior (UBI), para aplicações em construção (Torgal (2007)) e, mais recentemente, para aplicação em processos de tratamento de águas residuais (Silva *et al.* (2009), Silva *et al.* (2010a) e Silva *et al.* (2010b)).

Assim, estes AGA podem ser uma boa opção em termos de custo-benefício para processos de tratamento de águas residuais, em comparação com os materiais convencionais, representando, ainda, uma valorização económica de resíduos da actividade mineira.

Este estudo será desenvolvido no âmbito do projecto EVAWET (Avaliação do funcionamento hidrodinâmico e ambiental de leitos de macrófitas para tratamento e reutilização de águas residuais, PTDC/AMB/73081/2006), financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), em desenvolvimento no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) DEAC-UBI, que

prevê a utilização de AGA em leitos de macrófitas. Contudo, tratando-se de um estudo para avaliar a capacidade de tratamento do AGA, será utilizado um biofiltro laboratorial semelhante ao utilizado por Albuquerque (2003b).

1.2 Objectivos

O objectivo deste trabalho é avaliar a eficiência de agregados geopoliméricos artificiais (AGA) na remoção de acetato (fonte de matéria orgânica), amónio e nitrato (fontes de azoto) e fósforo em filtros biológicos de fluxo descendente. Assim, os objectivos específicos do estudo compreenderam os seguintes aspectos:

- 1) Produção de dois tipos de AGA, que apenas diferiram no tratamento térmico dado ao precursor, avaliação do seu comportamento em água;
- 2) Avaliação da capacidade de adsorção do AGA na presença de amónio, nitrato e fósforo, através de ensaios em coluna.
- 3) Avaliação da capacidade do AGA para a remoção biológica de matéria orgânica, amónio e nitrato, após colonização de um biofiltro, utilizando um efluente sintético com características semelhantes à de um efluente de tratamento secundário.

1.3 Plano de trabalhos

Para a concretização dos objectivos propostos elaborou-se um Plano de Trabalhos que incluiu a produção de AGA, ensaios para avaliar a sua resistência mecânica em água (Séries I e II) e ensaios para avaliar a sua capacidade para a remoção de acetato, amónio, nitrato e fósforo, que incluíram ensaios de adsorção em coluna (Série III) e de biodegradação num biofiltro (Série IV), tal como apresentado no cronograma da Tabela 1.2.

Tabela 1.2 – Cronograma de trabalhos (Fase experimental)

Ensaio	1º trimestre	2º trimestre	3º trimestre
Produção de AGA			
Avaliação da resistência mecânica à compressão			
Avaliação da capacidade de adsorção			
Avaliação da capacidade para biodegradação			

1.4 Estrutura da tese

A tese encontra-se estruturada em 7 Capítulos e 3 Anexos.

No Capítulo 1 apresenta-se o enquadramento do tema, objectivos, plano de trabalhos e a estrutura da tese. No Capítulo 2 apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre as características das águas residuais domésticas, dos sistemas de tratamento de biomassa fixa, em particular de biofiltros, e dos critérios de operação e principais mecanismos de remoção. O Capítulo 3 apresenta uma revisão sobre AGA, nomeadamente sobre as suas características, formas de produção e aplicabilidade.

O Capítulo 4 apresenta a metodologia seguida para a execução dos ensaios experimentais, as técnicas de amostragem, equipamentos e os métodos analíticos utilizados. No Capítulo 5 apresentam-se os resultados dos ensaios, o Capítulo 6 apresenta a sua análise e discussão, sendo as principais conclusões e recomendações para trabalhos futuros apresentadas no Capítulo 7. No Capítulo 8 são listadas as referências bibliográficas utilizadas.

Os Anexos I, II e III apresentam os resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão, adsorção e biodegradação, respectivamente.

2. PROCESSOS DE TRATAMENTO POR FILTRAÇÃO REACTIVA

2.1 Características das águas residuais

As águas residuais apresentam características diferentes em função da sua origem (doméstica, industrial, pluvial ou de escoamentos agrícolas ou de vias).

As águas residuais domésticas provêm essencialmente de instalações sanitárias e cozinhas, caracterizando-se por conterem quantidades significativas de matéria orgânica e de serem biodegradáveis, mantendo relativamente constantes as suas características ao longo do tempo. As águas residuais industriais provêm de actividades industriais diversas (e.g. agro-pecuária, agro-alimentar, indústria química, petroquímica, farmacêutica e electromecânica). São caracterizadas por uma grande variedade de compostos que podem incorporar (matéria orgânica biodegradável, matéria orgânica difícil de biodegradar, nutrientes, metais pesados e desinfectantes). As águas residuais pluviais resultam do escoamento superficial originado pela precipitação e normalmente contêm uma carga poluente inferior à das outras águas residuais, excepto quando provocam escoamentos em campos agrícola e vias de comunicação, aumentando, então, consideravelmente a sua carga poluente.

Em zonas urbanas, mesmo com redes de drenagem separativa, ocorrem entradas indevidas de águas pluviais e escoamentos agrícolas ou de vias nos colectores que afluem a ETAR, apresentando as águas residuais características diferentes das anteriores, sendo designadas por águas residuais urbanas.

A descarga de efluentes não tratados em massas de água e no solo resulta em impactos ambientais negativos significativos, bem como em riscos para a saúde pública, podendo causar muitas utilizações da água e do solo. A sua recuperação resulta, normalmente, em custos elevados para governos e EG. Assim, o tratamento de águas residuais é, normalmente, concebido para a remoção de cargas poluentes associadas a efluentes domésticos, industriais ou urbanos. Inclui operações e processos para a remoção de, essencialmente, matéria orgânica, sólidos em suspensão e nutrientes, sendo a sua eficácia avaliada com base na redução de parâmetros como a carência bioquímica de oxigénio a cinco dias (CBO_5), carência química de oxigénio (CQO), azoto total (NT), amónio (NH_4^+) ou azoto amoniacal ($N-NH_4$), nitrito (NO_2^-) ou azoto nitroso ($N-NO_2$), nitrato (NO_3^-) ou azoto nítrico ($N-NO_3$), fósforo total (PT) e sólidos suspensos totais (SST).

As águas residuais domésticas contêm entre 60 a 80% de matéria orgânica de fácil biodegradabilidade (Metcalf e Eddy (2002)), cujos principais componentes são carboidratos, compostos azotados e gorduras; e entre 20 a 40% de compostos de difícil biodegradabilidade (e.g. óleos, detergentes, celulose e hidrocarbonetos), matéria inerte, metais pesados e sais. Apresentam ainda microorganismos patogénicos (bactérias, vírus, fungos, protozoários e helmintas), alguns responsáveis por doenças como a cólera, a hepatite A ou gastroenterites.

Na Tabela 2.1 apresenta-se a constituição típica de diferentes tipos de águas residuais domésticas, enquanto a Tabela 2.2. lista os limites de emissão estabelecidos no Decreto-Lei nº. 152/97 (Tratamento de águas residuais urbanas) e no Decreto-Lei nº. 236/98 (Normas, critérios e objectivos de qualidade da água para diferentes usos). No caso do meio receptor ser considerado zona sensível à poluição por nitratos, prevalecem os limites definidos no Decreto-lei nº 152/97.

Tabela 2.1 - Variação de alguns parâmetros característicos para diferentes tipos de águas residuais domésticas (adaptado de Metcalf e Eddy (2002), Albuquerque (2003a))

Tipo de água residual	Parâmetros						
	CBO ₅ (mg/L)	CQO (mg/L)	NT (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	PT (mg/L)	SST (mg/L)	C/N ¹
Não tratada	140-400	350-1000	20-80	10-50	5-12	100-350	3-3,4
Após tratamento primário	80-250	200-500	20-60	10-40	5-10	80-140	3,5-4
Após tratamento secundário	20-40	80-150	5-10	5-10	1-3	10-50	3,5-4,8

¹ razão entre o carbono orgânico total e o azoto total

Tabela 2.2 - Valores limite de emissão de acordo com legislação vigente

Parâmetro	Decreto-Lei nº 152/97	Decreto-Lei nº 236/98
CQO (mg/L)	125	150
CBO ₅ (mg/L)	25	40
SST (mg/L)	35	60
NT (mg/L)	10; 15 ¹⁾	15
NO ₃ ⁻ (mg/L)	-	50
NH ₄ ⁺ (mg/L)	-	10
PT (mg/L)	1; 2 ²⁾	0,5; 3; 10 ³⁾

¹⁾ 15 mg/L entre 10 000 e 100 000 habitantes-equivalente; 10 mg/L para mais de 100 000 habitantes-equivalente

²⁾ 2 mg/L entre 10 000 e 100 000 habitantes-equivalente; 1 mg/L para mais de 100 000 habitantes-equivalente

³⁾ 10 mg/L (geral); 3 mg/L (aguas que alimentam lagoas ou albufeiras); 0,5 mg/L (lagoas ou albufeiras)

2.2 Filtros biológicos

2.2.1 Processos de tratamento de águas residuais

O tratamento de águas residuais tem como objectivo principal a remoção da sua carga poluente, a fim de produzir um efluente final com características conforme as normas de descarga ou de reutilização impostas pela legislação vigente.

O tratamento da fase líquida inclui operações e processos de tratamento, distribuídos por vários níveis de tratamento (Tabela 2.3): preliminar, primário, secundário, terciário e de afinação. Nos três últimos níveis podem ser utilizados processos físicos (e.g. membranas, osmose inversa e desinfecção com UV) ou químicos (e.g. coagulação-floculação e desinfecção com cloro), que são especialmente úteis quando afluem águas residuais de origem industrial e de difícil biodegradação, ou se pretende instalar a opção de reutilização.

Tabela 2.3 - Níveis de tratamento de água residual (Metcalf e Eddy (2002), Albuquerque (2003a))

Nível de tratamento	Descrição
Preliminar	Incorpora operações como a gradagem e desarenação. Remoção de material grosseiro, inertes e óleos e gorduras.
Primário	Incorpora operações como a decantação e a flotação. Remoção de sólidos sedimentáveis e alguma matéria orgânica.
Secundário	Incorpora processos de biomassa fixa (e.g. leitos percoladores, leitos de macrófitas e biofiltros) e biomassa em suspensão (e.g. lagoas de estabilização e lamas activadas). Remoção de matéria orgânica coloidal e solúvel.
Terciário	Incorpora processos de biomassa fixa e em suspensão, podendo utilizar reagentes químicos para precipitação de nutrientes. Remoção de nutrientes (azoto e fósforo)
Afinação	Incorpora processos físico-químicos (e.g. coagulação-floculação, filtração e desinfecção). Remoção de residuais, elementos traço e microorganismos.

A eficácia do tratamento de águas residuais é normalmente avaliada com base na remoção de carga orgânica, de azoto ou de matéria sólida, utilizando os parâmetros CQO, CBO₅, NT, NH₄⁺ ou N-NH₄, NO₃⁻ ou N-NO₃, TP e SST, para órgãos de tratamento individualmente (quando se pretende avaliar a eficácia de tratamento de cada nível), ou globalmente (quando se pretende avaliara o desempenho da ETAR). Na Tabela 2.4 apresenta-se a variação típica da eficiência de remoção (ER) para diferentes operações e processos de tratamento.

2.2.2 Constituição e funcionamento de filtros biológicos

Nas últimas décadas, os filtros biológicos têm sido utilizados para tratamento secundário, terciário ou avançado (Metcalf e Eddy (2002), Asano *et al.* (2007)). Trata-se de uma tecnologia versátil que utiliza a filtração reactiva para a remoção de carbono, azoto, fósforo, metais pesados e microrganismos, como observado nos estudos de Mano (1996), Martins (1998), Albuquerque (2003b), Chaudhary *et al.* (2003), Verma *et al.* (2006) e Opoku (2007). Crini (2006) testou materiais de baixo custo (resíduos da industria extractiva e de actividades agrícolas) para a remoção de corantes, enquanto Hatt *et al.* (2009) aplicou a biofiltração para a remoção de metais pesados de escorrências de vias.

Tabela 2.4 - Eficiências de remoção de parâmetros que caracterizam as águas residuais em algumas operações e processos de tratamento (adaptado de Kadlec et al. (2000), Albuquerque (2003a), Metcalf e Eddy (2003), Asano et al. (2007))

Tipos de tratamento		Eficiência de remoção (%)					
		CBO ₅	CQO	SST	PT	NT	N-NH ₄
Processos	Gradagem e Desarenamento	0 – 0,5	0 – 0,5	0 – 1	0	0	0
	Decantação Primária	20 – 40	30 – 40	50 – 60	10 – 20	10 – 20	0
Operações	Lamas Activadas (sistema convencional)	80 – 95	80 – 90	85 – 90	10 – 30	15 – 50	10 – 15
	Leitos Percoladores (alta carga, enchimento de brita)	60 – 90	60 – 80	60 – 90	10 – 15	15 – 20	8 – 15
	Leitos Percoladores (alta carga, enchimento sintético)	65 – 85	65 – 85	65 – 85	10 – 15	20 - 40	15 - 20
	Biofiltros (leito submerso)	70 - 90	60 - 90	80 - 95	10 - 40	20 - 50	30 - 60
	Discos Biológicos	80 – 90	80 – 85	80 – 85	10 – 25	15 – 50	8 – 15
	Leitos de escoamento horizontal	50-95	60-90	60-90	10-35	50-90	40-70
	Leitos de escoamento vertical	25-99	50-90	30-85	30-90	30-90	45-95

O interesse destes sistemas, de acordo com Grady Jr. *et al.* (1999) e Metcalf e Eddy (2002), está associado à permanência de elevada concentração de biomassa, quer fixa ao meio de enchimento, quer em suspensão, em menores volumes de reacção, apresentando menores tempo de retenção hidráulico (TRH) e idênticos tempos de residência celular comparativamente com os sistemas de biomassa em suspensão (*e.g.* lamas activadas).

Os sistemas mais utilizados caracterizam-se, essencialmente, por apresentarem um filtro biológico (também designado por biofiltro), de fluxo ascendente, descendente ou misto, parcialmente preenchido com um material de enchimento (imerso ou submerso), de altura variável (entre 0,5 m e 3 m). Normalmente, inclui um decantador final ou um sistema de membranas para a remoção da carga residual. Os sistemas com elevada capacidade de filtração podem não apresentar uma unidade de decantação a jusante, recorrendo-se, então, a um sistema de lavagem, geralmente em contracorrente, para a remoção dos sólidos retidos.

O arejamento pode ser introduzido para aumentar a remoção de matéria orgânica e azoto amoniacal, como observado em Albuquerque (2003b), de origem natural ou através de um sistema mecânico (normalmente um compressor associado a difusores), quer na base (filtro totalmente arejado), quer a cerca de dois terços do comprimento do enchimento (filtro parcialmente arejado). Garzón-Zúñiga *et al.* (2007) obteve ER de CBO₅ e SST acima de 98%,

no tratamento de efluentes de suinicultura, para taxas de arejamento entre 3,4 e 34 m/h. Os resultados deste estudo demonstram que o aumento da taxa de arejamento apenas influenciou a remoção de $N-NH_4$, que triplicou com a duplicação da taxa de arejamento.

As opções de configuração mais utilizadas para filtros biológicos de leito imerso são apresentadas na Figura 2.1.

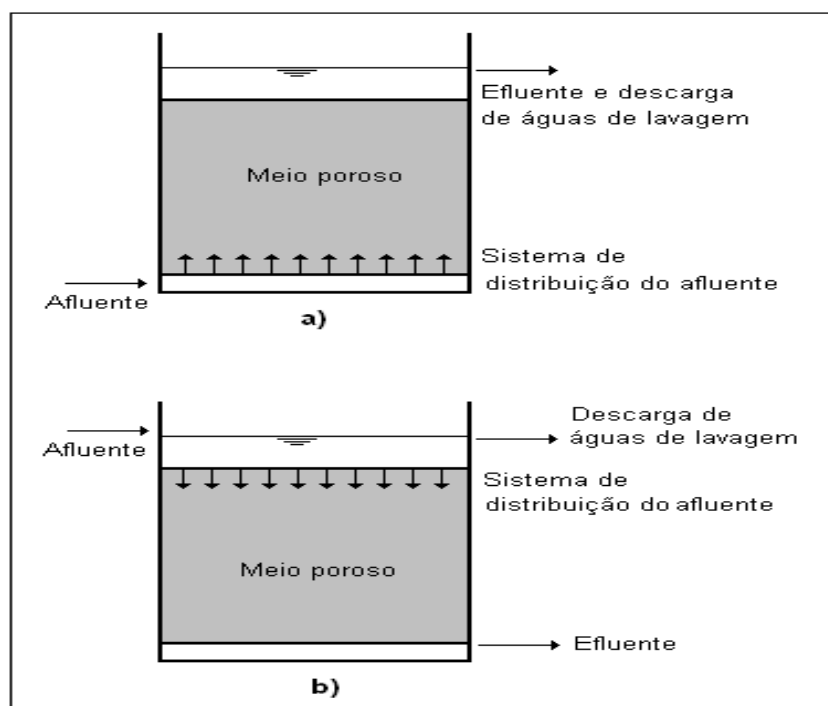


Figura 2.1 - Representação esquemática de filtros biológicos de leito imerso: a) fluxo ascendente; b) fluxo descendente (adaptada de Grady Jr. et al. (1999))

A aplicação como tratamento terciário ou de afinação com o objectivo de reutilização tem sido também testada, como relatam os estudos de Albuquerque *et al.* (2005) e Hatt *et al.* (2006), com resultados pouco significativos no que respeita à remoção de microorganismos. Ou seja, esta tecnologia necessita sempre de uma desinfecção jusante se o objectivo for a reutilização ou a descarga em cursos de água com captações próximas.

As principais vantagens destes sistemas são (Visvanathan e Nhien (1995); Grady Jr. *et al.* (1999); EPA (2000), Metcalf e Eddy (2002), Crini (2006), Hatt *et al.* (2009)):

- i) Possibilidade de funcionar eficientemente a baixas temperaturas;
- ii) Custos de operação e manutenção comparáveis aos despendidos em sistemas de biomassa em suspensão (*e.g.* lamas activadas), para a mesma dimensão de equivalentes-populacionais (*e.p.*);
- iii) Implantação favorável em terrenos com inclinação acentuada e de pequena área;

- iv) Boa capacidade para absorver caudais de ponta e cargas orgânicas de grande variabilidade;
- v) Exploração simples em comparação com outros sistemas por filtração ou por biomassa em suspensão;
- vi) Elevada remoção de matéria orgânica, azoto, fósforo e SST.

As principais desvantagens são a colmatção progressiva do meio que provoca um aumento da perda de carga no sistema, obrigando a lavagens periódicas, e os custos associados à operação e ao consumo adicional de energia, quando se inclui a opção de arejamento.

2.2.3 Material de enchimento

O meio de enchimento é essencial nos sistemas de biomassa fixa, a fim de promover a adesão e desenvolvimento de biofilme com capacidade para a remoção de poluentes (Figura 2.2). Os principais problemas do meio de enchimento são a desfragmentação do material, que provoca a libertação de finos em excesso, e a colmatção.

As causas da colmatção são conhecidas e relacionam-se com as características do material de enchimento, crescimento excessivo de biomassa, acumulação de matéria sólida em suspensão e formação de precipitados.

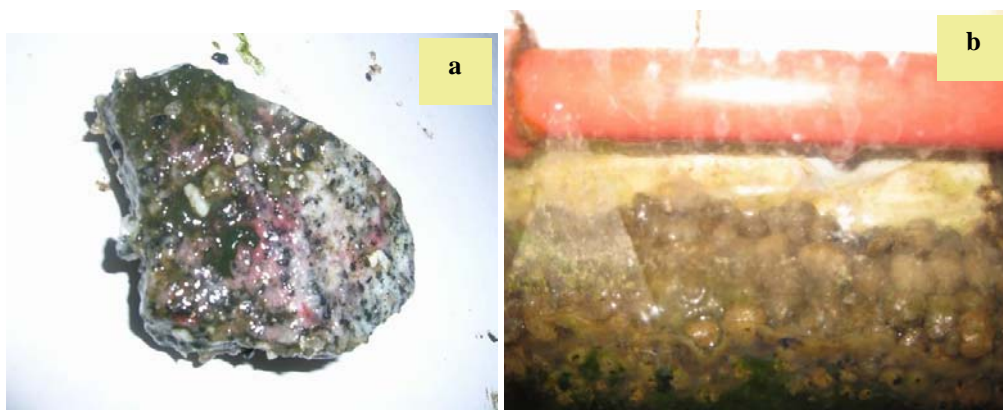


Figura 2.2 - Aspecto do desenvolvimento de biofilme em: a) brita, b) LECA

O meio de enchimento é, normalmente, constituído por camadas de material natural (e.g. brita, areia, areão grosso ou seixo rolado), reciclado (e.g. agregados de argila expandida e de lamas residuais) ou sintético (e.g. poliestireno e PEAD), de profundidade tipicamente inferior a 3 m. Ultimamente, tem sido dada maior atenção ao desenvolvimento de materiais reciclados para enchimento de biofiltros, como refere o estudo de Crini (2006), que apresenta uma série de materiais provenientes da indústria extractiva, lamas residuais e resíduos de actividades

agrícola que podem se utilizados para este fim. As características de alguns materiais são apresentadas na Tabela 2.5. A utilização de materiais de reduzidas dimensões, com elevada superfície específica, diâmetro médio (d_p) entre 2 mm e 10 mm e índice de vazios adequado, favorecem o tratamento.

Tabela 2.5 - Características de alguns tipos de material de enchimento utilizados em biofiltros

Material	Diâmetro de partícula (mm)	Índice de vazios	Superfície específica		Fonte
			(m ² /m ³)	(m ² /g)	
Areia	2-3	0,38-0,50	700-1000		Grady Jr. <i>et al.</i> (1999)
Filtralite (argila expandida)	2-10	0,4-0,55	1000-1500	5	Lekang e Kleppe (2000) Anderson <i>et al.</i> (2008)
Anéis de Kaldnes	9		500		Lekang e Kleppe (2000)
Brita	5-20	0,39-0,42	700-1000		Metcalf e Eddy (2002)
Esferas de biolite	2-3	0,55	494		Metcalf e Eddy (2002)
Pozolana	3-6	0,42-0,52	1300-1640		Mano (1996) Albuquerque (2003b)
Cinzas volantes	0,08-2			0,17-1	Ahmaruzzaman (2009)
Absol	2-4			30,3	Afridi (2008)

A granulometria deve ser reduzida e apresentar uma área específica superficial elevada, de forma a, por um lado, permitir o desenvolvimento do biofilme e, por outro lado, evitar a colmatção rápida do meio. A constituição do leito pode incluir camadas de granulometria crescente, normalmente no sentido ascendente, até camadas homogêneas do mesmo tipo de material. Deve, contudo, apresentar uniformidade, índice de vazios e condutividade hidráulica adequadas, pois estas características podem afectar o escoamento e o desempenho do sistema (Grady Jr. *et al.* (1999); Metcalf e Eddy (2002)).

Se a dimensão das partículas forem muito diferentes, as mais pequenas acabam por obstruir os poros, diminuindo assim o volume disponível para o escoamento e reacção, além de contribuírem para uma mais rápida colmatção do leito. A condutividade hidráulica deve ser suficientemente elevada para evitar a formação de caminhos preferenciais no interior do leito, susceptíveis de provocar a diminuição do rendimento do sistema. A condutividade hidráulica vai sendo alterada ao longo do tempo de operação, devido à retenção de material e à formação de precipitados.

Para uma elevada remoção de sólidos em suspensão e de microrganismos patogénicos, é aconselhado a utilização de um meio com baixa granulometria. Os leitos mais finos permitem uma maior eliminação de microrganismos e uma melhor adsorção de nutrientes, contudo, exigem áreas mais extensas e o risco de colmatção é maior. Pelo contrário, leitos mais

permeáveis, à base de gravilha e areão, não são tão eficazes na remoção de poluentes e microrganismos, mas permitem a aplicação de cargas hidráulicas mais elevadas e oferecem menores riscos de colmatação, aspecto particularmente importante nos dois primeiros anos de funcionamento (Asano *et al.* (2007)).

2.2.4 Parâmetros de operação

O desempenho de biofiltros depende de diversos factores como as características da água residual, volume disponível para reacção, características do leito (*e.g.* propriedades do enchimento, altura e durabilidade) e do biofilme (*e.g.* tipo de colonização e espessura), velocidade de escoamento (CH), cargas orgânica, de sólidos e de nutrientes aplicadas, temperatura, pH e o OD. Estes factores influenciam directamente, quer a distribuição de poluentes, quer a sua remoção no biofilme, bem como a eliminação de subprodutos da reacção.

Os principais parâmetros hidráulico-sanitários de operação são a CH, TRH, carga orgânica aplicada (COA), em termos de CBO₅ (COA(CBO5) ou de CQO (COA(CQO)) e carga de sólidos aplicada (CSSA). As cargas de azoto aplicadas, em termos de NH₄ (CNH4A), NO₃ (CNO3A) ou TN (CNT) e de fósforo (CTPA) podem ser também utilizadas para se avaliar o funcionamento dos filtros durante a sua exploração.

O pH também é avaliado a fim de se controlarem as condições de acidez e alcalinidade do meio, bem como o oxigénio dissolvido (OD), que dá indicação das condições de oxidação-redução, e os sólidos suspensos voláteis (SSV), que representam a concentração de biomassa na fase aquosa do biofiltro.

A CH identifica o caudal escoado por unidade de área, sendo, no caso dos sistemas por filtração, numericamente igual à velocidade média aparente de escoamento. A carga mássica é definida, normalmente, pela carga aplicada (*e.g.* CBO₅, CQO, SST e TN) por unidade de área superficial ou de volume útil e por unidade de tempo.

De acordo com CH e a carga orgânica aplicada, os biofiltros podem classificar-se em sistemas de baixa carga, de carga intermédia, de alta carga e de *desbaste* (EPA (2000), Metcalf e Eddy (2002)), embora, ultimamente, esta classificação, em algumas referências (*e.g.* Grady Jr. *et al.* (1999), Asano *et al.* (2007)), apareça em função do objectivo de tratamento (*e.g.* desbaste, remoção carbonada, nitrificação ou nitrificação/desnitrificação). A colonização é, geralmente, rápida, podendo a fase de arranque das instalações, e a estabilização do sistema, ocorrer numa semana, como comprovam os estudos de Mano (1996), Martins (1998) e Albuquerque (2003b) e Garzón-Zúñiga *et al.* (2007).

A CH em filtros biológicos de leito imerso pode, para o caudal de ponta, atingir 20 m/h (Mano (1996), Metcalf e Eddy (2002)), sendo mais comum, para a remoção carbonada e nitrificação/desnitrificação, a utilização de valores entre 1 e 30 m/h (Visvanathan e Nhien (1995));

Grady Jr. *et al.* (1999), Garzón-Zúñiga *et al.* (2007)), embora, para aumentar a remoção de azoto, alguns tenham utilizado, com sucesso, CH inferiores a 0,2 m/h (Silva *et al.* (2003), Albuquerque *et al.* (2005), Hatt *et al.* (2006)).

A título de comparação, refira-se que as velocidades utilizadas em sistemas de filtração por areia, para, por exemplo, a remoção adicional de matéria em suspensão ou de precipitados de fósforo, variam entre 5 e 20 m/h para filtros rápidos convencionais, e entre 0,05 e 3,5 m/h para filtros lentos (Metcalf e Eddy (2002), Asano *et al.* (2007)).

O desenvolvimento de biomassa associado à acumulação de sólidos e à desfragmentação de algum material de enchimento provoca a colmatção progressiva do meio, diminuindo a área disponível para a percolação. Durante o escoamento através do leito, o líquido perde parte da sua energia, quer para o suporte sólido, por atrito, quer para zonas que criam resistência ao escoamento (e.g. zonas estagnadas ou de volume morto). Este fenómeno traduz-se, na prática, por um aumento da pressão hidrostática devido à resistência criada ao escoamento, reflectindo a evolução da colmatção no interior do leito, designando-se geralmente por *perda de carga*.

O critério de carga orgânica é definido pela carga mássica aplicada, em termos de CBO ou CQO, por unidade de área ou por unidade de volume, por unidade de tempo. No projecto, e na operação de instalações de tratamento que utilizam unidades com meio poroso, é comum utilizar-se o critério de carga orgânica volúmica, calculada em função do caudal médio diário, da concentração média diária de matéria orgânica (expressa em termos de CBO ou CQO) e do volume, para o horizonte de projecto, com eventual verificação das condições de carga para o caudal de ponta horário.

As cargas mais utilizadas variam entre 65 e 780 g CQO/(m³.h) (Grady Jr. *et al.* (1999), Metcalf e Eddy (2002), Albuquerque (2003b), Crini (2006)), embora tenham sido encontrados que utilizaram cargas inferiores a 30 g CQO/(m³.h) (Martins (1998), Silva *et al.* (2003)).

A quebra de rendimento do tratamento está, muitas vezes, associada à ocorrência de mecanismos causadores de perturbações do escoamento (e.g. zonas pouco irrigadas, zonas de volume morto, curto-circuito hidráulico, recirculações internas e dispersão) que provocam uma irregular distribuição, quer dos compostos poluentes a remover, quer dos subprodutos libertados durante o tratamento. Ainda que as instalações tenham sido adequadamente dimensionadas, de acordo com os critérios hidráulico-sanitários normalmente utilizados ao nível do projecto, estas situações provocam, muitas vezes, a descarga de compostos nos meios receptores com concentrações passíveis de provocar impactos ambientais significativos.

A utilização de ensaios de traçagem pode ajudar a perceber a extensão de mecanismos que afectam a remoção de poluentes (e.g. dispersão longitudinal, zonas de volume morto e curto-circuito hidráulico).

2.2.5 Mecanismos de remoção

Nesta matriz de material de enchimento e biomassa, coabita uma grande variedade de microrganismos, nomeadamente bactérias, fungos, algas e protozoários, que utilizam os compostos poluentes para obterem carbono, nutrientes e energia para as suas actividades de crescimento e manutenção. A maior parte dos microrganismos responsáveis pela alteração de poluentes está presente no biofilme que se desenvolve nas raízes e rizomas das plantas ou nas partículas de meio de enchimento. A utilização de material reactivo (e.g. Filtralite ou pozolana) pode acrescentar remoção via adsorção.

A remoção de poluentes ocorre, portanto, quer através de mecanismos físicos (e.g. filtração e sedimentação), quer através de mecanismos químicos e bioquímicos (e.g. adsorção e biodegradação), como apresentado na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Principais mecanismos de remoção de contaminantes em biofiltros (adaptado de Metcalf e Eddy (2002), Albuquerque (2003b), Asano et al. (2007), Paredes et al. (2007)).

Parâmetro	Mecanismos de remoção
Sólidos suspensos	Sedimentação, floculação e filtração/intercepção.
Matéria orgânica	Matéria orgânica particulada removida com os sólidos suspensos. Adsorção/absorção de matéria orgânica solúvel. Adsorção em material reactivo. Conversão bioquímica da matéria orgânica. Volatilização de compostos voláteis.
Azoto	Nitrificação / desnitrificação. Nitrificação parcial. Oxidação anaeróbia de amónia. Remoção heterotrófica de amónia. Remoção autotrófica de NOx. Adsorção em material reactivo. Volatilização.
Fósforo	Sedimentação e adsorção/absorção da matéria particulada orgânica ou inorgânica no biofilme. Adsorção em material reactivo. Precipitação de fosfatos.
Microrganismos patogénicos	Remoção conjunta com os sólidos suspensos. Retenção no biofilme. Morte celular natural ou devida a substâncias tóxicas presentes no meio.

Remoção biológica

Utilizando a filtração através de um meio poroso, a remoção de compostos (por reacção enzimática em meio aeróbio, anóxico ou anaeróbio) ocorre por contacto dos constituintes da água residual com o biofilme presente no meio de suporte.

A espessura do biofilme maduro (Figura 2.3) pode variar entre 0,05 cm e 2 cm (Grady Jr. *et al.* (1999), Albuquerque (2003b)) dependendo, entre outros factores, do tipo de material de enchimento utilizado, volume disponível para crescimento, CH, tipo e quantidade de substrato e de nutrientes disponíveis e do ambiente bioquímico. O biofilme pouco activo, isto é, a biomassa que se vai desprendendo ou sendo removida pelo escoamento, pode contribuir para a colmatação do leito, em especial em áreas onde a velocidade de escoamento é mais baixa.

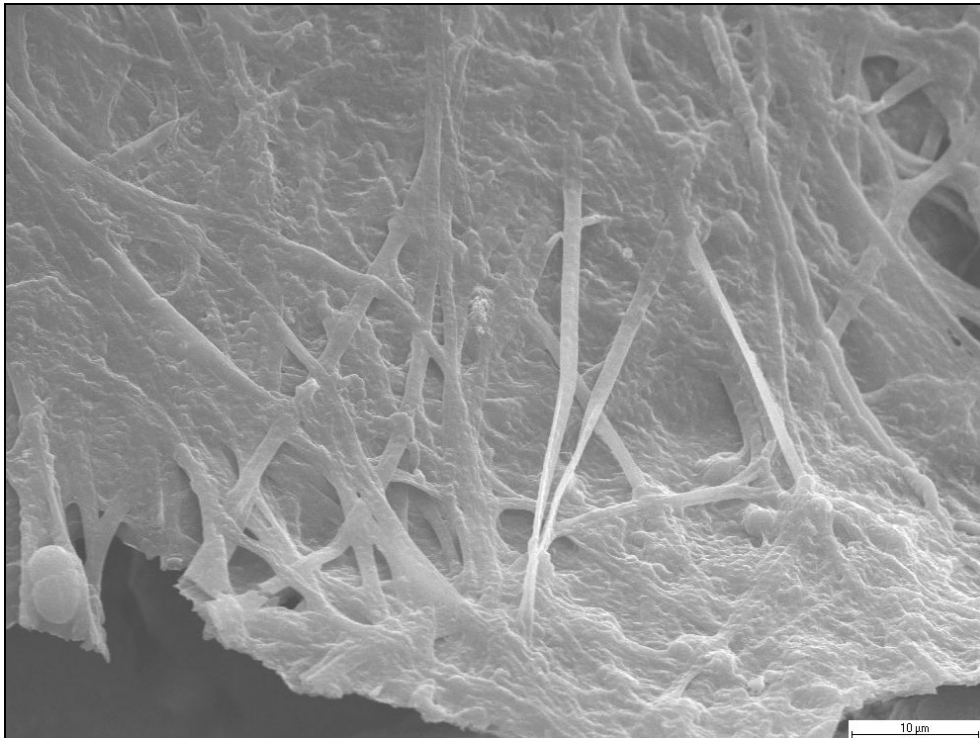


Figura 2.3 - Aspecto de biofilme sobre partícula de pozzolana (ampliação de 1500x) em ensaios com acetato (Albuquerque (2003b))

A maior parte da remoção carbonada ocorre por via aeróbia no biofilme presente nas superfícies sólidas do leito (Grady Jr. *et al.* (1999)). O oxigênio necessário para degradar aerobiamente a matéria orgânica é fornecido por difusão atmosférica na zona de alimentação e através do meio poroso. Nas zonas anaeróbias do leito, o carbono orgânico é removido por desnitrificação ou por processos fermentativos. Em biofiltros de leito submerso as camadas com OD superior a 2 mg/L ocupam os primeiros 5 cm desde o ponto de alimentação (Albuquerque (2003b), Hatt *et al.* (2006)).

As reacções que envolvem a remoção de matéria orgânica podem produzir ou consumir alcalinidade, de acordo com o predomínio de reacções químicas que produzam ou consumam, fundamentalmente, iões hidrogeno carbonato (HCO_3^-) e hidroxilo (OH^-), que provocam o aumento ou a diminuição do pH. De acordo, com Metcalf e Eddy (2002) os microrganismos apresentam taxas de crescimento mais elevadas no intervalo 6 a 8, podendo deste modo, a variação de pH afectar a actividade dos mesmos.

A remoção carbonada tem sido estudada em filtros biológicos laboratoriais, através da utilização de compostos orgânicos simples. As fontes mais utilizadas, encontradas na bibliografia, são o acetato de sódio e a glucose (Mano (1996), Nogueira *et al.* (2002), Albuquerque (2003b)). As experiencias têm-se destinado, de um modo geral, a facilitar a compreensão dos mecanismos envolvidos na remoção carbonada em águas residuais ou águas poluídas. Mano (1996) utilizou, como fonte de carbono, acetato de sódio, metanol e

água residual doméstica, para estudar o bloqueio de nitratos no processo de desnitrificação. Efluentes à base de glucose e acetato de sódio foram utilizados por Gupta e Gupta (2001) para avaliar a desnitrificação em ambiente aeróbio. Albuquerque (2003b) estudou o tratamento de efluente sintético à base de acetato, efluente doméstico e água superficial de ribeiras, num biofiltro com opção de arejamento e recirculação.

O azoto pode apresentar-se na forma de azoto orgânico, $N-NH_4$, $N-NO_2$, $N-NO_3$ e azoto gasoso ($N-N_2O$ e N_2). Todas estas formas de azoto são bioquimicamente convertíveis e fazem parte do ciclo do azoto. O azoto orgânico pode aparecer sob a forma particulada e ou solúvel, principalmente constituído por ureia e aminoácidos. Os mecanismos de remoção de azoto em biofiltros são essencialmente a volatilização, amonificação, nitrificação e desnitrificação, captação por parte da planta e adsorção (Figura 2.4).

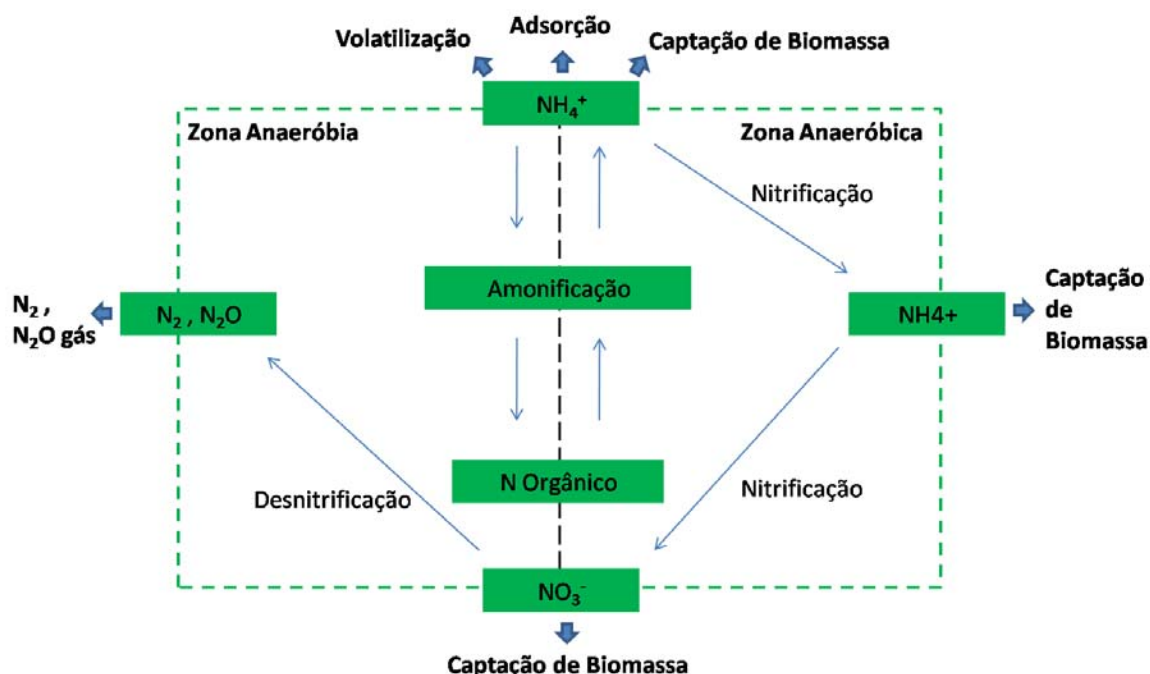


Figura 2.4 - Representação das transformações que ocorrem no ciclo do azoto (adaptado de Simões (2009))

Numa água residual doméstica não tratada, cerca de 60% do azoto está na forma orgânica e 40,0% na forma amoniacal, sendo as concentrações de nitrito e nitrato praticamente nulas. Num efluente doméstico tratado a concentração de nitrato pode atingir a 50% do azoto total.

A actividade de nitrificação (oxidação do amónio a nitrito e posteriormente a nitrato) consome alcalinidade que, de acordo com Grady *et al.* (1999) se traduz em cerca de 7,2 mg $CaCO_3$ por mg de azoto amoniacal oxidado. O conseqüente abaixamento de pH pode diminuir consideravelmente as taxas de crescimento de espécies nitrificantes, como as pertencentes aos géneros *Nitrosomonas spp.* e *Nitrobacter spp.*, que são sensíveis a valores no intervalo 6,5 – 9.

As taxas de crescimento mais elevadas são observadas para a faixa de pH entre 7,5 e 9,0 (Metcalf e Edd (220). De acordo com Mano (1998), para evitar que o pH baixe a níveis que inibam a acção dos microrganismos nitrificantes, a alcalinidade do meio deve ser superior a 50 mg CaCO₃/L. Caso contrário, só poderá evitar-se o abaixamento de pH do meio através da adição de soluções tampão.

Relativamente à actividade de desnitrificação (redução de nitrato a nitrito e posteriormente a formas de azoto gasoso), verifica-se que esta contribui para a produção de alcalinidade, de acordo com Grady et al. (1999), em cerca de 3 mg CaCO₃ por mg de azoto associado ao ião nitrato reduzido, e conseqüentemente, manifesta-se numa subida do pH.

Deste modo, a variação de pH resulta, da predominância de mecanismos que consomem alcalinidade, como a nitrificação, ou que a produzem, como a desnitrificação, que, por sua vez, dependem da variação de factores como o tipo de substrato presente no meio, temperatura, OD, bem como a presença de substâncias inibitórias. Em meios onde a concentração de oxigénio é superior a 2 mg/L observa-se, em geral, consumo de alcalinidade, por ser mais significativo o processo de nitrificação, sendo comum o abaixamento do pH. Da combinação dos efeitos dos vários mecanismos resulta, em geral, a tamponização do meio que, ao manter o pH próximo de 7, favorece o rendimento global do sistema (Albuquerque (2003b)).

O estudo dos mecanismos que ocorrem em filtros biológicos tem tido um grande desenvolvimento nos últimos 25 anos. A utilização de protótipos à escala laboratorial, tem permitido, em ambiente controlado, o estudo individualizado ou integrado de vários mecanismos como o transporte de massa, quer no volume disponível do meio poroso, quer no interior do biofilme ou da matriz sólida, e as reacções bioquímicas que conduzem à remoção de compostos em solução.

A descoberta de novos mecanismos (e.g. oxidação autotrófica anaeróbia de amónio ou redução heterotrófica aeróbia de nitrato) tem tido mais relevância nos últimos anos (Paredes *et al.* (2007)). Albuquerque *et al.* (2009), utilizando um biofiltro de leito submerso anaeróbio, observaram uma remoção elevada de amónio e nitrato que não pode ser explicada estequiometricamente pelos mecanismos convencionas de nitrificação e desnitrificação.

Adsorção

A adsorção é entendida como a adesão de moléculas presentes numa fase aquosa (o soluto ou adsorvido) a uma superfície sólida (o adsorvente). No primeiro caso, podemos ter os iões acetato, amónio ou nitrato e, no segundo caso, um meio de enchimento reactivo que atrai aquelas moléculas para a sua superfície. Trata-se de um processo de separação baseado na velocidade de transferência de massa, na presença ou não de reacção física ou química, implicando o contacto íntimo entre duas fases (sólido-líquido ou sólido-gás). O grau de adsorção depende de factores como a temperatura, pressão, pH e constituição química e superfície específica do material.

A adsorção pode envolver reacções físicas, também designada por troca iónica, que envolvem a atracção electrostática entre partículas sólidas (soluto-adsorvente) por forças de Van der Waals, podendo gerar várias camadas de adsorvido sobre o suporte sólido, e é, normalmente, reversível (*i.e.* pode haver desorção para a fase líquida, em especial em situações de saturação do adsorvente). A energia envolvida é relativamente baixa e atinge rapidamente o ponto de equilíbrio (Santamaria et al. (1999)). Na adsorção química ocorre troca de electrões entre o suporte sólido e as moléculas adsorvidas, envolvendo, normalmente, a formação de uma única camada sobre a superfície sólida, sendo a reacção, normalmente, irreversível, com libertação de uma quantidade de energia considerável (Albuquerque (2003b)).

Uma vez que a adsorção é um fenómeno de superfície, é importante que os adsorventes proporcionem uma grande área superficial externa e interna associada a uma estrutura porosa. A capacidade de adsorção depende, também, do tipo e tamanho dos poros, bem como da sua distribuição, e da natureza da superfície do adsorvente.

A dinâmica do processo de adsorção pode ser interpretada de acordo com um mecanismo difusional ou, ainda, a partir de formulações cinéticas (Metcalf e Eddy (2003)), podendo ocorrer em etapas sucessivas, cada uma com capacidade para controlar o fenómeno global dentro de determinadas condições, nomeadamente (Metcalf e Eddy (2003), Santamaria *et al.* (1999)):

- Transporte de soluto da fase líquida até a vizinhança da superfície externa do adsorvente por difusão molecular;
- Transporte de soluto do exterior do adsorvente para o seu interior (poros). Esta etapa resulta igualmente de um processo de difusão e de transporte mecânico dispersivo;
- Fixação de soluto na superfície do adsorvente por mecanismos de transporte.
- Transporte do adsorvido ao longo da superfície do adsorvente, migrando de zonas de concentração elevada para as de concentração baixa, através de difusão molecular.

A partição do soluto entre a fase aquosa e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases baseado em princípios termodinâmicos. Admitindo que as reacções de adsorção são rápidas e principalmente controladas pelo estado de equilíbrio de fases, para a mesma temperatura, é possível estabelecer uma relação entre a concentração de soluto adsorvido (q_s) e a que se encontra na fase aquosa (C). Esta relação é usual designar-se por *isotérmica* (Bedient *et al.* (1999), Santamaria *et al.* (1999)), *i.e.* relações que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, para uma temperatura específica.

q_s é usualmente apresentada em termos de massa de soluto adsorvido por unidade de massa do meio de enchimento. Uma relação entre C e q_s pode ser obtida experimentalmente num biofiltro, através da realização de ensaios com diferentes concentrações de soluto em contacto

com o adsorvente ao longo do tempo (método de ensaio em coluna), ou por ciclos de enchimento-reacção-esvaziamento até se observar a saturação do adsorvente.

A quantidade de soluto adsorvido é dada pela Eq. (2.1.) (Bedient *et al.* (1999), Opoku (2007)):

$$q_s = (C_i - C_f) * V/M_s \quad (2.1.)$$

Sendo q_s a quantidade de soluto adsorvido (M/M), C_i e C_f as concentrações inicial e final do soluto (M/L³), respectivamente, V o volume de líquido (L³) e M_s a massa de adsorvente (M).

No processo de adsorção é importante conhecer os mecanismos de resistência à transferência de massa no adsorvente, nomeadamente a resistência da superfície da matriz ao soluto e a resistência à difusão nos poros.

As isotérmicas mais utilizadas em processo de transporte de solutos são as de Freundlich, não linear de Langmuir e linear (Bedient *et al.*, (1999)).

As leis cinéticas permitem estudar o comportamento do processo em regime transiente, ou seja, em condições de não-equilíbrio, durante o qual se desenvolvem perfis de concentração do soluto através do filme da interface sólido/líquido e no interior das partículas do adsorvente.

A avaliação da adsorção em colunas de leito fixo baseia-se na análise curva de saturação (*breakthrough curve*) do adsorvente cuja variação no tempo se apresenta na Figura 2.5. O ponto de ruptura, ou *breakpoint*, é definido como o instante em que o soluto é detectado à saída da coluna ($C \approx 5\% C_i$) e o tempo de exaustão (t_E) ocorre quando a concentração C_d corresponde a 95 % da concentração inicial.

Nas últimas décadas têm vindo a surgir um crescente número de adsorventes com estruturas cristalinas regulares, nomeadamente os zeólitos. O desenvolvimento e utilização de materiais artificiais com estrutura semelhante a zeólitos, e elevada capacidade de adsorção, é um dos ramos de investigação em desenvolvimento nos dias de hoje.

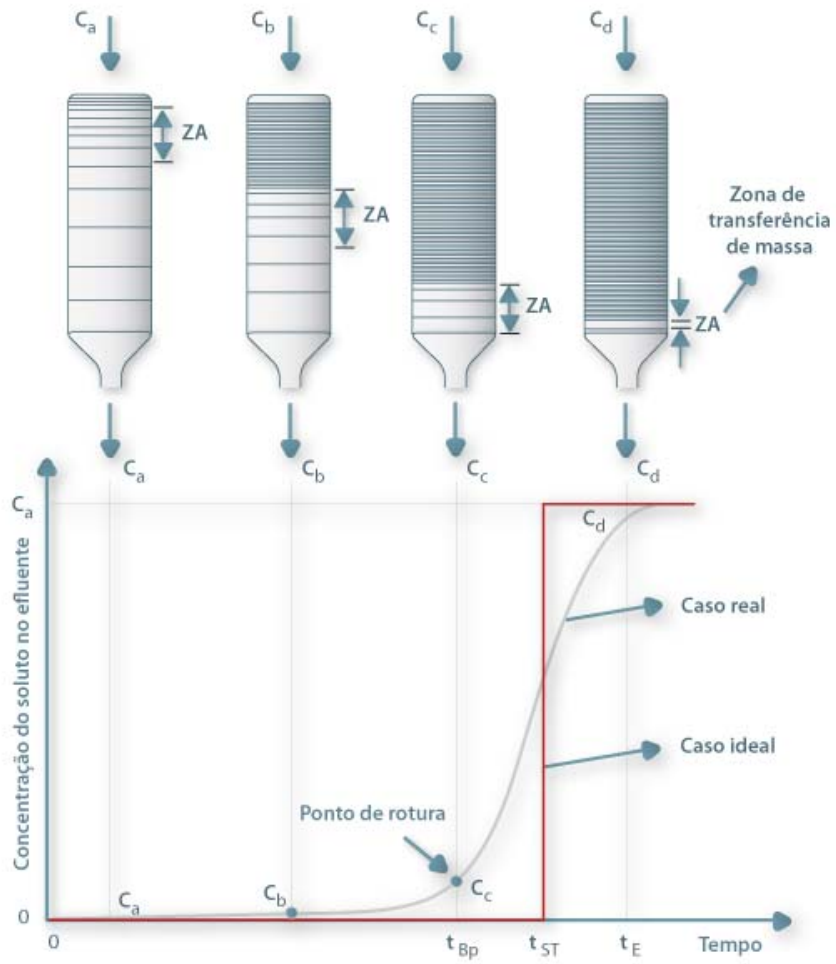


Figura 2.5 - Curva típica de saturação de adsorvente em leito fixo (adaptado de Ruthven (1984))

3. AGREGADOS GEOPOLIMÉRICOS ARTIFICIAIS

3.1 Origem

Os *geopolímeros* ou ligantes geopoliméricos são novos materiais obtidos por activação alcalina de materiais ricos em alumino-silicatos (designados por *precursores*). Apresentam a mesma constituição dos zeólitos alumino-silicatos hidratados mas com uma estrutura quase amorfa, dado que a sua formação não é realizado de forma lenta.

Os zeólitos são alumino-silicatos perfeitamente cristalinos, com uma estrutura tridimensional constituída por átomos de Si e Al ligados entre si por pontes de oxigénio. Cada átomo de Si e Al (denominados “átomos T”) está contido num tetraedro, com quatro átomos de oxigénio nos vértices, ou seja, como grupos SiO_4 e AlO_4 . Cada átomo de oxigénio é partilhado por dois átomos T, resultando numa estrutura contínua. A inclusão de Al na rede resulta num défice de carga, dado que este elemento tem apenas três electrões de valência e estes não são suficientes para balançar a carga total do tetraedro AlO_4 .

A carga negativa da estrutura é compensada pela inclusão de catiões, normalmente de metais alcalinos e alcalino-terrosos., que não estão ligados de forma covalente à estrutura, apresentando mobilidade que lhes permite permutar com outros catiões de outras espécies em solução aquosa.

A fórmula química de um zeólito é do tipo $M_x/n[\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_2(x+y)].p\text{H}_2\text{O}$, em que n indica a carga do catião M. Outra forma de representar a sua composição química é em função do teor em óxidos de Si e Al, em fórmulas do tipo $M_2/n.\text{Al}_2\text{O}_3.z\text{SiO}_2.a\text{H}_2\text{O}$. A razão Si/Al, de acordo com a regra de Löwenstein, assume valores nunca inferiores a 1. Assim, não é possível a ligação entre dois tetraedros AlO_4^- e o valor mínimo para Si/Al será o caso limite em que todos os tetraedros SiO_4 se encontram individualmente ligados a tetraedros de AlO_4^- , e vice-versa. O valor de Si/Al para zeólitos naturais varia entre 5 a 6 (e.g. clinoptilolite, mordenite e ferrierite).

Nos últimos anos, têm sido utilizados ligantes geopoliméricos que contêm metacaulino, cinzas volantes e outros tipos de materiais alumino-silicatos como alternativos de material de construção (Teixeira Pinto (2004), Torgal (2007)). Assim, a utilização deste novos materiais poderá contribuir, quer para a resolução de um problema ambiental associado ao escoamento de resíduos, quer para aplicações na construção de edifícios, obras de aterro, vias de comunicação e obras de saneamento, entre outras.

Em 1972, na sequência de vários incêndios catastróficos ocorridos em França, envolvendo plásticos orgânicos inflamáveis, o engenheiro químico Joseph Davidovits começou a investigar novos materiais resistentes ao calor, centrando a sua pesquisa nas reacções químicas obtidas entre a sílica e a alumina num meio altamente alcalino. O conceito de *geopolímero* foi introduzido por Davidovits em 1979 (Torgal (2007)), ano em que registou a respectiva patente e fundou o *Geopolymer Institute*. Desde então, o cientista francês já apresentou mais de 50 publicações sobre possíveis aplicações de geopolímeros.

No entanto, desde a década de 1950 foram desenvolvidos materiais semelhantes na antiga União Soviética, sob o nome de *cimentos de solo*. O principal impulsionador destes estudos foi o ucraniano Glukhovsky que alertou para o facto de os cimentos antigos serem constituídos predominantemente por materiais zeolíticos, minerais essenciais para a estabilização a longo prazo da humidade e temperatura verificada nos cimentos e argamassas antigas, explicando-se assim a sua elevada durabilidade.

Davidovits tomou esta ideia como ponto de partida, fundamentando a tese do uso de blocos de betão geopoliméricos na construção das grandes pirâmides do Egipto, ideia que tem provocado bastante controvérsia e aceso debate na comunidade científica. Esta teoria surge devidamente sustentada no livro *The Pyramids: An Enigma Solved*, onde o autor se baseia em estudos químicos e mineralógicos para constatar que os referidos blocos não são de pedra calcária natural, mas sim de um ligante feito a partir da mistura de calcário oriundo de Gizé com hidróxido de sódio, produzido no local pela mistura de cal, carbonato de sódio e água.

Actualmente, a nível mundial, a investigação no âmbito dos ligantes geopoliméricos incide particularmente no seu desenvolvimento como alternativa à utilização em grande escala do cimento Portland, visto que os novos ligantes caracterizam-se por uma elevada durabilidade e menores emissões de dióxido de carbono, assumindo-se como um sério contributo para uma construção mais sustentável.

3.2 Características e constituição

Os geopolímeros ou polissialatos são polímeros inorgânicos de origem mineral, derivados de materiais com ocorrência geológica natural, resíduos agrícolas ou industriais, sendo por norma bastante resistentes a altas temperaturas. Possuem características singulares que evidenciam o seu grande potencial de aplicação como ligante, em substituição do tradicional cimento Portland.

O processo de geopolimerização, também conhecido como activação alcalina, produz uma reacção química onde determinados minerais como a sílica e a alumina reagem entre si criando polímeros com ligações do tipo Si-O-Al-O (Davidovits (1994, 1999)), semelhantes às dos zeólitos.

Relativamente à constituição química, os geopolímeros podem ser encarados como o equivalente sintético dos zeólitos naturais, divergindo apenas ao nível da microestrutura que não é cristalina, mas sim amorfa. A velocidade com que se processa a reacção química é o factor que origina a diferenciação da estrutura entre zeólitos e geopolímeros. Por norma, é lenta e com predominância da fase aquosa nos zeólitos (o que favorece a formação de cristais), rápida e com a fase líquida apenas indispensável à hidratação dos elementos de reacção nos geopolímeros, sendo por isso praticamente amorfos, o que lhes confere vantagens mecânicas e no desempenho de durabilidade, quando comparado com outros materiais (Torgal *et al.* (2009)).

Os geopolímeros provenientes de diversas fontes (argila e resíduos de extração mineira ou de pedra, designados por precursores) são considerados como uma nova geração de materiais poliméricos inorgânicos recomendados para várias aplicações no âmbito da engenharia.

A composição estrutural dos geopolímeros inclui uma malha tridimensional em que os átomos de silício alternam com os de alumínio em coordenação tetraédrica, compartilhando todos os oxigénios (Figuras 3.1 e 3.2). Os iões alumínio (Al^{3+}) e silício (Si^{4+}) estão ligados por quatro átomos de oxigénio (O_2) cada um, dispostos nos vértices de um tetraedro, gerando-se assim um défice de carga que tem de ser obrigatoriamente compensado com catiões do tipo Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ou Ca^{2+} de modo a alcançar-se o equilíbrio eléctrico na matriz (Teixeira Pinto (2004)).

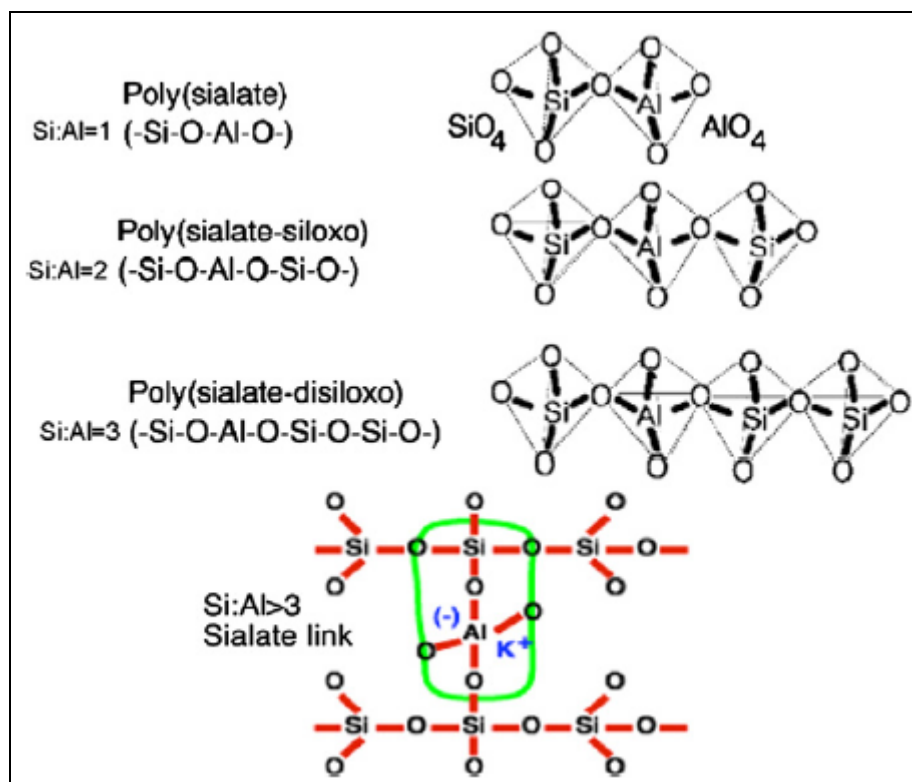


Figura 3.1 - Estrutura química dos geopolímeros segundo Davidovits (Torgal (2007))

O efeito do hidróxido de sódio (NaOH) em vários minerais contendo sílica e alumina ocorre através da libertação da sílica, alumina e formação de silicatos hidratados de cálcio e alumínio, bem como a regeneração da solução-base cáustica.

Os ligantes geopoliméricos podem utilizar, como matéria-prima, qualquer material inorgânico constituído por sílica e alumina e que tenha sido sujeito a um tratamento térmico, que torne o material amorfo, mais reactivo. No entanto, é aconselhável respeitar determinadas razões atómicas, de forma a obterem-se melhores resultados, quer a nível mecânico quer ao nível da durabilidade (Davidovits (1994)).

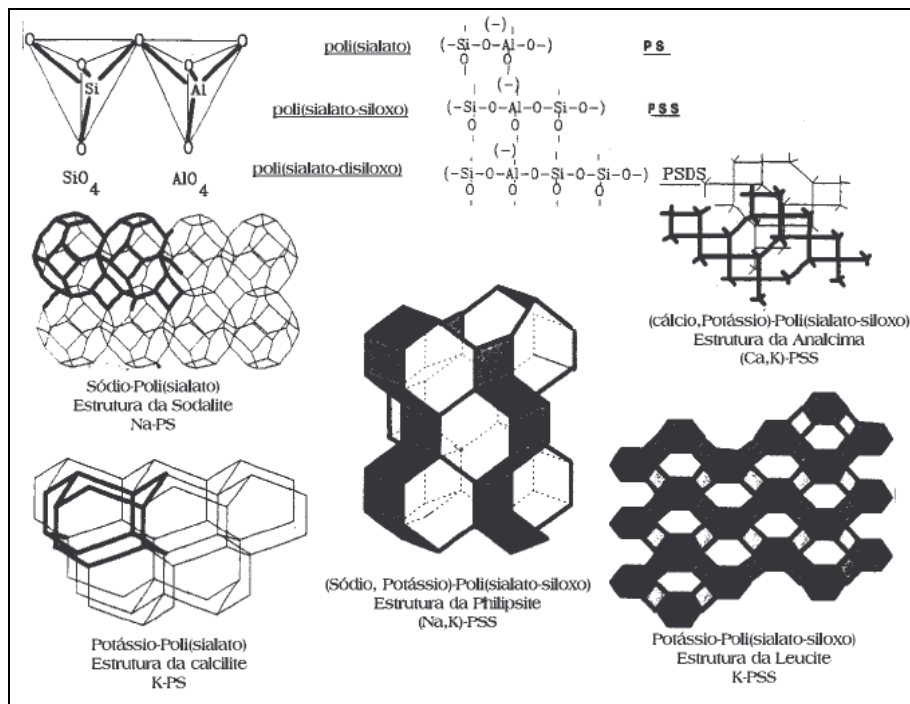


Figura 3.2 - Organização espacial de uma estrutura geopolimérica (Teixeira Pinto (2004))

Quando misturados com a água, os carbonatos de sódio e/ou potássio produzem hidróxido de sódio e/ou potássio que dissolvem parte da sílica presente em minerais como a caulinite, reagindo fortemente com os outros componentes dando origem a um ligante geopolimérico. O fenómeno da acção do hidróxido de sódio em minerais contendo sílica e alumina distingue-se através de dois passos fundamentais (Toragla (2007)):

- i) Libertação de sílica, alumina e cal;
- ii) Formação de silicatos hidratados de cálcio e alumínio, bem como a regeneração da solução-base cáustica.

Assim, de uma forma muito geral, pode-se afirmar que a geopolimerização, ou activação alcalina, consiste numa reacção de hidratação de alumino-silicatos com substâncias alcalinas ou alcalino-terrosas do tipo hidróxidos (ROH , $\text{R}(\text{OH})_2$), sais de ácidos fracos (R_2CO_3 , R_2S , R_2F), sais de ácidos fortes (Na_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e sais silicatados do tipo $\text{R}_2(n) \cdot \text{SiO}_2$, onde R é um ião alcalino do tipo Na^+ , K^+ ou Li^+ (Teixeira Pinto (2004)).

Davidovits (1994) concluiu, ainda, que para uma reacção de geopolimerização ocorra é necessário manter, tal como acontece no caso dos zeólitos sintéticos, os seguintes critérios de composição de referência:

- i) A razão molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ deve estar compreendida entre 4:1 e 6,6:1 na solução aquosa, onde M é um catião metálico alcalino.
- ii) O MINERAL alumino-silicatado deve conter alumínio que seja rapidamente solúvel.

iii) A razão molar global $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ deve encontrar-se entre 1:5,5 e 1:6,5.

Não obstante as semelhanças com o processo de formação dos zeólitos (Figura 3.3), a síntese dos geopolímeros apresenta algumas diferenças importantes. Por norma, os zeólitos formam-se em sistemas higró-térmicos fechados, ao passo que os geopolímeros são facilmente obtidos em condições normais de pressão e temperatura. Para além disso, os zeólitos cristalizam normalmente a partir de soluções aquosas onde as bases precursoras têm mobilidade e tempo suficiente para se orientarem e alinharem adequadamente antes da estrutura cristalina se imobilizar, condições não verificadas na formação dos geopolímeros, já que, neste caso, o efeito presa é bastante rápido, não havendo tempo para a formação de uma rede cristalina, o que origina uma estrutura parcialmente cristalina ou mesmo totalmente amorfa, conforme as condições exactas em que ocorre a reacção (Teixeira Pinto (2004)).

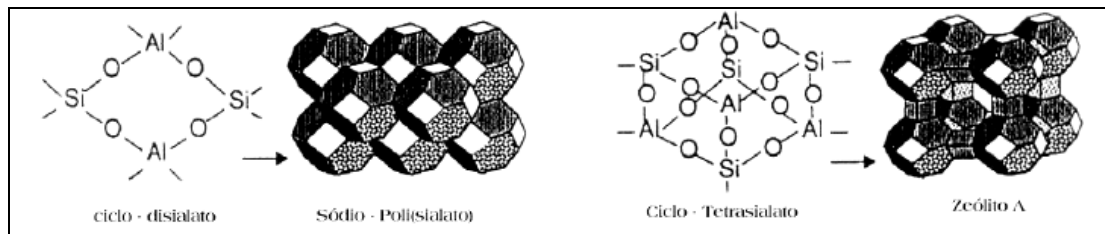


Figura 3.3 - Geopolímeros artificiais correspondentes a zeólitos naturais (Teixeira Pinto (2004))

Os ligantes geopoliméricos caracterizam-se, também, por apresentarem uma boa resistência ao desgaste por abrasão (perda de massa máxima inferior a 25%), sendo que, para o mesmo teste, os betões correntes à base de cimento Portland apresentaram perdas de massa entre 40% a 60%. Os referidos materiais apresentaram, também, uma resistência química relativamente elevada, apresentando a composição com o melhor desempenho, perdas de massa após exposição aos ácidos (clorídricos, nítrico e sulfúrico) de apenas 2,6%. Em termos de custos, importa, no entanto, ressaltar que, actualmente, o cimento Portland é substancialmente mais económico que os ligantes geopoliméricos, mas é extraído do solo (*i.e.* trata-se de um recurso natural limitado e não renovável). No entanto, se a comparação for feita em termos do rácio custo/resistência, os betões geopoliméricos já se tornam competitivos.

3.3 Geopolimerização

O cimento Portland apresenta um reduzido desempenho ambiental, em termos de emissões de carbono, já que durante a sua produção ocorrem emissões de CO_2 através da decarbonização do calcário (Ca_2CO_3). A produção de uma tonelada de clínquer de cimento gera quase uma tonelada de CO_2 . Como é amplamente conhecido, as emissões de carbono constituem motivo

de enorme preocupação, não só pelo facto de serem uma das principais responsáveis pelas alterações climáticas, como também por poderem vir a implicar penalizações financeiras para os países onde são emitidas.

Por outro lado, as investigações sobre novos materiais ligantes estão, também, associadas ao facto de bastantes estruturas construídas com cimento Portland apresentarem já sinais de deterioração precoce, tendo na perda de durabilidade o seu principal problema. A sua vida útil era estimada em 100 anos nos anos 50, 75 anos nos anos 70 e, actualmente, é de 50 anos.

A principal causa da reduzida durabilidade destas estruturas fica a dever-se ao próprio material em si, que apresenta uma elevada quantidade de cal, que é facilmente susceptível de ataque químico e com uma permeabilidade relativamente elevada, que permite a entrada de água, gases e substâncias agressivas, que provocam fenómenos de carbonatação e de corrosão das armaduras.

A investigação internacional sobre ligantes geopoliméricos, tem investido mais nas cinzas volantes, devido à elevada quantidade deste material que é produzida anualmente (cerca de 600 megatoneladas, estimando-se que cerca de 14% desse volume seja reaproveitado, (EUROSTAT (2009))).

Em Portugal, existem resíduos de minas e pedreiras (Figura 3.4) que poderiam ser reutilizados como precursores para geopolimerização. A reutilização destes resíduos é de grande interesse para o país e existem já trabalhos que propõem a sua utilização na produção de travessas pré-fabricadas para ferrovias, betões de lata resistência, argamassa, tijolos e pavimentos com resultados muito interessantes (Torgal *et al.* (2005), Torgal (2007)). Segundo o EUROSTAT (2009), mais de metade dos resíduos gerados na União Europeia são produzidos pela indústria de construção.

Teoricamente, qualquer material composto por sílica e alumina pode ser sujeito a uma activação alcalina. Até ao momento, as investigações realizadas utilizaram os seguintes tipos de matéria-prima (Torgal *et al.* (2007)):

- i) Argilas caulínicas;
- ii) Metacaulinos;
- iii) Cinzas volantes;
- iv) Escórias de alto forno;
- v) Misturas de cinzas e escórias;
- vi) Misturas de cinzas e metacaulinos;
- vii) Misturas de escórias e metacaulinos;
- viii) Misturas de escórias e lamas;
- ix) Misturas de cinzas e materiais não calcinados como o caulino e a *stilbite*.

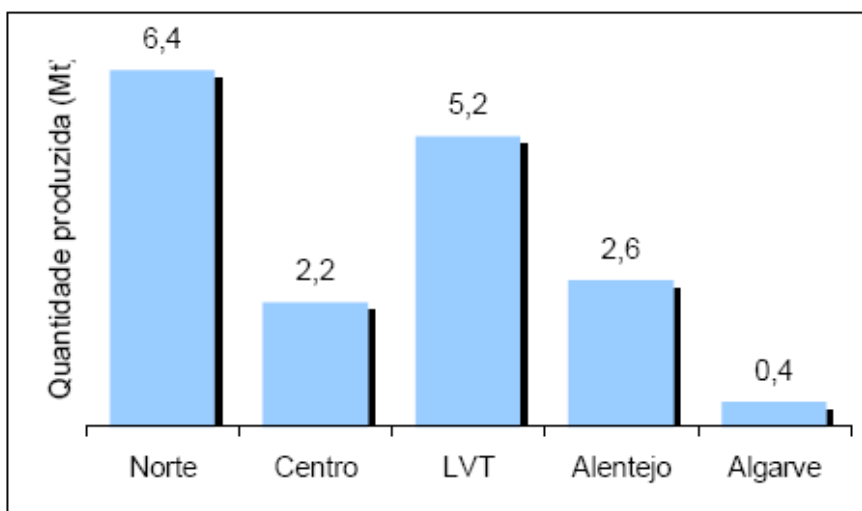


Figura 3.4 - Distribuição geográfica dos resíduos de minas e pedreiras em Portugal (Torgal (2007))

Encontrar novas aplicações para os resíduos de alumino-silicatos é importante para o nosso país, visto que se produzem grandes quantidades em várias actividades mineiras. Na zona da Panasqueira, existe uma mina subterrânea de exploração de tungstênio que produz toneladas de resíduos por dia (cerca de 100 ton/dia), resultando no depósito de vários milhões de toneladas de lamas residuais de alumino-silicatos no solo.

A utilização de resíduos de minas com o objectivo de produzir agregados geopoliméricos tenderá a reduzir os depósitos de resíduos em aterros e os respectivos impactos ambientais associados.

A produção de ligantes geopoliméricos por activação alcalina realiza-se através de duas etapas principais (Torgal (2007)):

- i) Dissolução da sílica e alumina da matéria prima, quando misturada com uma solução alcalina (*activador*).
- ii) Policondensação e endurecimento dos produtos de reacção exotérmica numa estrutura polimérica.

É possível sintetizar os ligantes a partir de resíduos aluminosilicatados por adição de soluções de elevada alcalinidade. Alguns investigadores (Palomo *et al.* (1999), Hardjito *et al.* (2004)) afirmam que, a nível fenomenológico, existem dois modelos diferenciados de activação alcalina: o da activação de escórias de alto forno, um material com uma elevada percentagem de óxido de cálcio, que ao ser activado com soluções alcalinas de baixa ou média concentração, dá origem a produtos de reacção do tipo silicato de cálcio hidratado (C-S-H); e o da activação de material composto quase na totalidade por sílica e alumina, por soluções alcalinas bastante concentradas, dando origem a uma reacção de polimerização.

A tecnologia de produção de geopolímeros tem vindo a ser usada na produção de produtos semelhantes aos que são produzidos com o cimento *Portland*. Regra geral, todos os produtos que tenham sido submetidos a um tratamento térmico na sua génese, têm aptidão para a activação alcalina, destacando-se resíduos de tijolo, vidro moído, materiais cerâmicos, cinzas de queima de carvão ou nafta ou incineração, escombros de betão, cinzas vulcânicas, escórias de alto-forno, metacaulinos, argilas ricas em caulinite e/ou montemorilonite (Teixeira Pinto (2004), Torgal (2007)). É bastante extensa a variedade de produtos que podem ser utilizados nesta reacção base,

Mediante as condições de síntese e de cura, os geopolímeros alcançam de forma fácil e rápida valores de resistência mecânica na ordem dos 60 a 80 MPa em compressão simples e 7 a 8 MPa em flexo-tracção. A sua produção é normalmente efectuada a temperatura e pressão ambiente, podendo acrescentar-se pressão caso se pretenda obter um produto final com porosidade muito baixa. Cerca de 70% da resistência final à compressão é atingida nas primeiras 4 horas, embora se verifique um aumento com a idade de cura, menos significativo relativamente ao registado no cimento *Portland* (Teixeira Pinto (2004)).

A implementação da tecnologia de produção de geopolímeros não requer sistemas sofisticados de fabrico ou de controlo, embora exija uma aproximação dos meios usualmente utilizados no fabrico de betão e tenham de respeitar-se determinados requisitos de mistura, compactação e cura muito próprios deste tipo de materiais (Teixeira Pinto *et al.* (2002)). É também indispensável o prévio conhecimento da composição química média dos resíduos utilizados, porque a composição e taxa do activador têm que ser ensaiadas em função dessa mesma composição.

3.4 Aplicabilidade

Os geopolímeros têm um leque de aplicações vasto e bastante semelhante ao registado com o cimento *Portland*, podendo-se destacar as seguintes utilizações (Teixeira Pinto (2004), Torgal (2007)):

- i) Betões de fundação, em estacas, sapatas e todas as obras enterradas;
- ii) Bases de pavimentos;
- iii) Estruturas em contacto com ambientes agressivos;
- iv) Revestimento de estruturas degradadas;
- v) Muros de suporte;
- vi) Materiais refractários;
- vii) Materiais para aplicações balísticas;
- viii) Materiais cerâmicos;

- ix) Contenção de metais pesados, produtos tóxicos e radioactivos;
- x) Cimentação de poços de petróleo;
- xi) Suportes catalíticos;
- xii) Remediação de solos contaminados;
- xiii) Produtos compósitos que podem ser aplicados para resistência ao calor e ao fogo.

A utilização de novos materiais em processos de tratamento de águas residuais, tem tido um grande desenvolvimento na última década. Várias tecnologias têm surgido como processos de leito fixo com fluxo vertical (por exemplo, Biofior e Biostyr) ou horizontal (e.g. leito submerso de fluxo horizontal) ou de leito móvel (e.g. SBR com leito fluidizado ou os processos Captor o Linpor). Estes processos podem utilizar diferentes materiais de enchimento e têm apresentado elevadas eficiências de remoção de poluentes comparativamente aos processos de tratamento convencionais (e.g. leitos percoladores ou filtros biológicos) que utilizam enchimentos naturais à base de brita, argila e areão grosso.

O material de enchimento apresenta frequentemente problemas de colmatção cujas causas não estão bem estudadas. Vários estudos têm apontado as propriedades das partículas (e.g. diâmetro efectivo, porosidade, capacidade de absorção de água, resistência mecânica, capacidade de desfragmentação e compactação), as características de operação (e.g. velocidades, direcção de fluxo e de carga orgânica), as características do afluente, bem como o crescimento excessivo de biomassa, acumulação de material sólido, formação de precipitados e desenvolvimento de raízes e rizomas como as principais causas da colmatção.

Assim, encontrar novos materiais para utilização como meio de enchimento neste tipo de tecnologias de tratamento de águas residuais, é uma questão importante para minimizar a colmatção e melhorar a sua eficiência. Estes materiais, para constituírem uma opção vantajosa aos materiais clássicos, devem ser ambientalmente sustentáveis e apresentar propriedades adequadas para o tratamento, nomeadamente no que se refere à superfície específica, resistência mecânica e durabilidade. (Silva *et. al*, (2009)).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Produção do AGA

Foram preparadas 2 misturas para produção de AGA, que apenas diferiram no tratamento térmico dado ao precursor (lamas residuais das Minas da Panasqueira), cuja constituição em bruto é dada na Tabela 4.1, determinada através do método de espectrometria de energia dispersiva num equipamento RonTech (Alemanha). São essencialmente constituídas por óxidos de sílica, ferro e alumínio, e em menores percentagens por óxidos de ferro e de sódio, tal como já tinha sido observado num estudo anterior (Silva *et al.* (2009)).

Tabela 4.1 – Análise elementar em percentagem de óxidos da lama residual

Constituintes	Lama residual (% em massa)
SiO ₂	55.30
Na ₂ O	3.36
Al ₂ O ₃	13.06
Fe ₂ O ₃	20.28
K ₂ O	3.71
SO ₃	3.41
CaO	0.88

As lamas em bruto foram inicialmente moídas (Figura 4.1.), tendo posteriormente sido submetidas a calcinação numa mufla (Termolab, Portugal), uma amostra a 800 °C, outra a 950 °C, durante 2 horas, de forma a aumentar a sua reactividade no processo de geopolimerização (Figura 4.2). Embora Torgal *et al.* (2005) considerem que o tratamento térmico acima de 950°C favorece a resistência mecânica do AGA, entendeu-se utilizar aquelas duas temperaturas para se poderem comparar os resultados com os obtidos por Silva *et al.* (2009), Silva *et al.* (2010a) e Silva *et al.* (2010b), que utilizaram o mesmo precursor (com uma constituição ligeiramente diferente da apresentada na Tabela 4.1), calcinado a 800 °C, mas um activador (silicato de sódio) de composição ligeiramente diferente (com maior percentagem de água). Por outro lado, o objectivo do estudo não era o de obter AGA de elevada resistência mecânica.

Para o processo de geopolimerização foram utilizados dois activadores alcalinos, como sugerido por Torgal (2007) e Silva *et al.* (2010a), silicato de sódio D40 (Na₂SiO₃), e hidróxido de sódio (NaOH) com concentração 10 M, resultando este último da adição de 102,56 g de NaOH (97,5% de pureza) em 500 mL de água destilada.

Assim, foram produzida duas misturas geopoliméricas, que só diferiram na utilização do precursor calcinado a temperatura diferente, com razões R(S/H) = 5,33 e R(P/S) = 5, a que correspondem as massas de 200 g de Na₂SiO₃ e 37,5 g de NaOH. Estas razões são próximas

das utilizadas por Silva *et al.* (2010a, 2010b), $R(S/H) = 4$ e $R(P/S) = 5$, que apresentaram um período de activação a 20°C de cerca de 7 dias. Pretendeu-se avaliar o efeito da temperatura de calcinação na estabilidade dos AGA após imersão em água.

Os activadores alcalinos foram previamente misturados de acordo com a razão $R(S/H)$, tendo o precursor sido posteriormente acrescentado à mistura, de acordo com razão $R(P/S)$. De forma a tornar a mistura mais trabalhável, adicionou-se uma pequena quantidade de água (cerca de 10% relativamente ao volume total da mistura).

Após a mistura dos constituintes, a massa foi vertida em moldes de 40x40x40 mm³ (Figura 4.3 - a), tendo sido curada à temperatura ambiente (20 °C) durante um período de 3 dias (amostras produzidas com precursor calcinado a 800 °C) e 8 dias (amostras produzidas com precursor calcinado a 950 °C). As amostras (ou provetes), após mostrarem um aspecto sólido, foram retiradas dos moldes e curadas ao ar livre em laboratório a 20 °C por diferentes períodos de tempo (Figura 4.3 - b).



Figura 4.1 – Aspecto do precursor em bruto após moagem

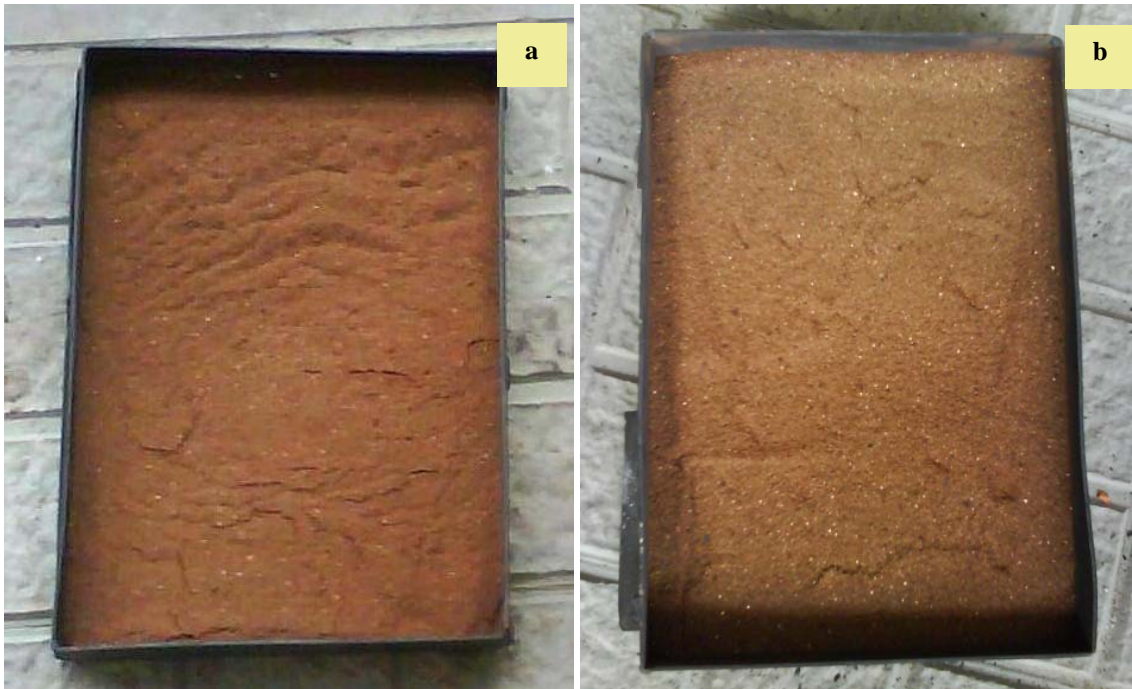


Figura 4.2 – Aspecto do precursor após calcinação: a) 800 °C, b) 950 °C

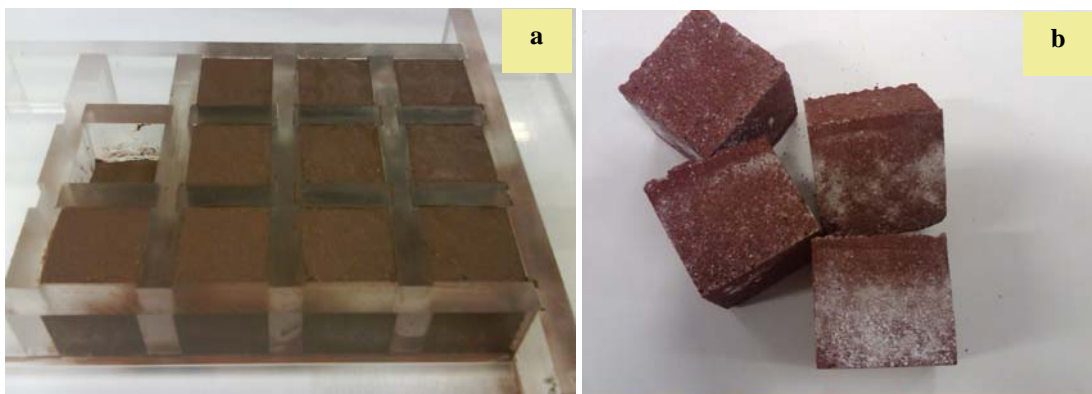


Figura 4.3 – Produção de amostras de AGA com 40x40x40 mm: a) após colocação nos moldes, b) após terem sido desenformados

4.2 Ensaios de resistência mecânica à compressão

Realizaram-se duas Séries de ensaios de resistência mecânica à compressão. Na Série I (amostras produzidas com o precursor calcinado a 800 °C), 160 amostras foram curadas a seco durante 7, 14, 21, 28, 35, 42, 63 e 91 dias. Após este período de cura, 18 amostras foram colocadas em recipientes de 1 L de água (Figura 4.4) durante 24h e 7, 14, 21, 28, 35, 42, 63 e 91 dias (2 amostras por copo, para 9 tempos de imersão, para se obterem resultados em duplicado). No final de cada período de imersão, foi determinada a resistência mecânica à

compressão de cada amostra. Antes de colocar os provetes em água, 2 amostras foram ensaiadas a seco. Assim, avaliou-se a evolução da resistência mecânica à compressão, em seco e após imersão em água ao longo de 91 dias.

Na Série II de ensaios (amostras produzidas com o precursor calcinado a 950 °C), foram produzidas outras 160 amostras, que tiveram tratamento igual. Ou seja, no total, foram ensaiados 320 provetes.

Para os ensaios de resistência mecânica à compressão (Figura 4.5) foi utilizado um equipamento ELE International, modelo 3000 (Inglaterra), tendo estes sido executados de acordo com a norma ASTM C 109.



Figura 4.4 – Amostras imersas em água (Séries I e II)



Figura 4.5 – Ensaio de resistência mecânica à compressão

4.3 Ensaios de adsorção

Para os ensaios de adsorção e de biodegradação (ponto 4.4), foi utilizado um protótipo laboratorial, constituído por uma coluna em acrílico (biofiltro), de secção circular, com 42 cm de altura por 14 cm de diâmetro (Figura 4.6), ocupando o meio de enchimento 35 cm, como se pode visualizar na Figura 4.7. Utilizaram-se 3 tomas para amostragem (P1, P2 e P3), espaçadas entre si 10 cm (ver pormenores na Figura 4.6).

Para o meio de enchimento produziram-se AGA com diâmetro efectivo de 2 cm (Figura 4.8), curados a seco durante 35 dias (semelhantes aos da Série I), tal como sugerido por Silva *et al.* (2010a). O diâmetro médio está dentro dos valores observados na literatura para materiais de enchimento utilizados em biofiltros (ver Tabela 2.5).

A área superficial (A_s) do filtro era de $0,0154 \text{ m}^2$ e o volume de enchimento (V_e) de 5,4 L, a que correspondem uma área útil (A_u) de $0,0065 \text{ m}^2$ e um volume útil (V_u) de 2,3 L, dado que a altura da lâmina líquida (h_{LL}) coincidiu com a altura do enchimento (h_e).

A superfície específica do meio de enchimento foi determinada pelo método de Blaine com permeabilidade ao ar, utilizando um equipamento modelo EN 196-6 da Acme Labo (França), tendo sido apurado o valor de $2,4 \text{ m}^2/\text{g}$. A massa volúmica foi determinada através do método de pesagens tal como apresentado na norma NP-EN 1097-3 (2000), tendo sido estimado o valor de $1\,625 \text{ kg/m}^3$. Utilizando a mesma norma, determinou-se o índice de vazios (n) do agregado, que deu 0,42.

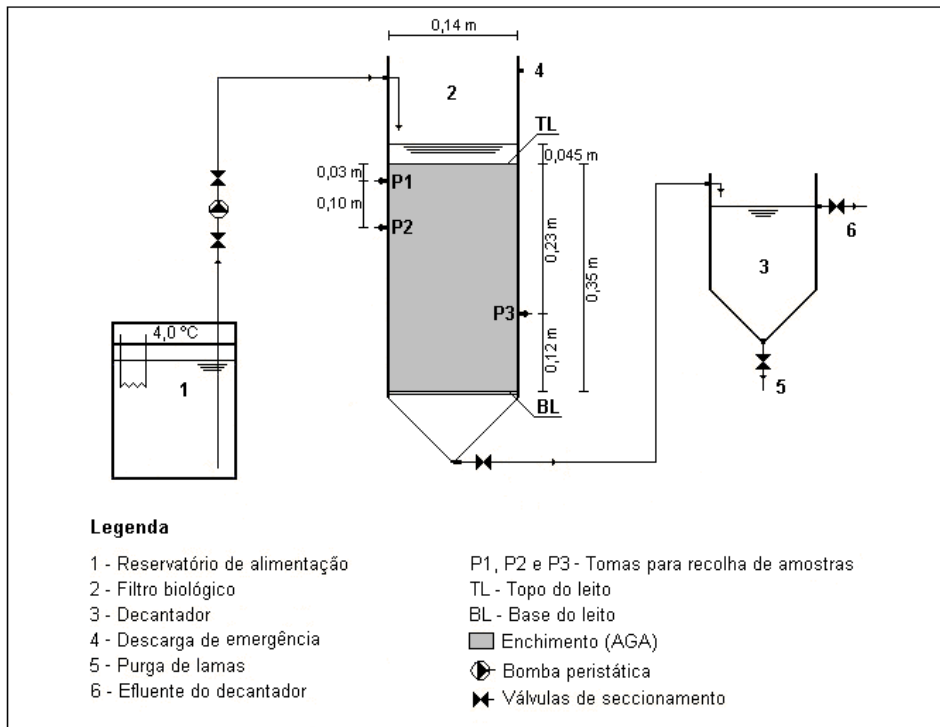


Figura 4.6 – Representação esquemática do biofiltro



Figura 4.7 – Biofiltro utilizado como coluna para ensaio de adsorção (Série III)



Figura 4.8 - Meio de enchimento (AGA com 2 cm)

A coluna foi operada em modo fed-batch, tal como nos ensaios de Opoku (2007), ou seja, incluindo as fases de enchimento com a solução de alimentação, reacção durante 15 minutos, esvaziamento e recolha de amostras para análise (ciclo de enchimento-reacção-esvaziamento). O volume necessário para o meio de enchimento ficar submerso foi de 2,3 L.

Realizou-se uma Série de ensaios com 3 ensaios de adsorção em coluna (Série III), com soluções sintéticas de cloreto de amónio (NH_4Cl), nitrato de potássio (KNO_3) e hidrogeno fosfato di-potássico (K_2HPO_4) tal como apresentado na Tabela 4.1. Prepararam-se soluções concentradas de cada reagente, para a concentração estequiométrica de 20 g de $\text{N-NH}_4/\text{L}$, $\text{N-NO}_3/\text{L}$ e $\text{P-PO}_4/\text{L}$, tendo sido obtidas as concentrações reais de 20,5 g $\text{N-NH}_4/\text{L}$, 19,8 g $\text{N-NO}_3/\text{L}$ e 23,2 g de $\text{P-PO}_4/\text{L}$. Para execução dos ensaios, estas soluções foram diluídas de forma a ser utilizada uma concentração afluenta de 100 mg/L de N-NH_4 , N-NO_3 e P-PO_4 em cada ciclo de 15 minutos, que são concentrações de acordo com as utilizadas noutros estudos (Tsalakanidou (2006), Opoku (2007), Kaasik *et al.* (2008)). Cada ensaio teve a duração de 40 ciclos.

Recolheram-se amostras da solução de alimentação e de cada volume drenado (*i.e.* no início e final de cada ciclo de enchimento-reacção-drenagem) para análise e determinação das respectivas concentrações iniciais (C_i) e finais (C_f), tal como definido na Eq. (2.1). O pH e temperatura foram medidos em cada amostra. O peso do material de enchimento utilizado foi de 4 813 g (Ms).

A solução de alimentação, preparada para 1 dia de ensaio, foi mantida a 4 °C numa arca refrigeradora ISCO FTD 220 (Itália), adaptada para funcionar como reservatório, com capacidade útil de 80 L, temperatura regulável e termóstato.

Tabela 4.2 – Soluções para preparar a solução de alimentação nos ensaios de adsorção (Série III)

Solução	Composição	Massa para preparar 1 L de solução concentrada (g)	Volume de solução concentrada utilizado em cada ciclo (mL/L) ²⁾	Concentração a utilizada em cada ciclo (mg/L)
Cloreto de amónio (20 g N- NH ₄ /L) ¹⁾	NH ₄ Cl	76,41	2	100
Nitrato de potássio (20 g N- NO ₃ /L) ¹⁾	KNO ₃	144,3	11,6	100
Hidrogeno fosfato di-potássico (20 g P- PO ₄ /L) ¹⁾	K ₂ HPO ₄	99,42	10	100

¹⁾ Valores determinados: 20,5 g N-NH₄, 19,8 g N-NO₃ e 23,2 g de P-PO₄

²⁾ Em 2,3 L de água (volume de cada ciclo de 15 minutos)

4.4 Ensaios de biodegradação

4.4.1 Operação do biofiltro

Nos ensaios de biodegradação (Série IV) utilizou-se o biofiltro das Figuras 4.6 e 4.7, mas alterou-se o nível de líquido para funcionar com o leito submerso, tendo sido estabelecida uma altura de lâmina líquida acima do topo de enchimento (h_{LLe}) de 4,5 cm. A alimentação foi descendente, tendo o volume disponível para reacção, ou volume útil total (V_{ut}), sido de 3 L, ou seja o somatório entre o V_u do meio de enchimento (2,3 L) e o volume correspondente à h_{LLe} (0,7 L). O biofiltro foi coberto com um pano preto para se evitar a fotodegradação.

A operação do biofiltro envolveu as fases de colonização e de ensaios para avaliar a remoção de matéria orgânica e azoto (amónio e nitrato). Utilizou-se um efluente sintético, cuja fonte de fonte de carbono foi o acetato de sódio e a de azoto o cloreto de amónio.

Para a colonização foi estabelecida uma carga de 45 g CQO/(m³.h) e 4,5 g N-NH₄/(m³.h) (200 mg CQO/L e 20 mg N-NH₄/L), enquanto nos ensaios de biodegradação utilizou-se uma carga de 23 g CQO/(m³.h) e 2,3 g N-NH₄/(m³.h) (100 mg CQO/L e 10 mg N-NH₄/L), a que corresponde uma razão C/N de 4 (típica de efluentes de tratamento secundário, ver Tabela 2.1). Entendeu-se que, sendo os primeiros ensaios para avaliar a capacidade do AGA como material potencial para enchimento de processos de tratamento de águas residuais, se deveria começar por uma carga orgânica e de azoto baixa (*i.e.* avaliar o biofiltro com AGA como um processo de tratamento de afinação para remoção de residuais de carbono e azoto).

A alimentação, além das fontes de carbono e azoto, incluiu soluções de oligoelementos, cloreto de férrico, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio e tampão, de acordo com as características apresentadas em Dang *et al.*, (1989), estando as proporções base utilizadas e composição indicadas na Tabela 4.2. As soluções de acetato e de azoto eram preparadas de forma

concentrada, sendo diluídas de acordo com as cargas pretendidas. A aplicação das proporções indicadas na Tabela 4.2 garantiu a manutenção de uma relação mínima entre o carbono e os nutrientes azoto e fósforo, indispensável para a actividade microbiológica.

A alimentação (afluente), preparada para vários dias em função do caudal de operação, foi mantida numa estufa ISCO FTD 220 (Itália) a 4°C, para evitar a biodegradação, e enviada para a entrada dos leitos através de uma bomba peristáltica peristáltica ISMATEC MCP CA4 (Suíça), a um caudal de 0,5 L/h (*i.e.* uma CH de 0,032 m/h).

Para evitar o desenvolvimento de biofilme no sistema de alimentação, que poderia reduzir as cargas afluentes ao biofiltro, a tubagem foi substituída a cada três dias durante a preparação da alimentação. Os tubos eram lavados e mantidos durante 3 dias numa solução de ácido clorídrico diluído a pH inferior a 2, para remoção do biofilme.

Tabela 4.3 – Soluções usadas para preparar a solução de alimentação

Solução	Composição	Concentração (g/L)	Volume usado na alimentação (mL/L)
Tampão	KH_2PO_4	8,50	50
	K_2HPO_4	21,75	
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	33,40	
	NH_4Cl	1,70	
Sulfato de magnésio	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	22,50	15
Cloreto de cálcio	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36,43	15
Cloreto de ferro (III)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,250	15
Oligoelementos	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,040	15
	H_3BO_3	0,060	
	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,040	
	EDTA	0,0555	
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,0445	
	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,032	
Cloreto de amónio (20 g N/L)	NH_4Cl	76,41	4 ¹⁾ ; 125,2 ²⁾
Acetato de sódio (80 g C/L)	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	453,60	36 ¹⁾ ; 72 ²⁾

¹⁾ Colonização

²⁾ Ensaios de biodegradação

4.4.2 Colonização do biofiltro

A colonização do leito teve como objectivo principal introduzir biomassa no meio, criando, simultaneamente, condições para o desenvolvimento e fixação rápida do biofilme nos grãos de AGA. O filtro foi inoculado com a biomassa oriunda das lammas de uma ETAR de lammas activadas, após lavagem e arejamento durante 2 dias.

O procedimento foi adaptado do observado nos trabalhos de Mano (1996), Martins (1998) e Albuquerque (2003b) e incluiu as seguintes acções diárias: drenagem total do filtro, substituição do reservatório com alimentação fresca (de acordo com os volumes apresentados na Tabela 4.2.) e funcionamento em circuito fechado a um caudal de 0,5 L/H (CH de 0,032 m/h), tal como se pode observar na Figura 4.9. O ciclo repetiu-se por 15 dias.



Figura 4.9 – Colonização do biofiltro (Série IV)

De 2 em 2 dias, antes de cada mudança de alimentação, recolheram-se amostras à entrada e em P3 para a medição de pH, OD, temperatura e determinação da CQO.

4.4.3 Ensaio de biodegradação

O filtro (Figura 4.10) foi operado em contínuo durante 8 semanas, com um caudal de 0,5 L/H (CH de 0,032 m/h), para as cargas definidas no ponto 4.4.1 (de acordo com os volumes

apresentados na Tabela 4.2). Foram monitorizadas 3 secções do filtro (TL-P1, P1-P2 e P2-P3), com V_u de 0,19, 0,65 e 0,65 L, respectivamente, a que corresponderam TRH de 0,4, 1,3 e 1,3 h (Figura 4.11).

Duas vezes por semana, recolheram-se amostras à entrada e nos pontos P1, P2 e P3 para a medição de pH, OD, temperatura e determinação da CQO, $N-NH_4$, $N-NO_2$ e $N-NO_3$. O estudo apenas incidiu sobre a avaliação da remoção de matéria orgânica (com base na variação da CQO) e de azoto (com base na variação de amónio, nitrito e nitrato) entre o TL e a toma P3 (*i.e.* para uma h_e de 23 cm e uma altura de água de 27,5 cm, ou seja para um V_{ut} de 2,2 L).

Decidiu-se estudar apenas este comprimento de leito, uma vez que não existia uma toma na zona basal do filtro (ver Figura 4.6) e o efluente final apresentaria características que não permitiriam avaliar com rigor as taxas de remoção no AGA. Entre a BL e a saída existia um tubo com cerca de 1,5 m que, durante a fase de colonização, ficou coberto de algas e biofilme, onde poderia ocorrer remoção de matéria orgânica e azoto (ver Figura 4.10). Assim, haveria remoção de carbono e azoto em 12 cm de meio de enchimento (entre P3 e a BL) e no tubo de saída que não poderia ser contabilizada com precisão.



Figura 4.10 – Biofiltro durante os ensaios de biodegradação (Série IV)

4.5 Métodos analíticos

Para medição do pH e temperatura foi utilizada uma sonda Sentix 41 ligada a um medidor multiparamétrico Multi 340i, ambos da marca WTW (Alemanha). A medição de OD realizou-se com uma sonda OxiCall 325 da WTW e com o mesmo medidor.

Para determinação da CQO, N-NH₄, N-NO₂ e N-NO₃ foram utilizados cuvetes-teste e um espectrofotômetro de visível (340 nm a 900 nm) Cadas 50, com tecnologia de raio de referência (RBT), da HACH LANGE (Alemanha). Para a CQO utilizaram-se as cuvetes-teste LCK 314 (15-150 mg/L) e LCK 514 (100-2000 mg/L), cujo método incluiu uma oxidação com dicromato de potássio, de acordo com a norma DIN 38409-4. O N-NH₄ foi determinado através das cuvetes-teste LCK 303 (2-47 mg/L) e LCK 302 (47-130 mg/L), de acordo com o procedimento da norma DIN 38406-E 5-1, enquanto que para a avaliação do N-NO₂ e N-NO₃ foram utilizadas as cuvetes-teste LCK 341 (0.015 to 0.6 mg N-NO₂/L), LCK 339 (0.23 to 13.5 mg N-NO₃/L) e LCK 340 (5 to 35 mg N-NO₃/L), de acordo com os procedimentos das normas DIN 38405 D10 (nitrito) e DIN 38405-9 (nitrato).

O P-PO₄ foi determinado pelo método do ácido vanodomolibdofosfórico, de acordo com o do Standard Methods (APHA-AWWA-WEF (1999)).

5. RESULTADOS

5.1. Resistência mecânica à compressão

As amostras da Série I começaram a solidificar ao fim de um dia, tendo sido possível desenforma-las ao fim de 3 dias para continuarem o processo de cura a 20 °C. No caso das amostras da Série II foi necessário esperar cerca de 6 dias para as desenformar. Após colocação em água, as amostras curadas a 7 dias dissolveram-se ao fim de 2 dias, enquanto as curadas a 14 e 21 dias foram-se desfragmentando ao longo do tempo, como apresentado na Figura 5.1.

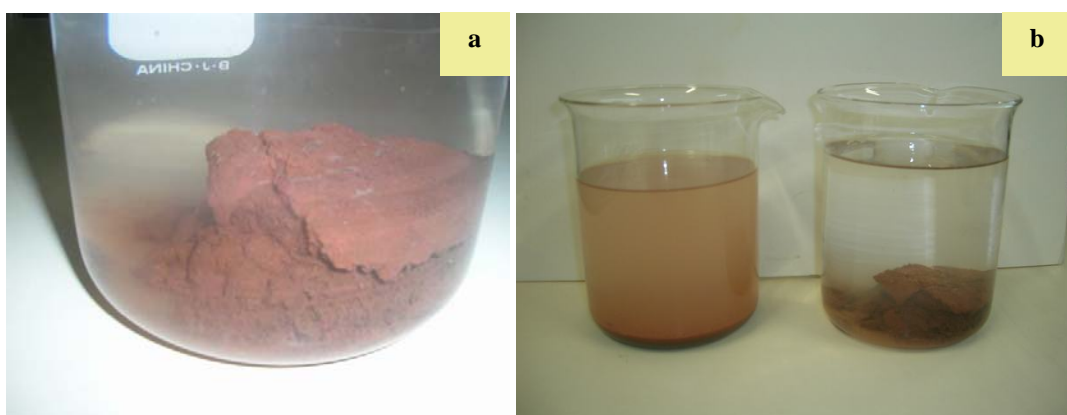


Figura 5.1 – Amostras em água: a) 7 dias de cura (Série I), b) 7 e 21 dias de cura (Série II)

Só foi possível ensaiar as amostras com tempos de cura superior a 28 dias, para qualquer das Séries. Apesar de algumas das amostras curadas a seco a 21 dias, se apresentarem sólidas ao fim do tempo de imersão, em geral, desfragmentavam quando se colocavam na máquina para ensaio (Figura 5.2 – a). Foi possível ensaiar todas as amostras curadas a seco para períodos superiores a 35 dias, para qualquer dos tempos de imersão em água (24 h a 91 dias), como ilustrado a título exemplificativo na Figura 5.2 – b, sendo os valores médios relativos a duplicados apresentados na Tabela 5.1. Para algumas das amostras curadas a seco durante 28 dias não foi possível realizar o ensaio de compressão.

Os resultados de todos os ensaios são apresentados no Anexo I.



Figura 5.2 – Amostras após ensaio para avaliar a resistência mecânica à compressão: a) 21 dias de cura (Série I), b) 35 dias de cura (Série II)

Tabela 5.1 – Variação média (\pm intervalo de confiança)¹⁾ da resistência mecânica à compressão (Séries I e II)

		Tempo de cura a seco (dias)					
		28	35	42	63	91	
Série I	Tempo de imersão	seco	4,19 \pm 1,07	4,23 \pm 1,77	3,77 \pm 2,23	4,73 \pm 0,39	3,85 \pm 0,79
		24h	0,21 \pm 0,41	2,26 \pm 0,07	2,17 \pm 1,16	2,30 \pm 0,01	1,52 \pm 0,63
		7 dias	0,26 \pm 0,52	2,13 \pm 0,32	2,17 \pm 0,12	1,95 \pm 0,15	1,33 \pm 0,57
		14 dias	0,42 \pm 0,81	1,61 \pm 0,11	0,73 \pm 0,63	1,25 \pm 0,46	1,69 \pm 0,13
		21 dias	0,30 \pm 0,59	1,21 \pm 0,94	1,21 \pm 0,34	1,52 \pm 0,00	1,57 \pm 0,17
		28 dias	0,00 \pm 0,00	1,82 \pm 0,66	1,21 \pm 0,01	1,76 \pm 0,02	1,85 \pm 0,31
		35 dias	0,00 \pm 0,00	1,55 \pm 0,19	0,98 \pm 0,46	0,84 \pm 0,33	1,71 \pm 0,09
		42 dias	0,00 \pm 0,00	1,40 \pm 0,37	1,08 \pm 0,14	1,75 \pm 0,40	1,13 \pm 0,77
		63 dias	0,00 \pm 0,00	1,63 \pm 0,07	0,98 \pm 0,15	1,68 \pm 0,24	1,10 \pm 0,04
		91 dias	0,00 \pm 0,00	1,50 \pm 0,29	0,83 \pm 0,44	1,33 \pm 0,16	1,08 \pm 0,66
Série II	Tempo de imersão	seco	8,58 \pm 0,00	5,49 \pm 0,16	6,28 \pm 0,53	8,67 \pm 0,67	7,28 \pm 0,12
		24h	5,00 \pm 0,00	2,06 \pm 0,34	3,90 \pm 0,09	4,19 \pm 0,17	5,82 \pm 0,70
		7 dias	0,55 \pm 0,18	0,58 \pm 0,02	1,48 \pm 0,32	2,06 \pm 0,08	2,67 \pm 0,07
		14 dias	0,60 \pm 0,11	0,38 \pm 0,01	1,20 \pm 0,04	1,67 \pm 0,06	3,78 \pm 0,11
		21 dias	0,28 \pm 0,54	0,63 \pm 0,26	0,71 \pm 0,16	1,44 \pm 0,53	2,24 \pm 0,05
		28 dias	0,00 \pm 0,00	0,51 \pm 0,12	1,07 \pm 0,08	1,22 \pm 0,33	2,31 \pm 0,08
		35 dias	0,61 \pm 0,24	0,73 \pm 0,34	1,24 \pm 0,37	1,18 \pm 0,11	2,72 \pm 0,54
		42 dias	0,61 \pm 0,29	0,78 \pm 0,44	1,48 \pm 0,11	1,41 \pm 0,71	1,96 \pm 1,03
		63 dias	0,33 \pm 0,65	0,98 \pm 0,16	1,41 \pm 0,03	1,06 \pm 0,50	3,18 \pm 0,38
91 dias	0,89 \pm 0,47	0,53 \pm 0,09	1,32 \pm 0,21	1,56 \pm 0,63	3,14 \pm 0,17		

¹⁾ considerando um nível de confiança de 95%, para um tamanho de amostra de 2.

A variação da resistência mecânica à compressão das amostras em seco e após imersão em água é apresentadas nas Figuras 5.3 e 5.4.

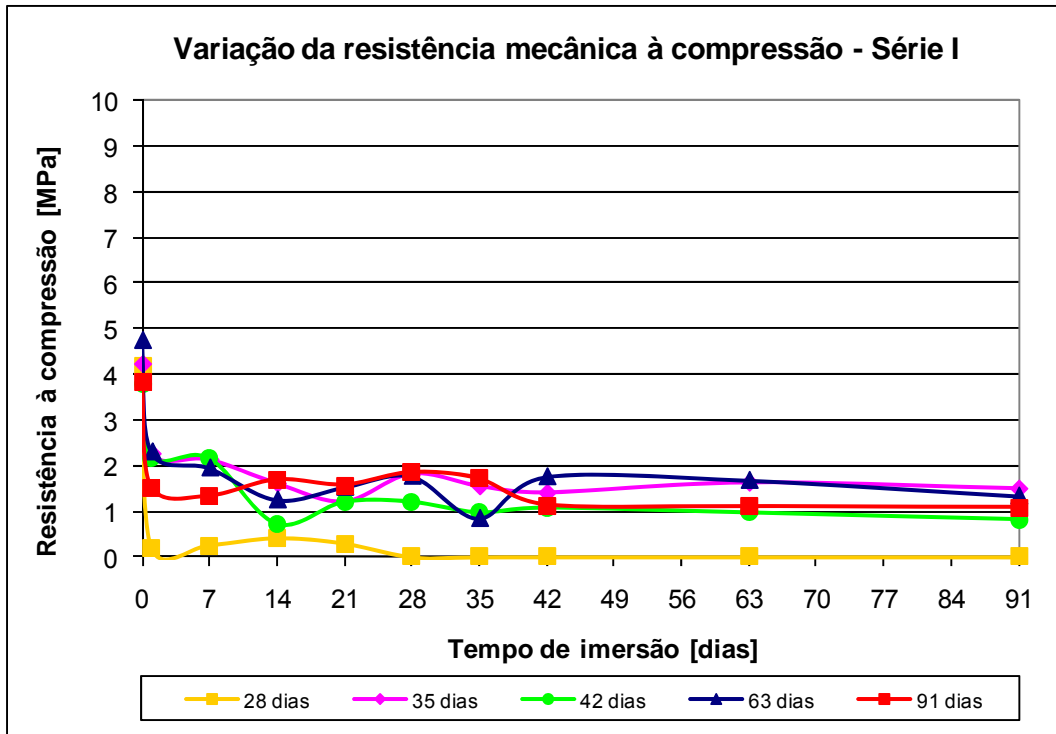


Figura 5.3 – Variação da resistência mecânica à compressão ao longo do tempo de imersão para os ensaios da Série I

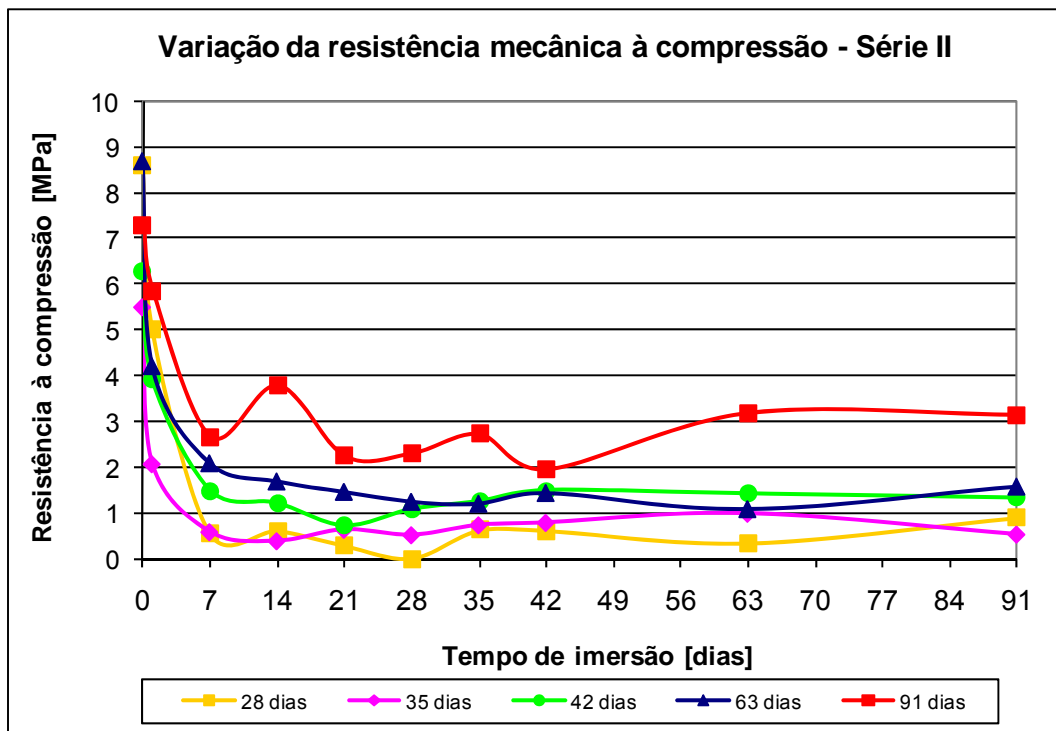


Figura 5.4 – Variação da resistência mecânica à compressão ao longo do tempo de imersão para os ensaios da Série II

5.2. Ensaio de adsorção

A fim de harmonizar a utilização de termos na apresentação e discussão de resultados, decidiu-se utilizar, sempre que necessário, os termos *azoto amoniacal*, *nitrato* e *fosfato* associados a $N-NH_4$, $N-NO_3$ e $P-PO_4$ respectivamente (*i.e.* o nome dos iões em solução), que aparecem também mais amplamente referidos na bibliografia consultada (Grady *et al.* (1999), Metcalf e Eddy (2002), Wanner *et al.* (2006)). A referência a *fósforo* está, também, associado a $P-PO_4$ uma vez que é a única fonte deste elemento nos ensaios experimentais.

Para os ensaios de adsorção (Série III) utilizaram-se agregados com 2 cm de diâmetro (Figura 4.8), da mistura curada a seco durante 35 dias da Série II, que tinha sido já estudada por Silva *et al.* (2009, 2010a), e que foi considerada estável para aplicação a longo termo em água. Na Figura 5.5 apresenta-se a variação da concentração inicial (C_i) e final (C_f) obtida nos ensaios com $N-NH_4$, $N-NO_3$ e $P-PO_4$ para os 40 ciclos de enchimento-reacção-esvaziamento que, no total, perfizeram 10 h de ensaio. A Figura 5.6 apresenta a variação de pH.

A concentração inicial apresentada é uma média de todos os valores determinados para o afluente. A solução de alimentação era preparada diariamente e dava para cerca de 14 ensaios (*i.e.* para cada série de ensaios com um reagente diferente, preparam-se 3 soluções de alimentação).

Os resultados de todos os ensaios são apresentados no Anexo II.

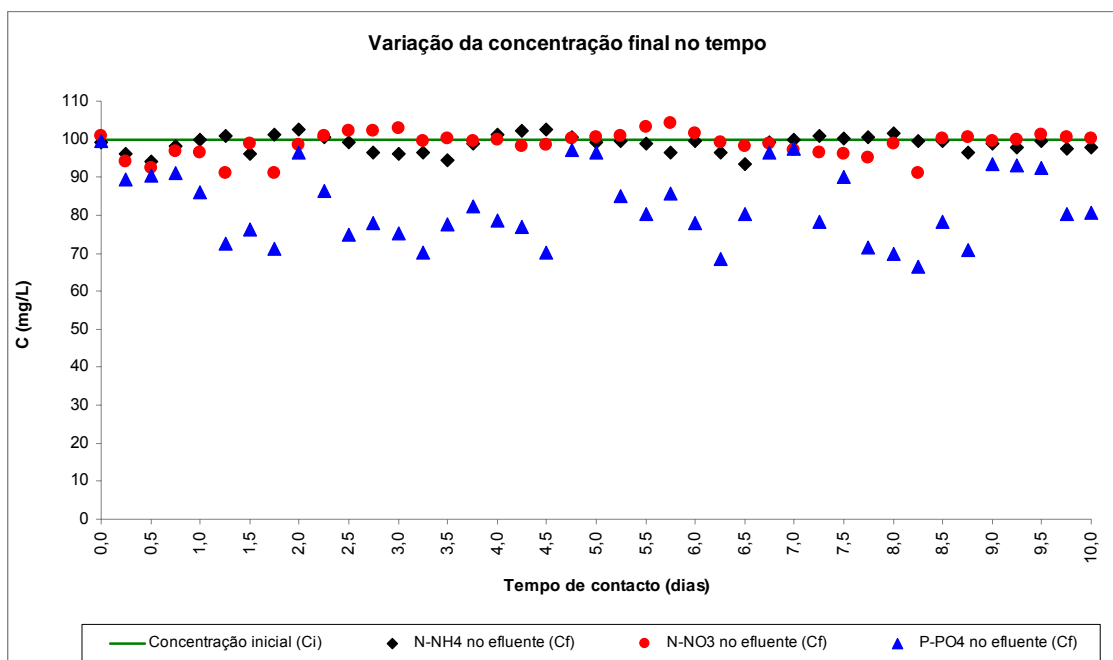


Figura 5.5 – Variação de $N-NH_4$, $N-NO_3$ e $P-PO_4$ ao longo do tempo de ensaio (Série III)

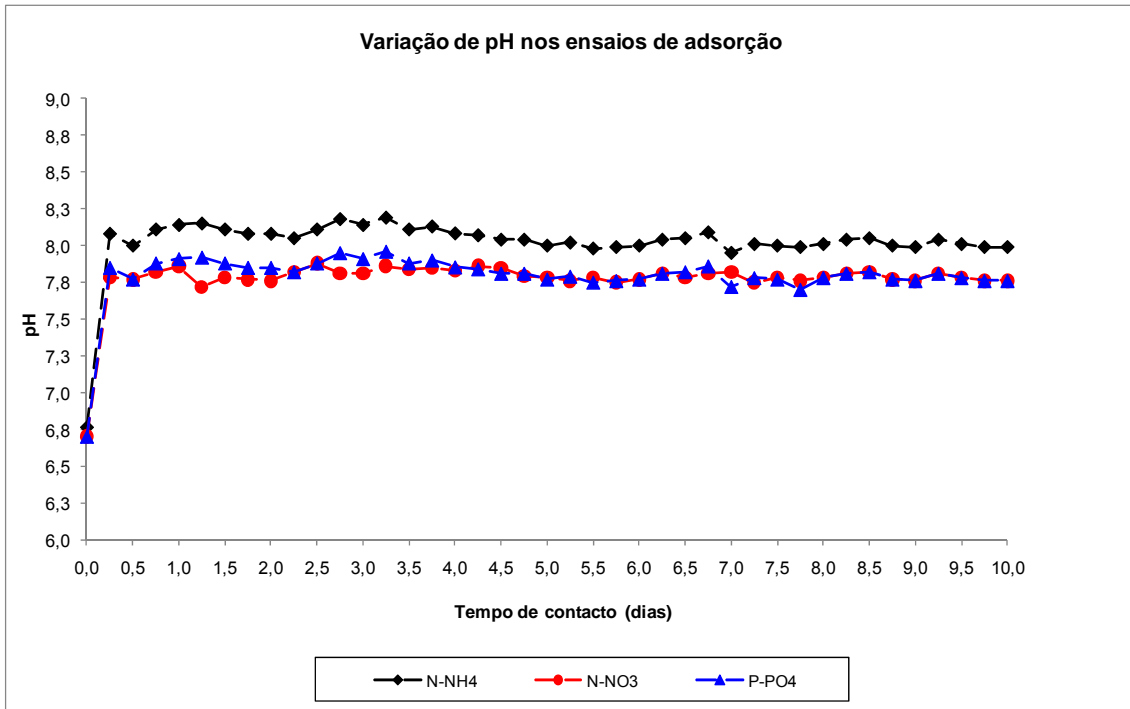


Figura 5.6 – Variação do pH ao longo do tempo de ensaio (Série III)

5.3. Ensaios de biodegradação

Os resultados da colonização do filtro são apresentados na Tabela 5.2. A colonização do filtro ocorreu em menos de 6 dias (Figura 5.7), com uma ER média de 30%, a que correspondeu uma taxa de remoção de matéria orgânica (r_{CQO}) de 12 g CQO/(m³.h) para uma carga orgânica média aplicada (COA) de 40 g CQO/(m³.h). Os resultados mostram, ainda, que havia disponibilidade de OD no filtro (1,4 mg/L, em média), o que faz presumir que a ER poderia melhorar com um tempo de operação superior. Contudo, o objectivo desta fase era apenas conseguir a colonização do filtro para os ensaios de biodegradação. A Figura 5.7 mostra que entre o 6º e o 14º dia de colonização o filtro atingiu as condições quase-estacionárias.

Estes valores são similares aos obtidos por Albuquerque (2003b) e Albuquerque *et al.* (2009), num biofiltro com enchimento de pozolana e com menor Vu e TRH, que observaram condições quase-estacionárias após 2 a 3 dias do arranque, a que corresponderam uma ER média de 26,7% e um r_{CQO} de aproximadamente 30 g CQO/(m³.h), mas para COA superiores. A diferença de 3 a 4 dias entre tempos de colonização e o menor valor de r_{CQO} observado para o AGA podem estar relacionados com o meio alcalino detectado no biofiltro (o pH variou entre 8,18 e 8,65), que pode ter retardado o processo de adesão e desenvolvimento de biofilme. Grady *et al.* (1999) refere que valores de pH superiores a 8 podem retardar o processo de adesão do biofilme a um suporte, nomeadamente na fase inicial da agregação de polímeros.

A observação local do filtro, ao nível do topo do leito, confirmou, como se pode observar na Figura 5.8., que a colonização do AGA foi bem sucedida.

Tabela 5.2 – Resultados da colonização do filtro (Série IV)

Tempo (dias)	Temperatura (°C)		pH		OD (mg/L)		CQO (mg/L)	
	Afluente	P3	Afluente	P3	Afluente	P3	Afluente	P3
0	19,6	20,1	7,12	8,35	5,7	1,3	204	198
2	19,3	19,8	7,25	8,65	6,2	1,7	212	218
4	19,5	20,3	7,18	8,44	5,9	2,1	184	178
6	20,0	20,5	7,08	8,58	4,3	1,1	165	168
8	19,4	20,4	7,17	8,36	6,2	1,5	172	130
10	19,5	20,6	7,28	8,18	6,3	1,1	189	124
12	19,6	20,2	7,21	8,32	5,1	1,2	168	116
14	19,2	20,4	7,11	8,36	5,3	1,0	174	121
Média ¹⁾	19,5 ± 0,2	20,3 ± 0,2	7,18 ± 0,05	8,41 ± 0,10	5,6 ± 0,5	1,4 ± 0,3	184 ± 12	157 ± 27

¹⁾ Considerando um nível de confiança de 95%, para um tamanho de amostra de 8.

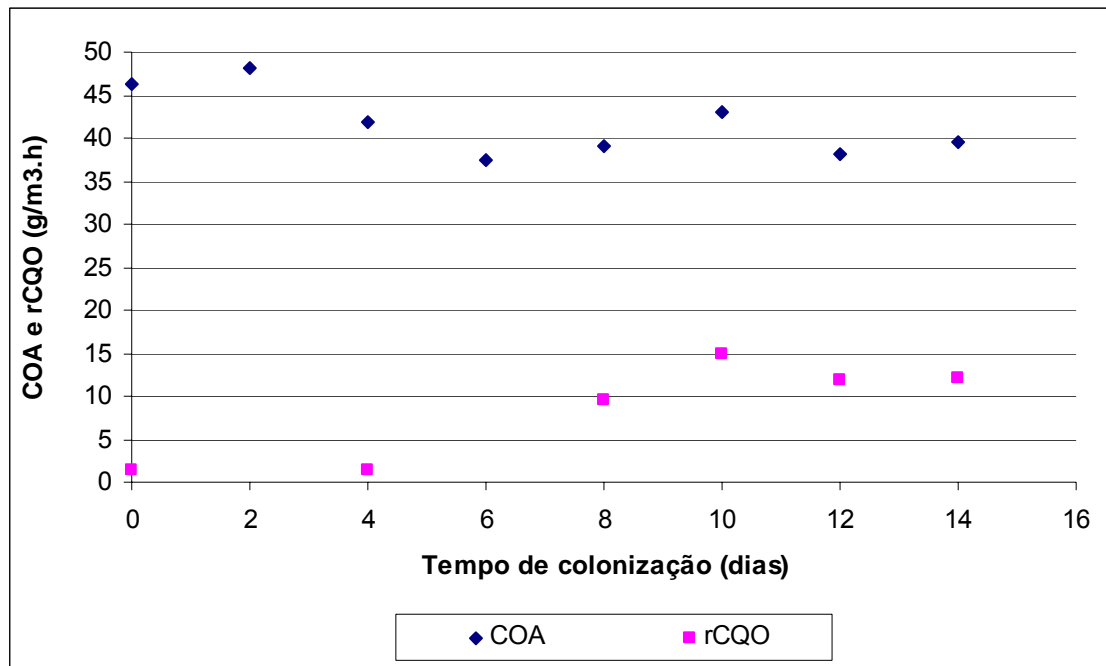


Figura 5.7 – Variação das cargas orgânicas aplicada e removida durante a colonização do filtro (Série IV)



Figura 5.8 – Aspecto de AGA colonizados no topo do leito (Série IV)

Na Tabela 5.3 apresentam-se os resultados dos ensaios de biodegradação (em termos de valor médio e intervalo de confiança). Os resultados globais são apresentados no Anexo III. Não se apresentam quaisquer valores para N-NO₂ porque os resultados foram sempre abaixo do limite de detecção (< 0,015 mg/L). O mesmo sucedeu para o N-NO₃ nas tomas P2 e P3.

Tabela 5.3 – Resultados dos ensaios de biodegradação (Série IV)

Parâmetro ¹⁾	Afluente	P1	P2	P3
Temperatura (°C)	20,7 ± 0,6	21,1 ± 0,4	21,4 ± 0,4	21,5 ± 0,4
pH	7 - 8	7,7 - 8,6	7,9 - 8,6	7,9 - 8,9
OD (mg/L)	6,3 ± 0,7	3 ± 0,3	2,6 ± 0,7	2,6 ± 0,5
CQO (mg/L)	102 ± 3	84 ± 9	82 ± 7	82 ± 8
N-NH ₄ (mg/L)	9,9 ± 0,4	8,6 ± 0,4	8,6 ± 0,6	8,3 ± 0,9
N-NO ₃ (mg/L)	-	0,7 ± 0,2	< 0,2	< 0,2

¹⁾ Considerando um nível de confiança de 95%, para os seguintes tamanhos de amostra: 13 (CQO), 11 (restantes parâmetros).

Nas Figuras 5.9 a 5.13 apresenta-se a variação dos vários parâmetros ao longo do tempo de ensaio para o afluente e pontos de amostragem P1, P2 e P3.

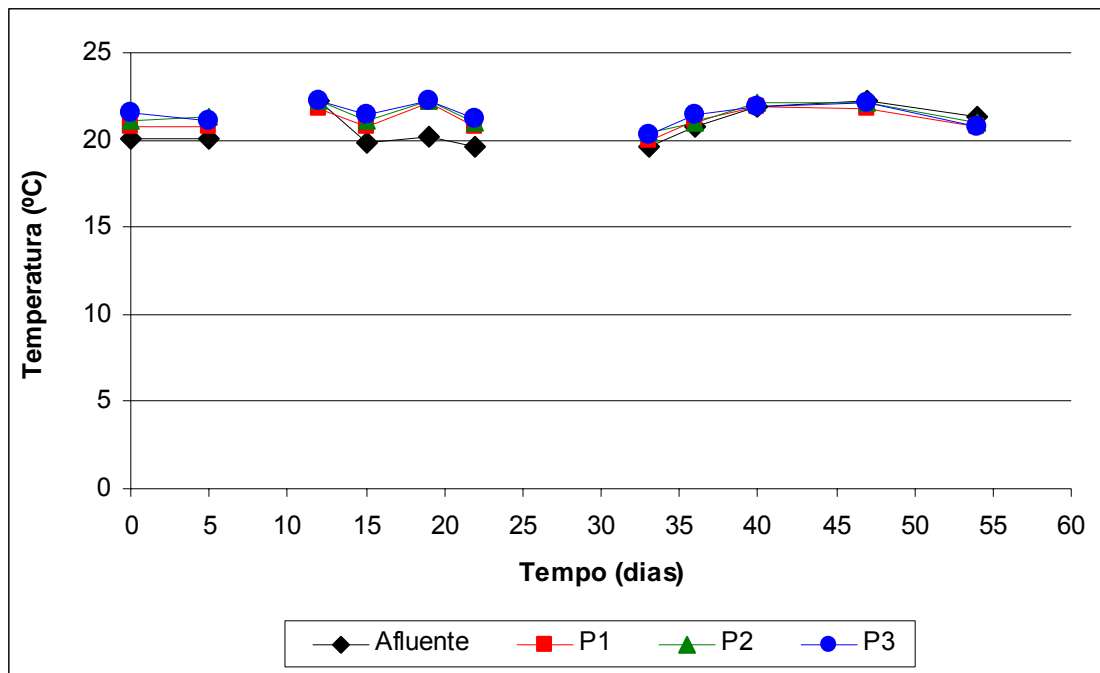


Figura 5.9 – Variação da temperatura no tempo (Série IV)

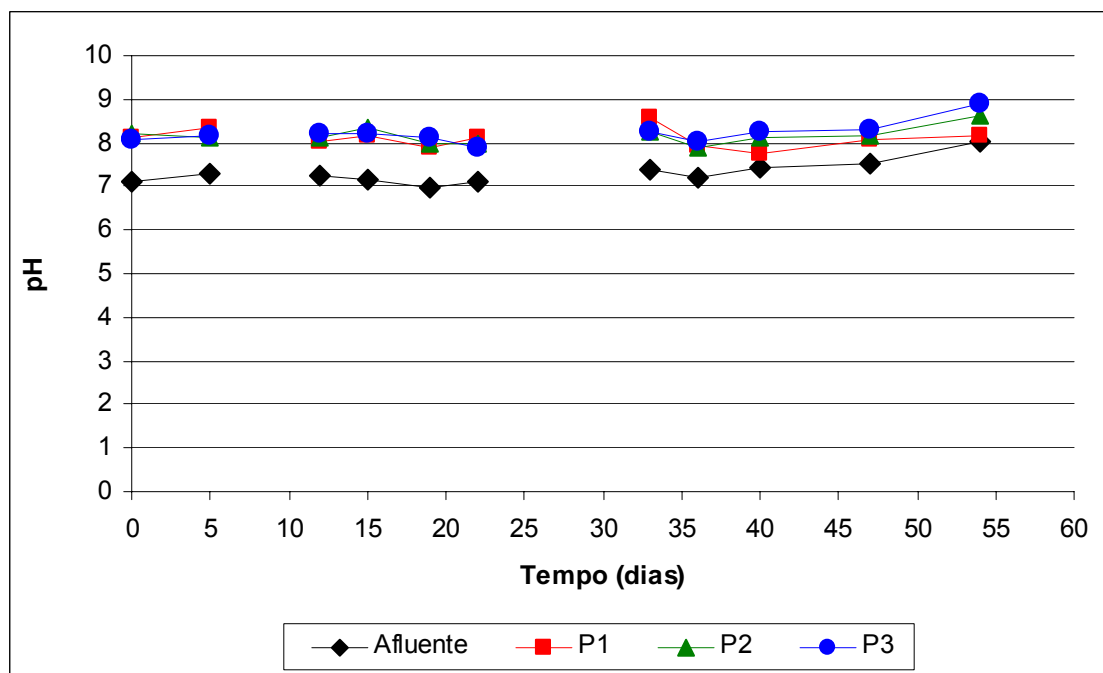


Figura 5.10 – Variação do pH no tempo (Série IV)

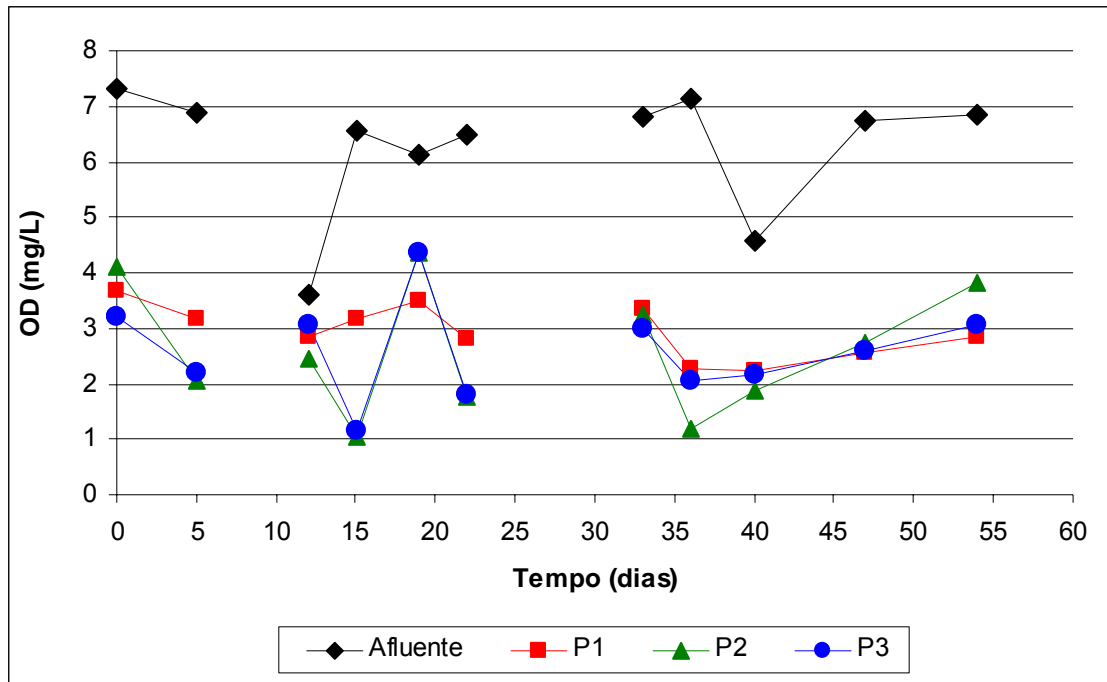


Figura 5.11 – Variação do OD no tempo (Série IV)

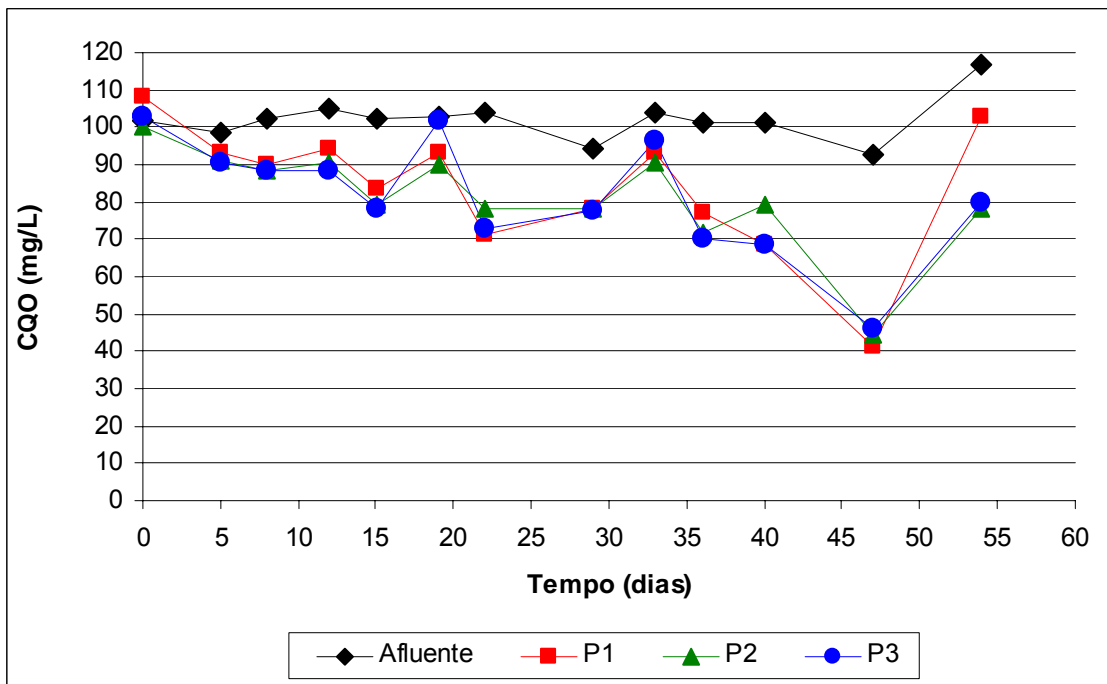


Figura 5.12 – Variação da CQO no tempo (Série IV)

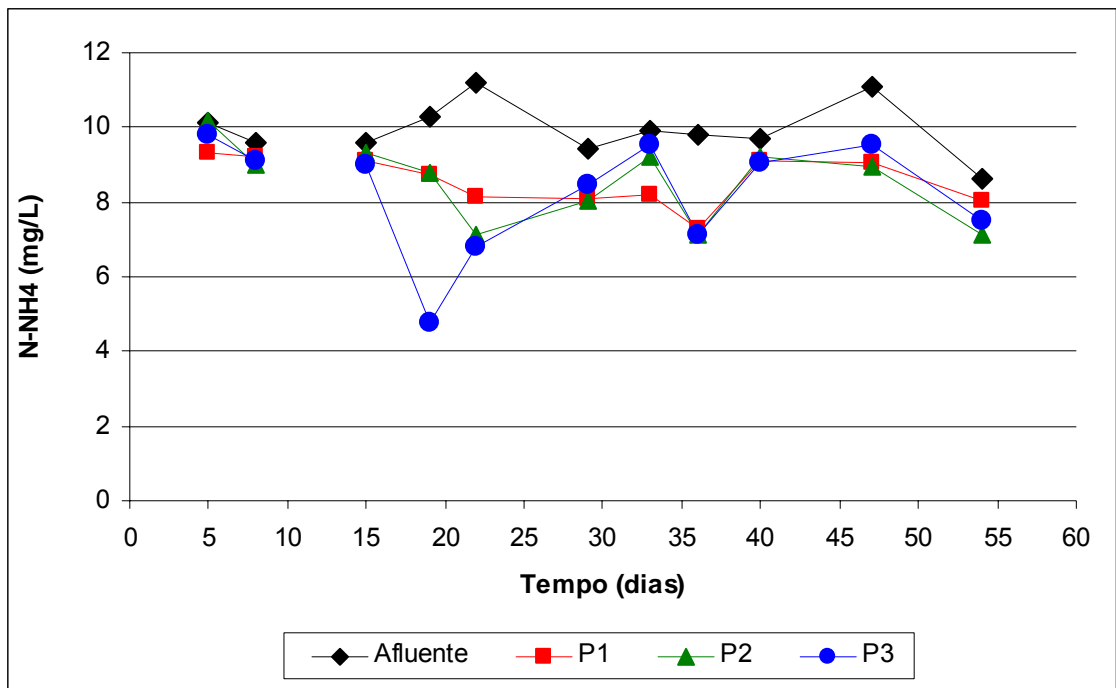


Figura 5.13 – Variação do N-NH₄ no tempo (Série IV)

6. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

6.1. Comportamento dos AGA em água

Independentemente do tratamento térmico dado ao precursor, os AGA apenas mostraram estabilidade em água para períodos de cura a seco superiores a 35 dias. Para 28 dias de cura a seco, só foi possível ensaiar alguns provetes da Série I (os que estiveram imersos em água até 21 dias). Todas as amostras curadas a seco em períodos inferiores a 28 dias, ou se dissolveram, ou se desintegraram antes dos ensaios de resistência mecânica à compressão. Estes resultados são similares aos detectados por Silva *et al.* (2010b), utilizando o mesmo precursor calcinado a 800 °C, produzido com razões R(P/S) e R(S/H) de 5 e 4, respectivamente, e um silicato com maior percentagem de água (L60), tendo concluído ser necessário um tempo mínimo de cura de 35 dias para activação do geopolímero a 20 °C. A destabilização de AGA para tempos de cura a seco inferiores a 28 dias terá estado relacionada com interferência da água na cinética da policondensação, levando à desestabilização molecular da matriz geopolimérica (Silva *et al.* (2009)).

Os resultados das amostras curadas a seco mostram um maior ganho de resistência nas que utilizaram um precursor calcinado a mais elevada temperatura (Série II), como se pode observar na Figura 6.1. Estes resultados estão de acordo com os de Torgal *et al.* (2008b), que observaram um ganho de resistência em AGA produzidos com precursor calcinado a temperaturas mais elevadas. Os resultados destes autores foram, contudo, cerca de cinco vezes e três vezes superiores aos obtidos a seco nos provetes das Séries I e II, respectivamente, o que estará relacionado com a utilização de uma concentração de NaOH de 24M, evidenciando a importância da concentração do activador no ganho de resistência do AGA.

De acordo com Torgal (2007), a utilização de precursor calcinado a temperaturas inferiores a 750 °C não tem praticamente qualquer influência na resistência à compressão de argamassas activadas alcalinamente, o que significa que, para este nível de temperatura, não há qualquer aumento da reactividade das lamas. Aumentando a temperatura para 800 °C, nota-se alguma reactividade do precursor mas apenas para tempos de cura muito elevados (superiores a 100 dias). Entre os 850 °C e os 1000 °C, a resistência à compressão de provetes curados a 20 °C aumenta consideravelmente, e proporcionalmente ao aumento de temperatura, em especial para tempos de cura superiores a 28 dias, que deverá estar relacionado com o processo de desidroxilação de minerais presentes na lama, conferindo, por exemplo, à muscovite características reactivas pelo aumento do seu carácter amorfo.

Assim, os resultados parecem indicar que poderá existir uma combinação ideal entre temperatura de calcinação do precursor e o tempo de cura após activação alcalina, que poderá definir a temperatura óptima para a obtenção de uma resistência adequada para determinado fim, permitindo, também, conferir eficiência energética ao processo. Esta análise poderá ser

melhor explorada no futuro, complementando os ensaios com análises à alteração da estrutura cristalina do geopolímero através de, por exemplo, difracção de raio-x e de espectros de infravermelhos.

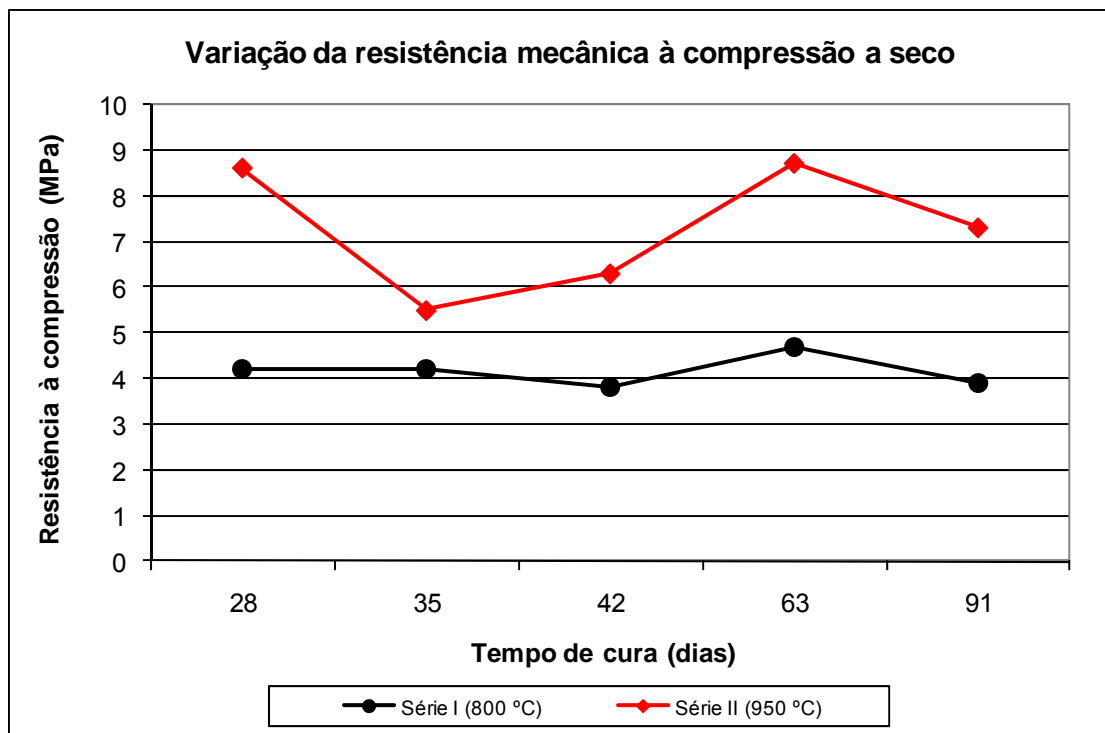


Figura 6.1 – Variação da resistência mecânica à compressão nas amostras curadas a seco (Séries I e II)

A imersão dos AGA em água levou ao decréscimo da sua resistência mecânica para menos de metade, logo após 24 h de imersão, com maior queda nas amostras da Série I, notando-se, contudo, uma estabilização da resistência ao longo do tempo de cura em água, com melhor resultados para as amostras curadas a seco durante tempos mais longos (63 e 91 dias). A maior parte das amostras da Série I com tempo de cura a seco de 28 dias, acabaram por não apresentar qualquer resistência após 21 dias de imersão.

Assim, o tempo de imersão em água influencia a resistência do AGA, como também foi observado por Kirschener e Harmuth (2004) para AGA alcalino-activados a partir de metacaulino. A presença de água em excesso afecta as espécies de hidrólise e, consequentemente, dificulta a cinética de policondensation, levando à desestabilização da matriz molecular do geopolímero nas amostras não activadas (as que apresentaram resistência mecânica nula, *i.e.* curadas a menos de 28 dias a 20 °C). Por outro lado, os iões OH⁻ podem lixiviar para fora da superfície do geopolímero levando ao aumento do pH (como também foi observado por Silva *et al.* (2010)), contribuindo para um desenvolvimento lento da resistência de compressão.

A título exemplificativo, analisa-se a evolução da resistência mecânica após imersão em água durante 91 dias, nas amostras curadas a seco entre 28 e 91 dias (Figura 6.2.) As amostras que foram ensaiadas a seco apresentaram uma resistência que foi cerca de duas vezes superiores no AGA produzido com precursor calcinado a 950 °C. 24 h após imersão, a resistência mecânica das amostras da Série I caiu cerca de 61%, mantendo-se entre 1 e 1,7 MPa durante os 91 dias de cura em água. Nas amostras da Série II, a resistência mecânica foi sempre mais elevada, tendo descido 20% nas primeiras 24h e mais 54% ao fim de 7 dias, mantendo-se, então, estável com valores entre 2 e 3,8 MPa.

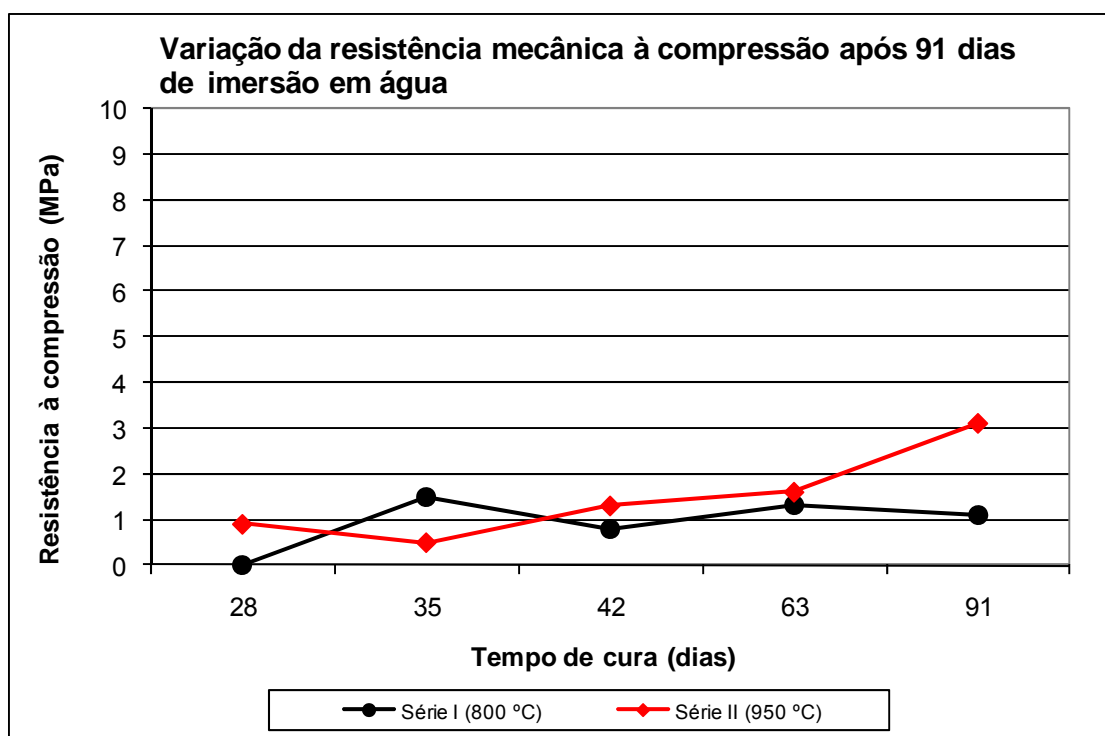


Figura 6.2 – Variação da resistência mecânica à compressão média após 91 dias de imersão em água, para as amostras curadas a seco entre 28 e 91 dias (Séries I e II)

Os resultados são similares aos observados por Silva *et al.* (2010b), que apenas utilizou a temperatura de calcinação de 800 °C e um silicato de sódio com maior percentagem de água, levando a considerar que a utilização de R(P/S) e R(S/H) de 5 e 5,33 não conduziu a alteração significativa da resistência mecânica do AGA, após imersão em água. Os factores que influenciam a síntese e a formação do geopolímero através de activação alcalina e lamas residuais não estão totalmente estudados. No entanto, acredita-se que o aumento de R(P/S) possa resultar numa maior dissolução de sílica e alumina e, conseqüentemente, numa melhor geopolimerização e que o aumento do tempo de cura a seco provoque uma maior activação do geopolímero.

Torgal (2007) refere que a relação final ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) no agregado curado depende principalmente da reactividade do Al-Si, porque nem toda a sílica e alumina são reactivas. A mutilização de R(P/S) e R(S/H) de 1 e 2,5 e hidróxido de sódio (24M) como activador, levam a uma maior resistência à compressão.

Os valores de resistência mecânica à compressão após imersão obtidas em ambas as Séries (1 a 3,8 MPa) são similares aos da Filtralite (1.7 MPa), que é um material produzido a elevada temperatura e que, dada a seu baixo peso, apresenta problemas de estabilidade em tecnologias de tratamento de leito fixo (Simões (2010)). Por outro lado, são muito inferiores aos da brita granítica (superiores a 100 MPa, de acordo com Torgal (2007)), que se trata de um material natural e que pode perfeitamente ser substituído pela AGA que é um reciclado.

Assim, qualquer dos AGA testados, para as razões definidas $R(P/S) = 5$ e $R(S/H) = 5,33$ e um período mínimo de cura a seco de 35 dias, apresenta estabilidade em água, apresentando, em termos destas propriedades, características compatíveis com a sua utilização como material de enchimento de processos de tratamento por biomassa fixa.

6.2. Avaliação da capacidade de adsorção

Os resultados dos ensaios de adsorção (Figura 5.5 e Anexo II) mostram uma remoção mais elevada de fósforo (18% em média) e uma remoção pouco significativa de amónio e nitrato (2,7% e 3%, respectivamente), o que permite supor que o AGA tem mais afinidade para adsorver o ião fosfato do que os iões amónio e nitrato.

Verificou-se, ainda, que a remoção de fósforo foi instável e que a capacidade de adsorção do AGA não ficou esgotada nos 40 ciclos de ensaio (Figura 6.3).

A partir do valor de M_s (4 813 g), de V_u (2,3 L) e das concentrações iniciais (C_i) e finais (C_f) de cada soluto em cada ciclo, determinou-se, através da Eq. (2.1), a massa de soluto adsorvido por massa de meio de enchimento (q_s), que se representa graficamente na Figura 6.4.

A remoção média de amónio e nitrato foi tão baixa (cerca de 0,001 mg/g para cada ião), que se pode considerar que não houve adsorção no AGA. A remoção de fósforo foi superior (0,009 mg/g em média), com variação entre 0,001 e 0,016 mg/g), podendo considerar-se que houve adsorção deste ião no AGA.

Os resultados da remoção de fósforo, quer em termos de ER, quer de massa adsorvida são, em termos de valor médio, inferiores aos obtidos noutros estudos realizados com outros agregados artificiais produzidos a partir de resíduos. Adam *et al.* (2006) estudaram a utilização de Filtralite, enriquecida com cálcio e magnésio e com pH superior a 10, na remoção de fósforo, tendo obtido valores de q_s entre 0,5 e 8 mg P/g. A elevada remoção de fósforo esteve relacionada com a formação de ligações Ca-P (na superfície da matriz sólida ou na formas de precipitados), que contribuíram para cerca de 50% do fósforo removido, devido à elevada concentração de iões Ca^{2+} e ao ambiente alcalino do meio.

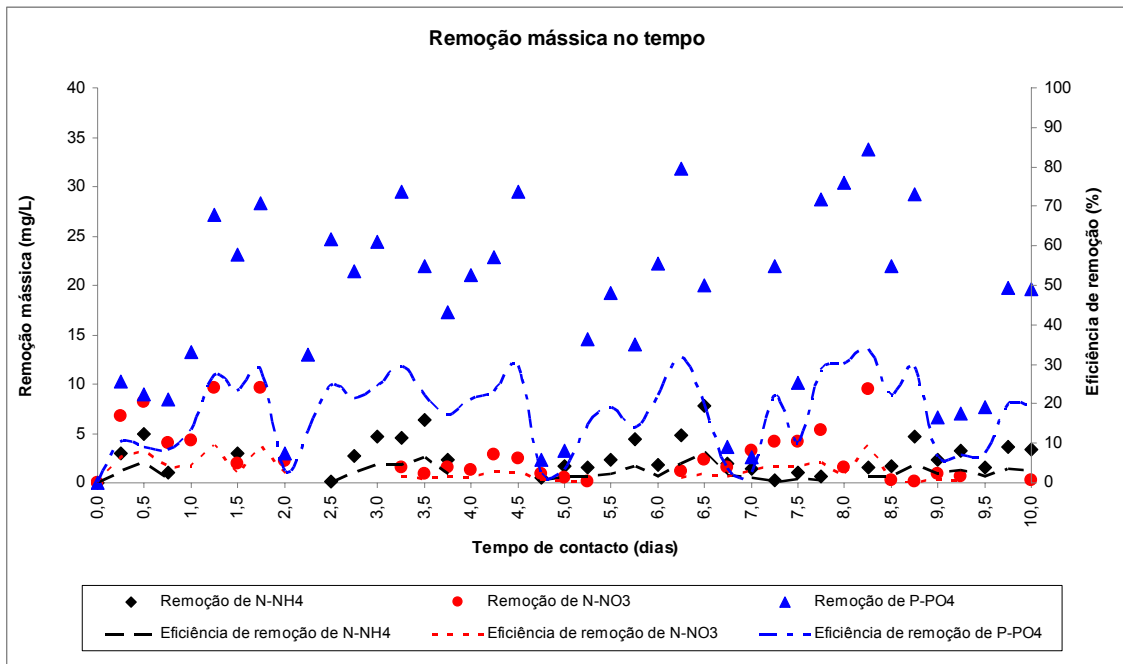


Figura 6.3 – Variação da remoção mássica de N-NH₄, N-NO₃ e P-PO₄ ao longo do tempo de ensaio (Série III)

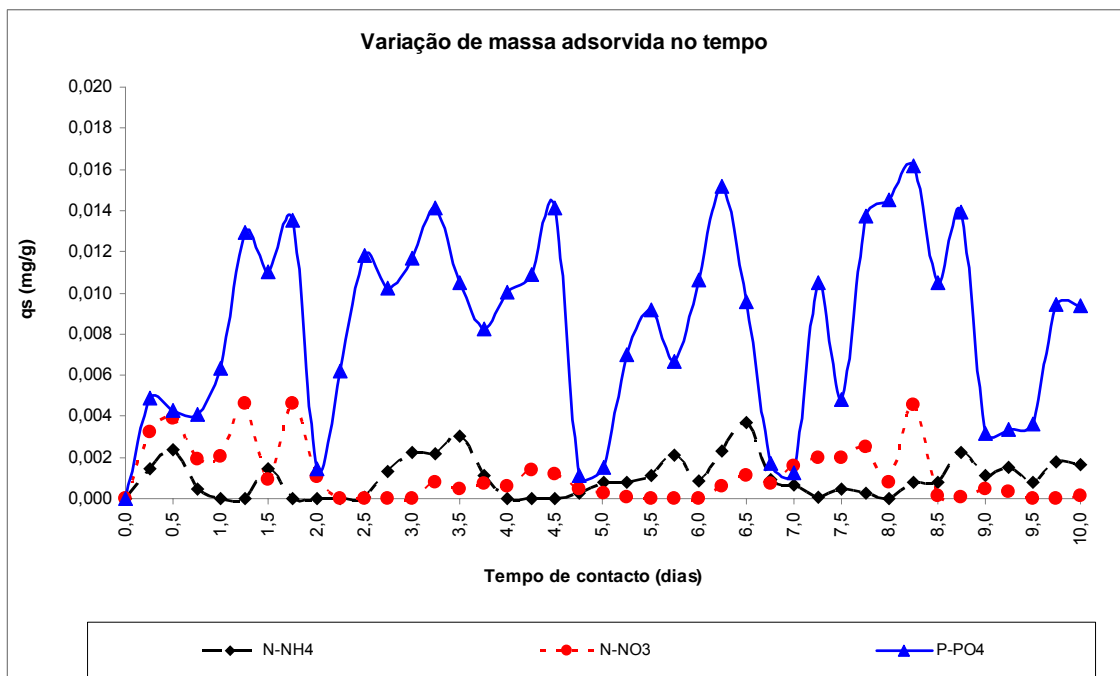


Figura 6.4 – Variação da massa de N-NH₄, N-NO₃ e P-PO₄ adsorvida ao longo do tempo de ensaio (Série III)

Kaasik *et al.* (2008) estudaram o potencial de cinzas de xisto-betuminoso para serem utilizadas como enchimento de leitos de macrófitas, tendo obtido ER entre 67 e 85%. A constituição desta cinzas apresenta, contudo, uma maior percentagem de CaO (29,2%) e uma menor percentagem de Al₂O₃ (6,3%) e Fe₂O₃ (3,6%) do que as observadas para o AGA (0,88%, 13,1% e 20,3% para CaO, Al₂O₃ e Fe₂O₃, respectivamente, ver Tabela 4.1). A remoção de fósforo variou entre 0,02 e 65 mg P/g, para Ci entre 5 e 300 mg P/L, ou seja, a adsorção aumentou proporcionalmente ao aumento da concentração inicial de fósforo. A mais elevada remoção de fósforo parece ter estado associada à maior disponibilidade de iões Ca²⁺ que terão favorecido a remoção de fósforo na forma de CaPO₄. No entanto, uma revisão bibliográfica realizada por Johansson (2006) sobre vários enchimentos para leitos filtrantes, encontrou remoções de fósforo próximas das observadas com o AGA, entre 0,025 e 32 mg/g.

Similares conclusões foram observadas por Afridi (2008), utilizando Absol, com uma elevada percentagem de CaO (26,3%) e pH acima de 9, e uma superfície específica de 30,3 m²/g, doze vezes superior à do AGA (2,4 m²/g), que permitiu a remoção de fósforo entre 0,5 e 9 mg/g em 24 h de contacto.

Uma explicação para a adsorção do fósforo poderá ser a sua interacção e ligação com os catiões Al³⁺, Ca²⁺ e Fe²⁺, que fazem parte da constituição do precursor (ver Tabela 4.1). Em solução alcalina predominam as formas HPO₄²⁻ e PO₄³⁻. Num primeiro passo, o ião fosfato complexa com os iões hidroxilo presentes em solução, ligando-se seguidamente, para formar uma estrutura estável, com os catiões disponíveis à superfície da matriz sólida (zona de transição sólido-líquido), normalmente presentes aqui em maior concentração do que na fase aquosa, tendo maior afinidade para o Ca²⁺ (Adam *et al.* (2006)). Esta complexação pode ter ocorrido na superfície da matriz, originando a adsorção do anião fosfato na matriz do AGA, ou em solução, originando neste caso a sua precipitação na forma de fosfato de cálcio, que apresenta uma solubilidade baixa em água. A baixa ER registada (entre 2,4% e 33,7%) pode estar relacionada com a menor disponibilidade de Ca²⁺ relativamente aos outros catiões. Na constituição elementar apresentada na Tabela 4.1, o óxido de cálcio apenas aparece com 0,88%.

Contudo, em meio alcalino, o Ca²⁺ pode também reagir com o ião carbonato originado carbonato de cálcio (CaCO₃) que pode combinar-se com o ião ortofosfato originando hidroxiapatita (Ca₅(OH)(PO₄)₃), que precipita facilmente (Afridi (2008)). O ião fosfato também se pode ligar aos catiões Al³⁺ e Fe²⁺, apesar de apresentar menor afinidade com estes catiões, formando precipitados como o fosfato de alumínio (AlPO₄) e fosfato de ferro (FePO₄).

Assim, a produção de AGA com outros activadores alcalinos, por exemplo à base de cálcio (Ca(OH)₂), como observado em Torgal (2007), poderá proporcionar maior disponibilidade de Ca²⁺ e, conseqüentemente, aumentar a adsorção de fósforo.

A instabilidade observada na remoção de fósforo (Figura 6.3) pode, à semelhança do observado por Kaasik *et al.* (2008), ter estado relacionada com limitações na cinética do

processo adsorptivo, devido à complexa estrutura físico-química do AGA e à variação da solubilidade dos íões na fase aquosa, que terá sido afectada pelo sucessivos ciclos de enchimento-reacção-esvaziamento. Os vários ciclos acabaram por produzir um efeito de lavagem no material, tendo contribuído para a alteração da alcalinidade do meio, como se pode verificar na Figura 5.6.

Adicionalmente, os ensaios em coluna têm a desvantagem de poderem introduzir mecanismos de transporte de massa por difusão molecular e difusão mecânica, bem como de dispersão mecânica, que poderão ter estado na origem da retenção de solutos no interior do leito e que pode ter afectado a sua remoção ou introduzido incertezas quanto ao mecanismo predominante de remoção. Assim, em simultâneo com ensaios em coluna, é aconselhada a realização de ensaios de traçagem, bem como uma análise físico-química ao AGA (em seco e após diferentes ciclos de contacto com os solutos) e à fase líquida, para melhor se perceberem os mecanismos que interferem na remoção de fósforo.

Os elevados valores de pH observados nos ensaios com amónio (8 a 8,2) favoreceram o predomínio da forma não ionizada (NH_3), que não tem capacidade de troca iónica (Metcalf e Eddy (2002)), e que justifica não ter existido remoção de amónio. A remoção do íão amónio ocorre em ambiente com pH inferior a 7.

6.3. Avaliação da capacidade para tratamento biológico

Os resultados de biodegradação (Tabela 5.3 e Figuras 5.9 a 5.13) mostram que a remoção de matéria orgânica começou a ocorrer ao fim de 5 dias, tendo assumido maior significado após 15 dias de operação. A ER média de CQO aumentou de 15% (nos primeiros 15 dias) para 30% (nos 40 dias seguintes), com um máximo de 55%. O valor médio de r_{CQO} nas 8 semanas foi de 5,8 g CQO/($\text{m}^3 \cdot \text{h}$), subindo para 7 g CQO/($\text{m}^3 \cdot \text{h}$) nos últimos 40 dias.

A ER amónio foi, em média, de cerca de 9% nos primeiros 20 dias, aumentando para uma média de 25% nos últimos 35 dias. O valor médio de r_{NH_4} subiu de 0,15 para 0,57 g N- NH_4 /($\text{m}^3 \cdot \text{h}$) naqueles períodos.

A ER média de CQO foi superior à detectada por Albuquerque *et al.* (2009) num biofiltro com Vu de 1 L e TRH de 50 minutos (25,3% contra 18%), mas a ER de amónio foi inferior (20,3% contra 28,4%), para COA e CNA semelhantes, mas maior CH (0,26 m/h). Ou seja, para concentrações baixas de CQO (inferiores a 100 mg/L) a variação de CH parece mais impactado na remoção de substratos do que o TRH, o que também é referido por Asano *et al.* (2007) para sistemas de leito fixo utilizados para afinação de efluentes.

O pH aumentou em profundidade, o que se deve, quer à libertação de íões hidroxilo do AGA para a fase aquosa (moléculas de NaOH que não foram utilizadas no processo de geopolimerização e que foram libertadas do AGA para a fase aquosa), quer a degradação

aeróbia do acetato que gera alcalinidade e cuja estequiometria das reacções é apresentada em Grady *et al.* (1999)).

De acordo com os limites de descarga definidos no Decreto-Lei nº 236/98, o pH das águas residuais tratadas, no ponto de descarga, não deve ser superior a 9. Assim, as amostras mais indicadas para utilização em processos de tratamento de águas residuais são aquelas que permitem a rápida redução do pH para valores inferiores a 9 e que mantêm uma boa estabilidade estrutural em água.

O valor de pH tenderá a estabilizar com o tempo de operação. Silva *et al.* (2009), utilizando um AGA similar e ensaios em fed-batch, observaram que o pH decresceu de 10 para valores inferiores a 8 em cerca de 21 dias. Ou seja, o NaOH que não foi utilizado no processo de geopolimerização acabará por ser lixiviado durante o primeiro mês de operação. A maior parte de AGA produzidos por activação alcalina (como a Filtralite) apresentam este comportamento (Johansson (2006)).

No entanto, a produção de AGA alcalinos pode ser benéfico para o tratamento de efluentes ácidos, dado que a lixiviação de elementos alcalinos poderá tamponizar o meio e até ajudar ao tratamento (Metcalf e Eddy (2003)). Nestas circunstâncias, poderiam ser produzidos AGA com soluções alcalinas mais concentradas (que provocariam uma activação a 20 °C num tempo de cura mais curto), o que poderia trazer também vantagens económicas para a sua produção, além das vantagens ambientais associadas ao processo de cura a 20°C, que requer baixo consumo de energia e reduzida libertação de CO₂.

Apesar da ocorrência de remoção de matéria orgânica e amónio, que consomem OD, o valor médio deste parâmetro registado à saída das secções em análise (3, 2,6 e 2,6 mg O₂/L para P1, P2 e P3, respectivamente) indica que o ambiente no biofiltro teria sido aeróbio e que, em média, apenas se consumiram 3,7 mg O₂/L. Estes resultados são contrários aos esperados, e em desacordo com os detectados por Albuquerque (2003b) e Albuquerque *et al.* (2009) (inferiores a 1 mg/L), uma vez que os biofiltros de leito submerso e fluxo ascendente são, normalmente, anaeróbios a partir dos 3 a 5 cm iniciais do ponto de alimentação. Contudo, aqueles autores utilizaram um biofiltro com metade do diâmetro do utilizado neste estudo e com um índice de vazios menor, e sabe-se que uma maior área superficial e um maior índice de vazios beneficia a difusão de oxigénio atmosférico (Metcalf e Eddy (2002)) e aumenta a conduvidade hidráulica de leitos filtrantes (Relvão (1999)).

De acordo com Metcalf e Eddy (2002) e Paredes *et al.* (2007), são necessários 4,57 mg O₂/L (nitrificação total até à formação de nitrato) e 1,71 mg O₂/L (nitrificação parcial até à formação de nitrito) para remover 1 mg N-NH₄/L. Assim, só para justificar a remoção média de N-NH₄ nos 55 dias de ensaios (2,1 mg N-NH₄/L) ou nos últimos 35 dias (2,5 mg N-NH₄/L) seriam necessários, estequiometricamente, entre 9,6 e 11,4 mg O₂/L (nitrificação total) e entre 3,6 e 4,3 mg O₂/L (nitrificação parcial), que não teriam existido no leito, a não ser que tenha havido oxigenação do biofiltro. O facto de ter sido detectado nitrato na toma P1 indica que o amónio foi oxidado a nitrato via nitrificação. O facto de não ter sido detectado nitrito reforça a convicção

que a maior parte do amónio removido esteve associado a nitrificação total. Contudo, a não detecção de nitrato nas tomas P2 e P3 indica, apesar do OD médio ter sido de 2,6 mg O₂/L, que ocorreu desnitrificação, uma vez que está posta de parte a possibilidade de adsorção do nitrato no AGA.

A análise poderia ser mais complexa se fosse introduzida uma análise similar para a remoção de matéria orgânica, sabendo-se que, em ambiente aeróbio, os microrganismos heterotróficos competem com os autotróficos pelo OD, tendo os primeiros taxas de crescimento e de consumo de substrato superiores aos segundos (Grady *et al.* (1999)), e, portanto, consomem mais OD. Este parâmetro pode ser limitante para a nitrificação, como observado no trabalho de Pynaert *et al.* (2002).

A recolha de amostras nas três tomas foi realizada cuidadosamente para não causar turbulência que poderia ter oxigenado o meio e adulterado os valores de OD medidos. Assim, nesta fase da investigação, não é possível afirmar com exactidão se existe oxigenação do biofiltro e como terá ocorrido. Estão, neste momento, a ser introduzidas câmaras de fluxo laminar nas tomas para uma medição do OD no interior do filtro e microsensores a várias alturas do topo do leito para determinação, quer do OD, quer do coeficiente de arejamento.

Contudo, o não existir uma explicação para as variações de OD detectadas não invalida um dos objectivos deste estudo, que é o de avaliar a capacidade do biofiltro para a remoção de matéria orgânica e azoto. A análise à remoção de azoto em sistemas de biomassa fixa é, hoje em dia, considerada mais complexa do que o considerado há 10 anos atrás. Além dos mecanismos de adsorção, precipitação, assimilação, nitrificação e desnitrificação, sabe-se melhor, hoje em dia, que existem outros mecanismos menos estudados (e.g. desnitrificação aeróbia e oxidação anaeróbia de amónio) que podem contribuir para a transformação de formas de azoto, além das fracções que são geradas pela própria biomassa e que são mais difíceis de biodegradar (Khin and Annachhatre (2004)). Yu *et al.* (2007) observaram, num biofiltro à escala real para a remoção de azoto de águas naturais, que, quer a variação de OD, quer a produção de nitrato, não podiam ser estequiometricamente explicadas pelos mecanismos de nitrificação e desnitrificação (total ou parcial).

A remoção, quer de matéria orgânica, quer de amónio, foi superior na secção inicial (TL-P1), como se pode observar na Figura 6.5 e na Tabela 6.1.

A remoção de matéria orgânica na secção inicial (TM-P1) foi de 77% contra 16% e 7% removidos nas secções P1-P2 e P2-P3, respectivamente. No que respeita ao amónio, a variação foi de 66%, 11% e 23%. Variações similares já tinham sido detectadas nos estudos de Mano (1996), Martins (1998), Albuquerque (2003b) e Albuquerque *et al.* (2009), tendo, neste último caso, a remoção de ambos os compostos sido superior a 90% nos primeiros 5 cm de um biofiltro.

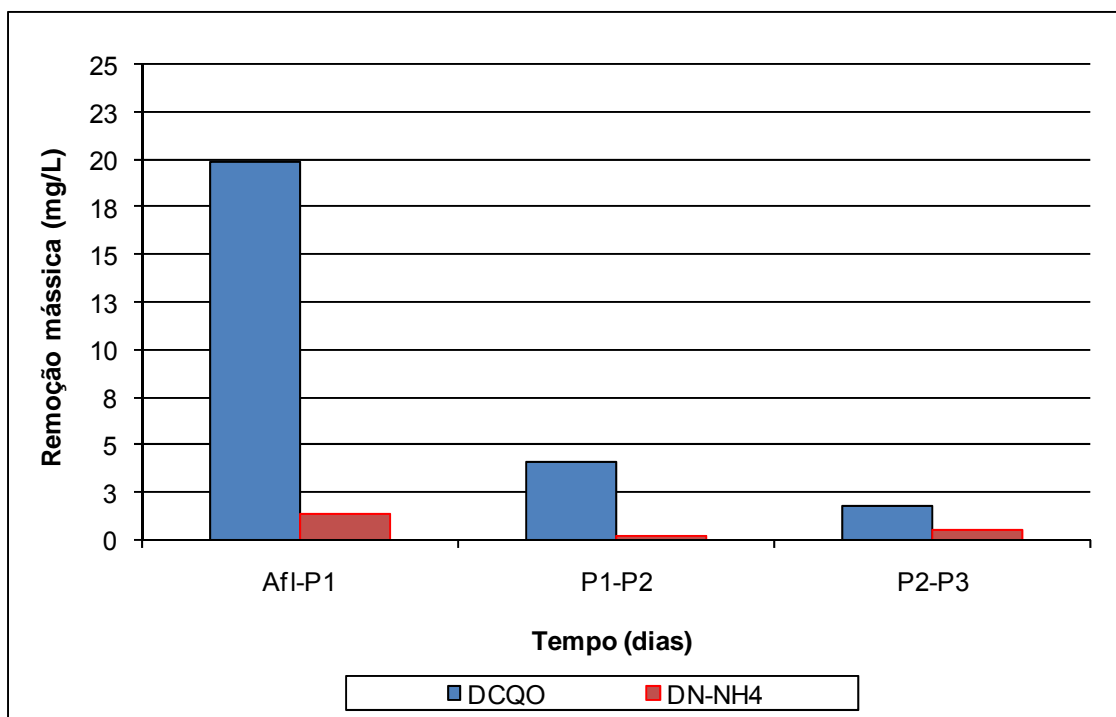


Figura 6.5 – Variação da remoção mássica de CQO e N-NH₄ ao longo do filtro (Série IV)

Tabela 6.1 – Cargas médias aplicadas e removidas ao longo de diferentes secções do filtro (Série IV)

Parâmetro ¹⁾	Afi-P1	P1-P2	P2-P3	Afi-P3
COA (g CQO/(m ³ .h))	56,7 ± 1,7	64,8 ± 7,3	62,7 ± 5,7	23,2 ± 0,7
r _{CQO} (g CQO/(m ³ .h))	11,1 ± 4	3,1 ± 2,8	1,4 ± 1,3	5,8 ± 1,8
CNA (g N-NH ₄ /(m ³ .h))	5,5 ± 0,2	6,6 ± 0,3	6,6 ± 0,4	2,3 ± 0,1
r _{NNH₄} (g N-NH ₄ /(m ³ .h))	0,70 ± 0,28	0,16 ± 0,10	0,33 ± 0,17	0,43 ± 0,20

¹⁾ Considerando um nível de confiança de 95%, para os seguintes tamanhos de amostra: 13 (CQO), 11 (restantes parâmetros).

As diferenças entre cargas aplicadas e removidas parecem elevadas (Figura 6.6), mas convém referir que se trabalhou com baixas concentrações de CQO e N-NH₄, em ambiente alcalino, e as 8 semanas de operação podem não ter sido suficientes para um desenvolvimento de biofilme suficiente para se atingirem taxas de remoções mais elevadas. De acordo com Wanner *et al.* (2006), os biofiltros atingem, normalmente, a máxima capacidade de remoção, entre 1 a 2 anos após o arranque.

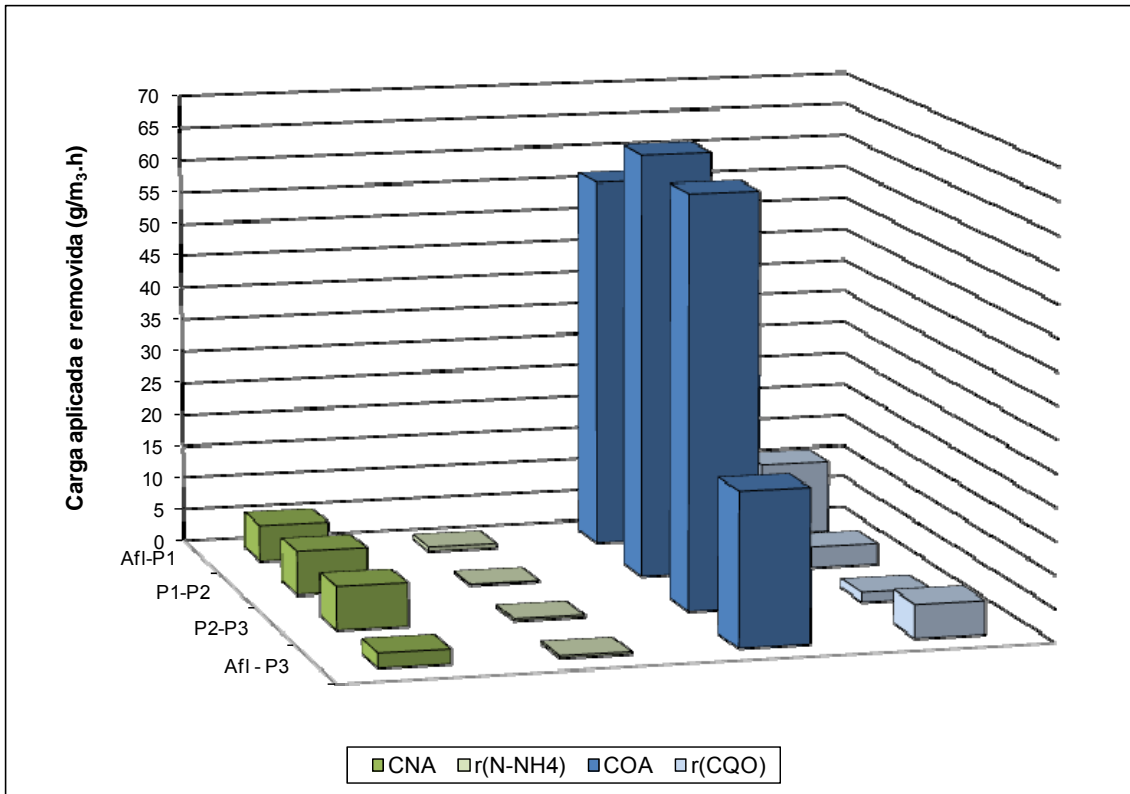


Figura 6.6 – Variação das cargas aplicadas e removidas de CQO e N-NH₄ em várias secções do filtro (Série IV)

A razão entre as cargas mássicas médias removidas de N-NH₄ e CQO ($\Delta\text{N-NH}_4/\Delta\text{CQO}$) para as secções Afl-P1, P1-P2 e Afl-P3 é de 0,07, 0,06 e 0,08 (g N)/(g CQO), sendo próximas do valor utilizado por defeito (0,086 (g N)/(g CQO)) em modelos matemáticos que permitem a simulação de processos de biomassa fixa (Wanner *et al.* (2006)), e que são indicativos da ocorrência de nitrificação completa naquelas secções. A partir da relação entre a carga mássica de amónio removida ($\Delta\text{N-NH}_4$) e a concentração de nitrato produzida na secção onde foi detectado este composto (Afl-P1), obteve-se uma correlação elevada (R^2 de 0,78) que é apresentada na Figura 6.7, que reforça a ideia de que a maior parte do amónio removido naquela secção ocorreu por nitrificação total.

Assim, o AGA testado no biofiltro mostrou um bom desempenho na remoção de cargas residuais de matéria orgânica e azoto, com ER e taxas de remoção similares às observadas noutros estudos que utilizaram materiais naturais ou artificiais, podendo constituir um material alternativo para utilização em processos de tratamento por biomassa fixa.

O material deve, também, apresentar uma boa durabilidade (para não desfragmentar durante o tempo de utilização), porosidade, superfície específica e índice de vazios apropriados para adsorção de poluentes e adequados para um bom desenvolvimento de biofilme essencial para a remoção biológica de poluentes e não alterar significativamente o pH do efluente final.

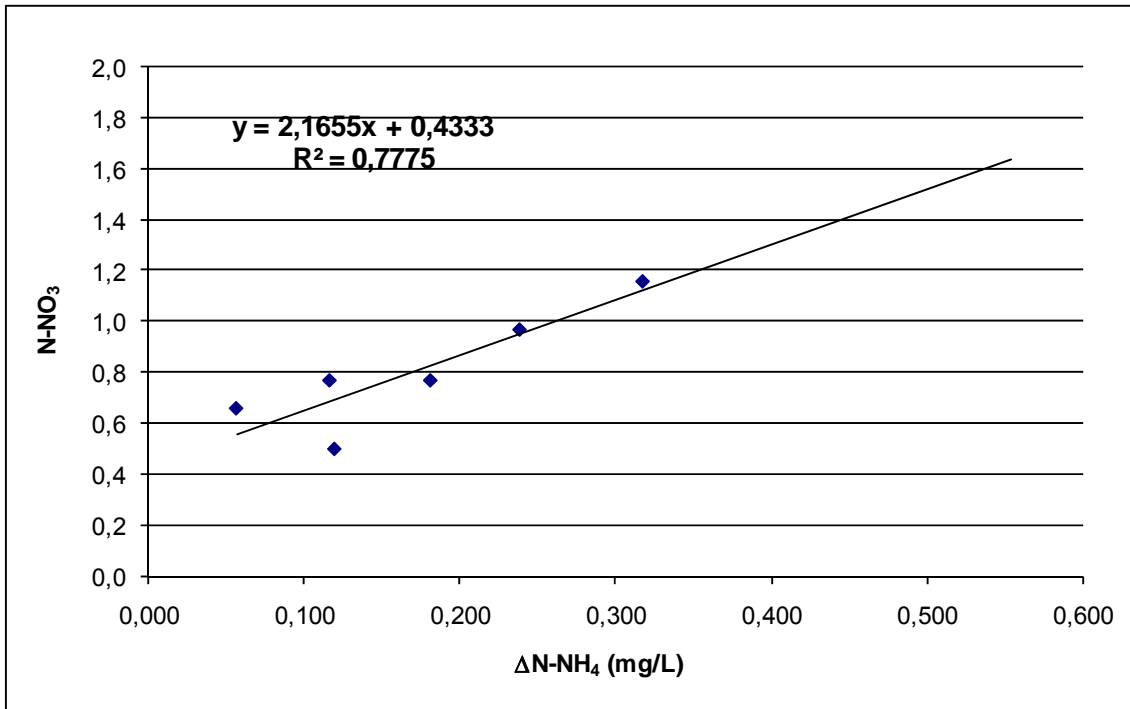


Figura 6.7 – Correlação entre o amónio removido e o nitrato produzido na secção Afl-P1 (Série IV)

A sua produção a partir de resíduos traz as vantagens de ser um material reciclado, minimizando, assim, a utilização de materiais naturais, e de ajudar a resolver um problema ambiental associado às lamas residuais da indústria extractiva. Podendo ser produzido à temperatura ambiente, apresentará vantagens económicas de produção, em comparação com outros AGA que são produzidos a elevadas temperaturas, e reduziria o impacte associado à libertação de gases com efeito de estufa.

Contudo, a temperatura de calcinação necessária para o tratamento do precursor poderá constituir o principal obstáculo, havendo, no entanto, margem para se continuar a estudar uma mistura que exija uma temperatura de calcinação mais baixa.

7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO

7.1. Conclusões

As lamas residuais das minas da Panasqueira apresentam propriedades que, após tratamento térmico, lhes permitem ser activadas alcalinamente para a produção de AGA de elevada resistência mecânica e durabilidade. Na primeira fase deste trabalho, foram produzidos dois AGA a partir de lamas residuais (calcinadas a 800 °C e 950 °C), activadas com NaOH e Na₂SiO₃, com razões R(S/H) = 5,33 e R(P/S) = 5, e foi testada a sua resistência mecânica à compressão para tempos de cura a seco entre 7 e 91 dias e tempos de imersão até 91 dias.

Os resultados permitem concluir que ambos os AGA activaram para tempos de cura superiores a 35 dias, tendo a resistência mecânica, a seco ou após imersão em água, sido superior nas amostras que utilizaram o precursor calcinado a temperatura mais elevada. Contudo, como os valores obtidos após imersão são muito próximos (entre 0,4 e 1,9 MPa para 800 °C, e entre 0,3 e 3,8 MPa para 950 °C), a utilização de uma temperatura de calcinação superior não acrescenta resistência mecânica significativa ao agregado, sendo suficiente, para utilização em processos de tratamento por biomassa fixa, os valores apresentados pelas amostras que utilizaram o precursor calcinado a 800 °C.

Os resultados dos ensaios de adsorção em coluna revelam que só existiu adsorção para o fósforo, cuja remoção foi muito instável ao longo dos 40 ciclos de ensaio, com ER entre 2% e 34% e taxas de remoção entre 0,001 e 0,016 mg P/g. A instabilidade esteve relacionada com a alteração de pH provocada pelos sucessivos ciclos de enchimento-reacção-esvaziamento, bem como à existência de baixa concentração de iões cálcio em solução, que têm maior afinidade para as espécies de fósforo presentes em meio alcalino (HPO₄²⁻ e PO₄³⁻).

A colonização do AGA para os ensaios de biodegradação foi similar à observada noutros estudos que utilizaram materiais naturais ou artificiais, tendo as condições quase-estacionárias sido atingidas ao fim de aproximadamente 6 dias, com uma ER média de 30%.

Os ensaios executados ao longo de 55 dias para testar a capacidade do biofiltro na remoção de cargas residuais de matéria orgânica e amónio, revelaram uma ER média de CQO de 30%, nos últimos 40 dias, e de amónio de 25%, nos últimos 25 dias, às quais corresponderam taxas de remoção médias de 7 g CQO/(m₃.h) e 0,6 N-NH₄/(m₃.h), similares às observadas noutros biofiltros que utilizaram outro tipo de materiais de enchimento e CH mais elevadas. O efeito do ambiente alcalino na remoção de substratos só poderá ser avaliado num tempo de operação mais alargado, nomeadamente quando o pH descer para valores próximos de 7.

A remoção, quer de matéria orgânica, quer de amónio, foi superior na secção inicial do filtro, onde o OD médio foi também mais elevado, tendo atingido 77% e 66% da remoção total média observada para a CQO e N-NH₄, respectivamente.

Assim, o AGA utilizado neste estudo apresenta características que permitem utilizá-lo como meio de enchimento de processos de tratamento de águas residuais, embora haja necessidade de prosseguir com o seu estudo.

A utilização de temperaturas de calcinação elevadas favorece o aumento da resistência mecânica do AGA, no entanto, para utilização como material de enchimento de processos de tratamento de biomassa fixa, não será necessário um material com resistência mecânica superior a 2 MPa, pelo que o processo de produção poderá ser melhorado, quer ao nível das razões R(P/S) e R(S/H), quer do tipo e concentração das soluções alcalinas, quer da temperatura de calcinação, afim de ser obtido um material adequado a este fim, com menores custos ambientais e económicos.

As propriedades já determinadas (superfície específica e índice de vazios) são apropriadas para promover uma boa adesão e desenvolvimento de biofilme, com capacidade para a remoção biológica de substratos. As propriedades de adsorção de fósforo poderão ser melhoradas através da utilização de um activador à base de cálcio. A remoção de amónio por adsorção também poderá melhorar, quando a alcalinidade do meio baixar e predominar a espécie ionizada (NH_4^+).

A utilização de lamas residuais para este tipo de solução poderá ajudar a resolver dois problemas ambientais: a redução de extracção de materiais naturais do solo para utilização como enchimento de processos de tratamento de águas residuais e a minimização da deposição no solo deste tipo de resíduos. Por outro lado, a sua cura à temperatura ambiente minimizará custos associados ao consumo de energia e a emissão de gases de estufa, faltando, ainda, produzir um AGA que exija um tratamento térmico a temperatura mais baixa.

7.2 Perspectivas de trabalho futuro

Seguidamente resumem-se os trabalhos complementares que poderiam dar continuidade a este estudo:

- Ensaio para melhor caracterização do AGA durante o processo de cura a seco e em água (e.g. análise físico-química do agregado, difracção de raio-x, espectros de infra-vermelhos e microporosidade);
- Ensaio para avaliar a resistência ao esmagamento e o ataque de soluções ácidas;
- Ensaio de traçagem para avaliar a hidrodinâmica no biofiltro;
- Ensaio de adsorção com mais ciclos de enchimento-reacção-esvaziamento, em meio alcalino e após descida do pH, para avaliar não só o tipo de reacção de adsorção, como a capacidade máxima de adsorção, complementados com ensaios em batch;
- Ensaio a longo termo para avaliar a capacidade de remoção biológica de carbono orgânico, azoto e fósforo, para cargas mais elevadas e diferentes razões C/N.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Adam K., Sovik A. e Krogstad (2006). Sorption of phosphorous to Filtralite TM – the effect of different scales. *Water Research*, 40, 1143-1154.
2. Andersson S., Nilsson M., Dalhammar G. e Rajara G. (2008). Assessment of carrier materials for biofilm formation and denitrification. *VATTEN*, 64, 201–207.
3. Afridi M. (2008): Phosphorus removal from wastewater using Absol – A novel reactive filter material. Tese de Mestrado, KTH Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suécia.
4. Albuquerque A., Makinia, J. e Pagilla K. (2009). Investigations of nitrogen removal pathways in a biological packed bed reactor using elementary mass balances. *Actas da WEF Nutrient Removal Conference 2009*, 28 Junho - 1 Julho de 2009, Washington, EUA, 117-135.
5. Albuquerque A., Ferreira C., Carinha A. e Maurício J. (2005). Minimização do impacte ambiental de descargas de tratamento secundário em meios hídricos através da utilização de um biofiltro de leito imerso. *Actas do 7º Simpósio de Hidráulica e Recursos Hídricos dos Países de Expressão Portuguesa (7º SILUSBA)*, 30 de Maio a 2 de Junho de 2005, Universidade de Évora, Évora, 13 pp. (editado em CD-Rom).
6. Albuquerque A. (2003b). Contribuição para o estudo da remoção de residuais de carbono em filtros biológicos de leito imerso e fluxo descendente. Tese de Doutoramento na Especialidade de Engenharia Civil, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 469 pp.
7. -Albuquerque A. (2003a). Tratamento de águas residuais. 2ª versão, UBI, Covilhã, 167 pp.
8. APHA-AWWA-WEF (1999). Standard methods for the examination of water and wastewater. 20 Edição, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, EUA.
9. Asano T., Burton F., Leverenz H., Tsuchihashi R. e Tchobanoglous G. (2007). Water reuse. McGrawHill, Nova York, EUA.
10. Bedient P., Rifai H. e Newell C. (1999). Ground water contamination - Transport and Remediation. 2ª Edição, Prentice Hall PTR, New Jersey, EUA, 604 pp.
11. Chaudhary D., Vigneswaran S., Ngo H., Shim W. e Moon H. (2003). Biofilter in water and wastewater treatment, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20, 6, 1054-1065.
12. Crini G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*, 97, 9, 1061–1085.
13. Dang J., Harvey D., Lobbar A. e Grady Jr C. (1989). Evaluation of biodegradation kinetic with respirometric data. *Res. J. Water Poll. Cont. Fed.*, 61, 11/12, 1711-1721.

14. Davidovits J. (1999). Chemistry of geopolymeric systems: Terminology. Actas da International Conference on Geopolymer, França.
15. Davidovits J. (1994). Properties of geopolymer cements. Actas da *First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, Kiev, Ucrânia, pp. 131-150.
16. Decreto-Lei nº 178/2006. Regime geral da gestão de resíduos. DR nº 171, Série I-A, de 5v de Setembro de 2006.
17. Decreto-Lei 236/98. Normas, critérios e objectivos 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, 1 de Agosto de 1998, 3676-3722.
18. Decreto-Lei 152/97. Tratamento de águas residuais urbanas. DR-I Série A, 19 de Junho de 1997, 2959-2966.
19. Directiva n.º 2006/12/CE. Gestão de resíduos. Parlamento Europeu de 5 de Abril de 2006, Jornal Oficial da União Europeia I – 114, de 27 de Abril de 2006.
20. Directiva n.º 2000/60/CE. Directiva-quadro da água. Parlamento Europeu de 23 de Outubro de 2000, Jornal Oficial da União Europeia L – 327 de 22 de Dezembro de 2000.
21. EPA (2000). Wastewater technology fact sheet. Trickling filters. U.S. Environmental Protection Agency, EPA 832-F-00-014, Washington, EUA, 7 pp.
22. EUROSTAT (2009). Generation and Treatment of Waste. Relatório no tema Environment and Energy, Bruxelas, Bélgica.
23. Garzón-Zúñiga M., Lessard P., Aubry G. e Buelna G. (2007). Aeration effect on the efficiency of swine manure treatment in a trickling filter packed with organic materials. *Water Science and Technology*, 55, 10, 135–143.
24. Grady Jr W., Daigger G. e Lim H. (1999). Biological wastewater treatment. 2ª Edição, Marcel Decker, Basel, Suíça, 1076 pp.
25. Gupta A. e Gupta K. (2001). Simultaneous carbon and nitrogen removal from high strength domestic wastewater in an aerobic RBC biofilm. *Water Research*, 35, 7, pp. 1714-1722.
26. Hatt B., Deletic A. e Fletcher T. (2006). Stormwater reuse: designing biofiltration systems for reliable treatment. *Water Science and Technology*, 55, 4, 201-209.
27. Hatt B., Fletcher T. e Deletic A. (2009). Hydrologic and pollutant removal performance of stormwater biofiltration systems at the field scale. *Journal of Hydrology*, 365, 3-4, 310-321.
28. INE (2007). Anuário estatístico de Portugal. Instituto Nacional de Estatística, Lisboa, Portugal, 624 pp.
29. Johansson W. (2006). Substrates for phosphorus removal-Potential benefits for on-site wastewater treatment?. *Water Research*, 40, 1, 23–36.

30. Kaasik A., Vohla C., Motlep R., Mander U. e Kirsimae K. (2008). Hydrated calcareous oil-shale ash as potential filter media for phosphorus removal in constructed wetlands. *Water Research*, 42, 4-5, 1315-1323.
31. Khin and Annachatre (2004). Novel microbial nitrogen removal processes. *Biotechnology Advances*, 22, 519–532.
32. Kirschner A. e Harmuth H. (2004). Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials. *Ceram. Silic.*, 48, 117–120.
33. Lei n.º 58/2005. Leia da água. DR nº 249, Série I-A, de 29 de Dezembro de 2005.
34. Lekang O. e Kleppe H. (2000). Efficiency of nitrification in trickling filters using different filter media. *Aquaculture Eng.*, 21, 181-199.
35. Mano A. P. (1996). Contribuição para o estudo do processo de desnitrificação em reactores biológicos de filme fixo. Tese de Doutoramento em Engenharia Sanitária, FCT, Universidade Nova de Lisboa, Monte de Caparica, 317 pp.
36. Martins A. M. (1998). Contribuição para o estudo dos efeitos do oxigénio dissolvido e do excesso de carbono no processo de desnitrificação. Tese de Mestrado em Engenharia Sanitária, FCT, Universidade Nova de Lisboa, Monte de Caparica, 188 pp.
37. Metcalf & Eddy. (2002). Wastewater engineering : treatment, disposal and reuse. 4ª Edição, McGraw-Hill Science/Engineering/Math, Nova York, EUA, 1848 pp.
38. MAOT (2000). PEAASAR I - Plano estratégico de abastecimento de água e de saneamento de águas residuais (2000 – 2006), Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, Lisboa, 143 pp.
39. MAOT (2007). PEAASAR II - Plano estratégico de abastecimento de água e de saneamento de águas residuais (2007 – 2013), Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, Lisboa, 2007, 172 pp.
40. Nogueira R., Melo L., Purkhold U., Wuertz S. e Wagner M. (2002). Nitrifying and heterotrophic population dynamics in biofilme reactors: effects of hydraulic retention time and the presence of organic carbon. *Water Research*, 36, 469-481.
41. NP-EN 1097-3 (2000). Ensaios para determinação das propriedades mecânicas e físicas dos agregados. Parte 3 – Método para determinação da massa volúmica e dos vazios. IPQ, Lisboa, 15 pp.
42. Opoku B. (2007). Suitability of different reactive filter media for onsite wastewater treatment. Tese de Mestrado, KTH Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suécia.
43. Paredes D., Kuschik P., Mbwette T., Stange F., Müller R. e Köser H. (2007). New aspects of microbial nitrogen transformations in the context of wastewater treatment – a review. *Eng. Life Sci.*, 7, 1, 13–25.

44. Pynaert K., Sprengers R., Laenen J. e Verstraete W. (2002) Oxygen-limited nitrification and denitrification in a lab-scale rotating biological contactor. *Environ. Technol.*, 23, 353-362.
45. Relvão A. (1999). Sistemas de tratamento de efluentes em aglomerados urbanos por leitos de macrófitas emergentes. Comissão Coordenação Desenvolvimento Regional do Centro, Coimbra.
46. Ruthven D. (1984). Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, Londres, Reino Unido.
47. Santamaria J., Herguido J., Menéndez M. e Monzón A. (1999) Ingeniería de reactores. Editorial Síntesis SA, Espanha, 347 pp.
48. Silva B. (2009). Desenvolvimento e avaliação da capacidade de adsorção em agregados geopoliméricos artificiais para o tratamento de efluentes. Tese de Mestrado em Gestão Agro-ambiental de Solos e Resíduos, ESA, IPCB, Castelo Branco, 50 pp.
49. Silva I., Castro-Gomes J. e Albuquerque A. (2010b). Evaluation of the stability of waste-based geopolymeric artificial aggregates for wastewater treatment processes under different curing conditions. *Actas da 12th International Conference on Modern Materials and Technologies (CIMTEC 2010 - Symposium CK)*, Montecatini Terme, Tuscany, Italia, 6 a 18 de Junho de 2010, 6 pp. (editado em CD-Rom).
50. Silva I., Castro-Gomes J. e Albuquerque A. (2010a). Geopolymeric artificial aggregates as new materials for wastewater treatment processes. *Actas da International Conference on Sustainable Building Affordable to All (SB10)*, Vila Moura, Portugal, 17 a 19 de Março de 2010, 441-448.
51. Silva I., Castro-Gomes J. e Albuquerque A. (2009). Avaliação do potencial de utilização de agregados artificiais geopoliméricos de resíduos de minas em processos de tratamento de águas residuais. *Actas da Conferencia das Engenharias 2009*, 25 a 27 de Novembro de 2009, Covilhã, 6 pp.
52. Silva G., Franson R. e Gonçalves R. (2003). Filtros biológicos percoladores para pós-tratamento de efluentes anaeróbios em pequenas comunidades. In *Actas do XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária*, comunicação IV – 21, Joinville, Santa Catarina, Brasil, 6 pp.
53. Simões M. (2009). Avaliação da influência do tipo de enchimento no rendimento de leitos com escoamento subsuperficial e horizontal. Tese de Mestrado de Engenharia Civil, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 125 pp.
54. Teixeira Pinto, A. (2004). Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina do metacaulino. Tese de doutoramento. Universidade do Minho.
55. Torgal, F. (2007). Desenvolvimento de ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das minas da Panasqueira. Tese de doutoramento. Universidade da Beira Interior.

56. Torgal F., Castro-Gomes J. e Jalali S. (2008b). Investigations on mix design of tungsten mine waste geopolymeric binder. *Construction and Building Materials*, 22, 9, 1939-1949.
57. Torgal F., Castro-Gomes J. e Jalali S. (2008a). Investigations of tungsten mine waste geopolymeric binder: Strength and microstructure. *Construction and Building Materials*, V. 22, 11, 2212-2219.
58. Torgal F., Castro-Gomes J. e Jalali S. (2005). Alkali activated geopolymeric binder using Tungsten mine waste: Preliminary Investigation. *Actas do Geopolymer 2005 World Congress*. Saint Quentin, France.
59. Torgal F., Castro-Gomes J. e Jalali S. (2009). Utilization of mining wastes to produce geopolymeric binders. in Geopolymer: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications, Edited by John Provis and Jannie van Deventer, CRC press, Woodhead Publishing Limited, Inglaterra.
60. Tsalakanidou I. (2006). Potential of reactive filter materials for small-scale wastewater treatment in Greece- Batch & Column experiments. Tese de Mestrado, KTH Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suécia, 48 pp.
61. UNESCO (2009). Water in a changing world. 3º relatório, UN World Water Development Report, Butler, Tanner & Dennis, Londres, Reino Unido, 349 pp.
62. Verma M., Brar S., Blais J., Tyagi R. e Surampalli R. (2006). Aerobic biofiltration processes - Advances in wastewater treatment. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 10, 4, 264-276.
63. Visvanathan C. e Nhien T. (1995). Study on aerated biofilter process under high temperature conditions. *Environmental Technology*, 16, 4, 301-314.
64. Wanner O., Eberl H., Morgenroth E., Noguera D., Picioreanu C., Rittmann B. e van Loosdrecht M. (2006). Mathematical modeling of biofilms. Scientific and Technical Report No. 18. IWA Publishing, London (UK).
65. Yu X., Qi Z., Zhang X., Yu P., Liu B., Zhang L. e Fu L. (2007) Nitrogen loss and oxygen paradox in full-scale biofiltration for drinking water treatment. *Wat. Res.*, 41, 1455 – 1464.

**ANEXO I – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA
MECÂNICA À COMPRESSÃO (SÉRIES I E II)**

Tabela I.1 – Resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão para 28 dias de cura – Série I

Produção	27-01-2010						
Imersão	24-02-2010						
28	Data ensaio de compressão	Dimensão provete [mm]	Leitura [KN]	Resistência à Compressão [Mpa]	Dimensão provete [mm]	Leitura [KN]	Resistência à Compressão [Mpa]
Código							
7.20.28.seco	24-02-2010	39 39	7,2	4,73	38 39	5,4	3,64
7.20.28.24h	25-02-2010	37 37	0,0	0,00	38 38	0,6	0,42
7.20.28.7	03-03-2010	36 37	0,7	0,53	37 37	0,0	0,00
7.20.28.14	10-03-2010	38 38	1,2	0,83	35 36	0,0	0,00
7.20.28.21	17-03-2010	36 37	0,8	0,60	37 38	0,0	0,00
7.20.28.28	24-03-2010	36 37	0,0	0,00	36 37	0,0	0,00
7.20.28.35	31-03-2010	34 36	0,0	0,00	35 37	0,0	0,00
7.20.28.42	07-04-2010	32 33	0,0	0,00	36 36	0,0	0,00
7.20.28.63	28-04-2010	35 36	0,0	0,00	34 36	0,0	0,00
7.20.28.91	26-05-2010	35 35	0,0	0,00	38 39	0,0	0,00

Tabela I.2 – Resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão para 35 dias de cura – Serie I

Produção	15-01-2010						
Imersão	19-02-2010						
35	Data ensaio de compressão	Dimensão provete [mm]	Leitura [KN]	Resistência à Compressão [Mpa]	Dimensão provete [mm]	Leitura [KN]	Resistência à Compressão [Mpa]
Código							
7.20.35.seco	19-02-2010	38 38	4,8	3,32	38 39	7,6	5,13
7.20.35.24h	20-02-2010	38 39	3,3	2,23	38 39	3,4	2,29
7.20.35.7	26-02-2010	39 39	3,0	1,97	38 39	3,4	2,29
7.20.35.14	05-03-2010	38 39	2,3	1,55	38 38	2,4	1,66
7.20.35.21	12-03-2010	39 39	1,1	0,72	38 39	2,5	1,69
7.20.35.28	19-03-2010	38 39	3,2	2,16	38 39	2,2	1,48
7.20.35.35	26-03-2010	38 38	2,1	1,45	39 39	2,5	1,64
7.20.35.42	02-04-2010	38 39	1,8	1,21	38 38	2,3	1,59
7.20.35.63	23-04-2010	38 38	2,4	1,66	38 38	2,3	1,59
7.20.35.91	21-05-2010	39 39	2,5	1,64	38 39	2,0	1,35

Tabela I.3 – Resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão para 42 dias de cura – Série I

Produção	08-01-2010								
Imersão	19-02-2010								
42	Data ensaio de compressão	Dimensão provete [mm]		Leitura [KN]	Resistência à Compressão [Mpa]	Dimensão provete [mm]		Leitura [KN]	Resistência à Compressão [Mpa]
Código									
7.20.42.seco	19-02-2010	38	39	3,9	2,63	37	38	6,9	4,91
7.20.42.24h	20-02-2010	39	39	2,4	1,58	38	39	4,1	2,77
7.20.42.7	26-02-2010	39	39	3,2	2,10	38	39	3,3	2,23
7.20.42.14	05-03-2010	38	39	0,6	0,40	39	39	1,6	1,05
7.20.42.21	12-03-2010	39	39	2,1	1,38	38	38	1,5	1,04
7.20.42.28	19-03-2010	38	39	1,8	1,21	37	38	1,7	1,21
7.20.42.35	26-03-2010	38	39	1,1	0,74	38	39	1,8	1,21
7.20.42.42	02-04-2010	36	36	1,5	1,16	38	39	1,5	1,01
7.20.42.63	23-04-2010	39	39	1,6	1,05	38	38	1,3	0,90
7.20.42.91	21-05-2010	38	39	0,9	0,61	39	39	1,6	1,05

Tabela I.4 – Resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão para 63 dias de cura – Série I

Produção	23-12-2009								
Imersão	24-02-2010								
63	Data ensaio de compressão	Dimensão provete [mm]		Leitura [KN]	Resistência à Compressão [Mpa]	Dimensão provete [mm]		Leitura [KN]	Resistência à Compressão [Mpa]
Código									
7.20.63.seco	24-02-2010	39	39	6,9	4,54	39	39	7,5	4,93
7.20.63.24h	25-02-2010	39	39	3,5	2,30	38	39	3,4	2,29
7.20.63.7	03-03-2010	38	38	2,7	1,87	38	39	3,0	2,02
7.20.63.14	10-03-2010	38	39	1,5	1,01	38	39	2,2	1,48
7.20.63.21	17-03-2010	38	38	2,2	1,52	38	38	2,2	1,52
7.20.63.28	24-03-2010	38	39	2,6	1,75	39	39	2,7	1,78
7.20.63.35	31-03-2010	38	39	1,5	1,01	38	39	1,0	0,67
7.20.63.42	07-04-2010	38	39	2,3	1,55	38	39	2,9	1,96
7.20.63.63	28-04-2010	38	39	2,3	1,55	38	38	2,6	1,80
7.20.63.91	26-05-2010	38	39	2,1	1,42	39	39	1,9	1,25

Tabela I.5 – Resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão para 91 dias de cura – Série I

Produção	21-12-2009						
Imersão	22-03-2010						
91	Data ensaio de compressão	Dimensão provete [mm]	Leitura [KN]	Resistência à Compressão [Mpa]	Dimensão provete [mm]	Leitura [KN]	Resistência à Compressão [Mpa]
Código							
7.20.91.seco	22-03-2010	38 39	5,1	3,44	38 39	6,3	4,25
7.20.91.24h	23-03-2010	38 39	2,8	1,20	39 39	2,8	1,84
7.20.91.7	29-03-2010	38 39	2,4	1,62	38 38	1,5	1,04
7.20.91.14	05-04-2010	38 39	2,4	1,62	38 39	2,6	1,75
7.20.91.21	12-04-2010	38 39	2,2	1,48	38 38	2,4	1,66
7.20.91.28	19-04-2010	38 39	2,5	1,69	38 38	2,9	2,01
7.20.91.35	26-04-2010	38 38	2,4	1,66	38 39	2,6	1,75
7.20.91.42	03-05-2010	38 39	1,1	0,74	37 39	2,2	1,52
7.20.91.63	24-05-2010	39 39	1,7	1,12	38 39	1,6	1,08
7.20.91.91	21-06-2010	38 39	2,1	1,42	38 39	1,1	0,74

Tabela I.6 – Resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão para 28 dias de cura – Série II

Produção	11-12-2009						
Imersão	08-01-2010						
28	Data ensaio de compressão	Dimensão provete [mm]	Leitura [KN]	Resistência à Compressão [Mpa]	Dimensão provete [mm]	Leitura [KN]	Resistência à Compressão [Mpa]
Código							
7B.20.28.seco	08-01-2010	37 40	12,7	8,58	37 40	12,7	8,58
7B.20.28.24h	09-01-2010	36 40	7,2	5,00	35 40	7,0	5,00
7B.20.28.7	15-01-2010	34 39	0,6	0,45	32 39	0,8	0,64
7B.20.28.14	22-01-2010	34 38	0,7	0,54	36 38	0,9	0,66
7B.20.28.21	29-01-2010	37 39	0,8	0,55	37 38	0,0	0,00
7B.20.28.28	05-02-2010	35 38	0,0	0,00	34 37	0,0	0,00
7B.20.28.35	12-02-2010	33 37	0,6	0,49	34 36	0,9	0,74
7B.20.28.42	19-02-2010	32 34	0,5	0,46	30 31	0,7	0,75
7B.20.28.63	12-03-2010	32 33	0,7	0,66	32 33	0,0	0,00
7B.20.28.91	09-04-2010	31 35	0,7	0,65	32 36	1,3	1,13

Tabela I.7 – Resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão para 35 dias de cura – Série II

Produção	09-12-2009								
Imersão	13-01-2010								
35	Data ensaio de compressão	Dimensão provete [mm]		Leitura [KN]	Resistência à Compressão [Mpa]	Dimensão provete [mm]		Leitura [KN]	Resistência à Compressão [Mpa]
Código									
7B.20.35.seco	13-01-2010	35	40	7,8	5,57	37	40	8,0	5,41
7B.20.35.24h	14-01-2010	37	40	2,8	1,89	38	40	3,4	2,24
7B.20.35.7	20-01-2010	34	40	0,8	0,59	35	40	0,8	0,57
7B.20.35.14	27-01-2010	35	38	0,5	0,38	34	38	0,5	0,39
7B.20.35.21	03-02-2010	37	39	1,1	0,76	36	39	0,7	0,50
7B.20.35.28	10-02-2010	34	36	0,7	0,57	35	38	0,6	0,45
7B.20.35.35	17-02-2010	36	37	1,2	0,90	35	36	0,7	0,56
7B.20.35.42	24-02-2010	34	37	0,7	0,56	35	37	1,3	1,00
7B.20.35.63	17-03-2010	34	36	1,3	1,06	36	37	1,2	0,90
7B.20.35.91	14-04-2010	34	37	0,6	0,48	33	37	0,7	0,57

Tabela I.8 – Resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão para 42 dias de cura – Série II

Produção	02-12-2009								
Imersão	13-01-2010								
42	Data ensaio de compressão	Dimensão provete [mm]		Leitura [KN]	Resistência à Compressão [Mpa]	Dimensão provete [mm]		Leitura [KN]	Resistência à Compressão [Mpa]
Código									
7B.20.42.seco	13-01-2010	37	40	8,9	6,01	37	40	9,7	6,55
7B.20.42.24h	14-01-2010	37	40	5,7	3,85	38	40	6,0	3,95
7B.20.42.7	20-01-2010	36	40	1,9	1,32	35	40	2,3	1,64
7B.20.42.14	27-01-2010	37	39	1,7	1,18	38	39	1,8	1,21
7B.20.42.21	03-02-2010	38	40	1,2	0,79	37	39	0,9	0,62
7B.20.42.28	10-02-2010	36	38	1,4	1,02	37	39	1,6	1,11
7B.20.42.35	17-02-2010	36	37	1,9	1,43	35	38	1,4	1,05
7B.20.42.42	24-02-2010	36	37	1,9	1,43	36	38	2,1	1,54
7B.20.42.63	17-03-2010	36	38	1,9	1,39	37	38	2,0	1,42
7B.20.42.91	14-04-2010	37	38	2,0	1,42	37	38	1,7	1,21

Tabela I.9 – Resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão para 63 dias de cura – Série II

Produção	24-11-2009								
Imersão	26-01-2010								
63	Data ensaio de compressão	Dimensão provete [mm]		Leitura [KN]	Resistência à Compressão [Mpa]	Dimensão provete [mm]		Leitura [KN]	Resistência à Compressão [Mpa]
Código									
7B.20.63.seco	26-01-2010	38	40	13,7	9,01	39	40	13,0	8,33
7B.20.63.24h	27-01-2010	38	40	6,5	4,28	39	40	6,4	4,10
7B.20.63.7	02-02-2010	38	40	3,2	2,11	38	39	3,0	2,02
7B.20.63.14	09-02-2010	35	37	2,2	1,70	37	38	2,3	1,64
7B.20.63.21	16-02-2010	36	38	1,6	1,17	37	38	2,4	1,71
7B.20.63.28	23-02-2010	36	37	1,4	1,05	35	37	1,8	1,39
7B.20.63.35	02-03-2010	36	37	1,5	1,13	36	36	1,6	1,23
7B.20.63.42	09-03-2010	36	37	1,4	1,05	37	38	2,5	1,78
7B.20.63.63	30-03-2010	37	37	1,8	1,31	37	37	1,1	0,80
7B.20.63.91	27-04-2010	36	37	2,5	1,88	36	36	1,6	1,23

Tabela I.10 – Resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão para 91 dias de cura – Série II

Produção	17-11-2009								
Imersão	16-02-2010								
91	Data ensaio de compressão	Dimensão provete [mm]		Leitura [KN]	Resistência à Compressão [Mpa]	Dimensão provete [mm]		Leitura [KN]	Resistência à Compressão [Mpa]
Código									
7B.20.91.seco	16-02-2010	38	39	10,7	7,22	37	39	10,6	7,35
7B.20.91.24h	17-02-2010	38	39	8,1	5,47	38	40	9,4	6,18
7B.20.91.7	23-02-2010	38	38	3,8	2,63	37	39	3,9	2,70
7B.20.91.14	02-03-2010	36	38	5,1	3,73	37	38	5,4	3,84
7B.20.91.21	09-03-2010	36	38	3,1	2,27	37	39	3,2	2,22
7B.20.91.28	16-03-2010	36	38	3,1	2,27	37	38	3,3	2,35
7B.20.91.35	23-03-2010	34	36	3,0	2,45	36	38	4,1	3,00
7B.20.91.42	30-03-2010	35	38	1,9	1,43	37	37	3,4	2,48
7B.20.91.63	20-04-2010	37	38	4,2	2,99	36	37	4,5	3,38
7B.20.91.91	18-05-2010	36	37	4,3	3,23	37	38	4,3	3,06

**ANEXO II – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO
(SÉRIE III)**

Tabela II.1 - Resultados dos ensaios de adsorção para o N-NH₄ – Série III

t (dias)	pHi	Ci (mg N-NH ₄ /L)	Cf (mg N-NH ₄ /L)	pH
0,00	6,93	99,2	99,20	6,76
0,25			96,20	8,08
0,50			94,20	8,00
0,75			98,20	8,11
1,00			99,80	8,14
1,25			101,00	8,15
1,50			96,20	8,11
1,75			101,20	8,08
2,00			102,50	8,08
2,25			100,40	8,05
2,50			99,10	8,11
2,75			96,50	8,18
3,00	6,65	101	96,30	8,14
3,25			96,40	8,19
3,50			94,60	8,11
3,75			98,70	8,13
4,00			101,20	8,08
4,25			102,40	8,07
4,50			102,60	8,04
4,75			100,50	8,04
5,00			99,30	8,00
5,25			99,40	8,02
5,50			98,70	7,98
5,75			96,60	7,99
6,00	6,71	101,2	99,40	8,00
6,25			96,40	8,04
6,50			93,40	8,05
6,75			99,20	8,09
7,00			99,80	7,95
7,25			101,00	8,01
7,50			100,20	8,00
7,75			100,60	7,99
8,00			101,40	8,01
8,25			99,60	8,04
8,50			99,50	8,05
8,75			96,50	8,00
9,00			98,80	7,99
9,25			98,00	8,04
9,50			99,60	8,01
9,75			97,50	7,99
10,00			97,80	7,99

Tabela II.2 - Resultados dos ensaios de adsorção para o N-NO₃ – Série III

t (dias)	pHi	Ci (mg N-NO ₃ /L)	Cf (mg N-NO ₃ /L)	pH
0,00	6,66	100,8	100,80	6,70
0,25			94,10	7,78
0,50			92,60	7,77
0,75			96,80	7,82
1,00			96,50	7,86
1,25			91,20	7,72
1,50			98,80	7,78
1,75			99,00	7,77
2,00			98,60	7,76
2,25			101,00	7,82
2,50			102,30	7,88
2,75			102,40	7,81
3,00	6,69	101,1	103,00	7,81
3,25			99,50	7,86
3,50			100,20	7,84
3,75			99,60	7,85
4,00			99,80	7,83
4,25			98,20	7,86
4,50			98,60	7,85
4,75			100,20	7,79
5,00			100,60	7,78
5,25			101,00	7,76
5,50			103,40	7,78
5,75			104,10	7,75
6,00	6,75	100,5	101,60	7,77
6,25			99,30	7,81
6,50			98,20	7,78
6,75			99,00	7,81
7,00			97,20	7,82
7,25			96,40	7,75
7,50			96,30	7,78
7,75			95,20	7,76
8,00			98,90	7,78
8,25			99,30	7,81
8,50			100,20	7,82
8,75			100,40	7,77
9,00			99,60	7,76
9,25			99,80	7,81
9,50			101,20	7,78
9,75			100,60	7,76
10,00			100,20	7,76

Tabela II.3 - Resultados dos ensaios de adsorção para o P-PO₄ – Série III

t (dias)	pHi	Ci (mg P-PO ₄ /L)	Cf (mg P-PO ₄ /L)	pH
0,00	6,66	99,5	99,50	6,70
0,25			91,20	7,85
0,50			92,50	7,77
0,75			92,10	7,88
1,00			89,20	7,91
1,25			82,50	7,92
1,50			86,50	7,88
1,75			98,30	7,85
2,00			91,40	7,85
2,25			88,50	7,82
2,50			85,20	7,88
2,75			85,60	7,95
3,00	6,69	99,6	84,20	7,91
3,25			88,70	7,96
3,50			84,60	7,88
3,75			82,30	7,90
4,00			78,60	7,85
4,25			82,30	7,84
4,50			83,40	7,81
4,75			97,20	7,81
5,00			88,50	7,77
5,25			85,00	7,79
5,50			85,40	7,75
5,75			88,60	7,76
6,00	6,75	100,2	88,70	7,77
6,25			95,60	7,81
6,50			92,10	7,82
6,75			96,60	7,86
7,00			99,20	7,72
7,25			95,60	7,78
7,50			91,30	7,77
7,75			92,00	7,70
8,00			92,60	7,78
8,25			90,30	7,81
8,50			89,60	7,82
8,75			91,40	7,77
9,00			98,60	7,76
9,25			96,30	7,81
9,50			92,60	7,78
9,75			93,30	7,76
10,00			90,60	7,76

**ANEXO III – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE
BIODEGRADAÇÃO (SÉRIE IV)**

Tabela III.1 - Resultados para a temperatura – Série IV

Tempo (dias)	Temperatura (°C)			
	Afluente	P1	P2	P3
0	20,1	20,8	21,1	21,6
5	20,1	20,8	21,3	21,1
8				
12	22,2	21,8	22,2	22,2
15	19,8	20,8	21,1	21,5
19	20,2	22,1	22,3	22,2
22	19,6	20,8	21	21,2
29				
33	19,6	19,9	20,4	20,3
36	20,8	21,1	21	21,5
40	21,9	21,9	22,1	21,9
47	22,3	21,8	22,1	22,1
54	21,3	20,7	21	20,8

Tabela III.2 - Resultados para o pH – Série IV

Tempo (dias)	pH			
	Afluente	P1	P2	P3
0	7,11	8,11	8,22	8,08
5	7,28	8,33	8,12	8,15
8				
12	7,26	8,05	8,10	8,20
15	7,17	8,15	8,33	8,21
19	6,96	7,90	7,96	8,1
22	7,12	8,10	7,98	7,88
29				
33	7,40	8,60	8,27	8,24
36	7,18	7,93	7,91	8,05
40	7,45	7,73	8,14	8,25
47	7,51	8,09	8,17	8,29
54	8,01	8,17	8,63	8,90

Tabela III.3 - Resultados para o OD – Série IV

Tempo (dias)	OD (mg/L)			
	Afluente	P1	P2	P3
0	7,33	3,66	4,12	3,2
5	6,88	3,18	2,06	2,19
8				
12	3,61	2,84	2,44	3,08
15	6,55	3,18	1,06	1,15
19	6,11	3,51	4,35	4,36
22	6,48	2,82	1,77	1,81
29				
33	6,81	3,35	3,25	3
36	7,13	2,28	1,18	2,05
40	4,57	2,25	1,88	2,17
47	6,75	2,55	2,73	2,59
54	6,83	2,86	3,82	3,06

Tabela III.4 - Resultados para o CQO – Série IV

Tempo (dias)	CQO (mg/L)			
	Afluente	P1	P2	P3
0	101,6	108,3	100,2	103,0
5	98,8	93,2	91,2	90,3
8	102,1	90,2	88,5	88,6
12	105,0	94,3	90,6	88,4
15	102,1	83,6	79,2	78,3
19	103,0	93,2	89,9	102,0
22	104,0	71,0	78,0	73,0
29	94,4	78,1	78,3	77,9
33	104,0	93,4	90,4	96,5
36	101,5	77,3	71,6	70,1
40	101,5	68,7	79,5	68,8
47	92,6	41,3	44,6	46,1
54	117,0	103,0	78,4	80,0

Tabela III.5 - Resultados para o N-NH₄ – Série IV

Tempo (dias)	N-NH ₄ (mg/L)			
	Afluente	P1	P2	P3
0				
5	10,10	9,30	10,20	9,81
8	9,60	9,20	9,00	9,10
12				
15	9,60	9,10	9,30	9,00
19	10,30	8,72	8,79	4,79
22	11,20	8,15	7,12	6,83
29	9,44	8,10	8,02	8,49
33	9,91	8,21	9,21	9,54
36	9,80	7,31	7,12	7,15
40	9,70	9,10	9,24	9,08
47	11,10	9,06	8,96	9,52
54	8,65	8,04	7,13	7,50

Tabela III.6 - Resultados para o N-NO₃ – Série IV

Tempo (dias)	N-NO ₃ (mg/L)			
	Afluente	P1	P2	P3
0				
5		0,66	< 0,23	< 0,23
8		0,77	< 0,23	< 0,23
12				
15		0,77	< 0,23	< 0,23
19		< 0,23	< 0,23	< 0,23
22		1,16	< 0,23	< 0,23
29		< 0,23	< 0,23	< 0,23
33		< 0,23	< 0,23	< 0,23
36		0,97	< 0,23	< 0,23
40		< 0,23	< 0,23	< 0,23
47		< 0,23	< 0,23	< 0,23
54		0,5	< 0,23	< 0,23

