



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

Engenharia

Estudo da Capacidade de Adsorção de Agregados Artificiais Para o Tratamento de Efluentes

Susana Margarida dos Santos Farropas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Materiais e tecnologia da Construção

(2º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutor António Albuquerque

Co-orientador: Prof. Doutor Rogério Simões

Covilhã, Outubro de 2010

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que directa ou indirectamente, contribuíram com a sua colaboração, com o seu apoio ou simplesmente com as suas palavras de encorajamento que permitiram realizar esta dissertação.

Em primeiro lugar, agradeço ao Orientador Científico da Dissertação, Professor Doutor António João Carvalho de Albuquerque e Co-orientador Professor Doutor Rogério Simões, pelo apoio contínuo, estímulo, críticas, ensinamentos, comentários, sugestões e especialmente, pela forma como, apesar dos seus muito afazeres, souberam estar presentes, ser actuates e eficazes nos momentos importantes.

À Professora Doutora Regina Nogueira e Doutora Alexandrina Rodrigues (Universidade do Minho) pela colaboração na realização de algumas análises (COT, CIT, CT e acetato).

À Engenheira Sabrina pela ajuda que me deu no laboratório.

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

À minha família e amigos, pela paciência, carinho e incentivo dado ao longo da minha vida.

RESUMO

Os agregados artificiais podem constituir um material alternativo para processos de tratamento de águas residuais por filme-fixo (leitos percoladores, leitos filtrantes, trincheiras filtrantes, biofiltros e leitos de macrófitas, por exemplo). Este trabalho avaliou a capacidade de adsorção de um agregado geopolimérico artificial (AGA), produzido por activação alcalina de lamas residuais das minas da Panasqueira, e de um agregado leve de argila expandida (de nome comercial Filtralite), na presença de acetato, amónio, fosfato e nitrato, através de ensaios "batch". Utilizaram-se inibidores do crescimento biológico e uma temperatura próxima dos 20°C.

Os resultados demonstram que a CQO não deve ser utilizada para avaliar a adsorção de moléculas orgânicas neste tipo de agregados, uma vez que o respectivo método pode levar à determinação de valores que resultam da oxidação simultânea de material inorgânico libertado pelos agregados, de material orgânico utilizado como adsorvato e da azida de sódio (inibidor do crescimento microbiológico). Por outro lado, este inibidor não é adequado para ensaios onde se utiliza o acetato, uma vez que este último elemento pode ser reduzido a álcool etílico, deixando de ser detectado convenientemente.

Independentemente dos agregados utilizados, as taxas de adsorção mostram que houve uma variação pouco significativa ou muito irregular das concentrações de acetato, amónio e nitrato, e uma adsorção mais significativa e regular do fosfato, comprovadas pela análise dos erros de determinação, levando a admitir que os agregados estudados têm mais afinidade para a remoção deste último ião. As taxas de adsorção obtidas para o fosfato foram de 0,1 mg/g (AGA) e 0,2 mg/g (Filtralite).

Com este trabalho, pretendeu-se, também, avaliar a importância da capacidade adsorvativa destes agregados quando colocados em processos de tratamento, tendo-se observado que a sua utilização será mais vantajosa para a adesão e crescimento de biofilme com capacidade para a remoção biológica de poluentes.

Palavras-chave: agregados artificiais, geopolímeros, adsorção, tratamento de águas residuais

ABSTRACT

Artificial aggregates may constitute an alternative bed material for film-fix wastewater treatment processes (e.g. trickling beds, filter beds, filter trenches, biofilters and constructed wetlands). This study evaluated the adsorption capacity of an artificial geopolymeric aggregate (AGA), produced by alkaline activation of waste mud from the Panasqueira mine, and a lightweight expanded clay aggregate (with the commercial name of Filtralite) for acetate, ammonium phosphate and nitrate, through "batch" experiments. Inhibitors of the microbiological growth were used and the experiments run at 20°C.

The results show that the COD should not be used to evaluate the adsorption of organic molecules in those aggregates, since the respective analytical method can lead to the determination of values resulting from the simultaneous oxidation of inorganic material, released by the aggregates, organic material used as adsorbate, and the sodium azide (inhibitor of the microbiological growth). Moreover, this inhibitor is not suitable for experiments with acetate, since this last element can be reduced to ethyl alcohol, failing to be detected properly.

Regardless of the aggregates used, the rates of adsorption show either an insignificant variation or very irregular concentrations of acetate, ammonium and nitrate, and a more regular adsorption of the phosphate, which was reinforced by the analysis of the errors of determination, leading to admit that both aggregates have more affinity for the phosphate ion. The rates of adsorption obtained for phosphate were 0.1 mg/g (AGA) and 0.2 mg/g (Filtralite).

With this work, it was intended also to evaluate the importance of the adsorptive capacity of these aggregates when placed in treatment processes, and it was observed that their use will be most advantageous for the adhesion and biofilm growth with capacity for the biological removal of pollutants.

Keywords: artificial aggregates, geopolymers, adsorption, wastewater treatment

ÍNDICE GERAL

| | |
|---|-------------|
| AGRADECIMENTOS | II |
| RESUMO | III |
| ABSTRACT | IV |
| ÍNDICE GERAL | V |
| ÍNDICE DE TABELAS | VII |
| ÍNDICE DE FIGURAS | VIII |
| NOMENCLATURAS | XI |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 Enquadramento e justificação | 1 |
| 1.2 Objectivo | 3 |
| 1.3 Estrutura da tese | 3 |
| 2. AGREGADOS ARTIFICIAIS | 4 |
| 2.1. Agregados geopoliméricos artificiais | 4 |
| 2.2 Agregados leves de argila expandida | 8 |
| 3. ADSORÇÃO | 10 |
| 3.1. Conceitos básicos | 10 |
| 3.2. Equilíbrio de adsorção | 13 |
| 3.2.1. Isotérmicas de adsorção | 13 |
| 3.2.2. Modelo de <i>Langmuir</i> | 14 |
| 3.2.3. Modelo de <i>Freundlich</i> | 16 |
| 3.2.4. Cinética de adsorção | 17 |
| 4. PLANO DE TRABALHO | 18 |
| 5. MATERIAIS E MÉTODOS | 22 |
| 5.1. Materiais | 22 |
| 5.1.1. Agregado geopolimérico artificial | 22 |
| 5.1.2. Agregado leve de argila expandida | 23 |
| 5.2. Métodos experimentais | 24 |
| 5.2.1. Ensaios de adsorção em descontínuo (“ <i>batch</i> ”) | 24 |
| 5.2.2. Métodos analíticos | 25 |
| 5.2.2.1. Carência química de oxigénio (CQO) | 26 |
| 5.2.2.2. Acetato por HPLC | 28 |
| 5.2.2.3. Carbono orgânico total, carbono inorgânico total e carbono total | 28 |
| 5.2.2.4. Azoto amoniacal - Método de Nessler | 29 |

| | |
|--|-----------|
| 5.2.2.5. Fosfatos - Método do ácido vanadomolibdofosfórico | 31 |
| 5.2.3. Erros associados às determinações de amónio e fosfato | 32 |
| 6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS | 35 |
| 6.1. Ensaios de adsorção com AGA (Fase Sólida I) | 35 |
| 6.2. Ensaios de adsorção com Filtralite (Fase Sólida II) | 45 |
| 7. ANÁLISE E DISCUSSÃO | 56 |
| 7.1. Ensaios de adsorção com acetato | 56 |
| 7.2. Ensaios de adsorção com amónio | 58 |
| 7.3. Ensaios de adsorção com fosfato | 60 |
| 7.4. Ensaios de adsorção com nitrato | 63 |
| 8. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FUTURAS | 65 |
| 8.1. Conclusões | 65 |
| 8.2. Recomendações futuras | 65 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 67 |
| ANEXOS | 72 |
| Anexo I - Resultados das Medições – Ensaios com AGA | 73 |
| Anexo II - Resultados das Medições – Ensaios com Filtralite | 81 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 3.1. Comparação entre adsorção física e adsorção química (adaptado de Hans-Hungen <i>et al.</i> (2003)) | 12 |
| Tabela 4.1: Plano experimental para as Fases Sólida I e II | 21 |
| Tabela 5.1. Composição química da lama residual (Silva <i>et al.</i> (2009)) | 22 |
| Tabela 5.2. Composição típica da Filtralite MR 4-8 (Maxit (2004), Lisboa <i>et al.</i> (2004)) | 23 |
| Tabela 5.3. Composição das soluções concentradas para utilização nos ensaios de adsorção | 25 |
| Tabela 5.4. Volumes de solução padrão e respectivas concentrações de N-NH ₄ ⁺ para a preparação da curva padrão | 30 |
| Tabela 5.5: Volumes de solução padrão e respectivas concentrações de P-PO ₄ ³⁻ para a preparação da curva padrão | 32 |
| Tabela 7.1. Variação da massa de acetato adsorvida (Q _e , mg/g) no AGA em função de C _i e do tempo de contacto (Ensaio I.1.5) | 57 |
| Tabela 7.2. Variação da massa de acetato adsorvida (Q _e , mg/g) no Filtralite em função de C _i e do tempo de contacto (Ensaio II.1.5) | 58 |
| Tabela 7.3. Variação da massa de amónio adsorvida (Q _e , mg/g) no AGA em função de C _i e do tempo de contacto (Série I.2) | 59 |
| Tabela 7.4. Variação da massa de amónio adsorvida (Q _e , mg/g) na Filtralite em função de C _i e do tempo de contacto (Série II.2) | 59 |
| Tabela 7.5. Variação da massa de fosfato adsorvida (Q _e , mg/g) no AGA em função de C _i e do tempo de contacto (Série I.3) | 61 |
| Tabela 7.6. Variação da massa de fosfato adsorvida (Q _e , mg/g) na Filtralite em função de C _i e do tempo de contacto (Série II.3) | 61 |
| Tabela 7.7. Variação da massa de nitrato adsorvida (Q _e , mg/g) no AGA em função de C _i e do tempo de contacto (Série I.4) | 63 |
| Tabela 7.8. Variação da massa de nitrato adsorvida (Q _e , mg/g) na Filtralite em função de C _i e do tempo de contacto (Série II.4) | 64 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1: Estrutura química dos geopolímeros (Torgal (2007)) | 7 |
| Figura 2.2: Organização espacial de uma estrutura geopolimérica (Teixeira Pinto (2004)) | 7 |
| Figura 2.3: Região de expansibilidade (confinada pela linha tracejada) no diagrama ternário de Riley, do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fundentes}$ (Escobar (2006)) | 9 |
| Figura 3.1. Representação esquemática do processo de adsorção (adaptado de Hans-Hungen <i>et al.</i> (2003)) | 11 |
| Figura 3.2. Tipos de isotérmicas de adsorção (Hans-Hungen <i>et al.</i> (2003)) | 14 |
| Figura 5.1. a) Lama residual (precursor); b) AGA com 2-3 cm utilizado nos ensaios de adsorção. | 23 |
| Figura 5.2. Filtralite MR 4-8 | 24 |
| Figura 5.3. Ensaio de adsorção no <i>Flask Shaker</i> | 25 |
| Figura 5.4: Digestor, onde ocorre a oxidação da amostra em refluxo fechado | 27 |
| Figura 5.5: Titulador volumétrico | 27 |
| Figura 5.6. Erro associado às determinações de azoto amoniacal (Série I.2 com AGA) | 34 |
| Figura 5.7. Erro associado às determinações de fosfatos (Série I.3 com AGA) | 34 |
| Figura 6.1. Variação de pH no tempo para diferentes concentrações de acetato (Fase Sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.1) | 36 |
| Figura 6.2. Variação de CQO no tempo para diferentes concentrações de acetato (Fase Sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.1) | 36 |
| Figura 6.3. Variação de pH no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.2) | 37 |
| Figura 6.4. Variação de CQO no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.2) | 37 |
| Figura 6.5. Variação da concentração de acetato no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.2) | 38 |
| Figura 6.6. Variação de pH no tempo para o ensaio em branco (Fase sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.3) | 38 |
| Figura 6.7. Variação de COT, CIT e CT no tempo para o ensaio em branco | 39 |

| | |
|---|----|
| (Fase sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.3) | |
| Figura 6.8. Variação de pH no tempo para o ensaio em branco com azida (Fase sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.4) | 39 |
| Figura 6.9. Variação de CQO no tempo para o ensaio em branco com azida (Fase sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.4) | 40 |
| Figura 6.10. Variação de pH no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.5) | 41 |
| Figura 6.11. Variação de CQO no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.5) | 41 |
| Figura 6.12. Variação da concentração de acetato no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.5) | 42 |
| Figura 6.13. Variação de pH no tempo para diferentes concentrações iniciais de amónio (Fase sólida I, Série I.2) | 42 |
| Figura 6.14. Variação da concentração de amónio no tempo para diferentes concentrações iniciais de amónio (Fase sólida I, Série I.2) | 43 |
| Figura 6.15. Variação de pH no tempo para diferentes concentrações iniciais de fosfato (Fase sólida I, Série I.3) | 43 |
| Figura 6.16. Variação da concentração de fosfato no tempo para diferentes concentrações iniciais de fosfato (Fase sólida I, Série I.3) | 44 |
| Figura 6.17. Variação de pH no tempo para diferentes concentrações iniciais de nitrato (Fase sólida I, Série I.4) | 44 |
| Figura 6.18. Variação da concentração de nitrato no tempo para diferentes concentrações iniciais de nitrato (Fase sólida I, Série I.4) | 45 |
| Figura 6.19. Variação de pH no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida II, Série II.1, Ensaio II.1.1) | 46 |
| Figura 6.20. Variação de CQO no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida II, Série II.1, Ensaio II.1.1) | 47 |
| Figura 6.21. Variação de pH no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase II, Série II.1, Ensaio II.1.2) | 47 |
| Figura 6.22. Variação de CQO no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida II, Série II.1, Ensaio II.1.2) | 48 |
| Figura 6.23. Variação da concentração de acetato no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida II, Série II.1, Ensaio II.1.2) | 48 |
| Figura 6.24. Variação de pH no tempo para o ensaio em branco (Fase II, Série II.1, Ensaio II.1.3) | 49 |

| | |
|---|----|
| Figura 6.25. Variação de COT, CIT e CT no tempo para o ensaio em branco (Fase sólida II, Série II.1, Ensaio II.1.3) | 49 |
| Figura 6.26. Variação de pH no tempo para o ensaio em branco com azida (Fase II, Série II.1, Ensaio II.1.4) | 50 |
| Figura 6.27. Variação de CQO no tempo para o ensaio em branco com azida (Fase sólida II, Série II.1, Ensaio II.1.4) | 50 |
| Figura 6.28. Variação de pH no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida II, Série II.1, Ensaio II.1.5) | 51 |
| Figura 6.29. Variação de CQO no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida II, Série II.1, Ensaio II.1.5) | 51 |
| Figura 6.30. Variação da concentração de acetato no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase II, Série II.1, Ensaio II.1.5) | 52 |
| Figura 6.31. Variação de pH no tempo para diferentes concentrações iniciais de amónio (Fase sólida II, Série II.2) | 52 |
| Figura 6.32. Variação da concentração de amónio no tempo para diferentes concentrações iniciais de amónio (Fase II, Série II.2) | 53 |
| Figura 6.33. Variação de pH no tempo para diferentes concentrações iniciais de fosfato (Fase II, Série II.3) | 53 |
| Figura 6.34. Variação da concentração de fosfato no tempo para diferentes concentrações iniciais de fosfato (Fase II, Série II.3) | 54 |
| Figura 6.35. Variação de pH no tempo para diferentes concentrações iniciais de nitrato (Fase II, Série II.4) | 54 |
| Figura 6.36. Variação da concentração de nitrato no tempo para diferentes concentrações iniciais de nitrato (Fase II, Série II.4) | 55 |
| Figura 7.1. Erro associado à adsorção de amónio no AGA (Série I.2) | 59 |
| Figura 7.2. Erro associado à adsorção de fosfatos no AGA (Série I.3) | 62 |

NOMENCLATURA

Símbolos

n- Carga do catião

M- Catião

A- Adsorvato

B- Adsorvente

A.B- Composto Adsorvido

E_a - Energia de activação KJ/mol

R- Constante dos gases ideiais $\text{Atm.dm}^3/\text{mol.K}$

T- Temperatura K

A- Factor de frequência

ΔH - Entalpia de quimioadsorção KJ/mol

Q_e - Quantidade adsorvida por grama de adsorvente mg/g

C_o - Concentração inicial do adsorvato mg/L

C_f - Concentração final ou de equilíbrio do adsorvato mg/L

m- Massa do material adsorvente g

V- Volume de solução L

K_L - Constante de *Langmuir*

Q_m - Constante relacionada com a energia de adsorção L/mg

C_e - Concentração do adsorvato no equilíbrio mg/L

R_L - Parâmetro de equilíbrio

K_F - Constante de *Freundlich* mg/g

N- Parâmetro empírico

m_{AGA} - Massa do agregado geopolimérico artificial g

$m_{Filtralite}$ - Massa do agregado leve de argila expandida g

Abreviaturas

EU- União Europeia

CBO₅- Carência Bioquímica de Oxigénio a cinco dias

CQO- Carência Química de Oxigénio

NT- Azoto Total

PT- Fósforo Total

SST- Sólidos Suspensos Totais

OD- Oxigénio Dissolvido

LECA- *“Lightweight Expanded Clay Aggregate”*

AGA- Agregado Geopolimérico Artificial

C- MADE- *“Centre of Materials and Building Technologies”*

DECA- Departamento de Engenharia Civil e Arquitectura

UBI- Universidade da Beira Interior

COT- Carbono Orgânico Total

CIT- Carbono Inorgânico Total

CT- Carbono Total

SF- *“Flask Shaker”*

SFA- Sulfato Ferroso Amoniacal

HPLC- *“High Pressure Liquid Chromatography”*

UV- Vis.- Ultra Violeta-Visível

NDIR- *“Non- Dispersive Infrared”*

EDTA- Ácido Etilenodiaminotetracético