



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Engenharia

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE REATIVA DE UMA LAMA DE ETA PARA A REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE ESCORRÊNCIAS RODOVIÁRIAS

(VERSÃO FINAL APÓS DEFESA PÚBLICA)

Guilherme Miguel Rodrigues Coelho

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Civil
(Ciclo de Estudos Integrado)

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

Covilhã, Junho de 2016

(VERSÃO FINAL APÓS DEFESA PÚBLICA)

Folha em branco

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus avôs, Semião e Armando, que sempre me acompanharam nesta jornada.

Espero que hoje, estejam eles onde estiverem, lhes tenha dado um motivo para sorrir.

Folha em branco

Agradecimentos

A realização desta dissertação de mestrado contou com importantes e imprescindíveis apoios e incentivos, sem os quais não seria possível tornar este trabalho numa realidade.

Seguramente, que o espaço limitado desta secção de agradecimentos não me permite agradecer, como devia, a todas as pessoas que ao longo deste percurso me ajudaram, direta ou indiretamente, a cumprir este sonho e objetivo da minha formação pessoal e académica.

Resumo assim, em poucas palavras, mas com um forte sentimento o meu honesto e digno reconhecimento a:

Orientador, Professor Doutor António Albuquerque, a quem devo e agradeço a oportunidade e o privilégio de poder trabalhar, aprender, partilhar conhecimentos e com o qual pude enriquecer o meu conhecimento técnico. Agradeço ainda a disponibilidade, integração, qualidade e metodologia aplicada, com profundo profissionalismo, os quais levo para uma vida futura e que de certo irei usar como bases futuras e exemplo a seguir.

Amigos, tendo consciência que sem eles nada disto teria sido possível, dirijo um agradecimento especial por sempre terem sido para mim modelos de coragem, apoio incondicional, incentivo, paciência e honestidade. Foram para mim, grande parte da força desta superação e vitória. Grande parte do apoio na superação de obstáculos. Um grande obrigado!

ETA do Caldeirão, Guarda, pela disponibilização de resíduos (lamas) que foram imprescindíveis para a concretização e realização deste trabalho.

Família, meus Pais, Irmão, Avós, Tios, um enorme obrigado por acreditarem sempre em mim e naquilo que faço. Um enorme obrigado por estarem sempre ao meu lado em qualquer situação ou momento. Um enorme obrigado pelos conselhos e ensinamentos. Um enorme obrigado por serem o que são, por se fazerem sentir na minha vida. Um enorme obrigado por tudo!

Espero que esta etapa, que agora termino, possa de alguma forma retribuir todo o carinho, apoio e dedicação que constantemente me oferecem.
Por vós e para vós, este trabalho.

Resumo

Os resíduos produzidos em Estações de Tratamento de água (ETA), resíduos de ETA (RETA), podem ser valorizados como adsorventes para a remoção de metais pesados de águas de escorrências de estradas (AEE). Estes efluentes transportam uma série de poluentes, entre eles crómio (Cr), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn), que podem causar importantes impactos ambientais, bem como graves problemas de saúde e a sua valorização pode evitar estes problemas e produzir um adsorvente para controlo da poluição que pode ser comercializado.

Um amostra de RETA, retirada da ETA do Caldeirão (Guarda) e calcinada a 700 °C para eliminar o seu conteúdo orgânico, foi caracterizada física e quimicamente (EDS e XRD) e foram ainda determinadas propriedades como a análise granulométrica, densidade, massa volúmica, superfície específica e capacidade de troca catiónica. Os resultados indicam tratar-se de um material de estrutura um pouco cristalina, com elevada capacidade para trocar catiões, elevada superfície específica e com argilas e siltes na sua composição.

Realizaram-se 4 fases de ensaios experimentais para avaliar a capacidade do RETA para remover os metais pesados Cr, Pb, Ni e Zn, comuns nas AEE, e para poder ser reutilizado como material adsorvente no controlo da poluição associada à deposição destes efluentes em massas de água. Os resultados mostram que o RETA tem muito boa capacidade para remover os metais Pb, Ni e Zn, mas é pouco eficaz para remover o crómio, para concentrações entre 3 mg/l e 10 mg/l, e um tempo de contacto de 5 horas. Esta circunstância está associada à faixa de pH observada nos ensaios (entre 7 e 8), que é favorável para a remoção de Pb, Ni e Zn por adsorção e complexação-precipitação, mas é desfavorável para a remoção de Cr, uma vez que este metal é melhor adsorvido para pH menor que 7.

A remoção mais elevada foi do Zn (entre 83,5% e 96,7%), seguindo-se o Pb (entre 70,9% e 89,2%) e o Ni (entre 73,1% e 75,4%), e entre 70% e 90% da remoção observou-se nas 2 primeiras horas de contacto, onde também se atingiu o equilíbrio de sorção. A remoção de Cr variou entre 9,8% e 22,6%.

O modelo de pseudo-primeira ordem explica adequadamente a cinética de sorção para os quatro metais.

Palavras-chave

Águas de escorrência de estradas; Estação de Tratamento de Água; Metais pesados; Resíduo; Sorção

Abstract

The waste produced in water treatment plants (ETA), waste of ETA (RETA), can be valorised as adsorbent for the removal of heavy metals from road runoff water (AEE). These effluents carry a variety of pollutants, including chromium (Cr), lead (Pb), nickel (Ni) and zinc (Zn), which can cause significant environmental impacts and serious health problems and their removal and control can avoid these problems and also allow producing a good adsorbent for controlling pollution that can be commercialized.

A sample of RETA, from the ETA of Caldeirão (Guarda), and burned at 700 °C for removing its organic content, was characterized physically and chemically (EDS and XRD) and certain properties was analysed (such as particle size analysis, density, specific surface and cation exchange capacity). The results indicate that its structure is slightly crystalline with a high both cation exchange capacity and surface area and with silts and clays in their composition.

Four experimental phases of tests were developed for evaluating its ability for removing the heavy metals Cr, Pb, Ni and Zn, common in the AEE, and its potential for being reused as an adsorbent material in the control of the pollution associated with these effluents. The results show that the residue has a very good ability for removing Pb, Ni and Zn, but it is ineffective in the remove the Cr, for metal concentrations between 3 mg/l and 10 mg/l, and a contact time of 5 hours. These results are mainly associated with the pH range observed in the tests (between 7 and 8), which is favourable for the removal of Pb, Ni and Zn by adsorbing and complexing, precipitating, but it is unfavourable for the removal of Cr, since this metal is better adsorbed for pH lower than 7.

The highest removal was for Zn (between 83.5% and 96.7%), followed by Pb (between 70.9% and 89.2%) and Ni (between 73.1% and 75.4 %), and between 70% and 90% of the removal was observed in the first 2 hours of contact, where also the sorption equilibrium was reached. The removal of Cr ranged between 9.8% and 22.6%.

The pseudo-first-order model adequately explains the sorption kinetics for the four metals.

Keywords

Road runoff; Water treatment plant; Heavy metals; Residue; Sorption

Índice

Capítulo 1	17
1. Introdução	19
1.1. Enquadramento e Justificação	19
1.2. Objetivos	22
1.3. Estrutura da Dissertação	22
Capítulo 2	25
2. Resíduos de Tratamento de Água	25
2.1. Introdução	25
2.2. Processos de Tratamento de Água	26
2.3. Características das Lamas de ETA	30
2.4. Destino Final das Lamas	33
2.5. Determinação de Propriedades do Resíduo	36
2.5.1. Curva granulométrica	37
2.5.2. Densidade	37
2.5.3. Teor de água, peso volúmico, índice de vazios e porosidade	38
2.5.4. Superfície específica	39
2.5.5. Capacidade de troca catiónica	40
2.5.6. Análise elementar	41
2.5.7. Análise mineralógica	41
Capítulo 3	43
3. Tratamento de Águas de Escorrência de Estradas	43
3.1. Introdução	43
3.2. Origem das AEE	44
3.2.1. Tráfego rodoviário	45
3.2.2. Degradação do pavimento	Erro! Marcador não definido.
3.3. Características das AEE	49
3.3.1. Partículas sólidas	50
3.3.2. Metais pesados	51
3.3.3. Hidrocarbonetos	52
3.3.4. Matéria orgânica biodegradável	53
3.4. Recolha, Tratamento e Reutilização	54
3.4.1. Bacias de retenção	56
3.4.2. Bacias de detenção	57
3.4.3. Bacias de infiltração	58
3.5. Mecanismos de Remoção de Poluentes por Sorção	59
3.5.1. Adsorção	59
3.5.2. Permuta Iónica	68
3.5.3. Complexação e precipitação	68
Capítulo 4	70
4. Materiais e Métodos	70
4.1. Plano experimental	70
4.2. Caracterização do resíduo	71
4.3. Ensaio de Sorção	73
4.3.1. Fase experimental 1 - Ensaio de sorção em batch para remoção de cromo	73
4.3.2. Fase experimental 2 - Ensaio de sorção em batch para remoção de níquel	74
4.3.3. Fase experimental 3 - Ensaio de sorção em batch para remoção de chumbo	74
4.3.4. Fase experimental 4 - Ensaio de sorção em batch para remoção de zinco.	74
4.4. Equipamentos e Métodos Analíticos	75

Capítulo 5.....	76
5. Resultados e Discussão	76
5.1. Caracterização do RETA.....	76
5.2. Remoção de crómio.....	80
5.3. Remoção de níquel	85
5.4. Remoção de chumbo	89
5.5. Remoção de zinco.....	94
Capítulo 6.....	99
6. Conclusões e Recomendações para Trabalhos Futuros.....	99
6.1. Conclusões	99
6.2. Recomendações para Trabalho Futuro.....	100
Referencias Bibliográficas	101

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Lama de ETA de decantador: a) com adição de carvão ativado; b) sem adição de carvão ativado	19
Figura 2.1 - Fotografia aérea da ETA de Guandu.....	27
Figura 2.2 - Processos de tratamento mais comuns numa ETA.....	27
Figura 2.3 - Aspecto do RETA: a) com adição de coagulantes; b) com adição de coagulantes e carvão ativado	30
Figura 2.4 - Disposição do RETA em aterros sanitários	33
Figura 2.5 - Tijolos ecológicos com adição de RETA.....	35
Figura 2.6 - Exemplo de um picnómetro para determinação da densidade das partículas sólidas	38
Figura 3.1 - Valeta para recolha de águas pluviais	55
Figura 3.2 - Sarjeta para recolha de águas pluviais e respectivo esquema em corte.	55
Figura 3.3 - Caixa de visita para recolha de águas pluviais.....	55
Figura 3.4 - Bacia de retenção para AEE	56
Figura 3.5 - Representação esquemática de uma bacia de retenção para AEE.....	56
Figura 3.6 - Bacia de detenção para AEE.....	57
Figura 3.7 - Bacia de infiltração para AEE	58
Figura 3.8 - Curva característica do processo de sorção e dessorção (adaptado de Ramísio, 2007)	60
Figura 3.9 - Isotérmica de Freundlich linearizada (Ramísio, 2007).....	66
Figura 3.10 - Isotérmica de Langmuir linearizada (adaptada de Ramísio, 2007)	67
Figura 4.1 - Vista aérea da ETA do Caldeirão.....	71
Figura 4.2 - RETA da ETA do Caldeirão: a) em bruto; b) após calcinação	72
Figura 4.3 - Execução dos ensaios experimentais	74
Figura 5.1 - Difractograma do RETA: em bruto (superior), calcinado a 700 °C (inferior)	77
Figura 5.2 - Imagem de microscopia SEM, com diferentes ampliações: a) 200x, b) 1000x e c) 2000x	78
Figura 5.3 - Curva granulométrica do resíduo (RETA)	79
Figura 5.4 - Variação da temperatura e pH no tempo nos ensaios com Cr	81
Figura 5.5 - Variação da concentração de Cr no tempo.....	81
Figura 5.6 - Variação da eficiência de remoção acumulada nos ensaios com Cr	82
Figura 5.7 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo primeira ordem, nos ensaios com Cr	84
Figura 5.8 - Variação da temperatura e pH no tempo nos ensaios com Ni	86
Figura 5.9 - Variação da concentração de Ni no tempo	86
Figura 5.10 - Variação da eficiência de remoção acumulada nos ensaios com Ni.....	87
Figura 5.11 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo primeira ordem, nos ensaios com Ni.....	88
Figura 5.12 - Variação da temperatura e pH no tempo nos ensaios com Pb	90
Figura 5.13 - Variação da concentração de Pb no tempo	90
Figura 5.14 - Variação da eficiência de remoção acumulada nos ensaios com Pb	91
Figura 5.15 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo primeira ordem, nos ensaios com Pb	92
Figura 5.16 - Variação da temperatura e pH no tempo nos ensaios com Zn	95
Figura 5.17 - Variação da concentração de Zn no tempo	95
Figura 5.18 - Variação da eficiência de remoção acumulada nos ensaios com Zn	96
Figura 5.19 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo primeira ordem, nos ensaios com Zn	97

Folha em branco

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Exemplo de produtos químicos utilizados nas diferentes operações unitárias (Vieira e Duarte, 2004)	29
Tabela 2.2 - Superfície específica de três minerais de argila (adaptada de Lambe Whitman, 1979)	39
Tabela 2.3 - Valores típicos da capacidade de troca catiónica de alguns minerais de argila (adaptado de Ramísio, 2007)	40
Tabela 3.1 - Principais origens e poluentes encontrados em águas de escorrência de estradas (adaptado de Barbosa, 1999).....	45
Tabela 3.2 - Comparação de taxas de emissão de poluentes para veículos a gasolina e a diesel (JAMES, 1999)	46
Tabela 3.3 - Composição química de um pneu (Ribeiro, 2015)	47
Tabela 3.4 - Desgaste específico de pneus e poluentes associados (Muschack, 1990)	47
Tabela 3.5 - Desgaste específico de diferentes pavimentos em diferentes estradas (adaptado de Muschack, 1990)	49
Tabela 3.6 - Resumo das principais fontes de poluentes para cada grupo (adaptada de Ramísio, 2007)	50
Tabela 3.7 - Percentagens Típicas de poluentes, em águas pluviais urbanas e de estradas (adaptado de HVITVED JACOBSEN et al., 1994)	50
Tabela 3.8 - Mobilidade nos solos dos principais metais pesados (adaptada de Roseiro, 2002).....	51
Tabela 3.9 - Percentagem média das fracções dissolvidas e particuladas de metais em AEE (adaptada de Hvitved-Jacobsen e Youssef, 1991)	52
Tabela 3.10 - Emissões de óleos e de HAP pelo tráfego rodoviário (DWW, 1995)	53
Tabela 3.11 - Concentrações típicas para alguns poluentes presentes em águas de drenagem urbanas e de estradas (adaptado de Hvitved-Jacobsen et al., 1994)	54
Tabela 5.1 - Análise em óxidos do RETA	77
Tabela 5.2 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Cr....	80
Tabela 5.3 - Parâmetros de ajustamento do modelo de pseudo primeira ordem, para o estudo da cinética de remoção de Cr	84
Tabela 5.4 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Ni....	85
Tabela 5.5 - Parâmetros de ajustamento do modelo de pseudo primeira ordem, para o estudo da cinética de remoção de Ni.....	88
Tabela 5.6 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Pb ...	89
Tabela 5.7 - Parâmetros de ajustamento do modelo de pseudo primeira ordem, para o estudo da cinética de remoção de Pb	93
Tabela 5.8 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de zn....	94
Tabela 5.9 - Parâmetros de ajustamento do modelo de pseudo primeira ordem, para o estudo da cinética de remoção de Zn	98

Folha em branco

Lista de Acrónimos

AEE	Águas de Escorrência de Estradas
AIA	Avaliação do Impacto Ambiental
CE	Condutividade Elétrica
CTA	Capacidade de Troca Aniónica
CTC	Capacidade de Troca Catiónica
DECA	Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura
SEM/EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
ER	Eficiência de Remoção
ETA	Estação de Tratamento de Águas
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HT	Hidrocarbonetos Totais
POLMIT	Pollution of Groundwater and Soil by Road Sources
RETA	Resíduo de ETA
RPM	Rotações por Minuto
TMD	Tráfego Médio Diário
TRH	Tempo de Retenção Hidráulico
UBI	Universidade da Beira Interior
UE	União Europeia

Capítulo 1

1. Introdução

1.1. Enquadramento e Justificação

As Estações de Tratamento de Águas (ETA) são equipamentos destinados a produzir água potável para consumo humano e industrial. São constituídas por várias operações unitárias que permitem a remoção de compostos e microrganismos da água, algumas das quais utilizam reagentes químicos e processos de filtração. É precisamente nos processos de coagulação-floculação-decantação e nos processos de filtração que se produzem subprodutos do tratamento, designados comumente por *lamas* ou *lodos* (Figura 1.1). O seu aspeto e constituição depende das características da água (presença de maiores ou menores quantidades de ferro, manganês, matéria orgânica, metais pesados, pesticidas e patogénicos) e dos reagentes utilizados (oxidantes, coagulantes, corretores de pH, carvão ativado e desinfetantes).

a)



b)



Figura 1.1 - Lama de ETA de decantador: a) com adição de carvão ativado; b) sem adição de carvão ativado

As lamas ou resíduos de ETA (RETA) são considerados resíduos sólidos pela legislação nacional e europeia e só podem ser retiradas da ETA após secagem. O destino final destes resíduos é, normalmente, o aterro sanitário e incineração. A legislação nacional sobre gestão de aterros sanitários (Decreto-Lei nº. 152/2002, de 23 de Maio) indica que a deposição deste resíduos em aterros sanitário é uma prática inaceitável, estando a ser cada mais difícil às entidades gestoras obterem autorização para a sua deposição naqueles locais.

Existem alguns estudos sobre a valorização de RETA na indústria da construção, para, por exemplo, produzir argamassas, betões, telhas e tijolos (Chatveera *et al.*, 2006; Sales *et al.*, 2010; Kaosol, 2010; Wang, 2013; Araujo *et al.*, 2014), reintrodução em instalações de tratamento de águas residuais (Scalize, 2003; Soares *et al.*, 2013), na recuperação de áreas degradadas (Kizinievic *et. al.*, 2013), como auxiliar da decantação de água com baixa turbidez (Souza, 2011; Lemes *et al.*, 2012) e para muda de plantas (Neto *et al.*, 2012; Scalize *et al.*, 2016).

A atividade rodoviária gera uma série de poluentes, que, após as chuvadas, são lavados das estradas e geram efluentes com poluentes (p.e. matéria orgânica, hidrocarboneto e metais pesados) que podem provocar impacto ambiental significativo no ambiente. Trata-se de águas de lavagem (designadas por águas de escorrências de estrada - AEE), que ocorrem de forma descontínua, quando chove, mas são sistemáticas no tempo e a maior parte das rodovias não dispõe de sistemas de tratamento para controlar a poluição associada a este tipo de efluentes. Em Portugal, vários estudos têm caracterizado adequadamente as escorrências das estradas e alertado para os potenciais efeitos negativos da sua descarga em cursos de água e no solo (e.g. Leitão *et al.*, 2005, Albuquerque *et al.*, 2006; Belizário, 2014).

As características quantitativas e qualitativas das AEE variam muito devido à variação do escoamento associado a cada evento de precipitação, à duração do tempo seco entre chuvadas e às características das áreas drenantes, pavimento e tráfego, variando de local para local. Os poluentes que causam maior preocupação são os hidrocarbonetos e os metais pesados, que muitas vezes atingem concentrações superiores aos limites de descarga apontados na legislação vigente (Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de agosto) destinada a controlar as descargas de efluentes urbanos. Os metais pesados representam uma importante fracção dos poluentes gerados pelo tráfego, não são degradados no ambiente e acabam por se acumular nas massas de água e solo.

As prioridades atuais em matéria de controlo da poluição, a nível europeu, estão centradas no tratamento e reutilização da água e na reciclagem de resíduos, de preferência utilizando soluções sustentáveis e de baixo custo. A valorização de resíduos em soluções que possam entrar ou constituir uma cadeia de valor para as empresas, ou seja, dentro de um modelo de economia circular para gerar oportunidade de negócios são muito encorajadas (DGA-CE, 2016). São desincentivadas soluções como a deposição em aterro sanitário e incentivadas soluções inovadoras para a valorização destes resíduos com vista à criação de negócio para empresas.

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

Há cerca de 5 anos que o Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura da Universidade da Beira Interior (DECA-UBI) investiga a utilização de RETA para a produção de materiais de construção (Garcia, 2011) e para a remoção de poluentes de águas residuais (Mendes, 2012). Em 2012, Mendes realizou uma Dissertação de Mestrado sobre remoção de crómio, cobre e zinco, utilizando um resíduo da ETA do caldeirão e um filtro vertical.

Os resultados permitiram concluir que, para os ensaios realizados a uma concentração inicial igual (Cr e Cu), a remoção de Cu foi mais significativa (valor médio de 60,4% e 61,6% para os dois tempos de contacto), mas não aumentou com a duplicação do tempo de contacto de 15 minutos para 30 minutos. A remoção de Cr foi inferior (valor médio de 43,7% e 49,7%) e foi mais sensível à diminuição do pH do meio, provavelmente por ter ocorrido também a sua complexação e precipitação com os óxidos de ferro. A remoção de Zn (valor médio de 37,7% e 49,6%) foi satisfatória, e comparável ao observado noutros estudos com resíduos reutilizados, aumentou com o aumento do tempo de contacto e não foi influenciada pelo intervalo de pH em que ocorreram os ensaios (entre 5,8 e 6,5) (Mendes, 2012; Albuquerque et al., 2013).

No trabalho de Mendes (2012) ficou estabelecido que seria necessária investigação complementar, por exemplo, utilizando ensaios em *batch*, para melhor avaliar a capacidade das partículas do RETA na remoção de metais pesados. Os ensaios em

coluna não permitem utilizar a superfície total das partículas, devido ao efeito de compressão e à variação da hidrodinâmica que criam zonas de volume morto e mal irrigadas, que constituem um obstáculo aos mecanismos de sorção. Assim, esta Dissertação pretende dar continuidade ao trabalho de Mendes (2012), realizando o estudo de remoção de metais pesados (chumbo, crómio, níquel e zinco), o mesmo RETA mas após um processo de calcinação a 700 °C.

A aplicação de RETA para a remoção de metais pesados de AEE, além de acrescentar inovação ao nível das tecnologias de tratamento de águas residuais, permitiria a preservação de materiais naturais e a reutilização de resíduos, podendo, ainda, ser uma boa oportunidade de negócio para o escoamento de RETA.

1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é avaliar o potencial de valorização de RETA para a remoção de chumbo, crómio, níquel e zinco (metais pesados presentes em AEE), utilizando ensaios experimentais em *batch*.

Os objectivos específicos do estudo compreenderam os seguintes aspectos:

- 1) Determinação de algumas das propriedades do RETA.
- 2) Avaliação da capacidade de sorção do RETA para remover chumbo, crómio, níquel e zinco em concentrações similares às encontradas em AEE.

1.3 Estrutura da Dissertação

A Dissertação engloba os seguintes capítulos:

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

Capítulo 2 - Caracterização dos resíduos de ETA, incluindo como se geram, suas principais características, destino final e formas de valorização.

Capítulo 3 - Caracterização das AEE, incluindo como se geram, suas principais características e processos de tratamento.

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

Capítulo 5 - Apresentação de resultados e discussão de resultados.

Capítulo 6 - Principais conclusões e proposta de trabalhos futuros.

Capítulo 2

2. Resíduos de Tratamento de Água

2.1. Introdução

Uma estação de tratamento de água (ETA) tem como principal objetivo eliminar as substâncias presentes na água captada do solo ou dos cursos de água, de forma a torná-la própria para consumo humano e industrial, respeitando os aspetos (requisitos) químicos, físicos e microbiológicos.

Uma vez que, a população tem vindo a aumentar e a ficar mais tecnológica, leva a que o consumo e a poluição, dos recursos hídricos, aumentem. Este aumento de poluição, contribui para o aparecimento de novos compostos químicos nas águas, provocando uma diminuição da qualidade da mesma. Posto este problema, desencadeou-se uma maior exigência por parte dos consumidores finais, levando à aprovação de leis mais restritas no que toca ao tratamento das águas.

Desta forma, a conceção e gestão de uma ETA, torna-se muito mais complexa, com custos de manutenção e exploração mais elevados, de maneira a que os requisitos de qualidade e quantidade sejam cumpridos, bem como o tratamento de subprodutos gerados durante o tratamento. A estes subprodutos damos o nome de lamas de ETA. Estas são recolhidas ao longo do tratamento da fase líquida e encaminhadas para o tratamento da fase sólida, que se inicia através do espessamento, de forma a aumentar o seu teor em sólidos.

Este tratamento de lamas é muito importante, uma vez que permite reduzir o seu volume, deixando-as mais concentradas e eficazes e sujeitas a menos processos de tratamento.

Uma vez que as lamas de ETA são geradas em grandes quantidades, tem-se vindo a levantar problemas em relação ao seu destino final. No entanto, quando corretamente geridas, podem representar um importante recurso renovável.

2.2. Processos de Tratamento de Água

Todo o tipo de água captada, tem de ser submetida a um processo de tratamento. Este tratamento tem como objetivo a remoção de impurezas, que podem ser divididas em três categorias: física, se forem substâncias não dissolvidas na água e que se encontrem em suspensão; químicas, substâncias dissolvidas na água; biológicas como vírus, bactérias, algas e outros pequenos seres vivos. Desta forma e de maneira a assegurar a potabilidade da água, isto é, torna-la agradável à vista e ao paladar, compatível com a saúde humana e evitar a destruição dos nutrientes do sistema de abastecimento de água, é necessário aplicar vários processos de tratamento de água. A esses processos dá-se o nome de operações unitárias e são aplicadas de acordo com a origem da água.

A água captada pode ser de origem superficial ou subterrânea. A água superficial é captada em rios, lagos, bacias de retenção e albufeiras, enquanto as águas subterrâneas são captadas através de furos e poços até ao nível freático, bombagem onde exista água acumulada e por galerias drenantes.

Qualquer que seja a origem da água, é necessário ser submetida a tratamento, que ocorre em locais apropriados (ETA), como se pode observar na imagem da Figura 2.1, de maneira a servir uma determinada população, com todas as características (qualidade e quantidade) para a sua utilização (humana, industrial ou agrícola).

Comparando os dois tipos de água, subterrânea e superficial, a primeira apresenta maior qualidade, uma vez que se encontra menos vulnerável à poluição. Podemos encontrar, nestas águas, substâncias como, gás carbónico, ferro, manganês, amónia e por vezes nitratos e pesticidas (caso se encontrem perto de zonas de agricultura).

Em relação à água superficial, esta encontra-se mais exposta à poluição, merecendo uma atenção especial e mais cuidada no que toca ao seu tratamento. Este tipo de água apresenta na sua composição, oxigénio dissolvido, bactérias e matérias em suspensão (algas e substâncias orgânicas).

Como já foi referido, qualquer que seja a origem da água, esta tem de ser submetida a tratamento, utilizando vários processos aos quais se dá o nome de operações unitárias. As operações mais utilizadas são a flotação, pré-oxidação, arejamento, coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção, como se pode observar na Figura 2.2.



Figura 2.1 - Fotografia aérea da ETA de Guandu

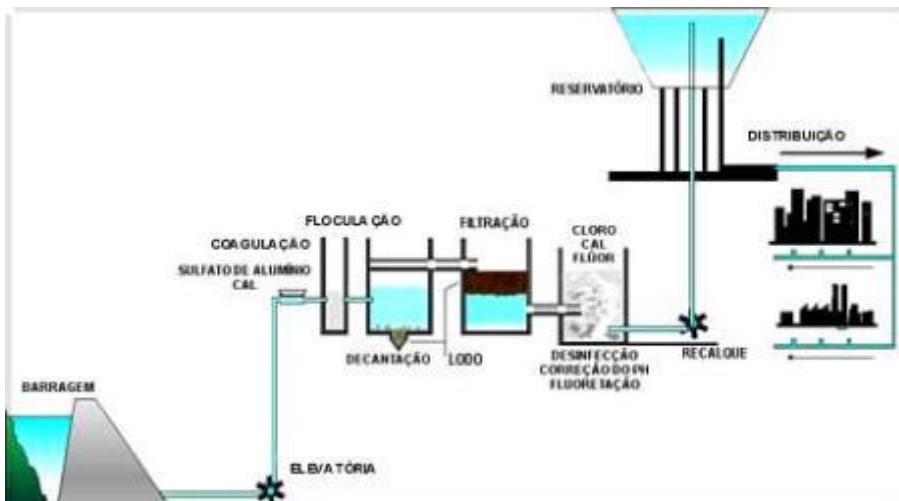


Figura 2.2 - Processos de tratamento mais comuns numa ETA

A flotação serve para eliminar as microalgas presentes na água, que se vão acumulando na superfície do flotador e são removidas por uma ponte raspadora (sendo enviadas para a câmara de mistura de lamas). A pré-oxidação ou pré-oxidação com ozono, uma vez que o ozono se trata de um oxidante bastante forte, permite retirar alguma cor à água, oxidar o ferro, manganês e compostos organoclorados presentes na água, como hidrocarbonetos dissolvidos e detergentes. Serve também para controlar os cheiros e sabores, eliminar microalgas que persistam e reduzir a formação de organoclorados (compostos cancerígenos).

Para além do ozono, outro desinfetante muito usado no tratamento de água é o cloro (Cl). Este desinfetante consiste num oxidante muito forte, capaz de remover toda a

matéria orgânica e impedir o desenvolvimento de algas e outros microrganismos e ainda a decomposição das lamas nos decantadores. Outro processo que faz parte do tratamento é o arejamento, que consiste em transferir substâncias solúveis do ar para a água, aumentando os teores de oxigênio, (para a oxidação de compostos indesejáveis, como o ferro e manganês), e transferir também substâncias voláteis da água para o ar, permitindo a remoção do gás carbônico, do cloro e substâncias aromáticas voláteis em excesso.

Na coagulação (mistura rápida), é adicionado um coagulante, sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), de forma a promover a formação de coágulos através da desestabilização das partículas, seguida da sua agregação. A adição de sulfato de alumínio também permite diminuir a dose de polieletrólito adicionado na floculação, permitindo promover a consistência do coágulo e diminuir a dose de coagulante adicionado. A floculação (mistura lenta), permite formar flocos sobre os quais a maior parte das matérias em suspensão se vão fixar. Estes flocos são separados da água, por decantação.

A decantação é o processo que permite a separação da fase líquida da fase sólida, devido à força da gravidade, separando as partículas de densidade maior (lamas de decantação) da água, depositando-as numa superfície ou zona de armazenamento.

A filtração é um processo que pode ser “rápido” ou “lento”, sendo o primeiro para grandes volumes de água e o segundo para volumes mais pequenos. Ambos têm o mesmo objetivo e funcionam através de areia e antracite, que são responsáveis pela redução do número de bactérias e pela remoção de impurezas em suspensão na água. Permite também a eliminação de flocos restantes, bem como a eliminação do azoto amoniacal presente. Este processo pode ainda conter carvão ativado granular (CAG), responsável por reter poluentes orgânicos, como pesticidas e eliminar fenóis e toxinas, e ainda substâncias que podem conferir odores e sabores desagradáveis à água.

A desinfecção é um processo que leva à redução de microrganismos patogénicos e outros organismos, para concentrações que não prejudiquem o ser humano. Existem vários métodos de desinfecção, sendo estes divididos em físicos (radiação ultravioleta e tratamento térmico) e químicos (cloro, hipoclorito e dióxido de cloro).

Todos estes processos, só se tornam eficazes quando adicionados reagentes químicos. A adição destes reagentes é bastante importante no tratamento de água, uma vez

que permitem, corrigir o pH, remover matéria orgânica, ferro, manganês, microrganismos patogênicos, partículas coloidais e ainda permitem a estabilização química da água.

Na Tabela 2.1 vê-se os vários reagentes químicos utilizados nas diferentes operações unitárias.

Tabela 2.1 - Exemplo de produtos químicos utilizados nas diferentes operações unitárias (Vieira e Duarte, 2004)

Processo Unitário	Composto Químico
Pré-Oxidação	Ozono, dióxido de cloro, cloro
Coagulação/Floculação	Sulfato de alumínio, aluminato de sódio, cloreto férrico, sulfato férrico, sulfato ferroso.
Estabilização de água e regulação de Ph	Dióxido de carbono, leite de cal, carvão ativado em solução e granulado
Desinfecção	Cloro, hipoclorito de sódio

É de referir também, que os reagentes usados na pré-oxidação ou na desinfecção final, podem influenciar a composição das lamas de ETA. Vários contaminantes, como metais pesados presentes no coagulante e na cal, já foram detetados em quantidades significativas.

2.3. Características das Lamas de ETA

Os resíduos de ETA (RETA), também conhecidos por lamas de ETA ou lodos de ETA, podem apresentar várias características. Essas características dependem de vários fatores, tais como, a qualidade da água captada e o seu respectivo tratamento (utilização de produtos químicos) e a forma como são limpos os decantadores, como se pode observar na Figura 2.3.



a)



b)

Figura 2.3 - Aspecto do RETA: a) com adição de coagulantes; b) com adição de coagulantes e carvão ativado

As lamas de ETA são maioritariamente constituídas por matéria orgânica e inorgânica. A matéria inorgânica apresenta-se em maior quantidade e é formada por areia, argila e silte. Em relação à matéria orgânica, esta é constituída por substâncias húmicas, que dão cor à água, bactérias, organismos planctónicos, protozoários e vírus.

As lamas ainda se caracterizam por apresentarem na sua constituição, nutrientes como, azoto, fósforo e potássio, e ainda metais pesados, grande parte, proveniente dos produtos utilizados no tratamento da água.

As lamas provenientes dos decantadores, da água de lavagem de filtros e da lavagem dos tanques de produtos químicos, como podemos verificar na figura 2.3, apresenta-se de forma fluida e possui bastante humidade, levando algumas estações a encaminharem os seus resíduos para leitos ou lagoas de secagem antes da sua disposição.

De acordo com Richter (2001), o volume das lamas, produzidas, é diretamente proporcional à dosagem de coagulante, variando entre 0.2 a 5% do volume total de água tratada pela ETA.

As características das lamas, variam muito de ETA para ETA, devido a certos factores que contribuem para que tal aconteça. Desses factores destacam-se: a qualidade da água bruta, os produtos químicos utilizados, a forma de operação das ETAs e as variações sazonais, uma vez que interferem com a água bruta dos efluentes (mudança na turbidez e conseqüentemente alteração nas características das lamas).

As lamas de ETA são consideradas um resíduo inorgânico, composto essencialmente por areia, silte, argila, poluentes, substâncias húmicas dos rios e subprodutos gerados pela adição de produtos químicos. Este resíduo pode ser composto por sedimentos dos clarificadores, da lavagem dos filtros e lama da recuperação da água de lavagem. O conteúdo de sólidos pode variar de 3000 mg.L⁻¹ a 15000 mg.L⁻¹. Os sólidos suspensos totais representam 75% a 90% dos sólidos totais, e os sólidos totais voláteis de 20% a 35%, (Bidone et al., 2001).

As lamas de ETA podem ser de dois tipos, lamas dos decantadores e lamas da lavagem dos filtros, apresentando características diferentes, nomeadamente quanto à concentração de sólidos, DQO, pH, concentrações de metais, filtrabilidade, sedimentabilidade, tamanho e distribuição de partículas (Barroso; Cordeiro, 2001).

As ETAs trazem, além dos benefícios à população, impactos ambientais negativos ao meio ambiente, especialmente pela geração de resíduos. Durante o processo de tratamento de água, os resíduos são gerados em diferentes etapas, como:

- Limpeza do tanque de armazenamento e preparo de produtos químicos;
- Limpeza dos flocculadores;
- Descarga de decantadores;
- Lavagem dos filtros.

Nos decantadores, as lamas são provenientes da desestabilização das partículas de natureza química, física e biológica, quando coagulantes como o sulfato de alumínio, são dispersos devido ao alto grau de agitação no processo de mistura rápida. As partículas desestabilizadas agregam-se umas às outras, formando flocos durante o processo de mistura lenta e posteriormente sedimentam. A sedimentação é o fenómeno físico no qual, em decurso da ação da gravidade, os flocos suspensos

apresentam movimento descendente em meio líquido de menor massa específica, propiciando a sua clarificação.

As lamas dos filtros são compostas principalmente por partículas argilosas muito finas, que não sedimentam nos decantadores, além de flocos que não foram retidos nos decantadores, entre outros. O método, a duração e a periodicidade das lavagens, são factores que contribuem para determinar a qualidade e quantidade de lamas que são produzidas.

As lamas de decantação são consideradas como um resíduo inorgânico, compostas principalmente por areia, silte, argila, poluentes, substâncias húmicas que são transportadas para a água bruta e subprodutos gerados pela adição de produtos químicos na água.

A caracterização das lamas de ETA pode ser feita a partir de dois factores:

- **Físicos:** Afetam significativamente as propriedades de espessamento e desaguamento das lamas. O teor de sólidos, resistência específica, compressibilidade, tensão de cisalhamento, densidade e tamanho das partículas, são propriedades físicas que podem influenciar o processo de desaguamento das lamas.
- **Químicos:** Concentração de metais pesados (alumínio, ferro, manganês), pH, carência bioquímica de oxigénio (CBO₅) e carência química de oxigénio (CQO₅) são algumas propriedades químicas das lamas. Outra propriedade é o sulfato de alumínio utilizado em algumas ETAs, que faz com que as lamas apresentem uma cor acastanhada, com viscosidade e consistência pastosa e alta concentração de hidróxido de alumínio. Quando se encontram em repouso apresentam-se em estado de gel, tornando-se fluidas quando submetidas a esforços cizalhantes e de difícil sedimentação, flotação e desidratação no estado natural, sendo necessário um condicionamento químico.

2.4. Destino Final das Lamas

São as seguintes as formas mais comuns de utilização de RETA:

- Disposição em aterros sanitários: consiste no transporte e deposição das lamas em aterros sanitários, devendo-se observar a concentração de sólidos presentes nas lamas (Figura 2.4).



Figura 2.4 - Disposição do RETA em aterros sanitários

- Co-disposição com biossólidos: a junção das lamas de ETA com biossólidos provenientes das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) mostra-se bastante vantajosa, pois pode ser utilizada no preparo de compostos fertilizantes para plantas;
- Disposição controlada em certos tipos de solos: deve-se observar a ocorrência de impactos negativos no solo;
- Aplicações industriais diversas: podem ser utilizadas na fabricação de cerâmica, tijolos, outro tipo de materiais de construção, dependendo das características do resíduo;
- Incineração: consiste no envio das lamas para empresas especializadas em incineração. Este destino apresenta altos custos e ainda gera cinzas que também precisam de uma correta forma de aplicação.

Megda, Soares e Achon (2005) destacam a utilização das lamas para fins agrícolas, cultivo de grama comercial e fabricação de cimento. Utilizadas como auxiliar nos processos de coagulação e floculação, pode ser uma alternativa de baixo custo nos processos de tratamento. A adição de lamas de ETA na compostagem tem mostrado alguns benefícios como ajuste da humidade, fornecimento de traços de minerais, ajuste de pH e ainda serve como material para o aumento do volume do composto.

Outras formas de utilização

- **Deposição no solo:** a disposição das lamas de ETA no solo tem-se mostrado uma forma muito eficaz, tanto do ponto de vista económico, por ser uma técnica fácil de aplicação, e também do ponto de vista ambiental, uma vez que quando depositadas em solo degradado, ajudam na recuperação dessas áreas.
- **Recuperação do coagulante:** várias pesquisas indicam que as lamas de ETA com elevado teor de hidróxido de alumínio, apresentam grande potencial de recuperação de coagulante. Com a recuperação do hidróxido de alumínio, a redução da quantidade de lamas a ser dispostas é bem significativo, podendo chegar até 80% ou valores superiores.
- **Uso do resíduo de decantador de ETA como auxiliar de floculação:** o aproveitamento do material sedimentado nos decantadores das ETAs como auxiliar no processo de coagulação/floculação, fornecendo flocos maiores e mais densos, é uma alternativa para melhorar essa situação, diminuir a quantidade de produtos químicos utilizados no tratamento da água e consequentemente reduzir os impactos negativos causados pela disposição final inadequada do resíduo.

Sendo as lamas de ETA, resultado inevitável do tratamento de águas e ainda geradas em grandes quantidades, têm-se levantado problemas quanto ao seu destino final.

Os destinos finais mais comuns, das lamas, são a deposição em aterro, envio para cimenteiras e depósito no próprio local de produção ou descarga no curso de água mais próximo. Em relação a este último destino, foi proibido na União Europeia, devido ao impacto ambiental que provocava.

Como tentativa de minimizar o impacto que este produto tem no ambiente, têm vindo a ser desenvolvidos estudos, para uma melhor utilização do mesmo. Desses estudos, têm resultado novas soluções para a utilização deste resíduo. Das soluções já experimentadas destaca-se a sua aplicação na indústria da construção. A reciclagem deste produto em materiais de construção, tem vindo a provar ser uma alternativa para a sua eliminação, ajudando ainda nas questões ambientais.

Dos materiais de construção criados a partir deste produto, os mais comuns são:

- Fabricação de tijolos normais e tijolos leves com aplicação de cinzas calcinadas a determinadas temperaturas (Figura 2.5);

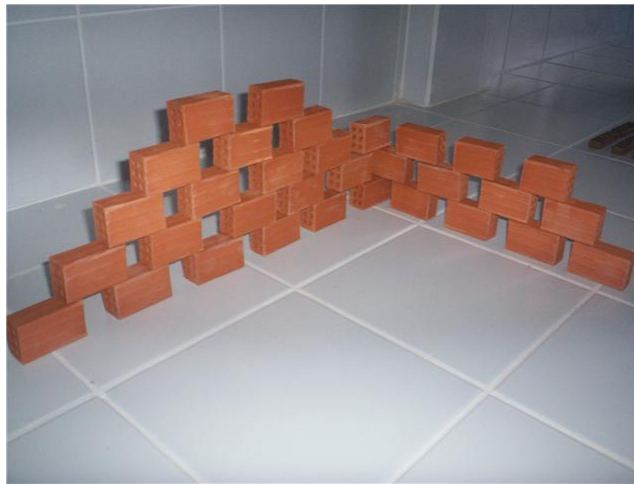


Figura 2.5 - Tijolos ecológicos com adição de RETA

- Produção de produtos cimentícios, tanto as lamas residuais como as lamas de ETA;
- Produção de produtos cerâmicos (argamassas);
- Produção de agregados leves ou agregados de material reciclado, através de lamas industriais e lamas de ETA.

Em Portugal, as lamas de ETA, são utilizadas/aplicadas na agricultura, uma vez que estas apresentam um teor em nutrientes e matéria orgânica que conferem aos solos uma maior capacidade de retenção de água, maior resistência à erosão e servem ainda como fertilizante, o que leva a uma maior diminuição na utilização de fertilizantes químicos no solo.

2.5. Determinação de Propriedades do Resíduo

O RETA é um material aluminossilicatado. A sua potencial reutilização como adsorvente para a remoção de cátions metálicos reside na capacidade reativa, nomeadamente na carga negativa que terá.

Os compostos aluminossilicatados, como solos, caulino, lamas de ETA e resíduos de minas, podem ter reatividade com cátions, quando colocados numa solução aquosa, como identificado nos estudos de Mendes (2012), Silva (2013) e Dias (2014). Todos estes compostos possuem minerais argilosos, quartzo e feldspatos na sua constituição, que lhes permitem ter unidades tetraédricas de Si-O₄ ou unidades octaédricas de (Al,Fe,Mg)-O (na forma hidratada apresentam-se como Si-OH e (Al,Fe,Mg)-OH), que estão ligadas entre si (Costa, 1999).

A carga negativa que possuem, resulta da dissociação de iões H⁺ de unidades do tipo Si-OH, que se transformam em Si-O⁻, unidades do tipo Al₂O₃, Mg₂O e Fe₂O₃, que se transformam em Al(OH)₃, MgOH e Fe(OH)₃, e de substituições isomórficas (i.e., substituição dos cátions das unidades tetraédricas e octaédricas por outros de diâmetro aproximado), que levam à libertação de cátions como o Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ e Al³⁺ (Koppelman et al., 1980; Meunier & Velde, 2004). A dissociação de H⁺ leva ao abaixamento do pH do solo. Esta carga negativa permite a aproximação de cátions metálicos que podem ser removidos de uma fase líquida em contacto com o resíduo através de adsorção por ligação electrostática, por troca catiónica, normalmente quando o pH é inferior a 6, e complexação e precipitação na forma de hidróxidos, normalmente quando o pH é acima de 6 (Fike, 2001; Chaari et al., 2011).

Segundo Matos Fernandes (2011), as características e propriedades mais importantes que conferem aos materiais aluminossilicatados capacidade reativa são: mineralogia, granulometria, densidade das partículas sólidas, índice de vazios, peso volúmico, superfície específica das partículas, capacidade de troca iónica, difracção de raios X (DRX) e espectroscopia de energia dispersiva (SEM/EDS), as quais vão ser descritas em seguida.

2.5.1. Curva granulométrica

A *análise granulométrica* consiste em determinar as dimensões das partículas presentes numa determinada amostra, permitindo assim avaliar a composição em termos de intervalos de dimensão das partículas, de acordo com a seguinte classificação (Matos Fernandes, 2011):

- Areia grossa: entre 0.6 a 2mm;
- Areia média: entre 0.2 a 0.6mm;
- Areia fina: entre 0.06 a 0.2mm;
- Silte grosso: entre 0.02 a 0.06mm;
- Silte médio: entre 0.006 a 0.02mm;
- Silte fina: entre 0.002 a 0.006mm;
- Argila: menor que 0.002mm.

A granulometria é uma das características mais importantes a observar no RETA, uma vez que pode condicionar a sua utilização em estruturas de armazenamento e tratamento se houver risco de colmatção rápida por filtração de material sólido em suspensão.

Este método consiste na mistura da amostra com água destilada e anti floculantes, observando-se de seguida a sedimentação das partículas num recipiente de vidro graduado. Aplicando a lei de Stokes, é possível determinar o diâmetro e a quantidade de percentagem de partículas que sedimentam, através da diferença de densidades, resultante do seu registo em vários intervalos de tempo. Posteriormente, é possível traçar a curva granulométrica da amostra em estudo.

2.5.2. Densidade

A *densidade* das partículas sólidas é definida como a relação entre o peso volúmico da água e o peso volúmico das partículas sólidas. Existem diversos métodos de determinação, sendo o mais utilizado o *método do picnómetro* (Figura 2.6). A metodologia deste método baseia-se no registo do peso do picnómetro vazio, do peso do picnómetro com água destilada, do peso do picnómetro com a amostra em estudo com água destilada e do peso seco da amostra, sendo o cálculo depois efetuado de

acordo com expressões que são apresentadas em Matos Fernandes (2011)(Norma NP83: 1965).



Figura 2.6 - Exemplo de um picnómetro para determinação da densidade das partículas sólidas

2.5.3. Teor em água, peso volúmico, índice de vazios e porosidade

O *peso volúmico* é definido como o peso de solo por unidade de volume, sendo possível determinar esta propriedade através de três métodos:

- Método de extração de amostras indeformadas (ISO/TS 17892-2 (2004), ASTM D 2937-94 (1994));
- Método da garrafa de água (LNEC E 204 (1967), ASTM D 1556-90 (1996));
- Método da radioatividade (ASTM D 2922-96 (1996)).

No método de extração de amostras indeformadas, utilizam-se amostradores de volume e pesos conhecidos para a recolha de amostras, sendo estas posteriormente levadas para laboratório, devidamente fechadas e protegidas da perda de água. Em laboratório, determina-se o peso volúmico através da pesagem e da medição da altura e do diâmetro interior do amostrador (Dias, 2014).

O método da garrafa de areia consiste na abertura de uma pequena cavidade na amostra a estudar, previamente regularizado com apoio de equipamento especializado. A metodologia do processo consiste na pesagem de todo o material removido da cavidade, sendo esta preenchida por areia previamente calibrada e

pesada, de modo a determinar-se o peso real e o peso volúmico. A partir do peso volúmico e do peso da areia necessária para preencher a cavidade, determina-se o volume da cavidade, que em conjunto com o valor do peso do material retirado permite o cálculo do peso volúmico do solo (Matos Fernandes, 2011).

O método da radioatividade consiste na utilização de uma fonte radioativa que contém material radioativo, cuja função é a emissão de raios gama, e de um recetor. Este método é geralmente utilizado *in situ* para a determinação do peso volúmico a partir de camadas acabadas de compactar (Dias, 2014).

2.5.4. Superfície específica

A *superfície específica* das partículas é definida como a razão entre a área superficial (externa e interna caso esta exista) e a massa da partícula, sendo expressa em m^2/g , sendo inversamente proporcional ao seu tamanho, ou seja, quanto menor for o tamanho da partícula maior será a sua superfície específica (Matos Fernandes, 2011).

Assim verifica-se que as argilas possuem elevada superfície específica (Costa, 1999), como apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Superfície específica de três minerais de argila (adaptada de Lambe Whitman, 1979)

Mineral de argila	Superfície específica (m^2/g)
Montmorilonite	800
Ilite	80-100
Caulinite	10-20

Existem diversos métodos para a determinação desta propriedade tais como:

- Bomba de vácuo (Camargo *et al.*, 1968);
- Picnómetro a gás hélio (Carneiro, 2011);
- Adensador de partículas Coulter LS200 (Dias, 2014);
- Método BET (Ramísio, 2007);
- Método de azul-de-metileno (Ramísio, 2007).

2.5.5. Capacidade de troca catiónica

A capacidade de troca iónica é definida pela quantidade de iões que um mineral argiloso pode adsorver ou trocar, é uma propriedade importante para estes minerais e resulta essencialmente do desequilíbrio das suas cargas elétricas provocadas particularmente pelas substituições atómicas isomórficas. Este processo de troca de iões designa-se por um processo estequiométrico, isto é, por cada equivalente de um ião adsorvido pelo mineral, outro é libertado dum equivalente catião anteriormente fixado (Ramisio, 2007). Na Tabela 2.3 apresentam-se alguns valores para alguns minerais argilosos.

Tabela 2.3 – Valores típicos da capacidade de troca catiónica de alguns minerais de argila (adaptado de Ramisio, 2007)

Mineral de argila	CTC (meq/100g)
Caulinite	3-15 ^(a)
Haloisite 2H ₂ O	10-40 ^(a)
Illite	10-50 ^(a)
Clorite	10-50 ^(a)
Vermiculite	100-200 ^(a)
Montmorilonite	80-200 ^(a)
Sepiolite-atapulgite	20-35 ^(a)

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

Em relação à remoção de catiões metálicos, é mais relevante avaliar-se a capacidade de troca catiónica (CTC) em meq/100g (mili equivalentes por cem gramas), sendo a sua determinação feita por métodos baseados na saturação da amostra com um catião, geralmente NH₄⁺ por tratamento com solução saturada de acetato de amónia, e posteriormente calculada a quantidade fixada desse catião (Ramisio, 2007).

2.5.6. Análise elementar

A análise elementar pode ser determinada através de espectroscopia de energia dispersiva (EED, ou EDS em inglês) e permite saber qual a constituição química de um material em termos de elementos químicos (Al, Ca, Fe, K, Na, Si, O e P, por exemplo) ou de óxidos (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO e MgO , por exemplo).

Baseia-se na análise da amostra através de interações entre a radiação eletromagnética e o composto, ou seja, no estudo dos raios X emitidos pelo composto que torna possível identificar os elementos presentes, visto que cada um tem uma estrutura atômica que o diferencia (Dias, 2014).

Associado a esta determinação podem também ser realizadas fotografias da morfologia das partículas que ajuda à identificação dos elementos e compostos determinados por EED e DRX. Esta técnica consiste na realização de fotografia com ampliação das matérias através de microscopia electrónica de varrimento (MEV, em inglês designado por SEM).

2.5.7. Análise mineralógica

A análise mineralógica pode ser determinada através de difracção de raios X (DRX, ou XRD em inglês) e permite gerar um espectro (difractograma) com identificação dos minerais mais importantes do composto ou, em alternativa, o composto químico (quarto, feldspatos, caulinite, fosfatos, etc).

Este método é útil para a determinação das fases cristalinas presentes em materiais, possibilitando a obtenção da sua composição mineralógica, ou seja, dos minerais presentes e também de uma análise quantitativa desses minerais. Como cada espécie mineral possui um modelo de difracção próprio, é possível determinar a sua composição através desta técnica, que apresenta as seguintes principais vantagens: não destrutiva, rápida e versátil; apresenta elevada confiabilidade de resultados, pois o perfil de difracção obtido é característico para cada fase cristalina.

A matéria mineral de resíduos alumino silicatos é, normalmente, constituída por minerais primários e secundários, derivando os primários da rocha-mãe, mantendo-se praticamente a sua composição inalterada. Os minerais secundários mais frequentes

são os minerais de argila, pertencendo estes à classe de minerais designada de aluminossilicatos (Costa,1999).

Segundo Gomes (1988), os minerais argilosos, em termos químicos, são silicatos hidratados podendo conter na sua constituição catiões como o Al, Mg, Fe, Ca e K, entre outros, e que se apresentam estruturalmente em camadas e folhas, ou ainda, em casos raros, em cadeias ou fitas, sendo os elementos mais frequentemente encontrados o oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, potássio e sódio que, quando ficam no estado iônico, se assemelham a esferas, arranjando-se estas em modelos estruturais tridimensionais.

Capítulo 3

3. Tratamento de Águas de Escorrência de Estradas

3.1. Introdução

As águas de escorrência de estradas, tratam-se de vários compostos, provenientes do meio envolvente, tráfego rodoviário, materiais constituintes da via e processos de manutenção, que se vão acumulando na superfície de uma via, sendo, através da água da chuva, transportados e descarregados em cursos de água ou no solo, contaminando assim o ambiente. Estas águas de escorrência provocam impactos agudos e crónicos no estado químico e ecológico dos meios hídricos. As AEE são uma fonte de poluição difusa linear, apresentando características muito específicas, tratando-se assim de uma fonte de poluição que necessita cada vez mais de ser controlada.

Para se conseguir minimizar a poluição produzida pelas AEE, de maneira a proteger os recursos hídricos, é necessário recorrer a sistemas de tratamento. Para saber quais os sistemas mais adequados a implementar, é necessário conhecer/prever a qualidade das AEE. A qualidade destas águas, varia de local para local, devido a uma série de fatores, tais como, a intensidade de precipitação, tipologia e mecânica de veículos (combustível, dimensões e estado de conservação), intensidade de tráfego, perdas de óleos, atividades na manutenção das vias, duração do tempo seco entre chuvadas características do pavimento e características de ocupação de terrenos adjacentes às vias (atividades agrícolas).

Este assunto tem vindo a ser debatido há vários anos, na tentativa de se arranjam soluções, com o objetivo de minimizar o impacto que as AEE provocam no ambiente.

Nos EUA, os primeiros estudos realizados, remontam para o início dos anos 70, onde, em 1972 foi criado o “Clean Water Act” (CWA), onde mais tarde viriam a integrar um programa de gestão de fontes de poluição difusa, que consiste na identificação e

implementação de programas, de maneira a controlarem melhor esta fonte de poluição.

Em 1997, foi criado, na Europa, um projeto comunitário entre vários países, incluindo Portugal, designado por “POLMIT”. Este projeto, consiste no desenvolvimento de estudos e pesquisas, com o objetivo de melhorar o conhecimento científico acerca da poluição causada pelas estradas no ambiente, incluindo o estudo dos mecanismos de dispersão de poluentes e a proposta de medidas para a redução do impacto ambiental.

Em Portugal, na última década, realizaram-se vários estudos sobre as AEE, nomeadamente para a sua caracterização e avaliação da eficácia de medidas de tratamento, o que evidencia uma melhoria no tratamento das AEE em Portugal, tendo em vista a densidade de vias em comparação com a união europeia. Posto isto, diz-se que as AEE, representam uma fonte de poluição capaz de causar impactos negativos no estado químico e ecológica nos meios hídricos e ainda alterar a qualidade do solo.

3.2. Origem das AEE

A produção de águas de escorrência, resulta do processo de lavagem dos pavimentos e áreas adjacentes, através dos eventos de precipitação, dando-se assim o transporte dos poluentes acumulados.

Os poluentes presentes nas AEE, podem ser provenientes de processos naturais ou antropogénicos, ou seja, podem ter origem no local ou transportados por fontes estacionárias ou móveis. A quantidade de poluentes nas AEE, são difíceis de contabilizar, uma vez que existem muitos fatores responsáveis pela sua variabilidade. Fazem parte das fontes estacionárias, fatores que tenham a ver com o uso do solo envolvente (degradação do pavimento da via, utilização de herbicidas e produtos químicos na manutenção das estradas), enquanto as fontes de poluição móveis, têm a ver com, efeitos do tráfegos de veículos (estado do veículo em circulação, degradação de pneus, perdas de óleo e queima de combustíveis).

A Tabela 3.1 apresenta os tipos de poluentes mais comuns, que se encontram no ambiente rodoviário, e as suas principais origens.

Tabela 3.1 - Principais origens e poluentes encontrados em águas de escorrência de estradas (adaptado Barbosa, 1999)

Tipo de poluentes	Principais Origens								
	Pneus	Travões	Combustível e/ou óleo do motor	Óleos de lubrificação	Materiais da viatura	Pavimento	Lixos	Guardas de segurança	Solo, poeiras da carroçaria, vegetação, excrementos de animais, fertilizantes
Metais pesados									
Cádmio									
Chumbo									
Cobre									
Crómio									
Ferro									
Níquel									
Vanádio									
Zinco									
Hidrocarbonetos									
HAP									
Nutrientes									
Matéria orgânica									
Partículas									
Microrganismos									
Sais									

Pode-se constatar que a qualidade das águas de escorrência de estradas, estão principalmente relacionadas com a estrutura rodoviária e sua utilização e também com o meio envolvente, incluindo características climáticas e a ocupação do solo. Posto isto, a identificação da origem dos poluentes é essencial, uma vez que permite avaliar o impacto ambiental produzido pelas diversas fontes de poluição.

3.2.1. Tráfego rodoviário

A emissão de poluentes, através do tráfego rodoviário, corresponde a uma das fontes mais importante, no sentido em que, é responsável pela formação de poluentes que mais impactos provocam no ambiente.

Dos poluentes libertados, pelo tráfego rodoviário, destacam-se, os metais pesados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e hidrocarbonetos totais. Estes poluentes são produzidos na degradação dos pneus e travões, desgaste do automóvel, queima de combustível, materiais utilizados na construção de estradas, uso de anticongelantes e perda de produtos transportados.

Tipo e idade dos veículos

Tendo em conta, a idade e tipo de veículo que circula numa via, podemos dizer que, os veículos antigos libertam mais poluentes que os mais recentes. Isto deve-se a questões/preocupações ambientais que levaram, por exemplo, à conceção de novos motores e sistemas eletrónicos, que reduzem a emissão de poluentes. Segundo estudos realizados, os motores a gasolina e os motores a gasóleo poluem diferentemente. Ambos libertam metais pesados, tendo o combustível a diesel, segundo Barbosa (1999) e Roseiro (2002), a capacidade de emitir carbono negro, aerossóis primários e de formar 6 a 7 vezes mais aerossóis secundários do que a gasolina (Sérgia Ribeiro). Em relação ao combustível a gasolina, este, continua a ser a principal fonte de poluição de chumbo (Pb), apesar da utilização deste composto se encontrar proibida pela UE desde 1 de janeiro de 2000.

A Tabela 3.2 apresenta a comparação das taxas de emissão de poluentes de veículos a gasolina e a gasóleo.

Tabela 3.2 - Comparação de taxas de emissão de poluentes para veículos a gasolina e a diesel (JAMES, 1999)

Poluente	Taxa de emissão (g/km)	
	Veículos a gasolina	Veículos a diesel
NO _x	2	0.8
Hidrocarbonetos	4	0.3
CO	40	1
CH ₄	0.1	0.03
SO ₂	0.1	0.2
Pb	-	-
Partículas	0.02	0.5

Tendo ainda em conta o tipo de veículo, podemos dizer que, o peso de um veículo contribui bastante para o desgaste dos pneus e aumenta a erosão da superfície das estradas, levando à deterioração do pavimento.

Velocidade

Velocidade, tipo de condução e características do tráfego, têm influência direta na produção e emissão de poluentes, uma vez que são responsáveis por perdas de óleos, desgaste de pneus e pastilhas de travões. Adotando uma condução mais agressiva ou conduzir em filas de trânsito, leva a que haja uma maior emissão de poluentes, bem como um maior desgaste dos veículos, devido a acelerações e travagens constantes. O desgaste dos pneus e dos sistemas de travagem, constituem uma grande causa de compostos presentes nas AEE. O desgaste dos travões, liberta principalmente metais pesados, como Cr, Ni, Pb, Cu e Fe, e também poluentes orgânicos que resultam da fuga de fluidos presentes nos sistemas de travagem. Em relação ao desgaste dos pneus, e de acordo com a Environmental Agency (2001), um pneu durante a sua vida útil perde cerca de 10 a 20% do seu peso, dando origem a partículas, que ao longo do tempo vão ficando mais pequenas, acumulando-se mais facilmente no piso.

As Tabelas 3.3 e 3.4, apresentam a composição química de um pneu, bem como a libertação de metais pesados, devido ao desgaste específico destes em relação ao tipo de estrada.

Tabela 3.3 - Composição química de um pneu (Ribeiro, 2015)

Poluente	Percentagem (%)
Carbono total	70
Hidrogénio	7
Óxido de zinco	1,2
Enxofre	1,3
Ferro	15
Outros	5,5

Tabela 3.4 - Desgaste específico de pneus e poluentes associados (Muschack, 1990)

Tipo de estrada	Desgaste específico dos pneus (Kg/km/ano)	Metais pesados resultantes do desgaste dos pneus (g/km/ano)				
		Pb	Cr	Cu	Ni	Zn
Residencial	68	84	14	199	13	47
Urbana	100	157	26	36	25	88
Nacional	153	241	40	55	38	135
Principal	242	506	84	115	80	284
Via Rápida	347	1108	185	225	176	621
Auto-Estrada	657	1145	241	329	230	810

3.2.2. Degradação do pavimento

Existem diferentes tipos de estrada, em que, cada uma delas, apresenta diferentes características e tipos de utilização. Os limites de velocidade, impostos nos diferentes tipos de estrada, constituem um fator muito importante para a degradação do pavimento, bem como a emissão de um maior número de poluentes.

A qualidade de um pavimento é um fator a ter em conta, devido à diferença física que existe entre camadas superficiais. Existem três tipos de pavimento, flexível, semi-rígido e rígido. Independentemente das características, de cada tipo de pavimento, ocorre sempre degradação do mesmo, destacando-se:

- A degradação da superfície;
- Fendilhamento das camadas betuminosas;
- Deformações permanentes à superfície.

A degradação do pavimento, de uma estrada, dá-se, quando esta entra em serviço e começa a haver contato com a superfície. Outro fator, responsável por esta degradação, é a ação dos agentes atmosféricos, nomeadamente, chuva, gelo, vento e radiação solar. A idade e qualidade, de um pavimento, são dois aspetos a ter em atenção, devido aos materiais utilizados na construção dos mesmos. A conceção estrutural das estradas tem vindo a ser melhorada ao longo dos anos, nomeadamente, no aumento da durabilidade da superfície, prevenindo uma maior facilidade de abertura de fendas, levando a uma redução do depósito, de partículas poluentes, nas mesmas.

A Tabela 3.5 apresenta o desgaste específico de diferentes pavimentos em diferentes estradas.

Tabela 3.5 - Desgaste específico de diferentes pavimentos em diferentes estradas (adaptado de Muschack, 1990)

Tipo de rodovia	Desgaste específico kg/ha/ano)	Metais pesados resultantes do desgaste Taxas de emissão de poluentes (g/ha/ano)				
		Pb	Cr	Cu	Ni	Zn
Urbana	3152	322	1125	161	3688	517
Nacional	4850	495	1731	247	5674	795
Principal	7665	782	2736	391	8968	1257
Via rápida	11000	1124	3927	561	12870	1804
Auto-estrada	11000	1020	3570	510	11700	1640

3.3. Características das AEE

As águas de escorrência de estradas, são capazes de causar um grande impacto no ambiente, devido às concentrações de poluentes que fazem parte da sua constituição. As características das AEE, variam muito, de local para local, uma vez que a quantidade e o tipo de poluentes, que as caracteriza, dependem de fatores como:

- Tipo de via e veículos;
- Quantidade de tráfego;
- Área da bacia de drenagem;
- Uso do solo adjacente às vias;
- Intensidade e duração de precipitação.

Nas AEE os principais poluentes podem dividir-se em três grupos:

- Microrganismos patogénicos;
- Substâncias na forma solúvel (partículas sólidas);
- Substâncias orgânicas e inorgânicas (matéria orgânica biodegradável, nutrientes, metais pesados e micropoluentes orgânicos).

Na Tabela 3.6 é apresentado um resumo da origem dos diferentes grupos de poluentes, que normalmente servem de estudo, para avaliar as AEE.

Tabela 3.6 - Resumo das principais fontes de poluentes para cada grupo (adaptada de Ramísio, 2007)

Grupo de Poluentes	Exemplos	Fontes	Parâmetros de análise
Partículas Sólidas	Pó, Pedras, Areia, Gravelha, Plásticos, Vidro, Metais e Resíduos Finos	Pneus, desgaste de travões e pavimento, exaustão do motor, lama e sujidade acumulada nos veículos	Sólidos Totais, Sólidos Voláteis Totais, Sólidos Suspensos Totais, Sólidos Suspensos Voláteis
Metais Pesados	Chumbo, Zinco, Ferro, Cobre, Níquel, Cádmio, Crómio, Mercúrio	Combustíveis, desgaste de pneus e travões, óleos de lubrificação e ferrugem	Chumbo, Zinco, Ferro, Cobre, Níquel, Cádmio, Crómio, Mercúrio
Matéria Orgânica	Vegetação, Pó e Lixo, Húmus, óleos e combustíveis	Vegetação, resíduos sólidos urbanos, combustíveis e óleos de lubrificação	Carência Bioquímica de Oxigénio, Carbono Orgânico Total, Carência Química de Oxigénio, Óleos e Gorduras
Micropoluentes Orgânicos	Pesticidas Herbicidas	Manutenção das bermas e espaços com vegetação	Dialdrina, Lindano, Bifenois Policloratos
Nutrientes	Azoto e Fósforo	Fertilizantes, óleos de lubrificação e combustíveis	Azoto Kjeldahl, Nitratos, Nitritos, Fosfatos
Microrganismos Patogénicos	Coliformes	Solo, Resíduos urbanos, excrementos animais.	Coliformes Fecais e Coliformes Totais

3.3.1. Partículas sólidas

Todos os dias são depositadas, nas estradas, partículas sólidas, como, poeiras, areia, vidro, partículas orgânicas, entre outras. Nestas partículas sólidas, pode-se encontrar, outros tipos de poluentes, como é o caso de metais pesados e hidrocarbonetos, uma vez que estes apresentam uma grande capacidade de se ligarem a partículas sólidas suspensas. A Tabela 3.7, mostra a percentagem de poluentes associados aos SST em águas pluviais urbanas e de estradas.

Tabela 3.7 - Percentagens Típicas de poluentes, em águas pluviais urbanas e de estradas (adaptado de HVITVED JACOBSEN et al., 1994)

Poluente	% associada aos SST em águas pluviais urbanas e de estradas
Fósforo	60 – 80
Zn	30 – 40
Cu	30 – 40
Pb	70 - 80

É importante conhecer os poluentes associados às partículas em suspensão, para perceber os processos de transporte, de maneira a serem criadas técnicas/sistemas de interceção e tratamento, com o objetivo de reduzir a contaminação dos solos e água.

3.3.2. Metais pesados

Os metais pesados, provenientes dos materiais usados na construção das estradas e também da quantidade de tráfego (desgaste dos componentes dos veículos, queima de combustível e libertação de óleos), constituem um dos principais poluentes das AEE, capaz de afetar, negativamente, todo o tipo de solo e água. Os metais pesados têm ainda a capacidade de serem facilmente adsorvidos por partículas sólidas suspensas ou dissolvidos nas AEE. Nas AEE, os metais mais frequentes (em concentrações mais elevadas), são o cádmio (Cd), chumbo (Pb), crómio (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn). Quando entram em contato com o solo, assumem comportamentos diferentes, podendo ficar retidos na camada superficial, lixiviados para águas subterrâneas ou ambas. Quando descarregados nas águas superficiais, normalmente, acumulam-se no lodo ou na fauna e flora aquáticas.

Nas Tabela 3.8 e Tabela 3.9 pode observar-se o tipo e impacto dos metais pesados no ambiente.

Tabela 3.8 - Mobilidade nos solos dos principais metais pesados (adaptada de Roseiro, 2002)

Metal	Comportamento no solo
Cr	Não é muito móvel e acumula-se no solo
Zn	É relativamente móvel, sobretudo em solos arenosos ácidos
Pb	É relativamente imóvel, o que resulta na sua acumulação no nível mais superficial do solo e não é facilmente lixiviado para as águas subterrâneas
Cu	Acumula-se no solo, mas é relativamente móvel quando comparado com outros metais
Ni	É muito móvel no solo

Um dos grandes problemas associado aos metais pesados, é o risco que estes apresentam para a saúde pública devido à elevada toxicidade que estes apresentam. Distribuem-se por todo o organismo através dos alimentos (principal fonte de exposição a metais pesados), afetando vários órgãos e membranas celulares.

Alguns metais têm mais tendência a aparecer sob a forma particulada (Pb e Fe), enquanto outros aparecem mais na forma dissolvida (Cd, Cu e Ni), sendo esta última a que apresenta maior toxicidade.

Tabela 3.9 - Percentagem média das frações dissolvidas e particuladas de metais em AEE (adaptada de Hvitved-Jacobsen e Youssef, 1991)

Poluente	Percentagem média (%)	
	Fração dissolvida	Fração particulada
Chumbo	21	79
Zinco	57	43
Cobre	70	30
Níquel	76	24
Crómio	65	35
Cádmio	72	28
Ferro	27	73

3.3.3. Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são os principais micropoluentes orgânicos presentes nas AEE. Estes são gerados através do desgaste do pavimento, da libertação de óleos dos motores ou do sistema de lubrificação e da combustão dos combustíveis. Os lubrificantes e os combustíveis, são geralmente lixiviados ou evaporados para o ambiente, estando constantemente a ser libertados, HAP, pelo processo de combustão.

A Tabela 3.10 apresenta a quantidade de emissão de hidrocarbonetos produzidos pelo tráfego rodoviário, onde se pode ver que o óleo é o maior responsável pela emissão deste composto.

Tabela 3.10 - Emissões de óleos e de HAP pelo tráfego rodoviário (DWW, 1995)

Tipo de composto	Gases de combustão	Perda de óleos	Pneus	Total
	(ton/ano)			
Óleo	-	1 800	-	1 800
Naftaleno	164.6	0.79	-	165.39
Antraceno	2.1	-	-	2.1
Fenantreno	13.1	-	-	13.1
Fluoranteno	-	3.7	0.36	4.06
Benzo(a)antraceno	-	0.6	-	0.6
Criseno	1.5	0.33	-	1.83
Benzo(k)fluoranteno	0.1	-	-	0.1
Benzo(a)pireno	-	0.3	0.32	0.62
Benzo-(g,h,i)-perileno	-	0.6	0.4	1
Indeno-1,2,3-cd-pireno	-	0.6	0.12	0.72
Total de HAP	187	2.32	1	190.32

3.3.4. Matéria orgânica biodegradável

O aparecimento de matéria orgânica biodegradável deve-se, essencialmente, ao uso do solo envolvente (atividades agrícolas), e ao tipo de vegetação próximo das vias.

Para determinar a quantidade/percentagem desta matéria nas AEE, utiliza-se o parâmetro de carência bioquímica de oxigénio (CBO₅), enquanto a carência química de oxigénio (CQO), permite identificar a quantidade de matéria orgânica de difícil biodegradabilidade.

Na Tabela 3.11 são apresentadas concentrações típicas de alguns poluentes presentes em águas de drenagem urbana e de estradas.

Comparando os dois tipos de escorrência, existe uma maior concentração de CBO e CQO nas águas de escorrência urbanas, tornando-se mais importante a determinação destes parâmetros nas águas de escorrência de zonas urbanas.

Tabela 3.11 - Concentrações típicas para alguns poluentes presentes em águas de drenagem urbanas e de estradas (adaptado de Hvitved-Jacobsen et al., 1994)

Poluente	Águas de escorrência de áreas urbanas	Águas de escorrência de estradas
SST (mg/l)	30 – 100	30 – 60
CQO (mg/l)	40 – 60	25 – 60
CBO (mg/l)	5	-
N-Total (mg/l)	2	1 – 2
P-Total (mg/l)	0.5	0.2 – 0.5
Pb (µg/l)	50 – 150	50 – 125
Zn (µg/l)	300 – 500	125 – 400
Cu (µg/l)	5 – 40	-
Cd (µg/l)	0.5 – 3	5 - 25
E. coli (100 ml ⁻¹)	10 ³ - 10 ⁴	-

3.4. Recolha, Tratamento e Reutilização

A ocorrência de chuvadas é uma das principais fontes de transporte das águas de escorrência de estradas. A intensidade e duração de precipitação, influencia a quantidade de poluentes transportados para o ambiente. Existem vários sistemas/infraestruturas que desempenham várias funções, nomeadamente, recolha, armazenamento e tratamento.

Dentro dos sistemas de recolha, fazem parte, valetas (Figura 3.1), sarjetas ou sumidouros (Figura 3.2) e caixas de visita (Figura 3.3). Normalmente, estes sistemas, dispõem de instalações complementares para que ocorra o transporte das águas para os sistemas de armazenamento e tratamento.

Em relação ao armazenamento/tratamento, existem desarenadores, responsáveis pela remoção de areias, desengorduradores, responsáveis pela remoção de gorduras e óleos, e ainda bacias de retenção, detenção e infiltração. Estes sistemas de tratamento, usam técnicas como a decantação/sedimentação e a filtração para remover os poluentes.

Em Portugal, os sistemas de decantação ou filtração (bacia de retenção, detenção e infiltração), utilizam, por vezes, materiais reativos, como o carvão ativado, caulinite ou agregados artificiais, para a remoção dos metais pesados, hidrocarbonetos, azoto e fósforo.



Figura 3.1 - Valeta para recolha de águas pluviais

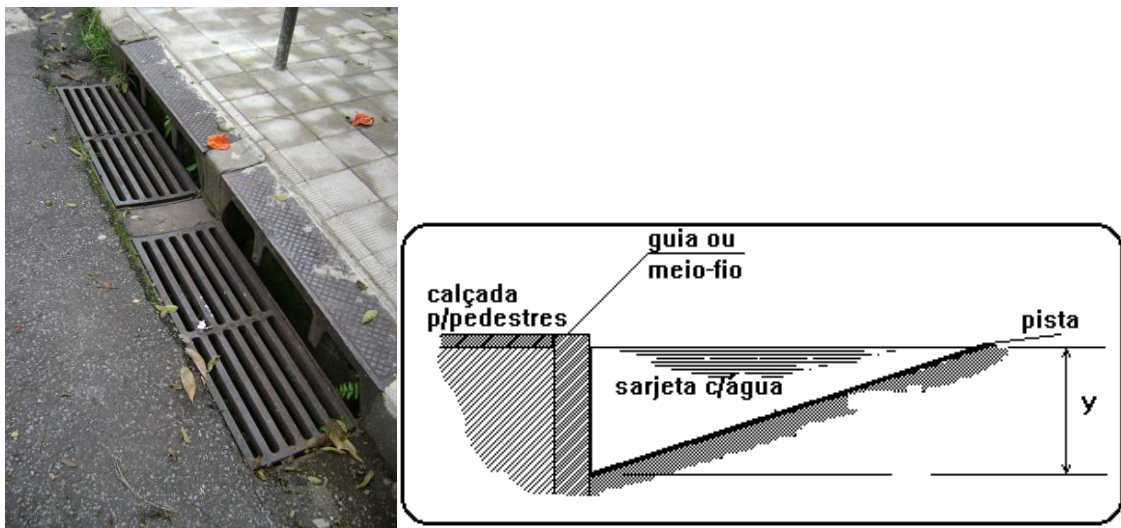


Figura 3.2 - Sarjeta para recolha de águas pluviais e respectivo esquema em corte



Figura 3.3 - Caixa de visita para recolha de águas pluviais

3.4.1. Bacias de retenção

São estruturas de armazenamento de águas pluviais, que têm como objetivo, regularizarem os caudais, restituindo, a jusante, os caudais compatíveis com a capacidade de transporte da rede de drenagem ou curso de água (Figura 3.4 e Figura 3.5). Estas bacias, caso não ocorra precipitação, estão preparadas para não descarregarem o volume total de água armazenado. Em comparação com as bacias de detenção, as bacias de retenção apresentam maior eficácia e representam uma melhor opção para o tratamento de escoamento rodoviário.



Figura 3.4 - Bacia de retenção para AEE

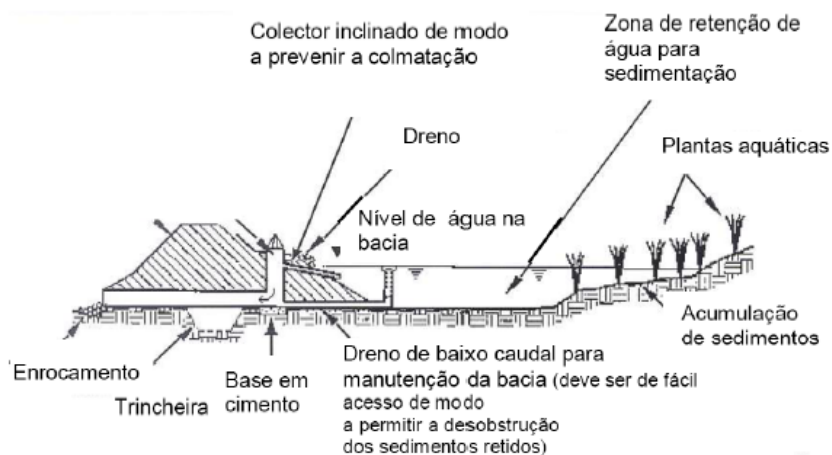


Figura 3.5 - Representação esquemática de uma bacia de retenção para AEE

3.4.2. Bacias de retenção

As bacias de retenção (Figura 3.6), normalmente construídas em betão ou terra, com taludes reforçados ou diques de proteção lateral, têm o objetivo de armazenar as águas de escorrência de estradas, temporariamente, isto é, só acumulam água em períodos de precipitação significativos e com duração máxima na ordem das 24 horas, com um tempo mínimo de 6 a 12 horas.

A eficiência de tratamento é influenciada pelo tempo de retenção, ou seja, quanto maior for a retenção maior será a sua eficiência de remoção de poluentes. Após 24 h de retenção a remoção desses poluentes pode atingir 90%, cerca de 75% em termos de SST. Para 48h de retenção, pode atingir-se 90% de remoção de SST e Pb e 50% de Zn, Cu e CQO.



Figura 3.6 - Bacia de retenção para AEE

3.4.3. Bacias de infiltração

As bacias de infiltração apresentam-se na forma de taludes estáveis e bem compactados criados por escavação no solo (Figura 3.7). Têm o objetivo de permitir a infiltração de água pela zona basal, onde normalmente, existe uma camada de meio de enchimento reativo que permite a remoção de poluentes antes de ocorrer a infiltração da água no solo (Barbosa e Fernandes, 2008). A remoção dos poluentes pode ser feita por sedimentação, caso estes apresentem maiores dimensões. Poluentes como metais pesados, matéria orgânica e inorgânica podem ser removidos por sorção, biodegradação e também por sedimentação (Belizário, 2014).

O funcionamento destas bacias consiste na infiltração gradual das águas de escorrência através do leito da bacia, a velocidades baixas (da ordem de 1 a 5 cm/dia), ficando os poluentes retidos na camada filtrante localizada na base da bacia (Tchobanoglous et al., 2003). Quando utilizado material reativo, como, a caulinite ou carvão ativado, a remoção de poluentes torna-se mais eficaz (Ramisio, 2007; Belizário, 2014).



Figura 3.7 - Bacia de infiltração para AEE

3.5. Mecanismos de Remoção de Poluentes por Sorção

Os metais pesados são poluentes não biodegradáveis, que tendem a acumular-se nos organismos vivos, provocando graves distúrbios ao longo das cadeias alimentares.

A remoção, destes poluentes, é feita por mecanismos físico-químicos e biológicos. Na presença de um material adsorvente, os metais podem ser removidos por mecanismos de adsorção (física ou química), troca iônica ou complexação e precipitação. Não sendo possível identificar qual o mecanismo predominante (adsorção, permuta iônica ou complexação-precipitação), ou mesmo diferenciá-lo, a ocorrência simultânea destes mecanismos designa-se por *sorção* (Ribeiro, 2015).

O processo de sorção, engloba portanto um conjunto de sistemas/mecanismos (adsorção, complexação e precipitação, permuta iônica e absorção física/química), através dos quais um composto se liga a outro através de ligações físicas e químicas. Como é difícil distinguir os mecanismos dominantes na remoção de poluentes na fase líquida, opta-se frequentemente por usar o termo *sorção* para justificar a remoção não biológica de poluentes. No entanto, em sistemas de tratamento por filtração com enchimento reativo, a adsorção é geralmente o mecanismo dominante (Dias, 2014).

3.5.1. Adsorção

Segundo Fiúza (2002), a adsorção é um processo em que um determinado composto se move, de uma fase para outra, através de uma fronteira. A interação entre três moléculas distintas é fundamental para que o mecanismo de sorção ocorra. Essa interação é composta, por:

- Sorvente (meio sólido utilizado para remover poluentes);
- Sorvido ou sorvato (poluente a remover);
- Solvente (solução líquida, como por exemplo, água).

O processo de adsorção é entendido como um processo físico-químico onde o componente de uma fase líquida ou gasosa é transferido por ações interfaciais, para a superfície de um adsorvente. Trata-se de um processo de separação baseado na

velocidade de transferência de massa, na presença ou não de reação física ou química, envolvendo o contato entre duas fases. O grau de adsorção depende de fatores como a temperatura, pressão, pH, concentração do soluto, constituição química e superfície do material.

Segundo Saywer (1994), existem três tipos de sorção: física, química e troca iônica. Quanto à sorção física, corresponde a forças de atração fracas ou forças de Van de Waals entre moléculas. Desta forma, a molécula sorvida não fica fixada em nenhum sítio específico, ficando livre para se deslocar pela superfície. O material sorvido, pode ainda perder volume, levando à criação de várias camadas na superfície do adsorvente. Este tipo de sorção é considerado um processo reversível, sendo designada por dessorção. A dessorção ocorre quando se verifica a saturação do adsorvente ou após se atingir o ponto de equilíbrio (concentração do composto na fase líquida aumenta) (Figura 3.8). Quando a sorção é química, forma-se um novo composto proveniente de um rearranjo dos átomos das moléculas sorvidas (Ribeiro, 2015).

A diferença de concentrações entre a fase líquida e a superfície do adsorvente, leva a que ocorra movimentação de íons entre fases. Quanto maior for a superfície do material maior serão as movimentações das moléculas e íons. De referir, que as moléculas e íons de dimensões mais pequenas, são mais facilmente transportadas para o interior dos poros.

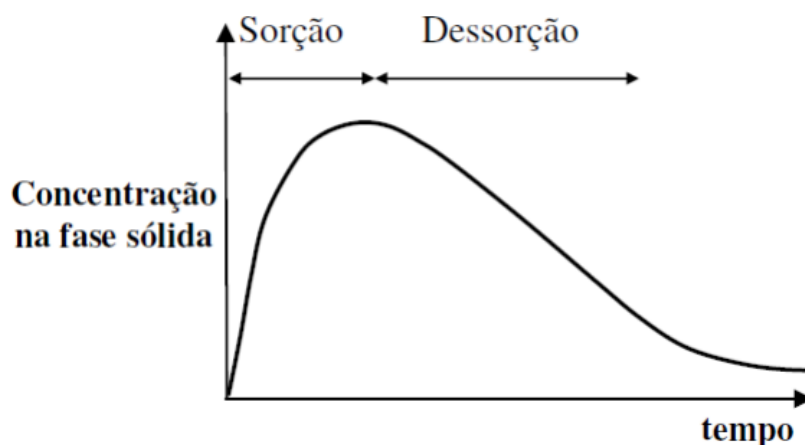


Figura 3.8 - Curva característica do processo de sorção e dessorção (adaptado de Ramísio, 2007)

O estudo sobre equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato num processo de adsorção baseia-se na determinação de resultados experimentais em forma de *cinética* e de *isotérmicas* de adsorção. A *cinética* da adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e sistema experimental. As *isotérmicas* representam a relação de equilíbrio entre a concentração na fase líquida e a concentração nas partículas do adsorvente, no equilíbrio, a uma dada temperatura, havendo vários modelos empíricos que podem ser ajustados a resultados experimentais.

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

Cinética de sorção

Num sistema em equilíbrio, o soluto na fase líquida permanece em equilíbrio dinâmico com o soluto na fase sólida, sendo bem definida a sua distribuição. Porém, como o equilíbrio não se atinge momentaneamente, existe a necessidade de estudos cinéticos para determinar a distribuição do soluto e o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido.

De acordo com Geada (2006) e Teixeira (2000), o processo de sorção pode ser dividido em quatro fases:

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

Este conjunto de etapas, pode ser visto como um conjunto de resistências em série à transferência de massa, à exceção da primeira e última, etapas, que por serem extremamente rápidas, são desprezadas do estudo da cinética de sorção (Geadá, 2006).

A cinética de reações de sorção pode ser extremamente rápida, atingindo-se o equilíbrio em menos de 48 horas, ou então pode ser extremamente lenta, podendo o equilíbrio levar várias semanas ou até mesmo anos a ser atingido.

A cinética de sorção pode ser explicada através de dois modelos/leis matemáticas, nomeadamente o *modelo cinético de pseudo-primeira ordem* e o *modelo cinético de pseudo-segunda ordem*.

Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo de cinética de pseudo-primeira ordem de Lagergren tem sido largamente utilizado desde a sua formulação em 1898. Este foi o primeiro modelo a ser desenvolvido para caracterizar a adsorção em misturas líquido-sólidas, baseado na capacidade adsorptiva do sólido (Geadá, 2006).

O modelo desenvolvido por Lagergren é apresentado na Eq. (3.1).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.1)$$

Onde q_e é a taxa de sorção no equilíbrio por unidade de massa de sorvente (mg/g), q_t corresponde à taxa de sorção no instante t por unidade de massa de sorvente (mg/g) e k_1 é a constante de pseudo-primeira ordem (min⁻¹).

Integrando a equação, Eq. (3.1), no intervalo $t = [0; t]$, a equação que descreve o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, adota a forma apresentada na equação 3.2.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \times t \quad (3.2)$$

Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Desenvolvido em 1999 por Ho e McKay G., o modelo de pseudo-segunda ordem, considera que a velocidade de uma reação química pode ser descrita como a variação da concentração dos reagentes ou dos produtos de reação por unidade de tempo. Porém, a concentração dos produtos de reação na lei que representa a velocidade da reação, considera que esta é reversível e não contribui para a velocidade global da reação (Gead,2006).

Este modelo, diz ainda que a velocidade de reação depende da capacidade de sorção no equilíbrio e não da concentração de soluto. Assim, desde que sejam conhecidas a capacidade de sorção no equilíbrio e a constante de velocidade, torna-se possível calcular a capacidade de sorção em qualquer instante, devido ao facto da velocidade de reação depender do tempo de reação.

O modelo formulado por Ho e McKay (1999), é apresentado na Eq. (3.3)

$$\frac{d(q)_t}{dt} = k_2[q_e - q_t]^2 \quad (3.3)$$

Onde, q_e é a quantidade de soluto sorvido no equilíbrio por unidade de massa de sorvente (mg/g), q_t é a quantidade de soluto sorvido no instante t por unidade de massa de sorvente (mg/g) e k_2 é a constante de pseudo-segunda ordem (min⁻¹).

Integrando a E. (3.3) no intervalo $t = [0; t]$, obtém-se as seguintes equações:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h_o^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.5)$$

Na Eq. (3.5), surge um novo parâmetro, h_o , que corresponde à velocidade inicial de sorção (g/(g.min)).

Isotérmicas de sorção

As isotérmicas de sorção traduzem-se na relação entre a concentração de soluto na fase sólida com a massa de soluto retida no sorvente no equilíbrio, a temperaturas constantes (Neto, 2002; Vasconcelos, 2008). Couto (2009) afirma que, as isotérmicas, representam a forma mais favorável, para o equilíbrio de sorção.

A quantidade de soluto sorvida por unidade de massa de sorvente é definida através da seguinte equação:

$$q_s = \frac{(C_i - C_f)}{M_s} \times V \quad (3.6)$$

Onde, q_s é a quantidade de soluto sorvida por unidade de massa de sorvente (mg/g), C_f é a concentração final de equilíbrio de soluto em solução (mg/l), C_i é a concentração inicial de soluto em solução (mg/l), V é o volume da solução (l) e M_s é a massa de sorvente (g).

O estudo das isotérmicas de sorção foi desenvolvido, inicialmente, para substâncias gasosas onde a influência da temperatura é muito significativa, quanto às propriedades físicas e químicas. Em meios líquidos, sobretudo aquosos, a diferença de temperatura dos ensaios pode não ser condicionante para a obtenção de resultados significativamente diferentes (Brás, 2005).

Para o estudo das isotérmicas de sorção de metais, os modelos mais usados são os de Freundlich e de Langmuir (Daniel, 2009; Bedient, 1999; Opoku, 2007).

Isotérmica de Freundlich

O *modelo de Freundlich (1996)*, é talvez o mais antigo e mais usado para descrever a sorção em sistemas sólido-líquido. Este modelo foi formulado sem qualquer fundamento teórico, contudo, um grande número de investigadores referem-se à constante de Freundlich para relacionar a afinidade soluto-sorvente (Martins, 2011).

O modelo de Freundlich é apresentado na seguinte equação:

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.7)$$

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

Linearizando a Eq. (3.7) resulta a Eq. (3.8), que pode ser resolvida por ajustamento paramétrico utilizando o método dos mínimos quadrados (Figura 3.9).

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \times \log C_e \quad (3.8)$$

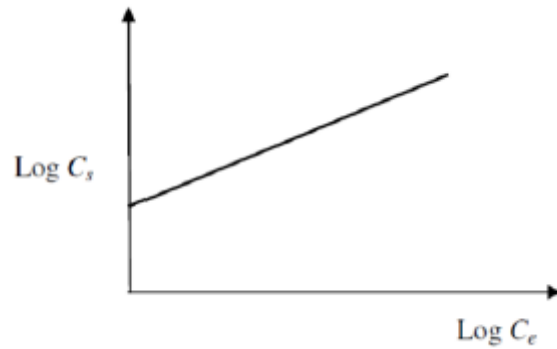


Figura 3.9 - Isotérmica de Freundlich linearizada (Ramísio, 2007)

Segundo Ramísio (2007), se o coeficiente $1/n$ for igual a um, a relação também é linear num gráfico com escala aritmética. Nesse caso a isotérmica reduz-se a uma isotérmica linear e, o coeficiente K_f é substituído por K_d , como se pode ver na Eq. (3.9).

$$q_e = k_d \times C_e \quad (3.9)$$

Isotérmica de Langmuir

O *modelo de Langmuir*, criado em 1918, refere-se ao equilíbrio entre a superfície do sorvente e a solução como um equilíbrio químico dinâmico. De acordo com Geada (2006), os pressupostos deste modelo são os seguintes:

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

A isotérmica de Langmuir é descrita de acordo com a Eq. (3.10).

$$q_e = \frac{X_m k_L C_e}{(1 + k_L C_e)} \quad (3.10)$$

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

Com a representação gráfica da Eq. (3.10) num gráfico C_e no eixo das abcissas e C_e/C_s no eixo das ordenadas, é possível a obtenção dos valores das constantes X_m e k_L , a partir da inclinação da reta ($1/X_m$) e da interceção com o eixo vertical ($1/k_L X_m$), como se pode verificar na Figura 3.10.

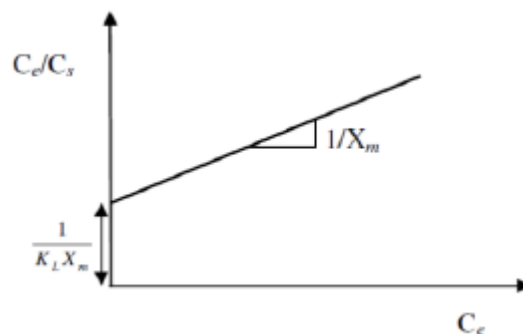


Figura 3.10 - Isotérmica de Langmuir linearizada (adaptada de Ramísio, 2007)

3.5.2. Permuta Iónica

A troca iónica, segundo Knox et al. (1993), caracteriza-se por envolver a troca de iões adsorvidos à superfície da matriz sólida e os iões presentes na solução aquosa, e ocorre sempre que uma deficiência de carga no adsorvente pode ser neutralizada mais eficientemente pelos iões em solução do que pelos iões adsorvidos. A troca iónica está particularmente ligada à remoção de metais, enquanto a adsorção, para além de remover alguns metais, também é responsável pela eliminação de compostos orgânicos e nutrientes.

A CTC tem muita influência na remoção por troca iónica, visto que a fração argilosa assume geralmente um papel relevante nessa troca. As argilas possuem uma CTC muito superior às partículas inorgânicas, devido à elevada área superficial, com abundância de locais carregados negativamente, (Fiúza, 2002; Dias, 2014).

A troca iónica depende muito do pH, uma vez que, se o pH for inferior a 7 os iões de hidrogénio (H^+) irão substituir os catiões metálicos. Quando ocorre um aumento de pH, os hidrogeniões deslocam-se mais facilmente, aumentando a capacidade de troca. Este processo é reversível, isto é, ocorre libertação de aniões ou catiões, que estavam adsorvidos, para a água devido a alterações de pH (Fiúza, 2002).

3.5.3. Complexação e precipitação

A complexação resulta da formação de uma ligação coordenada entre um catião metálico e um ligando, que envolva a formação de complexos solúveis, com carga ou neutros, entre iões metálicos e os aniões inorgânicos ou orgânicos dissolvidos (Leitão, 2002). Os ligandos podem ser orgânicos, formados a partir do ácido húmico, e quando gerados em grandes quantidades podem dar origem a complexos extremamente estáveis cuja ligação só pode ser quebrada a valores muito baixos ou muito elevados de pH. Os ligandos podem, também, ser inorgânicos como é o caso do hidróxido ou do carbonato (Ramísio, 2007).

A complexação e precipitação de compostos dependem de várias condições, como, o pH, potencial redox, temperatura e massa dos elementos químicos (Knox *et al.*, 1993 em Leitão, 2002). Grande parte dos metais, em meios alcalinos, precipita como hidróxidos.

A precipitação está diretamente relacionada com a solubilidade da substância no fluido, dependendo da concentração do poluente e de outras substâncias presentes na solução. É também influenciada pela temperatura, ocorrendo mais facilmente com valores de pH acima de 7 (Ribeiro, 2015).

Relativamente aos mecanismos de transporte de poluentes, assume-se que a precipitação ocorre quando há transferência do soluto para a interface líquido-sólida, resultando uma nova fase sólida solúvel (Young, 1992 em Borges, 1996).

Capítulo 4

4. Materiais e Métodos

4.1. Plano experimental

O Plano Experimental incluiu 4 fases experimentais de ensaios, com ensaios descontínuos em *batch* para avaliar a capacidade do RETA para remover os metais Cr (fase experimental I), Ni (fase experimental II), Pb (fase experimental III) e Zn (fase experimental IV), que são poluentes encontrados frequentemente nas AEE.

Cada fase experimental englobou ensaios com concentração de metal de 0, 3, 6 e 10 mg/l, cuja remoção foi avaliada ao fim de 15 minutos (0,25 horas), 45 minutos (0,75 horas) 2 horas e 5 horas, tendo sido calculadas as eficiências de remoção (ER) (Eq. (4.1)) e a remoção mássica de metal por massa de resíduo utilizado (q_s) (Eq. (3.6)). Estes ensaios permitem avaliar o tempo que a sorção de metais demora até atingir um estado de equilíbrio, a partir do qual deixa de ser significativa, com a temperatura da solução mantida aproximadamente constante (variação de +/- 2° C).

$$ER = \left(\frac{C_o - C_n}{C_o} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Onde: C_o representa a concentração inicial de soluto em solução (mg/l) e C_n a concentração de soluto no instante n (mg/l).

Em simultâneo, realizaram-se ensaios só com metal e água destilada (para as mesmas concentrações de metal e tempos de amostragem), bem como só com resíduo e água destilada. Estes ensaios, permitem avaliar melhor o comportamento de cada metal na presença do RETA.

O ensaio de sorção em batch permite avaliar a eficiência de remoção e a taxa de sorção de metal ao longo do tempo para diferentes concentrações de metal. Adicionalmente, através de métodos estatísticos de ajustamento paramétrico, é possível avaliar a velocidade de remoção no tempo, designada por cinética de remoção.

4.2. Caracterização do resíduo

O RETA foi recolhido na ETA do Caldeirão (Figura 4.1), distrito da Guarda, sendo constituído por resíduos dos decantadores e da lavagem de filtros.



Figura 4.1 - Vista aérea da ETA do Caldeirão

O resíduo em bruto foi moído para homogeneizar a amostra (Figura 4.2-a)) e posteriormente calcinado a 700 °C durante quatro horas (Figura 4.2-b)), seguindo o procedimento descrito em Garcia (2011), por forma a remover a matéria orgânica e tornar o resíduo mais cristalino (eliminando assim a fase vítrea), o que deverá favorecer a remoção de metais.



a)



b)

Figura 4.2 - RETA da ETA do Caldeirão: a) em bruto; b) após calcinação

A partir do RETA calcinado foram determinadas as seguintes características, descritas no ponto 2.5:

- Análise granulométrica através do método de coulter;
- Densidade das partículas, utilizando o método do picnómetro descrito no ponto 2.5.2;
- Peso volúmico, de acordo com o método descrito no ponto 2.5.3;
- Superfície específica das partículas do resíduo, através do equipamento Beckman Coulter (modelo LS200, EUA), como descrito no ponto 2.5.4;
- Análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva (SEM/EDS) (Hitachi, modelo S-2700; RONTEC, EUA).
- Composição mineralógica através da difração de raios X (DRX) num equipamento Rigaku (DMAX III/C, EUA).

4.3. Ensaio de Sorção

4.3.1. Fase experimental 1 - Ensaio de sorção em batch para remoção de crómio

Em todos os ensaios foi utilizada água destilada ($CE = 2 \mu S/cm$), solução concentrada de cromato de potássio (K_2CrO_4) a 1 g/l e 5 g de RETA.

Utilizaram-se quatro recipientes de 500 ml com 200 ml de água destilada, aos quais se adicionaram as concentrações teóricas de 0, 3, 6 e 10 mg/l em termos de crómio, que resultaram da diluição da solução mãe, através da adição de 0,6, 1,2 e 2 ml de solução concentrada de K_2CrO_4 . Em cada recipiente mediu-se a temperatura, pH e CE. Posteriormente adicionaram-se 5g de RETA a cada recipiente.

Outros 4 recipientes ficaram só com água destilada e a mesma concentração teórica de crómio (recipientes de controlo). Em cada recipiente mediu-se a temperatura, pH e CE.

Os 8 recipientes foram depois agitados a aproximadamente 120 rpm por um período de 5 horas (Figura 4.3), tendo sido retirados 6 mL de amostra líquida aos tempos de contacto de 0,25, 0,75, 2 e 5 horas e registados os valores de temperatura, pH e CE. A amostra líquida foi utilizada para determinar a concentração de Cr.

4.3.2. Fase experimental 2 - Ensaaios de sorção em batch para remoção de níquel

A metodologia experimental foi análoga à descrita no ponto 4.3.1., apenas com alteração do reagente para cloreto de níquel (NiCl_2).

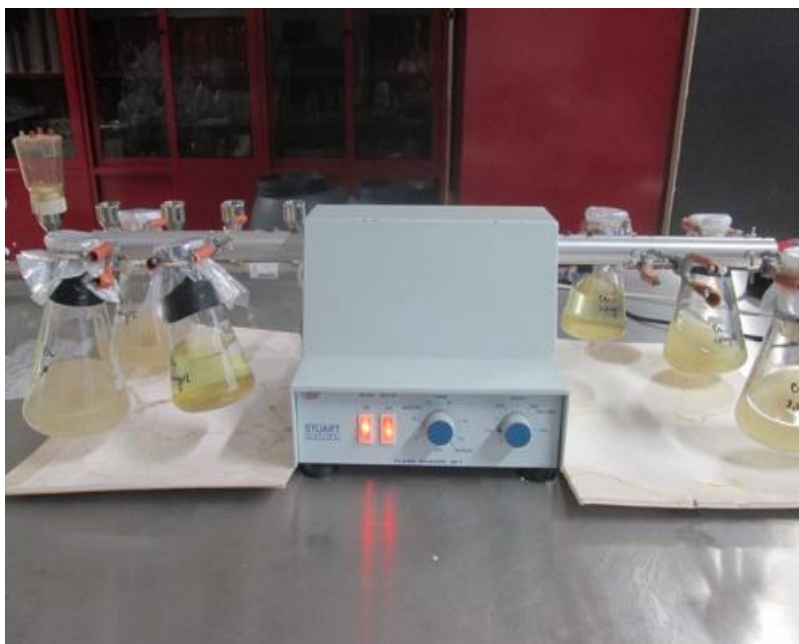


Figura 4.3 - Execução dos ensaios experimentais

4.3.3. Fase experimental 3 - Ensaaios de sorção em batch para remoção de chumbo

A metodologia experimental foi análoga à descrita no ponto 4.3.1., apenas com alteração do reagente para nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$).

4.3.4. Fase experimental 4 - Ensaaios de sorção em batch para remoção de zinco

A metodologia experimental foi análoga à descrita no ponto 4.3.1., apenas com alteração do reagente para cloreto de zinco (ZnCl_2).

4.4. Equipamentos e Métodos Analíticos

O RETA em bruto foi moído num moinho elétrico e calcinado a 700° C num forno Termolab (Portugal).

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

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

A concentração de metal foi determinada num espectrofotómetro de absorção atómica GBC- 906 (Austrália), de acordo com os procedimentos da norma ISO 15586:2003.

Capítulo 5

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização do RETA

A caracterização química do RETA, apresentada na Tabela 5.1, em percentagem de óxidos, mostra que os óxidos que apresentam maior percentagem são o de silício (22,84%), alumínio (61,84%) e ferro (6,4%), características que são similares aos materiais aluminosilicatados (Costa, 1999). Uma vez que estes óxidos apresentam uma percentagem superior a 70% (91,08%), pode-se assumir que o resíduo apresenta propriedades pozolânicas. Para comparação, colocou-se também o resultado do RETA não calcinado, verificando-se que, após a calcinação, aumenta a percentagem de óxidos de alumínio, cálcio, potássio, magnésio e ferro, que são também as bases d etroca preferências nos aluminosilicatos, enquanto que a percentagem de óxidos de silício e enxofre diminuem e o titânio desaparece.

Em relação aos outros óxidos, no RETA calcinado, nomeadamente o sódio, magnésio, fósforo, enxofre, potássio e cálcio, as percentagens variam entre 0,53% e 2,17%, perfazendo um total de 8,7%.

A presença de óxido de cálcio, na composição química do RETA, é explicado pela adição de carbonato de cálcio como aditivo.

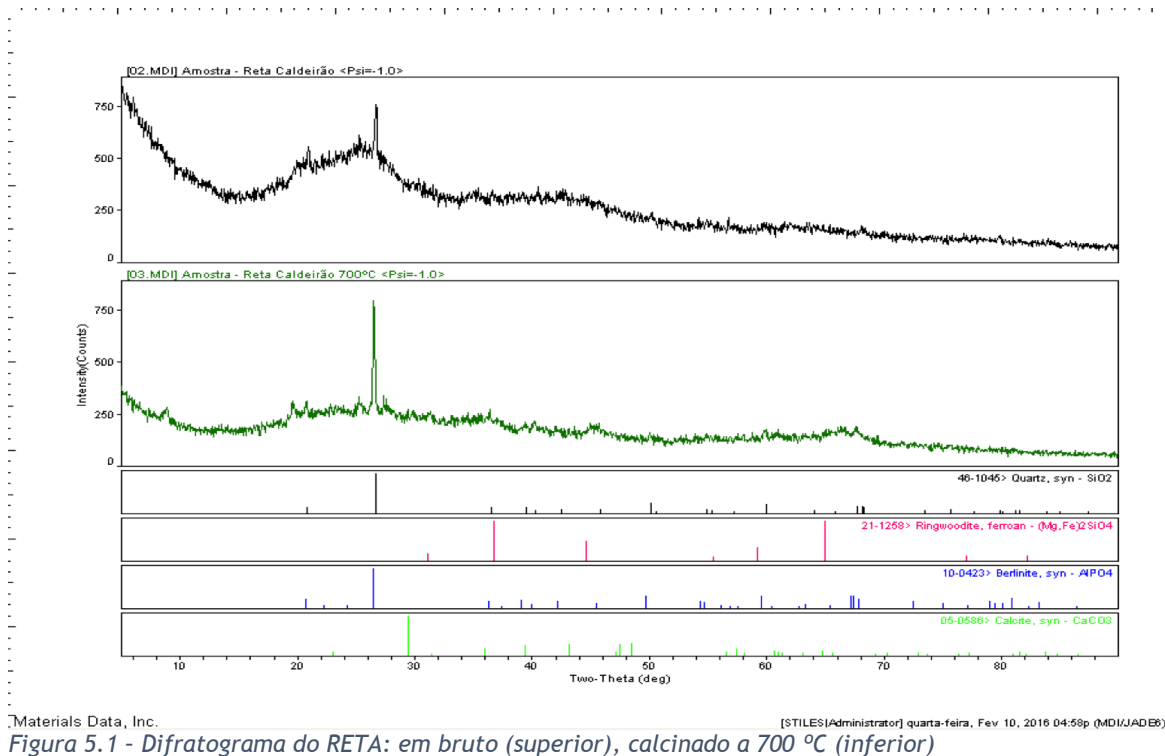
No entanto, a baixa percentagem de óxidos de potássio e sódio (1,14% no total) pode ser desvantajoso para a utilização do resíduo na produção de, por exemplo, betões que contenham agregados de sílica amorfa, porque podem surgir reacções alcali-agregados que podem levar a expansões e assentamentos diferenciais em estruturas.

Os resultados da difracção de raios X (DRX), mostram o espectro da composição mineralógica (difratograma) do RETA (Figura 5.1), indicando que é composto principalmente por quartzo, feldspato e caulinite (os picos aparecem entre os 15^a e os 30°). A figura (na parte superior) apresenta também o difratograma do RETA não calcinado, onde se verifica que os mesmos minerais estão presentes. Comparando as

duas curvas, verifica-se que a calcinação tornou a estrutura do RETA menos amorfa, que poderá ser favorável para a troca de íons metálicos.

Tabela 5.1 - Análise em óxidos do RETA

Óxidos	RETA em bruto (% mássica)	RETA calcinado a 700 °C (% mássica)
Na ₂ O	0,52±0.08	0,53±0.10
MgO	1,37±0.10	2,06±0.17
Al ₂ O ₃	59,71±1.53	61,84±2.72
SiO ₂	25,74±0.56	22,84±0.83
P ₂ O ₅	1,31±0.08	1,33±0.09
SO ₃	3,71±0.11	2,00±0.10
K ₂ O	0,53±0.07	0,61±0.08
CaO	1,69±0.09	2,17±0.13
TiO ₂	-	0,23±0.06
Fe ₂ O ₃	5,41±0.16	6,40±0.26

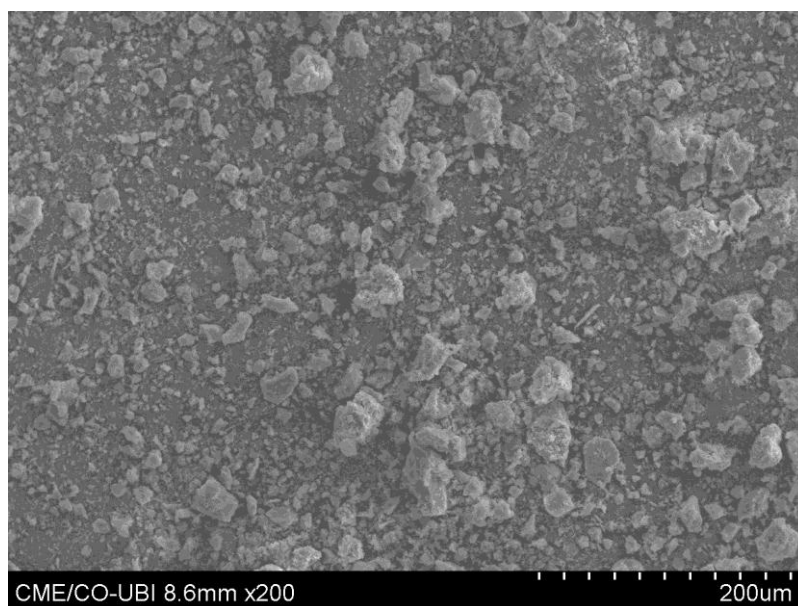


Materials Data, Inc.

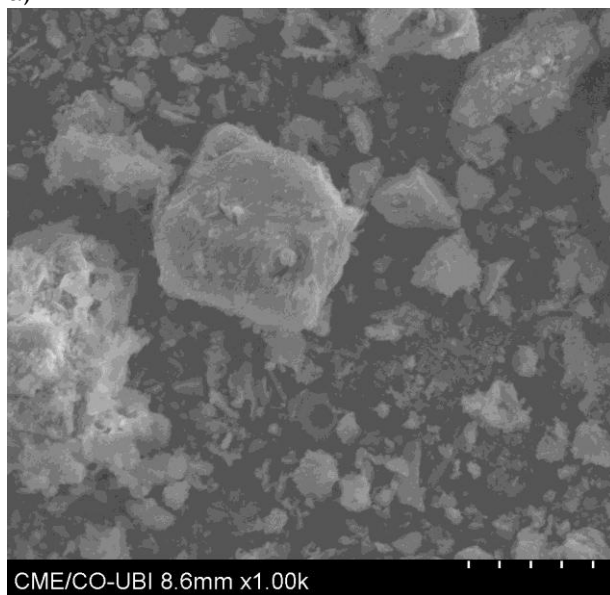
[STILES\Administrator] quarta-feira, Feb 10, 2016 04:58p (MDI\JADES)

Figura 5.1 - Difratoograma do RETA: em bruto (superior), calcinado a 700 °C (inferior)

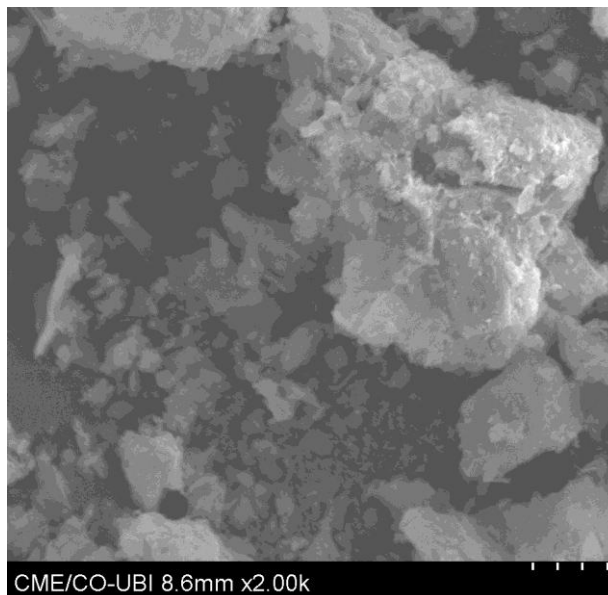
Na Figura 5.2 são apresentadas várias micrografias com diferentes ampliações, obtidas com SEM. Através da análise das micrografias, verificamos que os grãos de RETA não apresentam uma forma definida, sendo um pouco irregulares e angulosos, revelando sinais de pouca hidratação.



a)



b)



c)

Figura 5.2 - Imagem de microscopia SEM, com diferentes ampliações: a) 200x, b) 1000x e c) 2000x

Na Figura 5.3 apresenta-se a curva granulométrica relativa ao RETA, verificando-se que cerca de 18% das partículas são argilas (com dimensão de 2 μm) e 82% têm dimensão superior a 2 μm e inferiores a 16 μm (siltes). O diâmetro médio das partículas é de 4,719 μm , em que 10% das partículas têm dimensões superiores a 13,3 μm , 50% apresentam dimensões superiores a 5,7 μm e 90% dimensões superiores a 0,866 μm , que está de acordo com os valores encontrados por Araújo *et al.* (2014) para um RETA da cidade Goiânia (Brasil).

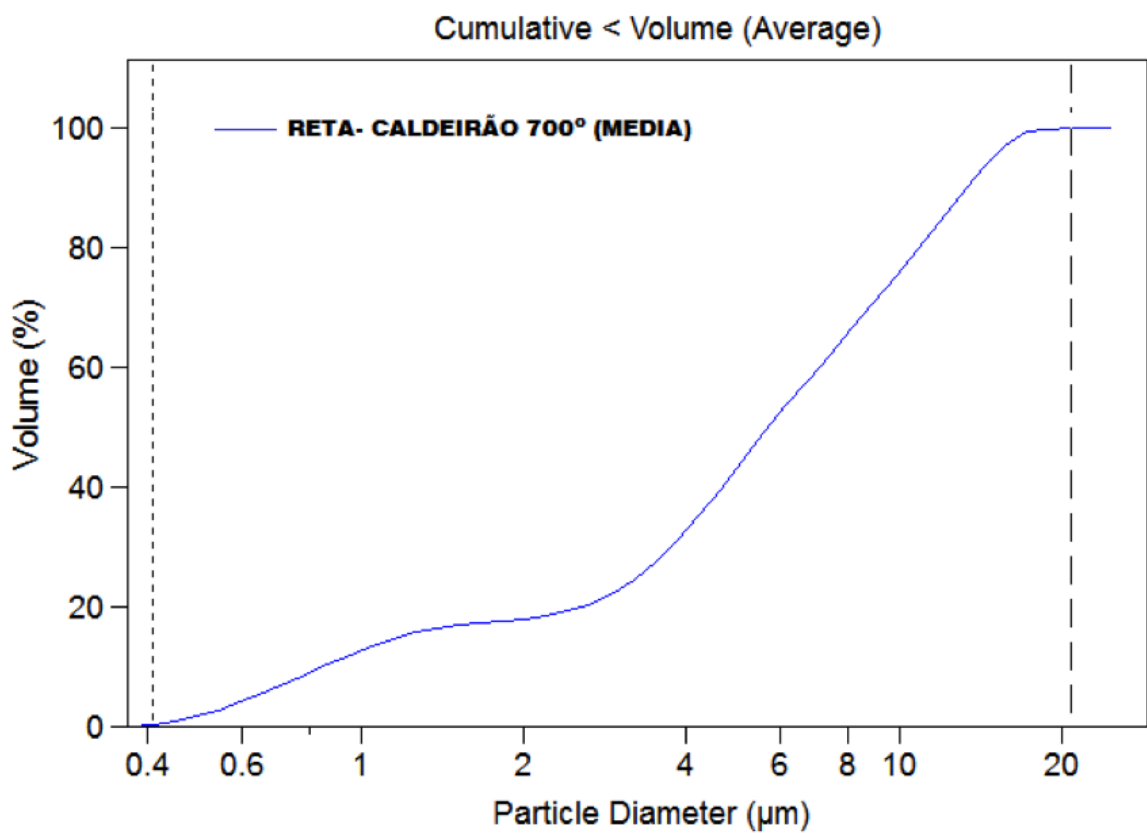


Figura 5.3 - Curva granulométrica do resíduo (RETA)

5.2. Remoção de crómio

Os resultados dos ensaios realizados, para o estudo da cinética de remoção com Cr, com adição de RETA, são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Cr

Parâmetros	Ci (mg/L)	Tempo de ensaio (h)				
		0	0,25	0,75	2	5
Cr (mg/l)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
pH		6,95	7,25	7,35	7,55	7,60
T (°C)		18,7	19,1	19,5	19,7	19,8
Cr (mg/l)	3	3,10	3,00	2,80	2,40	2,60
pH		7,60	7,65	7,55	7,55	7,50
T (°C)		18,7	19,1	19,5	19,7	19,8
Cr (mg/l)	6	6,1	5,8	5,6	5,6	5,5
pH		7,65	7,70	7,65	7,50	7,50
T (°C)		18,6	19,2	19,6	19,7	19,7
Cr (mg/l)	10	10,4	9,8	9,4	9,5	9,4
pH		7,65	7,65	7,70	7,76	7,78
T (°C)		18,6	19,2	19,7	19,7	19,8

Nas Figuras 5.4 e 5.5 apresentam-se, para os ensaios com adição de 5g de RETA, a variação da temperatura e do pH e da concentração de Cr, ao longo de 5 horas de ensaio, respectivamente.

A análise da Figura 5.4 indica que o pH não varia muito ao longo das 5 horas de ensaio, verificando-se apenas uma ligeira subida para o ensaio com maior concentração de crómio (10m g/l).

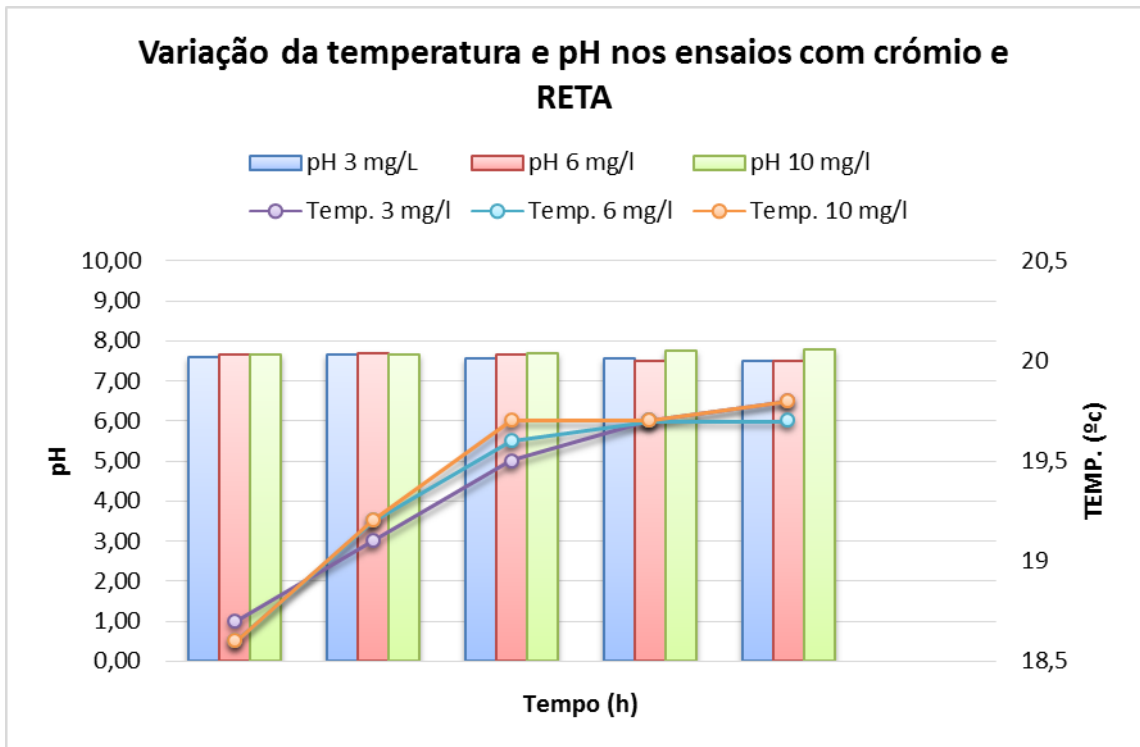


Figura 5.4 - Variação da temperatura e pH no tempo nos ensaios com Cr

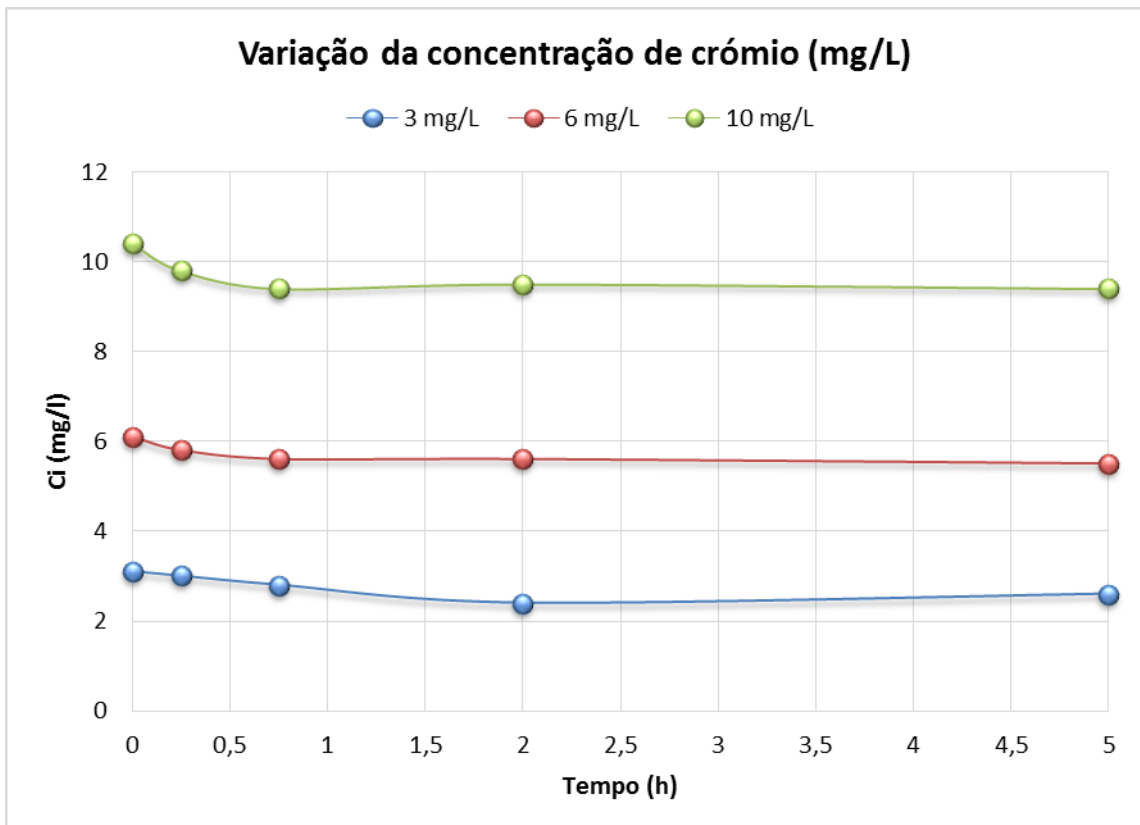


Figura 5.5 - Variação da concentração de Cr no tempo

Observando a Figura 5.5, verifica-se, em relação às concentrações iniciais, que estas apresentam uma descida mais acentuada nas primeiras 2 horas, onde se atingiu o equilíbrio, mantendo-se praticamente constantes até ao fim das 5 horas de ensaio. Relativamente às remoções mássicas em termos de concentração, verifica-se, que com o aumento da carga inicial, não apresentam grandes variações nas concentrações, com valores acumulados ao fim de 5 horas de 0,7 mg/l ($C_i = 3$ mg/l), 0,6 mg/l (6 mg/l) e 1,1 mg/l (10 mg/l).

A eficiência de remoção (ER) do Cr, ao longo do tempo do ensaio, foi determinada através da Eq. (4.1). Os valores acumulados ao longo do tempo de amostragem, são apresentados na Figura 5.5. Verifica-se que a ER acumulada não variou muito entre ensaios, sendo os valores globais de 22,6% ($C_i = 3$ mg/l), 9,8% ($C_i = 6$ mg/l) e 10,6% ($C_i = 10$ mg/l). A ER mais elevada aparece para a concentração C_i mais baixa, precisamente porque a maior parte da massa de metal disponível na fase aquosa foi removida.

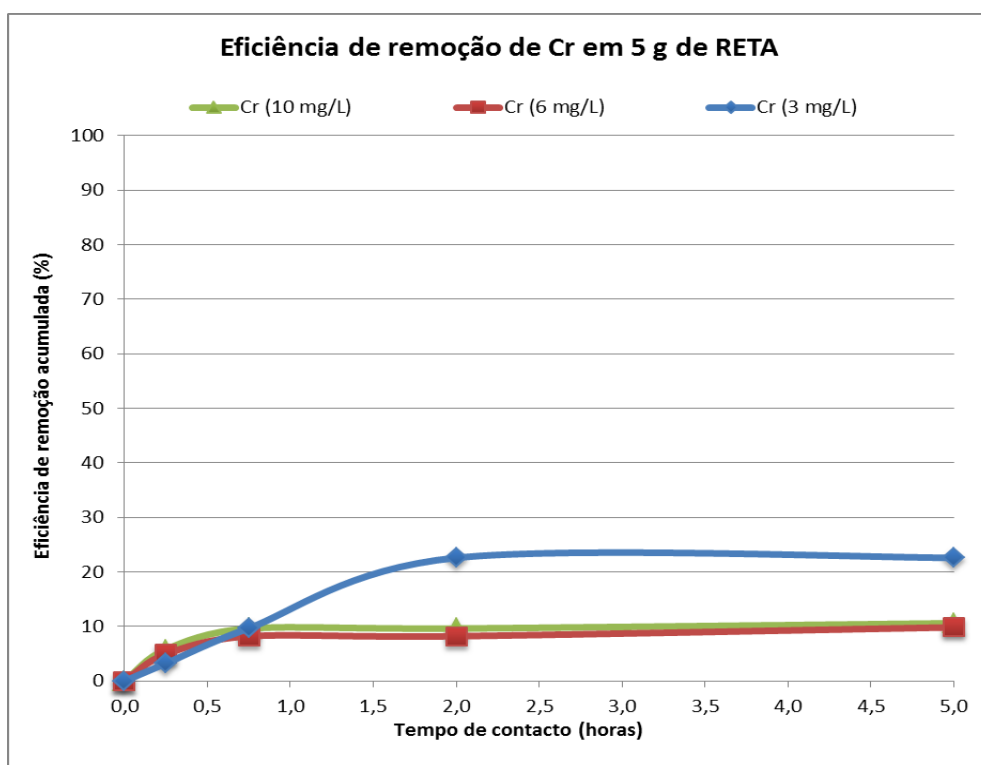


Figura 5.6 - Variação da eficiência de remoção acumulada nos ensaios com Cr

A quantidade de metal adsorvido por massa de RETA (q_s) ao fim do tempo t (5 horas), foi calculado pela Eq. (3.6), resultando os seguintes valores, no equilíbrio, 0,028 mg/g ($C_i = 3$ mg/l), 0,020 mg/g ($C_i = 6$ mg/l) e 0,036 mg/g ($C_i = 10$ mg/l). Estes resultados mostram que, com o aumento do C_i , a remoção aumentou mas não foi proporcional ao aumento de C_i , precisamente porque terá aumentado a competição entre cátions metálicos que acabar por reduzir a sua aproximação à superfície aluminosilicatada.

Na determinação da cinética de remoção do Cr, utilizou-se o ajustamento paramétrico dos resultados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Eq. (3.2) e pseudo-segunda ordem (Eq. (3.4), tendo sido calculado o erro médio quadrático (Eq. (5.1)) como medida de avaliação do ajustamento (Albuquerque, 2003). Esta metodologia permitiu ajustar os valores das variáveis características do modelo por minimização do somatório do quadrado da diferença entre os valores calculados pelo modelo e os valores obtidos experimentalmente.

$$\zeta MD = \sqrt{\frac{\Sigma(q_{sim} - q_{exp})^2}{\Sigma(q_{exp})^2}} \quad (5.1)$$

Onde ζMD é o erro médio quadrático, q_{exp} é o valor de q_s calculado a partir dos resultados experimentais (mg/g) e q_{sim} é o valor de q_s simulado pelo modelo (mg/g).

Os valores de q_s obtidos a partir dos resultados experimentais, para cada valor de C_i de Cr, bem como as curvas simuladas para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, são apresentados na Figura 5.7.

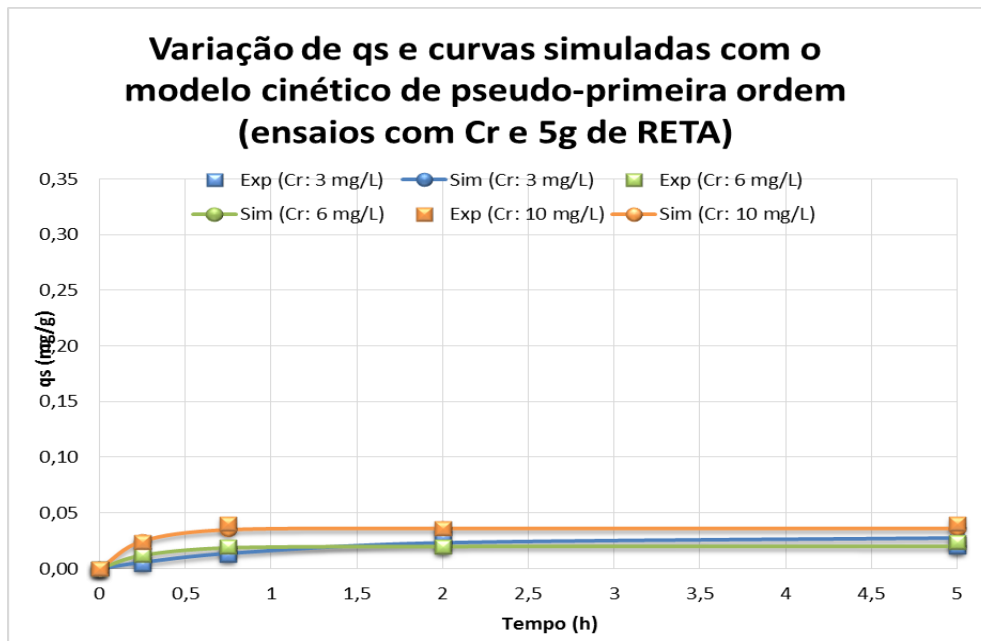


Figura 5.7 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo primeira ordem, nos ensaios com Cr

Na Tabela 5.3, pode observar-se que a concentração inicial de 10 mg/l apresentou um erro de ajustamento inferior a 10%, sendo este ajustamento considerado muito bom, e significa que a sorção do metal Cr segue uma cinética de primeira ordem.

Tabela 5.3 - Parâmetros de ajustamento do modelo de pseudo primeira ordem, para o estudo da cinética de remoção de Cr

C_i (teórica mg/l)	C_i (exp mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	EMQ
3	3,0	2,4	0,028	0,9	0,253
6	5,8	5,6	0,020	3,7	0,107
10	9,8	9,5	0,036	4,7	0,091

5.3. Remoção de níquel

Os resultados dos ensaios realizados, para o estudo da cinética de remoção com Ni, com adição de RETA, são apresentados na tabela 5.2.

Nas Figuras 5.8 e 5.9 apresentam-se, para os ensaios com adição de 5g de RETA, a variação da temperatura e do pH e da concentração de Ni ao longo de 5 horas de ensaio, respectivamente.

Tabela 5.4 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Ni

Parâmetros	Ci (mg/L)	Tempo de ensaio (h)				
		0	0,25	0,75	2	5
Ni (mg/l)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
pH		7,40	7,35	7,37	7,40	7,40
T (°C)		18,7	19,2	19,6	19,8	19,8
Ni (mg/l)	3	3,1	2,4	1,8	1,2	0,8
pH		7,25	7,10	7,20	7,30	7,35
T (°C)		18,7	19,1	19,6	19,8	19,7
Ni (mg/l)	6	6,2	3,2	2,3	1,8	1,6
pH		7,20	7,05	7,20	7,35	7,30
T (°C)		18,7	19,1	19,6	19,6	19,7
Ni (mg/l)	10	10,8	6,6	4,0	3,5	3,2
pH		7,35	7,05	7,15	7,20	7,25
T (°C)		18,7	19,2	19,6	19,7	19,8

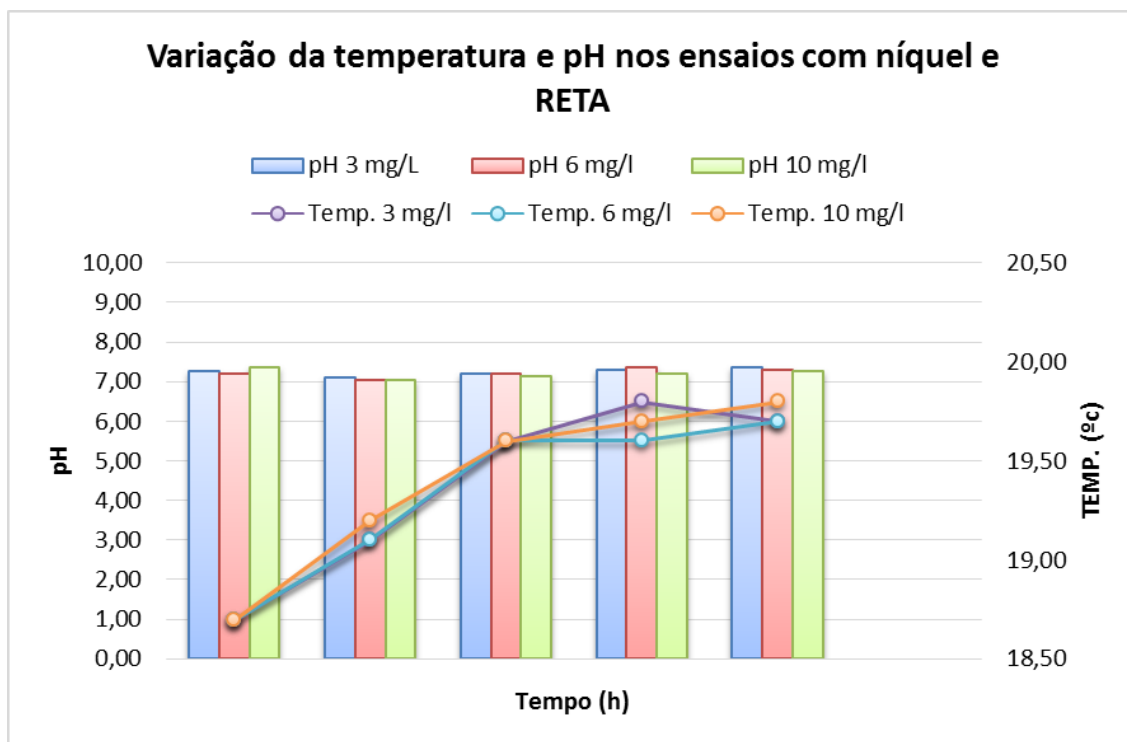


Figura 5.8 - Variação da temperatura e pH no tempo nos ensaios com Ni

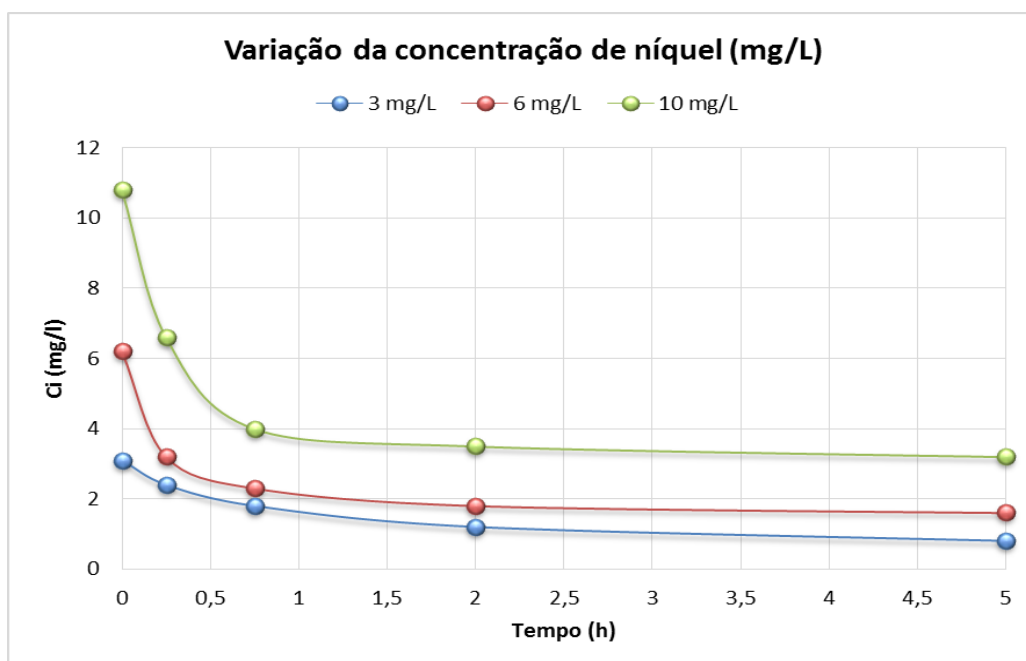


Figura 5.9 - Variação da concentração de Ni no tempo

Na análise da Figura 5.8, verifica-se os resultados de pH não variam muito ao longo das 5 horas de ensaio, mantendo-se praticamente constantes.

A Figura 5.9 permite observar uma queda significativa das concentrações de Ni nas primeiras 2 horas, atingindo então o estado de equilíbrio, mantendo-se a concentração praticamente inalterada até ao fim das 5 horas de ensaio. Relativamente às remoções mássicas, estas aumentaram com o aumento da carga inicial, com valores de 2,3 mg/l ($C_i = 3$ mg/l), 4,6 mg/l (6 mg/l) e 7,6 mg/l (10 mg/l), superiores à observadas para o Cr.

A ER do Ni ao longo do tempo do ensaio foi calculada através da Eq. (4.1) e os valores acumulados ao longo do tempo de amostragem são apresentados na Figura 5.10.

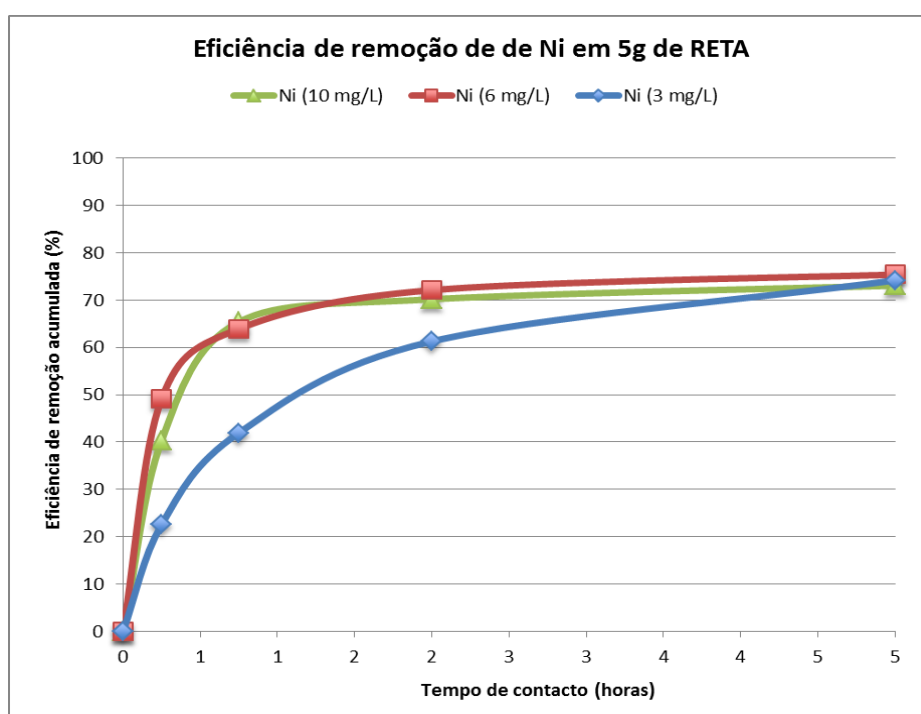


Figura 5.10 - Variação da eficiência de remoção acumulada nos ensaios com Ni

A ER acumulada de Ni, para as três concentrações, foram de 74,2% ($C_i = 3$ mg/l), 75,4% ($C_i = 6$ mg/l) e 73,1% ($C_i = 10$ mg/l). A ER mais elevada surge na concentração de 6 mg/l, precisamente porque a maior parte da massa de metal disponível na forma aquosa foi removida.

A quantidade de metal adsorvido por massa de RETA (q_s) ao fim do tempo t (5 horas), foi calculada pela Eq. (3.6), resultando os seguintes valores no equilíbrio: 0,09 mg/g ($C_i = 3$ mg/l), 0,18 mg/g ($C_i = 6$ mg/l) e 0,30 mg/g ($C_i = 10$ mg/l).

Na determinação da cinética de remoção do Ni, utilizou-se o ajustamento paramétrico dos resultados experimentais ao modelo cinético representados nas E. (3.2) e Eq. (3.4) tendo sido calculado o erro médio quadrático (Eq. (5.2)) como medida de avaliação do ajustamento. Os valores de q_s obtidos a partir dos resultados experimentais, para cada valor de C_i de Ni, bem como as curvas simuladas para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, são apresentados na Figura 5.11.

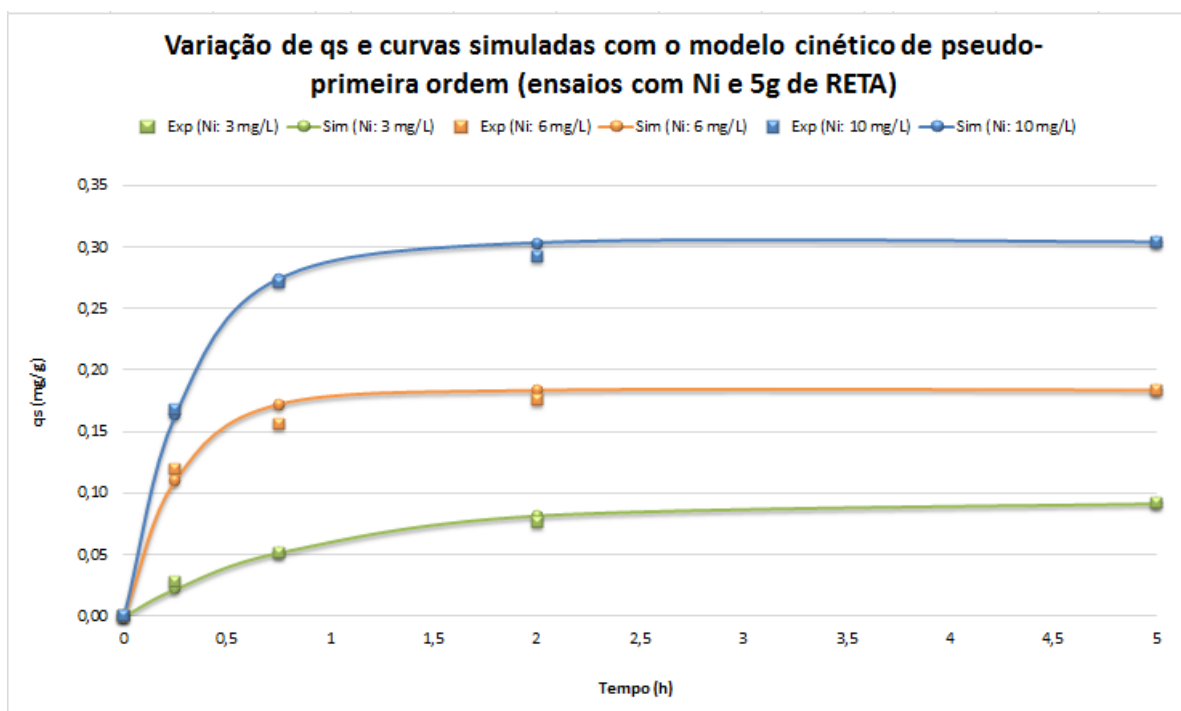


Figura 5.11 - Varição de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo primeira ordem, nos ensaios com Ni

Na Tabela 5.5 pode verificar-se que as concentrações iniciais apresentam um erro de ajustamento inferior a 7%, sendo este ajustamento considerado muito bom, e significa que a sorção do metal Ni segue uma cinética de primeira ordem.

Tabela 5.5 - Parâmetros de ajustamento do modelo de pseudo primeira ordem, para o estudo da cinética de remoção de Ni

C_i (teórica mg/l)	C_i (exp mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	EMQ
3	2,4	0,8	0,092	1,1	0,062
6	3,2	1,6	0,184	3,7	0,063
10	6,6	3,2	0,304	3,1	0,023

5.4. Remoção de chumbo

Os resultados dos ensaios realizados, para o estudo da cinética de remoção com Pb, com adição de RETA, são apresentados na Tabela 5.6.

Nas Figuras 5.12 e 5.13 apresentam-se, para os ensaios com adição de 5g de RETA, a variação da temperatura e do pH e da concentração de Pb ao longo de 5 horas de ensaio, respectivamente.

Tabela 5.6 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Pb

Parâmetros	Ci (mg/L)	Tempo de ensaio (h)				
		0	0,25	0,75	2	5
Pb (mg/l)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
pH		7,55	7,45	7,50	7,65	7,68
T (°C)		18,7	18,8	19,0	19,1	19,2
Pb (mg/l)	3	3,3	1,8	1,0	0,6	0,5
pH		7,27	7,48	7,55	7,60	7,65
T (°C)		18,6	18,7	19,0	19,3	19,1
Pb (mg/l)	6	6,5	3,8	1,6	1,1	0,7
pH		7,59	7,55	7,55	7,55	7,60
T (°C)		18,5	18,8	19,0	19,2	19,0
Pb (mg/l)	10	10,3	5,4	3,6	2,8	2,2
pH		7,35	7,50	7,35	7,65	7,60
T (°C)		18,6	18,8	19,0	19,3	19,0

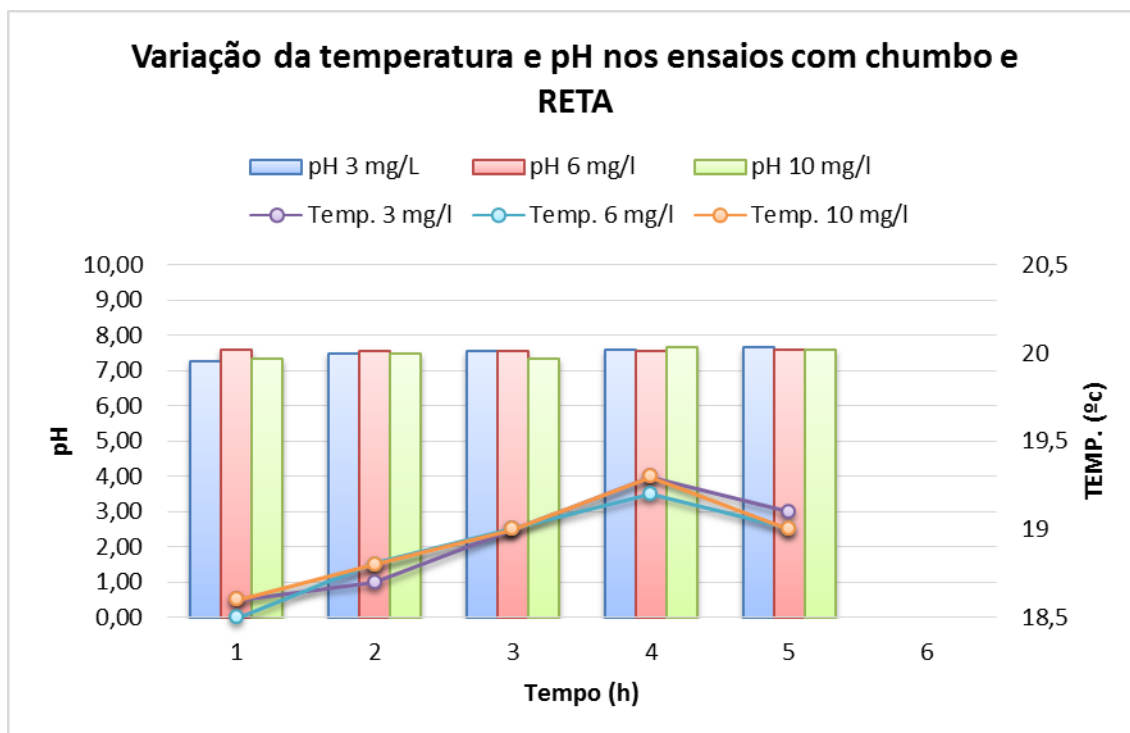


Figura 5.12 - Variação da temperatura e pH no tempo nos ensaios com Pb

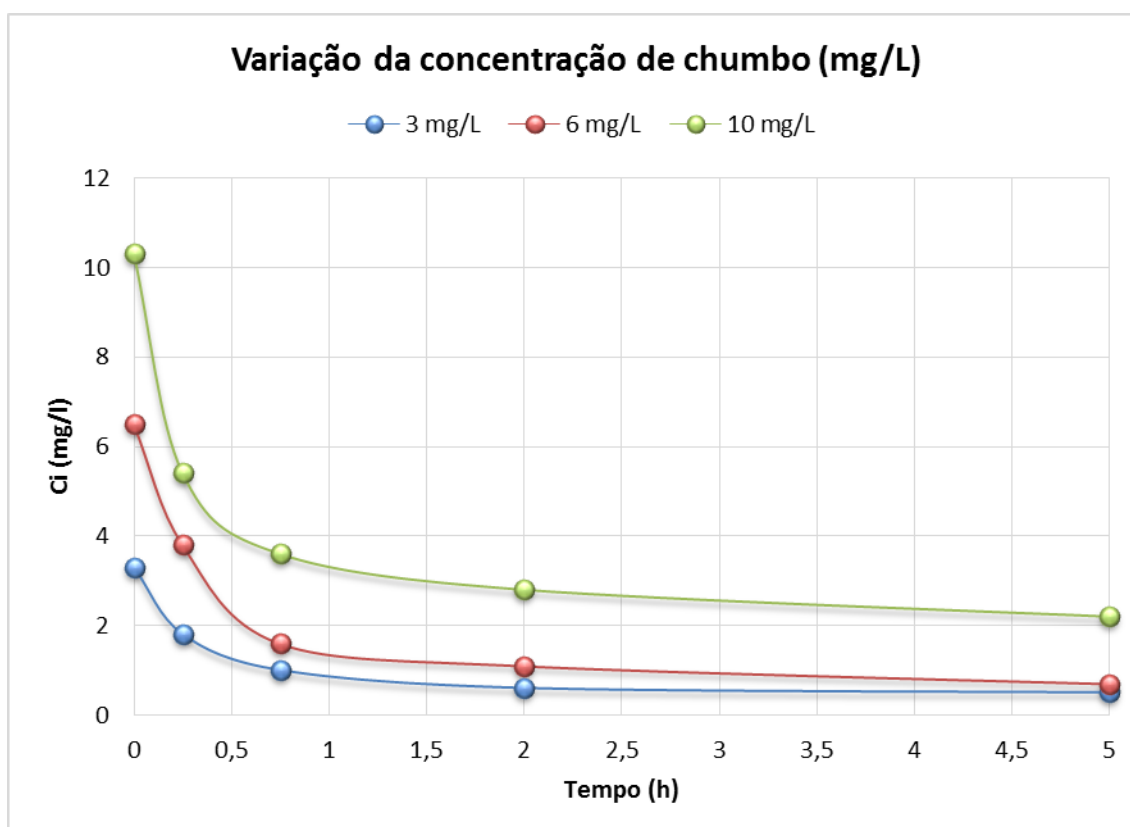


Figura 5.13 - Variação da concentração de Pb no tempo

Na análise da Figura 5.12 verifica-se que os resultados de pH não variam muito ao longo das 5 horas de ensaio, mantendo-se praticamente constantes.

A Figura 5.13 permite observar uma queda significativa das concentrações de Ni nas primeiras 2 horas, atingindo-se então o estado de equilíbrio ao fim das 5 horas de ensaio. Relativamente às remoções mássicas, estas aumentaram com o aumento da carga inicial, com valores de 2,7 mg/l ($C_i = 3$ mg/l), 5,8 mg/l (6 mg/l) e 7,3 mg/l (10 mg/l).

A ER do Pb ao longo do tempo do ensaio foi calculada através da Eq. (4.1), sendo os valores acumulados ao longo do tempo de amostragem apresentados na Figura 5.14.

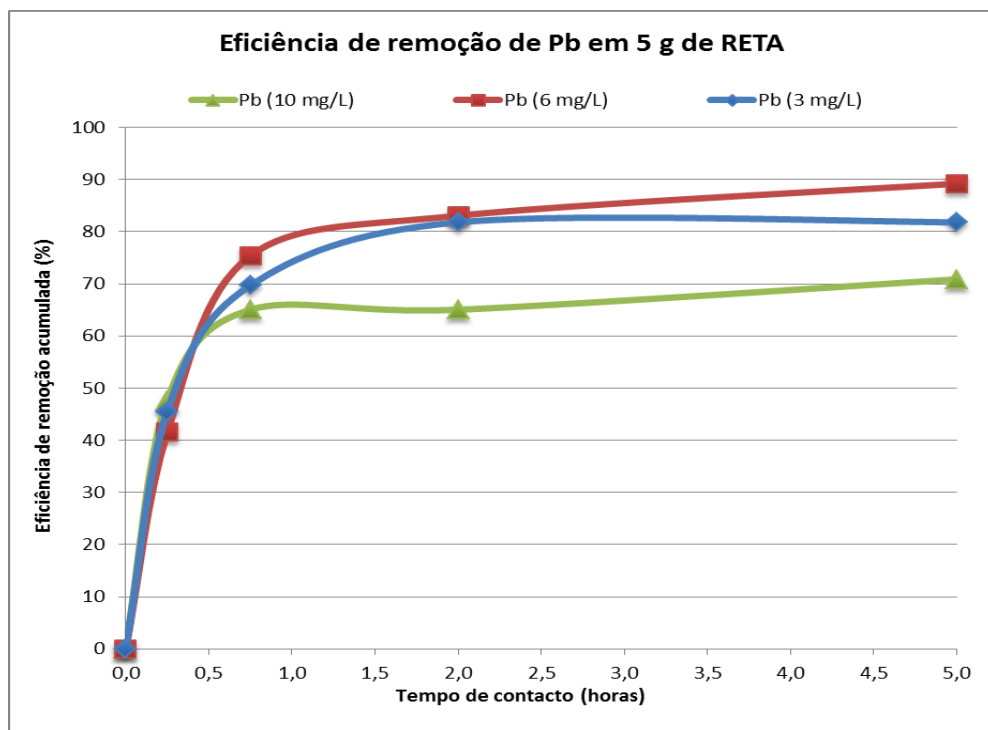


Figura 5.14 - Variação da eficiência de remoção acumulada nos ensaios com Pb

A ER acumulada de Pb, para as três concentrações, variou durante as 5 horas de ensaio, acabando por estabilizar e atingir o equilíbrio ao fim do ensaio. As ER globais foram de 81,8% ($C_i = 3$ mg/l), 89,2% ($C_i = 6$ mg/l) e 70,9% ($C_i = 10$ mg/l). A ER mais elevada surge na concentração de 6 mg/l, precisamente porque a maior parte da massa de metal disponível na forma aquosa foi removida. Estes valores são superiores aos observados nos ensaios com Cr e Ni.

A quantidade de metal adsorvido por massa de RETA (q_s) ao fim do tempo t (5 horas), foi calculado pela Eq. (3.6), resultando os seguintes valores no equilíbrio: 0,11 mg/g ($C_i = 3$ mg/l), 0,23 mg/g ($C_i = 6$ mg/l) e 0,32 mg/g ($C_i = 10$ mg/l). Estes resultados mostram que, com o aumento do C_i , a remoção aumentou, precisamente porque aumentou a competição entre cátions metálicos que acabam por reduzir a sua aproximação à superfície aluminosilicatada.

Na determinação da cinética de remoção do Ni, utilizou-se o ajustamento paramétrico dos resultados experimentais ao modelo cinético representados nas Eq. (3.2) e Eq. (3.4) tendo sido calculado o erro médio quadrático (Eq. (5.2)) como medida de avaliação do ajustamento. Os valores de q_s obtidos a partir dos resultados experimentais, para cada valor de C_i de Ni, bem como as curvas simuladas para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, são apresentados na Figura 5.15.

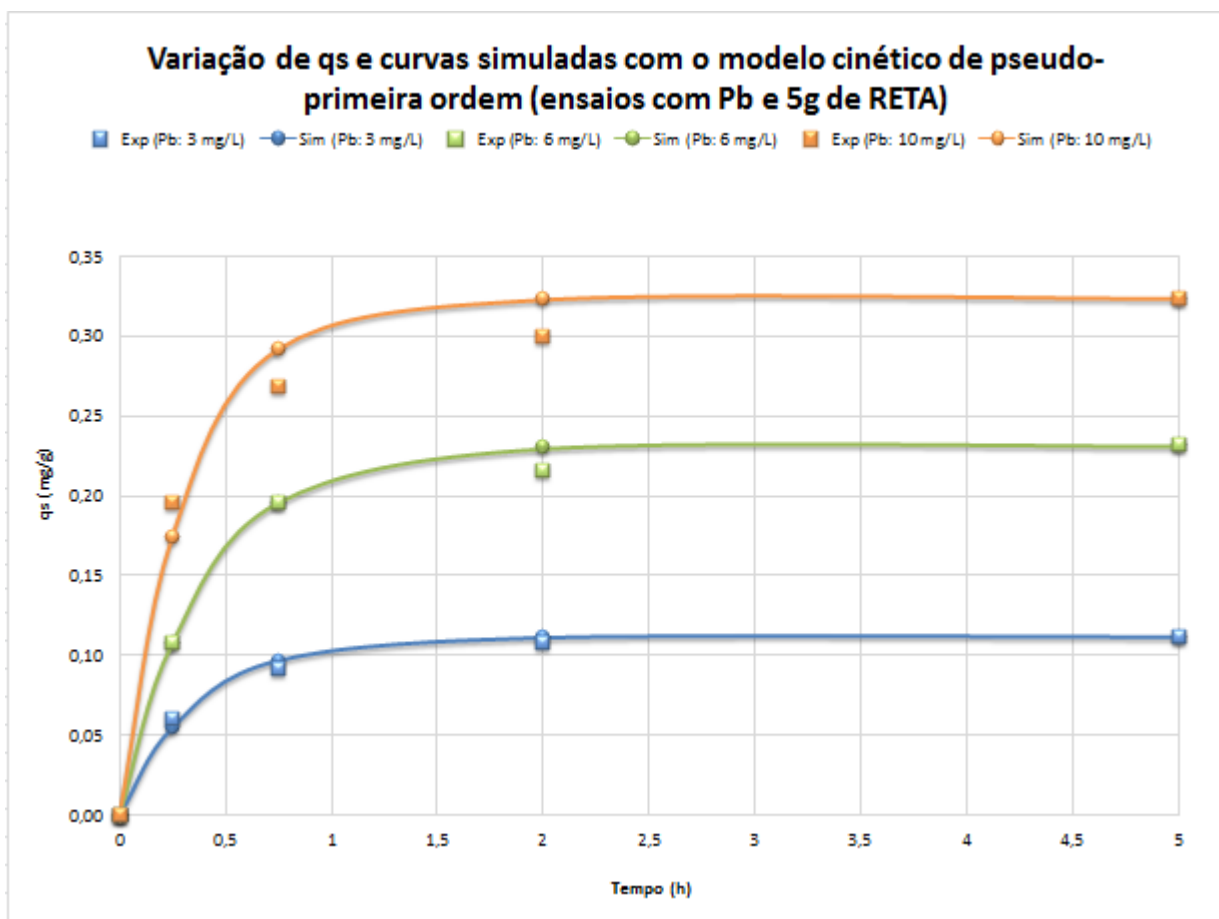


Figura 5.15 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo primeira ordem, nos ensaios com Pb

Na Tabela 5.7 observa-se que as concentrações iniciais apresentam um erro de ajustamento muito bom, uma vez que o erro apresenta valores inferiores a 5% e 7%, significando que a sorção do metal Pb segue uma cinética de primeira ordem.

Tabela 5.7 - Parâmetros de ajustamento do modelo de pseudo primeira ordem, para o estudo da cinética de remoção de Pb

Ci (teórica mg/l)	Ci (exp mg/l)	Ce (mg/l)	qe (mg/g)	k1 (min ⁻¹)	EMQ
3	1,8	0,5	0,112	2,7	0,042
6	3,8	0,7	0,232	2,5	0,037
10	5,4	2,2	0,324	3,1	0,072

5.5. Remoção de zinco

Os resultados dos ensaios realizados, para o estudo da cinética de remoção com Zn, com adição de RETA, são apresentados na Tabela 5.8.

Nas Figuras 5.16 e 5.17 apresentam-se, para os ensaios com adição de 5g de RETA, a variação da temperatura e do pH e da concentração de Zn ao longo de 5 horas de ensaio, respectivamente.

Tabela 5.8 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de zn

Parâmetros	Ci (mg/L)	Tempo de ensaio (h)				
		0	0,25	0,75	2	5
Zn (mg/l)	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
pH		7,55	7,45	7,50	7,65	7,65
T (°C)		18,7	18,8	19,0	19,1	19,2
Zn (mg/l)	3	3,3	1,4	0,5	0,4	0,2
pH		7,26	7,45	7,60	7,60	7,65
T (°C)		18,5	18,8	19,0	19,2	19,0
Zn (mg/l)	6	6,7	3,1	1,0	0,8	0,4
pH		7,39	7,40	7,65	7,65	7,68
T (°C)		18,6	18,8	19,1	19,4	19,1
Zn (mg/l)	10	10,2	4,6	2,0	1,8	1,6
pH		7,25	7,50	7,65	7,65	7,70
T (°C)		18,5	18,7	19,1	19,3	19,1

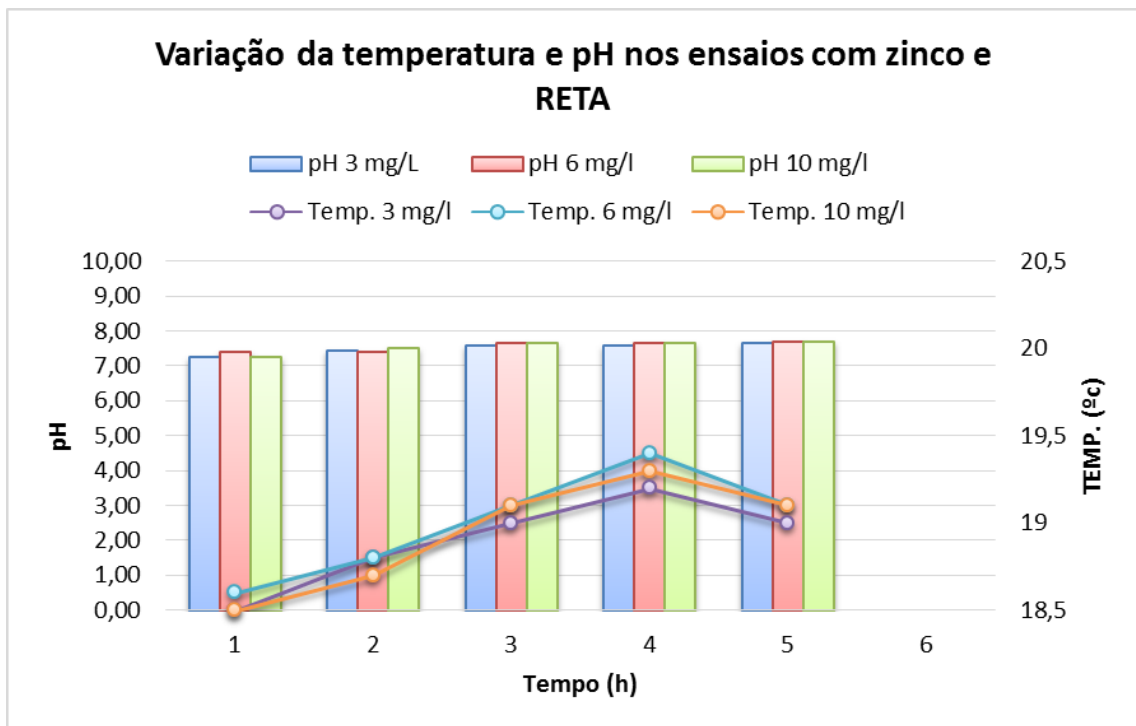


Figura 5.16 - Variação da temperatura e Ph no tempo nos ensaios com Zn

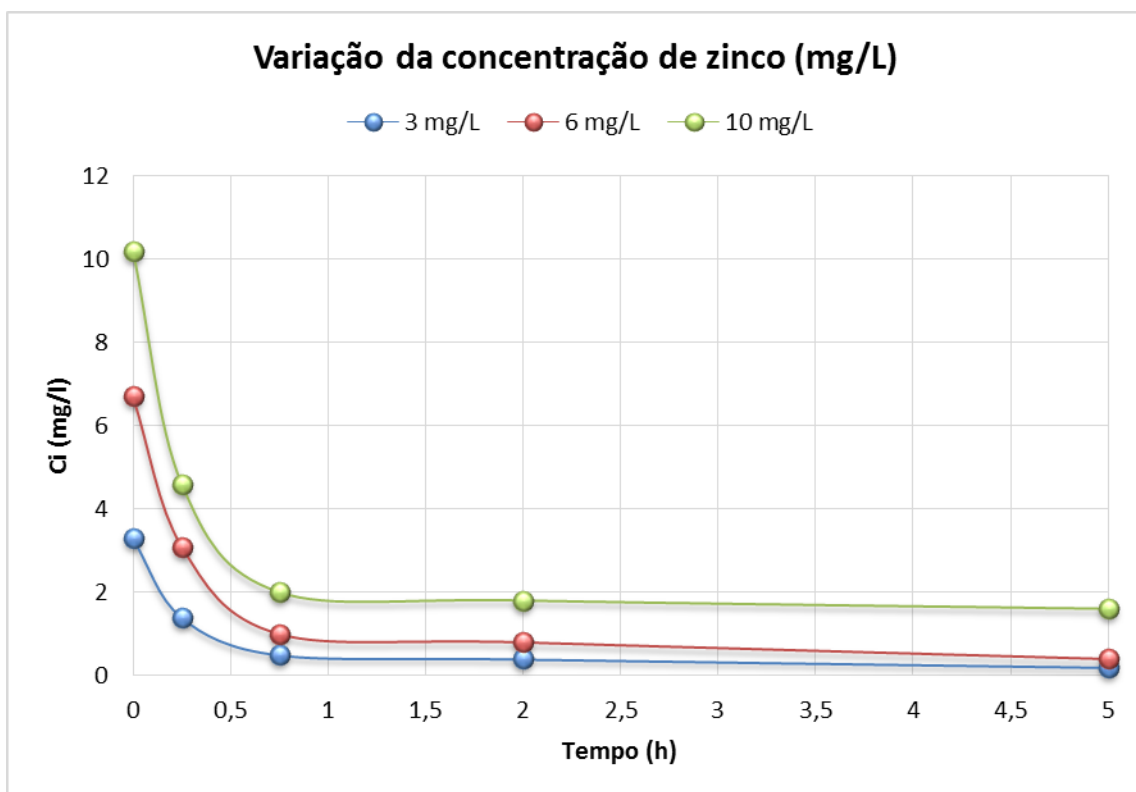


Figura 5.17 - Variação da concentração de Zn no tempo

Na análise da Figura 5.16 verifica-se que os resultados de pH não variam muito ao longo das 5 horas de ensaio, mantendo-se praticamente constantes.

A Figura 5.17 permite observar uma queda significativa das concentrações de Ni nas primeiras 2 horas, atingindo-se então o estado de equilíbrio ao fim das 5 horas de ensaio. Relativamente às remoções mássicas, estas aumentaram com o aumento da carga inicial, com valores de 3,1 mg/l ($C_i = 3$ mg/l), 6,3 mg/l (6 mg/l) e 8,6 mg/l (10 mg/l).

A ER do Zn ao longo do tempo do ensaio foi calculada através da Eq. (4.1), sendo os valores acumulados ao longo do tempo de amostragem apresentados na Figura 5.18.

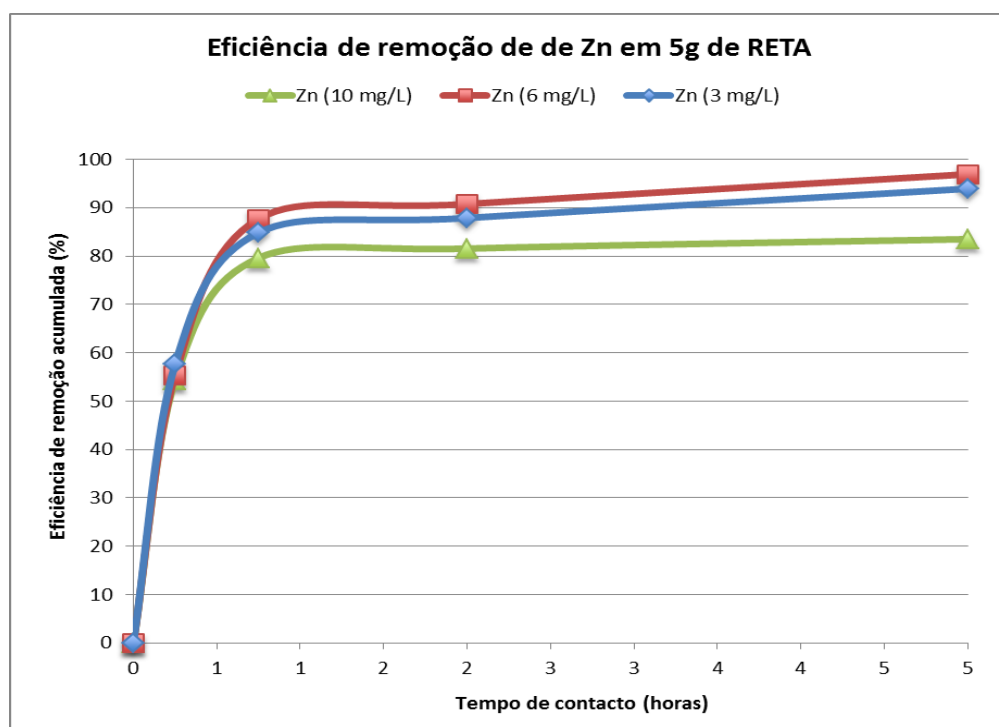


Figura 5.18 - Variação da eficiência de remoção acumulada nos ensaios com Zn

A ER acumulada de Zn, para as três concentrações, variou durante as 5 horas de ensaio, acabando por estabilizar e atingir o equilíbrio ao fim do ensaio. As ER globais foram de 93,9% ($C_i = 3$ mg/l), 96,9% ($C_i = 6$ mg/l) e 83,5% ($C_i = 10$ mg/l). A ER mais elevada surge na concentração de 6 mg/l, precisamente porque a maior parte da massa de metal disponível na forma aquosa foi removida. Estes são os valores mais elevados obtidos com o RETA. A remoção de Zn foi superior às remoções de Cr, Ni e Pb, na faixa de concentrações entre 3 mg/l e 10 mg/l.

A quantidade de metal adsorvido por massa de RETA (q_s) ao fim do tempo t (5 horas), foi calculado pela Eq. (3.6), resultando os seguintes valores no equilíbrio: 0,12 mg/g

($C_i = 3 \text{ mg/l}$), $0,25 \text{ mg/g}$ ($C_i = 6 \text{ mg/l}$) e $0,34 \text{ mg/g}$ ($C_i = 10 \text{ mg/l}$), que são os mais elevados e todos os ensaios com os 4 metais.

Na determinação da cinética de remoção do Zn, utilizou-se o ajustamento paramétrico dos resultados experimentais ao modelo cinético representados nas Eq. (3.2) e Eq. (3.4) tendo sido calculado o erro médio quadrático (Eq. (5.2)) como medida de avaliação do ajustamento. Os valores de q_s obtidos a partir dos resultados experimentais, para cada valor de C_i de Zn, bem como as curvas simuladas para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, são apresentados na Figura 5.19.

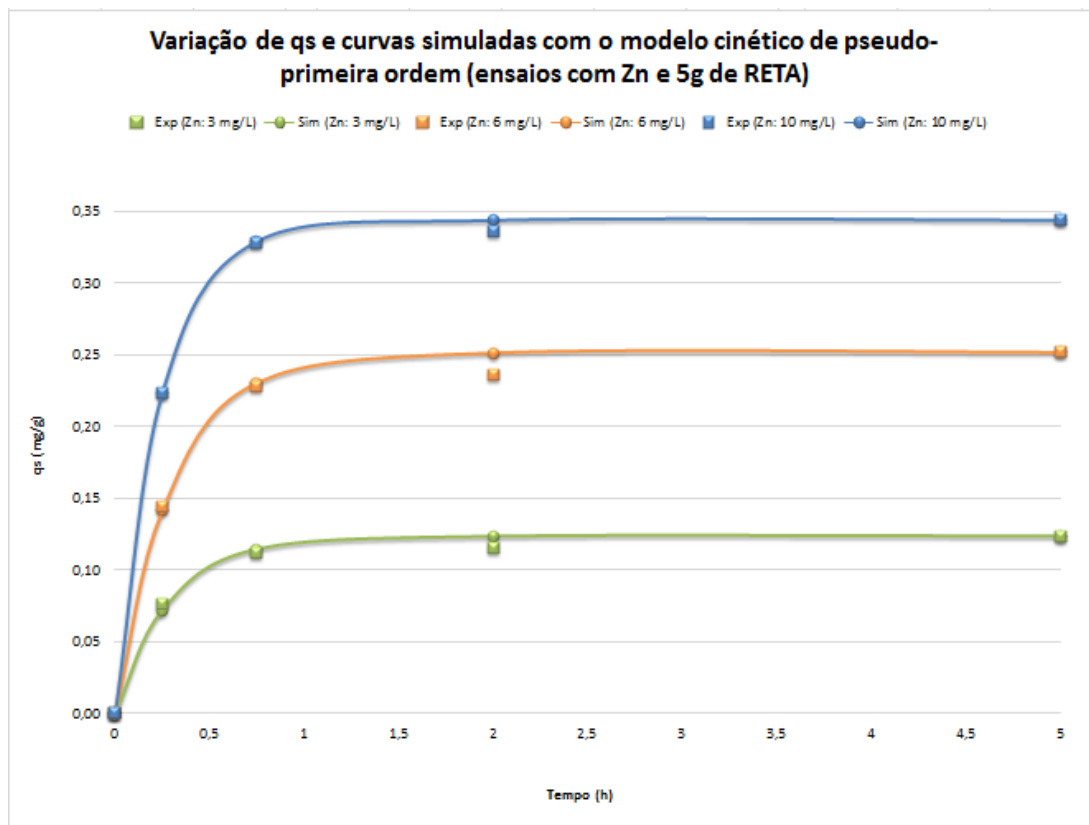


Figura 5.19 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo primeira ordem, nos ensaios com Zn

Na Tabela 5.9 observa-se que as as concentrações iniciais apresentam um erro de ajustamento inferior a 5%, sendo este ajustamento considerado muito bom, e significa que a sorção do metal Zn segue uma cinética de primeira ordem.

Tabela 5.9 - Parâmetros de ajustamento do modelo de pseudo primeira ordem, para o estudo da cinética de remoção de Zn

Ci (teórica mg/l)	Ci (exp mg/l)	Ce (mg/l)	qe (mg/g)	k1 (min ⁻¹)	EMQ
3	1,4	0,2	0,124	3,5	0,042
6	3,1	0,4	0,252	3,3	0,037
10	4,6	1,6	0,344	4,2	0,013

Comparando a remoção dos quatro metais utilizados no ensaio experimental, verifica-se que o a remoção seguiu o seguinte padrão: Zn > Pb > Ni > Cr. A remoção de Zn, Pb e Ni pode ser considerada muito boa, enquanto a de Cr é considerada baixa.

No caso do Cr, a menor remoção terá estado relacionada com a necessidade de pH mais baixo. À medida que a massa inicial de metal aumentou, terá aumentado também a sua força iónica, e terá aumentado a competição e repulsão entre os iões já adsorvidos e em solução, bem como com outros catiões da estrutura aluminossilicatada e em solução, o que explica terem ocorrido ER mais baixas nestes ensaios. Este efeito de competição com o aumento da concentração de metal foi também observado por Fike (2001) para intervalos de pH semelhantes ao observado nestes ensaios, em especial quando aumentaram as concentrações de Ca e Mg em solução. Para valores de pH superiores a 7, que foram os observados nos ensaios, o factor competitivo terá diminuído e a remoção de Cr não aumentou.

A faixa de pH acima de 7, favoreceu os iões com menor carga (e menor força iónica), i.e., o Ni, Pb e Zn, que acabaram por ser removidos, quer por adsorção, quer por complexação e precipitação na forma de hidróxidos.

Capítulo 6

6. Conclusões e Recomendações para Trabalhos Futuros

6.1. Conclusões

O resíduo produzido na ETA do Caldeirão (Guarda), após calcinação para eliminar impurezas orgânicas, foi testado na remoção dos metais Cr, Ni, Pb e Zn, comuns em águas de escorrências de estrada, para avaliar o seu potencial para material adsorvente.

A caracterização do resíduo mostrou que tem elevada capacidade de troca catiónica para poder remover catiões metálicos, como os metais pesados, de uma fase aquosa, e talvez atividade pozolânica. Após a calcinação a estrutura fica mais cristalina, aumentando os catiões que poderão constituir bases de troca com outros catiões metálicos em solução, nomeadamente catiões metálicos.

A remoção foi mais elevada para o zinco, depois para o chumbo e finalmente para o níquel. O RTA pode ser utilizado satisfatoriamente para eliminar mais de 70% destes metais, em concentrações entre os 3 mg/l e os 10 mg/l. A remoção de Cr é fraca, inferior a 20%. Esta circunstância esteve relacionada com o pH dos ensaios (entre 7 e 8), que favoreceu a adsorção e complexação e precipitação em forma de hidróxidos do Ni, Pb e Zn, e foi desfavorável para o Cr. Este último metal precisa de um pH mais baixo para ser melhor removido.

Independentemente da quantidade de RETA utilizado, a remoção de Ni estabilizou ao fim de 2 horas, enquanto a de Pb e Zn estabilizou ao fim de 5 horas. A remoção dos quatro metais segue uma cinética de pseudo-primeira ordem.

O resíduo de ETA tem características que podem considerá-lo como material adsorvente para a remoção de níquel, chumbo e zinco para concentrações metálicas entre 3 mg/l e 10 mg/l.

6.2. Recomendações para Trabalho Futuro

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

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

Referencias Bibliográficas

Albuquerque M., Albuquerque A. e Barbosa E. (2006). Avaliação do funcionamento de um sistema de tratamento da A23 - Ligação Covilhã (Norte). Actas do 12º ENaSB, 24 a 27 de Outubro de 2006, Cascais, 15 p. (publicado em CD-Rom).

ALBUQUERQUE A., SCALIZE P., SOARES L. e SILVA I. (2013). Estudo da remoção de crómio e zinco em filtro descontínuo com enchimento de lodo de ETA. Actas da 27º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, 15 a 19 de setembro de 2013, Goiânia, Brasil.

ARAÚJO F., SCALIZE P., ALBUQUERQUE A., LIMA J. e LIMA F. (2014). Application of water treatment sludge for producing concrete floor. Actas do *International Congress on Water, Waste and Energy Management*, 16 a 18 de julho de 2014, Porto, Portugal, 1 p. (Pen Drive).

Belizário P. (2014). Avaliação da Capacidade de Tratamento de uma Lagoa de Detenção do Acesso Norte Covilhã à Autoestrada A23. Dissertação de Mestrado, UBI, Covilhã, Portugal, 95 p.

Chatveera B., Lertwattanakul P. and Makul N. (2006) Effect of Sludge Water from Ready-mixed Concrete Plant on Properties and Durability of Concrete. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 28, No. 5, Elsevier Ltd., England, 441-450.

CE (2016). A Economia Circular: Interligação, Criação e Conservação de Valor. Boletim informativo da Comissão Europeia, Luxemburgo, 4 p.

Decreto-Lei 236/98 (1998). Normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. DR- I Série A de 1 de Agosto de 1998, Lisboa.

DGA-CE (2016). Aproximar a Europa da economia circular. *Revista Ambiente para os Europeus*, Nº 59, Fevereiro de 2016, 6-7.

KAOSOL, T. Reuse water treatment sludge for hollow concrete block manufacture. *Energy Research Journal*, v. 1, 2010.

KIZINIEVIC, O.; ZURAUSKIENE, R.; KIZINIEVIC, V.; ZURAUSKAS, Z. Utilisation of sludge waste from water treatment for ceramic products. *Construction and Building Materials*, v. 41, p. 464-473, 2013

Leitão, T., Barbosa, A., Henriques, M., Ikävalko, V. e Menezes, J. (2005). Avaliação e gestão ambiental das águas de escorrência de Estradas. Relatório 109/05 - NAS, LNEC, Lisboa, Abril de 2005, 243 pp.

LEMES C., SOUZA L., SCALIZE P. e ALBUQUERQUE A. (2012). Efeito da recirculação de lamas de ETA na remoção de turbidez da água. *Actas do 15º Encontro de Engenharia Sanitária e Ambiental (15º ENaSB)*, 10 a 12 de outubro de 2012, Évora, 9 p. (CD-Rom).

NETO A., SCALIZE P. e ALBUQUERQUE A. (2012). Use of water treatment sludge for the production of tree seedlings with occurrence in the Cerrado biome. *Actas da 4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation*, 10 a 13 de setembro de 2012, Porto, Portugal, 874- 879 (CD Rom).

Sales A., Rodrigues de Souza F., Nunes dos Santos W., Zimer A. M. and Almeida F. C. R., (2010). Lightweight composite concrete produced with water treatment sludge and sawdust: Thermal properties and potential application in *Construction and Building Materials*, Volume: 24, Issue: 12, Publisher: Elsevier Ltd, Pages: 2446-2453.

SCALIZE P. Disposição de Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água em Estações de Tratamento de Esgoto. São Carlos, Brasil, 2003. Dissertação de Doutorado em Eng. Civil, Escola de Engenharia de São Carlos, 2003.

SCALIZE P., NETO A. e ALBUQUERQUE A. (2016). Water treatment sludge as potential soil amendment for native plants of the Brazilian Cerrado. *Environmental Engineering and Management Journal* (aprovado para publicação).

SOARES L., SCALIZE P. e ALBUQUERQUE A. (2013). Water treatment sludge for post-treatment of effluents from stabilization pond. *Proceedings of the 10th IWA Specialist Ponds Conference*, 19-22 August 2013, Cartagena, Colombia, 8 p.

WANG, C.; GAO, S.; PEI, Y.; ZHAO, Y. Use of drinking water treatment residuals to control the internal phosphorus loading from lake sediments: Laboratory scale investigation. *Chemical Engineering Journal*, v. 225, p. 93-99, 2013.

