

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Enquadramento e justificação

A água é um bem indispensável às actividades humanas. O crescimento industrial e o aumento da população nas últimas décadas têm resultado em maiores consumos daquele recurso natural e na sua rejeição, após utilização e alteração das suas características, no ambiente (Leite (2004)). O tratamento de águas residuais tem permitido minimizar o impacto ambiental de efluentes (domésticos, urbanos, industriais ou agrícolas) em origens de água, que, por seu lado, são a fonte daquele recurso para as actividades humanas.

As principais preocupações ambientais actuais na União Europeia (EU) são o controlo da poluição, a gestão de resíduos e a gestão eficiente da água. A implementação da Directiva-Quadro da Água (Directiva n.º 2000/60/CE), que, em Portugal, está materializada na Lei da Água (Lei n.º 58/2005), pretende preservar ou melhorar a qualidade física, química e biológica das massas de água, para que todas sejam classificadas como boas no ano 2015. A gestão de resíduos aponta para um incremento da sua reutilização e reciclagem em detrimento do seu confinamento em aterro sanitário, tal como previsto na Directiva n.º 2006/12/CE (Gestão de resíduos), adoptada em Portugal através do Decreto-Lei nº 178/2006 (Regime geral da gestão de resíduos). As prioridades actuais, a nível europeu, centram-se no tratamento e reutilização da água e na reciclagem de resíduos, utilizando soluções sustentáveis e de baixo custo.

O tratamento de águas residuais é normalmente equacionado para a remoção de cargas poluentes associadas a efluentes domésticos ou industriais. Inclui operações e processos para a remoção de, essencialmente, matéria orgânica, sólidos em suspensão e nutrientes, sendo a sua eficácia avaliada com base na redução de parâmetros como a carência bioquímica de oxigénio a cinco dias (CBO<sub>5</sub>), carência química de oxigénio (CQO), azoto total (NT), amónio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ou azoto amoniacal (N-NH<sub>4</sub>), nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) ou azoto nitroso (N-NO<sub>2</sub>), nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ou azoto nítrico (N-NO<sub>3</sub>), fósforo total (PT) e sólidos suspensos totais (SST).

As características do efluente final devem estar de acordo com os limites estipulados na Directiva 1991/271/EEC (Tratamento de águas residuais urbanas), transposta para o Decreto-Lei nº 152/97. A descarga de elevadas cargas orgânicas e de nutrientes (azoto e fósforo) podem causar impactes ambientais significativos nos cursos de água e suas utilizações, nomeadamente a depleção de oxigénio dissolvido (OD) e a eutrofização.

Os sistemas de tratamento por filme-fixo (também designados reactores de biofilme, como, por exemplo, os leitos percoladores, biofiltros, leitos filtrantes, biodiscos e leitos de macrófitas) utilizam um meio de enchimento, à base de material natural (e.g. brita, areão grosso ou areia) ou artificial (e.g. poliestireno e agregados leves de argila expandida). Os principais mecanismos de remoção de poluentes são a biodegradação (e.g. remoção carbonada, nitrificação e desnitrificação), através do biofilme que se desenvolve à volta do material de enchimento, e a adsorção no próprio material.

Nos últimos anos, têm sido utilizados novos materiais em processo de tratamento, essencialmente para o tratamento secundário, terciário ou de afinação, nomeadamente em filtros de fluxo vertical (e.g. leitos percoladores, filtros biológicos, *Biofior* e *Biostyr*, (Asano *et al.* (2007)) ou horizontal (leito filtrante e leitos de macrófitas), e leitos móveis (leito fluidizado ou processos Captor e Linpor, (Metcalf e Eddy (2003) e Asano *et al.* (2007))).

A utilização de agregados leves de argila expandida (mais conhecidos como *Lightweight Expanded Clay Aggregate* (LECA)) é apontada como uma solução para minimizar os problemas de escoamento e reduzir a colmatação, aumentando a vida útil do leito, mantendo uma elevada capacidade de tratamento, como demonstram os resultados apresentados em Vilpas *et al.* (2005) e Albuquerque *et al.* (2009). Este tipo de material apresenta maior porosidade e superfície específica que a brita, o que beneficia a sua colonização com biofilme com capacidade para remover poluentes e aumenta a capacidade de filtração do leito, como observado nos estudos de Bandeiras (2009).

O desenvolvimento de materiais reciclados para meio de enchimento de processos de tratamento, além de acrescentar inovação neste tipo de tecnologias, permite a preservação de materiais naturais e a reutilização/reciclagem de resíduos, devendo, contudo, ser duráveis e competitivos e permitir elevadas eficiências de remoção de poluentes (Silva *et al.* (2009)). A sua produção deve envolver baixo consumo energético e minimizar a libertação de gases com efeito de estufa, como já se observou nos estudos de Roskovic e Bjegovic (2005) e Torgal (2007).

Um material produzido por activação alcalina de lamas residuais das minas da Panasqueira, agregado geopolimérico artificial (AGA), designado comumente por *geopolímero*, tem sido desenvolvido no Centro de Investigação C-MADE do Departamento de Engenharia Civil e Arquitectura (DECA) da Universidade da Beira Interior (UBI), para aplicações em construção (Torgal (2007)) e, mais recentemente, para aplicação em processos de tratamento de águas residuais (Silva *et al.* (2009)),

Silva *et al.* (2010a) e Silva *et al.* (2010b)). Contudo, a sua capacidade adsortiva, nomeadamente para a remoção de acetato, amónio, nitrito, nitrato ou fosfato (compostos presentes nos efluentes urbanos que interessa remover, dado o seu potencial para provocar impactes ambientais negativos) não foi estudada.

## **1.2 Objectivo**

O objectivo principal deste trabalho centra-se no estudo da capacidade adsortiva de dois agregados artificiais, um agregado leve de argila expandida (Filtralite) e um agregado geopolimérico artificial (AGA), na remoção de acetato, amónio, nitrato e fosfato, através da execução de ensaios laboratoriais em “*batch*”. Para este efeito foi necessário implementar alguns procedimentos experimentais em laboratório.

## **1.3 Estrutura da tese**

A tese encontra-se estruturada em oito Capítulos e dois Anexos

No Capítulo 1 apresenta-se o enquadramento do tema, os objectivos e a estrutura da tese.

O Capítulo 2 realiza uma breve revisão bibliográfica sobre os agregados artificiais utilizados, enquanto o Capítulo 3 apresenta os principais mecanismos de adsorção.

No Capítulo 4 inclui-se a descrição do plano de trabalhos e no Capítulo 5 descreve-se a metodologia seguida para a execução dos ensaios experimentais, as técnicas de amostragem, equipamentos e os métodos analíticos utilizados, assim como o erro associado à determinação de alguns dos métodos implementados em laboratório.

No Capítulo 6 apresentam-se os resultados dos ensaios e no Capítulo 7 inclui-se a sua análise e discussão, sendo as principais conclusões e recomendações para trabalhos futuros apresentadas no Capítulo 8. Por último são listadas as referências bibliográficas utilizadas.

## 2. AGREGADOS ARTIFICIAIS

Um agregado artificial é um conjunto de partículas produzido especificamente (e.g. argila ou xisto expandidos e poliestireno), ou obtidas a partir de materiais recicláveis (e.g. lamas de exploração mineira e vidro), normalmente para ser utilizado no fabrico de betão (Coutinho (2002)). As suas propriedades (e.g. porosidade, superfície específica, resistência mecânica e absorção de água) conferem-lhe características específicas que podem ser aproveitadas para determinadas aplicações, diferentes do betão.

Neste trabalho utilizaram-se dois agregados artificiais, um de argila leve expandida (de nome comercial Filtralite), e outro geopolimérico, apresentando-se seguidamente uma revisão sobre ambos.

### 2.1. Agregados geopoliméricos artificiais

De acordo com alguns investigadores, a forma mais eficiente para a indústria da construção se tornar uma actividade sustentável passa pela incorporação de resíduos de outras indústrias em materiais de construção (Metha (2001)).

Os *geopolímeros* ou ligantes geopoliméricos são novos materiais obtidos por activação alcalina de outros materiais ricos em alumino-silicatos. Apresentam a mesma constituição dos zeólitos alumino-silicatos hidratados mas com uma estrutura quase amorfa, dado que o seu processamento não é realizado de forma lenta. Nos últimos anos, têm sido utilizados ligantes geopoliméricos que contêm metacaulino, cinzas volantes e outros tipos de materiais alumino-silicatos como alternativos de material de construção (Teixeira Pinto (2004), Torgal (2007)).

Do ponto de vista químico, os geopolímeros ou ligantes geopoliméricos podem ser vistos como o equivalente sintético de zeólitos naturais, que são um conjunto de alumino-silicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos, com uma estrutura amorfa que lhe dá várias vantagens, mecânica e desempenho de durabilidade, quando comparado com outros materiais (Torgal *et al.* (2009)). Assim, os geopolímeros obtidos de diferentes fontes (e.g. argila ou resíduos da extracção mineira ou de pedra, designados por *precursores*), apresentam-se como uma nova geração de materiais poliméricos inorgânicos adequados para numerosas aplicações de engenharia.

Os zeólitos são alumino-silicatos perfeitamente cristalinos, com uma estrutura tridimensional constituída por átomos de silício (Si) e alumínio (Al) ligados entre si por pontes de oxigénio. Cada átomo de Si e Al (denominados “átomos T”) está contido

num tetraedro, com quatro átomos de oxigénio nos vértices, ou seja, como grupos  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ . Cada átomo de oxigénio é partilhado por dois átomos T, resultando numa estrutura contínua. A inclusão de Al na rede resulta num défice de carga, dado que este elemento tem apenas três electrões de valência e estes não são suficientes para balançar a carga total do tetraedro  $\text{AlO}_4$ . A carga negativa da estrutura é compensada pela inclusão de catiões, normalmente de metais alcalinos e alcalino-terrosos que não estão ligados de forma covalente à estrutura, apresentando mobilidade que lhes permite permutar com outros catiões de outras espécies em solução aquosa (Teixeira Pinto (2004)).

A fórmula química de um zeólito é do tipo  $\text{M}_x\text{n}[\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_2(x+y)].\text{pH}_2\text{O}$ , em que  $n$  indica a carga do catião M. Outra forma de representar a sua composição química é em função do teor em óxidos de Si e Al, em fórmulas do tipo  $\text{M}_2\text{n}.\text{Al}_2\text{O}_3.z\text{SiO}_2.a\text{H}_2\text{O}$ . A razão Si/Al, de acordo com a regra de *Löwenstein*, assume valores nunca inferiores a 1. Assim, não é possível a ligação entre dois tetraedros  $\text{AlO}_4^-$  e o valor mínimo para Si/Al será o caso limite em que todos os tetraedros  $\text{SiO}_4$  se encontram individualmente ligados a tetraedros de  $\text{AlO}_4^-$ , e vice-versa. O valor de Si/Al para zeólitos naturais varia entre 5 a 6 (e.g. clinoptilolite, mordenite e ferrierite) (Teixeira Pinto (2004)).

Nos últimos anos, têm sido utilizados ligantes geopoliméricos que contêm metacaulino, cinzas volantes e outros tipos de materiais alumino-silicatos como alternativos de material de construção (Bilodeau e Malhotra (1998), Palomo *et al.* (1999), Ding (2002), Hardjito *et al.* (2004), Teixeira Pinto (2004), Tangchirapat *et al.* (2007), Torgal (2007)). Assim, a utilização destes resíduos para a produção de AGA poderá contribuir, quer para a resolução de um problema ambiental associado ao escoamento de resíduos, quer para aplicações de novos materiais na construção de edifícios, obras de aterro, vias de comunicação e obras de saneamento, entre outras.

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

O processo de geopolimerização, também conhecido como activação alcalina, produz uma reacção química onde determinados minerais como a sílica e a alumina reagem entre si criando polímeros com ligações do tipo Si-O-Al-O (Davidovits (1994, 1999)), semelhantes às dos zeólitos. A velocidade com que se processa a reacção química é o factor que origina a diferenciação da estrutura entre zeólitos e geopolímeros. Por

norma, é lenta e com predominância da fase aquosa nos zeólitos (o que favorece a formação de cristais), rápida e com a fase líquida apenas indispensável à hidratação dos elementos de reacção nos geopolímeros, sendo por isso estes, praticamente amorfos, o que lhes confere vantagens mecânicas e no desempenho de durabilidade, quando comparado com outros materiais (Torgal *et al.* (2009)).

A composição estrutural dos geopolímeros inclui uma malha tridimensional em que os átomos de silício alternam com os de alumínio em coordenação tetraédrica, compartilhando todos os oxigénios (Figuras 2.1 e 2.2). Os iões alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) e silício ( $\text{Si}^{4+}$ ) estão ligados por quatro átomos de oxigénio ( $\text{O}_2$ ) cada um, dispostos nos vértices de um tetraedro, gerando-se assim um défice de carga que tem de ser obrigatoriamente compensado com catiões do tipo  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  de modo a alcançar-se o equilíbrio eléctrico na matriz (Teixeira Pinto (2004)).

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

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

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

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

Assim, de uma forma muito geral, pode-se afirmar que a geopolimerização consiste numa reacção de hidratação de alumino-silicatos com substâncias alcalinas ou alcalino-terrosas do tipo hidróxidos ( $\text{ROH}$ ,  $\text{R}(\text{OH})_2$ ), sais de ácidos fracos ( $\text{R}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{S}$ ,  $\text{R}_2\text{F}$ ), sais de ácidos fortes ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e sais silicatados do tipo  $\text{R}_2(\text{n}) \cdot \text{SiO}_2$ , onde R é um ião alcalino do tipo  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Li}^+$  (Teixeira Pinto (2004)).

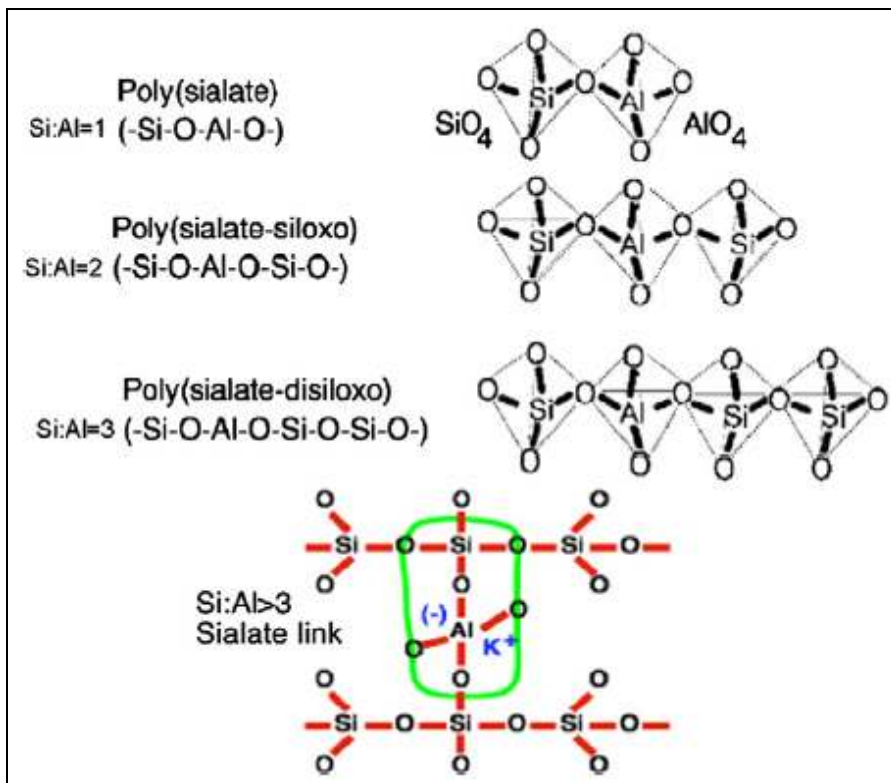


Figura 2.1: Estrutura química dos geopolímeros (Torgal (2007))

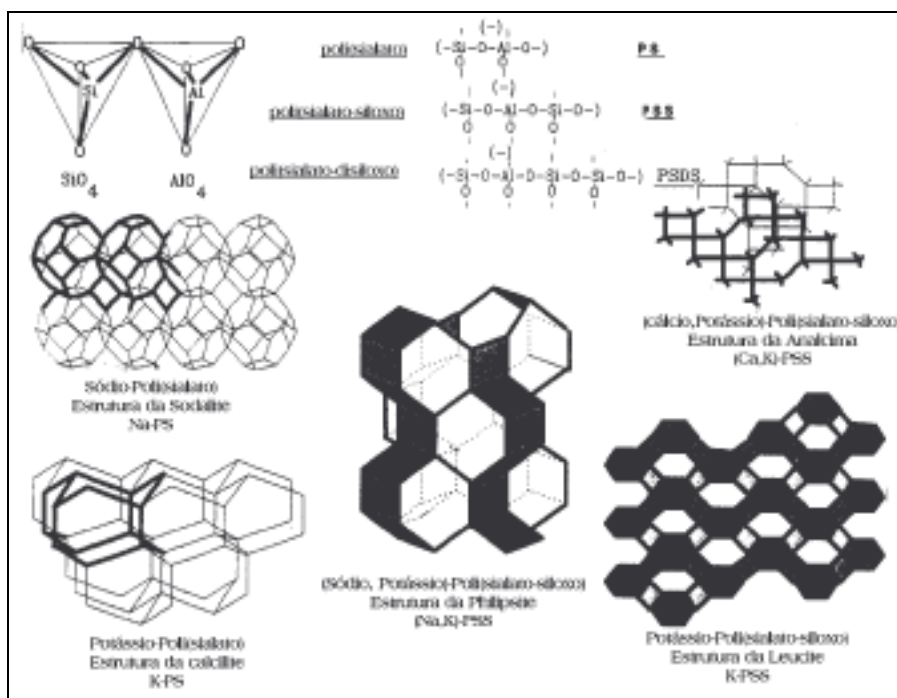


Figura 2.2: Organização espacial de uma estrutura geopolimérica (Teixeira Pinto (2004))

Resultados preliminares obtidos no C-MADE (DECA-UBI), demonstraram que as lamas residuais das minas de Tungstênio da Panasqueira permitem obter geopolímeros de resistências elevadas à compressão (Torgal *et al.* (2008b)) e com bom comportamento físico-estrutural em água (Silva *et al.* (2009), Silva *et al.* (2010, 2010b)), que podem ser utilizados como enchimento de processos de filme-fixo para o tratamento de efluentes.

## **2.2. Agregados leves de argila expandida**

A argila expandida é obtida por cozedura a alta temperatura (cerca de 1000 a 1250 °C) de grânulos de argila previamente formados por moldagem ou fragmentação. Dentro daqueles valores de temperatura, uma parte dos constituintes do material funde-se gerando uma massa viscosa, enquanto a outra parte se decompõe quimicamente liberando gases que são incorporados por esta massa sintetizada, expandindo-a em até sete vezes o seu volume inicial (Moravia *et al.* (2006)), daí a designação de agregados leves de argila expandida (comummente designados por LECA).

A estrutura porosa mantém-se após o arrefecimento, de modo que a massa unitária do material resultante torna-se menor do que antes do aquecimento, podendo ser utilizada como agregado na fabricação de betões ou noutras aplicações como isolante térmico e acústico de edifícios, regularização e isolamento de pavimentos, obras de geotecnia, agricultura e paisagismo, nomeadamente drenagem, aterros, floreiras, coberturas ajardinadas e obras de saneamento (isolamento de sistemas de drenagem e como material de enchimento em processos de tratamento de efluentes) (Vilpas *et al.* (2005), Pereira (2006)).

A indústria de produção destes materiais utiliza normalmente argila natural como matéria-prima, que apresenta características expansivas quando submetidas a altas temperaturas. A designação de agregado leve deriva da baixa densidade do material. Em termos normativos considera-se leve o agregado com densidade inferior ou igual a 500 Kg/m<sup>3</sup>, mas são aceitáveis materiais com densidade inferior à da água.

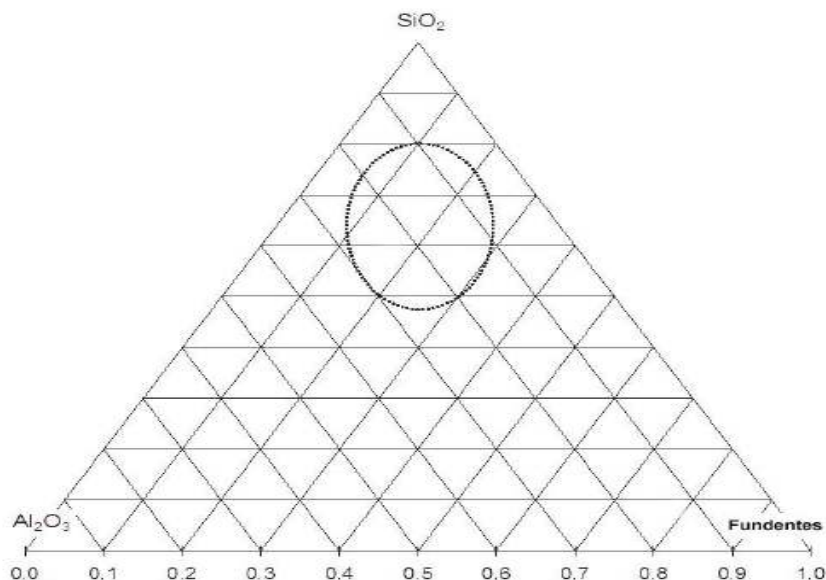
Os agregados leves são classificados de acordo com a granulometria e destinam-se fundamentalmente à construção civil, embora alguns estudos demonstrem interessantes potencialidades, por exemplo como agente adsorvente e filtrante.

A argila pode ser misturada com substâncias que aumentam a sua expansibilidade (e.g. carvão, pirite e dolomite), sendo a mistura introduzida na fase de secagem para

passar posteriormente à fase de expansão. A mistura, ao ser introduzida na fase de secagem, vai sendo gradualmente seca a temperaturas da ordem dos 800 °C, sendo na fase de expansão que ocorre a fusão da argila a uma temperatura próxima dos 1200 °C. Após esta cozedura, os agregados são arrefecidos rapidamente, sendo posteriormente crivados e armazenados por classes (Vieira (2000)).

Quanto ao seu aspecto exterior, apresenta uma casca de cor acastanhada, razoavelmente fechada e de superfície pouco rugosa. Esta casca encerra uma matéria de estrutura alveolar, que tem origem na formação de gases que se expandem no seu interior devido à acção das temperaturas elevadas no forno (Vieira (2000), Lourenço (2000)).

A maior parte das argilas e xistos argilosos utilizados no fabrico de LECA contêm, pelo menos, 5 % de compostos de ferro, álcalis ou alcalino-terrosos. De acordo com Pereira (2006), o aumento do teor de alumina origina aumento da refractareidade e diminuição da expansão (Figura 2.3). A expansibilidade do agregado depende do tipo de precursor utilizado, que altera a estrutura molecular do agregado na forma de  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fundentes (sendo estes último o somatório de  $\text{CaO}+\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e do pH do meio (Escobar (2006). Materiais não expansivos possuem pH inferiores a 5, enquanto os materiais expansivos têm pH acima daquele valor (Pereira (2006)).



**Figura 2.3:** Região de expansibilidade (confinada pela linha tracejada) no diagrama ternário de Riley, do sistema  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fundentes (Escobar (2006)).

### 3. ADSORÇÃO

#### 3.1. Conceitos básicos

A adsorção é um fenómeno físico-químico onde o componente de uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. O componente que se une à superfície é chamado *adsorvato*, enquanto a fase sólida que o retém é designada por *adsorvente*. A libertação do adsorvato (iões ou moléculas) da superfície do adsorvente é designada por *desadsorção* (Hans-Hungen *et al.* (2003)).

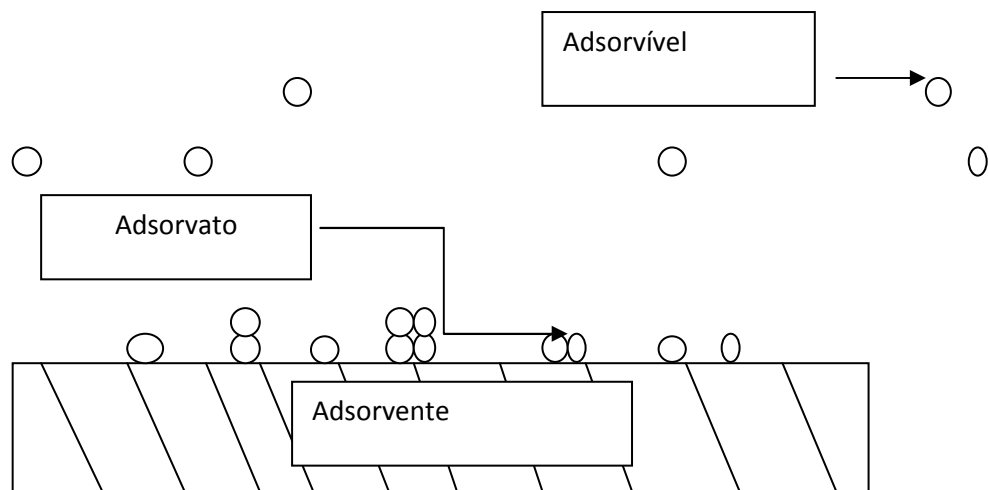
A migração de componentes entre fases tem como força motriz a diferença de concentrações de adsorvato no fluido e na superfície do adsorvente. Normalmente, o adsorvente é composto por partículas instaladas num leito fixo por onde a fase fluida passa continuamente, até que deixe de ocorrer transferência de massa. Como o adsorvato se concentra na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Assim, os adsorventes são, normalmente, materiais sólidos com elevada superfície específica e porosidade (Hans-Hungen *et al.* (2003)).

De acordo com *Letterman*, a adsorção de moléculas ou iões pode ser representada como uma reacção química (Eq. 3.1). A Figura 3.1 ilustra o processo de adsorção.



Onde A é o adsorvato, B é o adsorvente e A.B é o composto adsorvido.

Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela acção de diversos tipos de forças químicas, destacando-se as *ligações de hidrogénio*, as *interacções dipolo-dipolo* e as *forças de London ou Van der Waals*. Quando as moléculas de adsorvato presentes na fase líquida atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de *Van der Waals* que agem na superfície da fase sólida, criam um campo de forças que atrai e aprisiona a molécula/ião. O tempo que a molécula/ião de adsorvato fica ligada à superfície do adsorvente depende directamente da energia utilizada na ligação, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre as moléculas/iões e as forças de campo das outras moléculas/iões vizinhas (Hans-Hungen *et al.* (2003)).



**Figura 3.1.** Representação esquemática do processo de adsorção (adaptado de Hans-Hungen *et al.* (2003)).

Os adsorventes mais utilizados têm estruturas cristalinas regulares, nomeadamente os zeólitos. Entre as suas principais utilizações, destacam-se (Hans-Hungen *et al.* (2003)):

- Processos de secagem;
- Separação e purificação de gases e líquidos;
- Remoção de poluentes de efluentes líquidos.

As moléculas/íões podem fixar-se à superfície do adsorvente de duas formas: por adsorção física (*fisioadsorção*) ou química (*quimioadsorção*). Na Tabela 3.1 indicam-se as principais diferenças entre estes dois tipos de adsorção.

**Tabela 3.1.** Comparação entre adsorção física e adsorção química (adaptado de Hans-Hungen *et al.* (2003))

<b>Adsorção Física (Fisioadsorção)</b>	<b>Adsorção química (Quimioadsorção)</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- O processo de adsorção envolve apenas interações de <i>Van der Waals</i> entre o adsorvato e adsorvente;</li> <li>- As interações são fracas e a energia envolvida neste tipo de adsorção é da ordem de grandeza da entalpia de condensação (&lt;-50 KJ/mol);</li> <li>- Os valores de entalpia de fisioadsorção são baixos, isto significa que esta energia é insuficiente para levar à ruptura de ligações e a molécula adsorvida e o sólido mantêm a sua identidade;</li> <li>- A entalpia de fisioadsorção pode ser medida pelo aumento de temperatura da amostra;</li> <li>- As moléculas adsorvidas fisicamente podem libertar-se sofrendo um processo de desadsorção, dado pela equação de <i>Arrhenius</i>:  <math display="block">K_{\text{desadsorção}} = A e^{-E_a/RT}</math>                     Sendo <math>E_a</math>: energia de activação da ordem de grandeza da entalpia de fisioadsorção; R: constante dos gases ideais (atm.dm<sup>3</sup>/mol.K); T: temperatura (K) e A: factor de frequência.                 </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Processo de adsorção que envolve a formação de ligações químicas com a fase sólida;</li> <li>- Estabelecem-se ligações químicas (covalentes) entre o adsorvato e o adsorvente;</li> </ul> <p>A entalpia de quimioadsorção é muito maior do que a de fisioadsorção (-100 a -400 KJ/mol);</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- É um processo espontâneo e exotérmico (<math>\Delta H &lt; 0</math>).</li> </ul>

## 3.2. Equilíbrio de adsorção

### 3.2.1. Isotérmicas de adsorção

Os dois fenômenos mais importantes na transferência de massa entre as fases líquida e sólida são o equilíbrio e a cinética de adsorção. A relação de equilíbrio entre adsorvente e adsorvato é, normalmente, representada em termos gráficos pela isotérmica de adsorção, que expressa a quantidade de adsorvato adsorvida, a uma temperatura de equilíbrio, e pode ser expressa pela Eq. 3.2.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \times V \quad (3.2)$$

Onde:

$Q_e$ - Quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg/g)

$C_0$ - Concentração inicial do adsorvato (mg/L);

$C_f$ - Concentração final ou de equilíbrio do adsorvato (mg/L);

$m$ - Massa do material adsorvente (g);

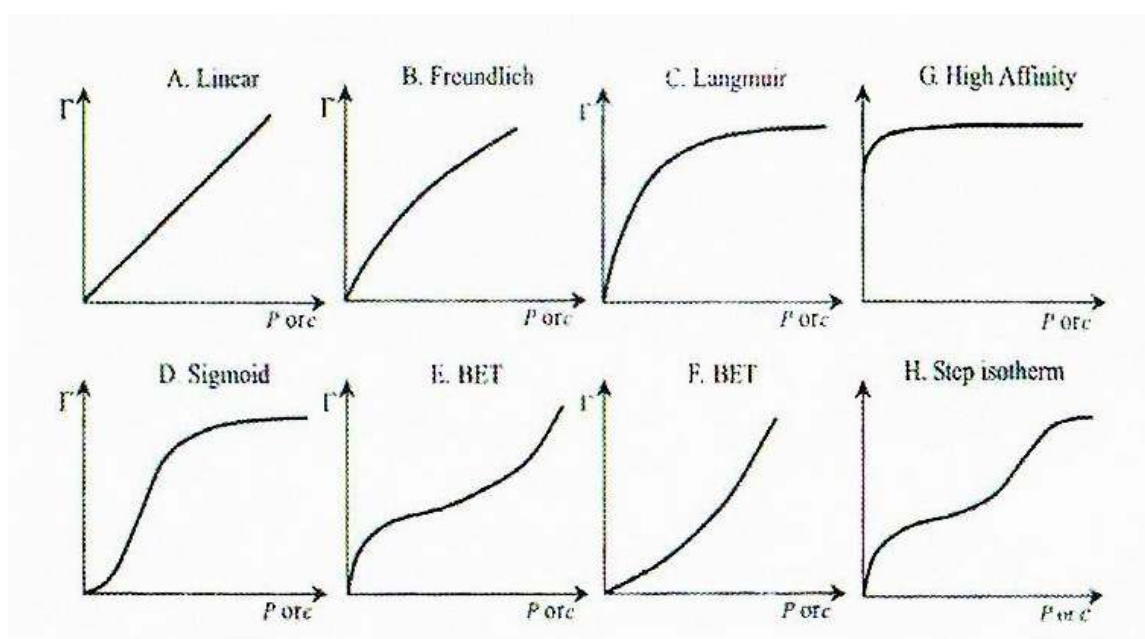
$V$ - Volume da solução (L).

Dependendo das interações físicas e químicas entre fases, podem gerar-se diferentes isotérmicas de adsorção, como se ilustra na Figura 3.2. A isotérmica de adsorção não é mais do que um gráfico que representa a quantidade de adsorvato que é adsorvida em função da sua concentração em solução. A adsorção pode criar uma única camada de adsorvato ou várias camadas e, para efeitos da aplicação das equações que traduzem as isotérmicas, todos os locais com potencial para permitir o mecanismo de adsorção são equivalentes e a superfície do adsorvente é considerada uniforme. A capacidade de uma molécula/ião ser adsorvida num certo local é independente da ocupação dos locais vizinhos. As isotérmicas mais comuns para descrever a adsorção em monocamada são a linha, de *Freundlich* e de *Langmuir*. A isotérmica mais comum para descrever adsorção em multicamadas é a de *Bet* (Hans-Hungen *et. al* (2003))

Os ensaios laboratoriais de adsorção consistem, normalmente, na medição, a uma temperatura constante, da relação entre quantidade de adsorvato adsorvido por grama

de adsorvente ( $Q_e$ ) e a concentração de equilíbrio do adsorvato ( $C_f$ ). Quando o equilíbrio termodinâmico entre a solução e o adsorvente é alcançado, não ocorre mais adsorção. Este equilíbrio é definido pelas concentrações de adsorvato no sistema e condições de temperatura e pH.

Alguns modelos teóricos deste equilíbrio foram desenvolvidos para descrever a adsorção isotérmica, no entanto, nenhum modelo é totalmente abrangente na explicação do processo de adsorção. Os mais amplamente utilizados são os modelos de *Langmuir* e *Freundlich* (Hans-Hungen *et al.* (2003)).



**Figura 3.2.** Tipos de isotérmicas de adsorção (Hans-Hungen *et al.* (2003))

### 3.2.2. Modelo de *Langmuir*

Em 1918, *Langmuir* propôs uma teoria para explicar a adsorção sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa. O modelo baseia-se na hipótese de movimento de moléculas/iões adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas/iões são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície (Amuda *et al.*, (2007)). A teoria de *Langmuir* utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e desadsorção. São utilizadas as seguintes aproximações: a adsorção é monomolecular, a superfície é energeticamente

homogénea e não existe interacção entre as partículas adsorvidas (Radhika e Palanivellu (2006)).

A expressão da isotérmica de *Langmuir* é representada pela Eq. 3.3.

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + Q_m K_L C_e} \quad (3.3)$$

Onde:

$K_L$  - Constante de *Langmuir* que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada (L/g);

$Q_m$  - Constante relacionada com a energia de adsorção (L/mg);

$C_e$  - Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L);

$Q_e$  - Quantidade adsorvida por grama do adsorvente (mg/g).

Os parâmetros de adsorção,  $Q_m$  e  $K_L$ , podem ser determinados transformando a equação de *Langmuir* para a forma linear (Eq. 3.4).

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{1}{Q_m} \times C_e \quad (3.4)$$

A representação gráfica de  $C_e/Q_e$  em função de  $C_e$  é uma recta com intersecção  $1/(K_L Q_m)$  e inclinação  $1/Q_m$ . O parâmetro de equilíbrio  $R_L$ , permite prever a forma da isotérmica de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável e pode ser calculado pela Eq. 3.5.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L Q_m} \quad (3.5)$$

### 3.2.3. Modelo de *Freundlich*

A isotérmica de *Freundlich* foi originalmente introduzida, admitindo-se uma distribuição logarítmica de energia dos sítios activos, que constitui um tratamento válido quando não existe interacção apreciável entre as moléculas de adsorvato (Mezzari (2002)). O modelo de *Freundlich* admite adsorção em multicamadas (Kalavathy *et al.* (2005)). A capacidade de adsorção  $Q_e$  é dada pela Eq. 3.6.

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.6)$$

Onde:

$K_F$  - Constante de *Freundlich* (mg/g);

$n$  - Parâmetro empírico.

A constante de *Freundlich* ( $K_F$ ) relaciona-se com a capacidade de adsorção, enquanto a constante  $n$  se relaciona com a intensidade de adsorção. Valores de  $n$  na faixa  $1 < n < 10$  indicam adsorção favorável. Na representação linear, a isotérmica de *Freundlich* assume a forma da Eq. 3.7.

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.7)$$

O gráfico de  $\ln Q_e$  em função de  $\ln C_e$  é uma recta com intersecção igual a  $\ln K_F$  e inclinação igual a  $1/n$ .

### 3.2.4. Cinética de adsorção

A cinética do processo de adsorção depende da velocidade (ou taxa) relativa das quatro seguintes etapas sucessivas:

1. Transporte no seio da solução, envolvendo o movimento do adsorvato (molécula/ião) a ser adsorvido através da fase líquida para a camada-limite próxima da superfície sólida (adsorvente).
2. Transporte do adsorvato, por difusão através da camada limite, até à entrada dos poros do adsorvente (difusão externa).
3. Transporte do adsorvato, através dos poros, por difusão molecular para a superfície dos poros do adsorvente (difusão interna).
4. Ligação do adsorvato num sítio disponível no poro do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iónica, precipitação e complexação.

A desadsorção ocorre no sentido inverso, envolvendo estas mesmas quatro etapas.

A velocidade efectiva da adsorção é a diferença entre as velocidades de adsorção e a desadsorção.

A cinética de adsorção é importante já que controla a eficiência do processo. Segundo (Gupta (2006)), existem diferentes modelos capazes de ajustar os dados do processo de adsorção ao longo do tempo, como, por exemplo, o de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

#### 4. PLANO DE TRABALHO

O Plano de Trabalhos envolveu a realização de duas Fases de ensaios de adsorção (associados às duas Fases Sólidas), uma para um AGA desenvolvido no C-MADE (Silva *et al.* (2009, 2010a)) e outra para uma LECA (de nome comercial Filtralite, fornecida pela Saint-Gobain S.A.). Cada uma das Fases incluiu a realização de quatro Séries de ensaios para avaliar a adsorção de acetato, amónio, nitrato e fosfato. No entanto para o acetato realizaram-se, de facto, cinco séries de ensaios, perfazendo um total de 8 séries (Tabela 4.1).

A fim de harmonizar a utilização de termos no plano experimental e na apresentação e discussão de resultados, decidiu-se utilizar os termos *acetato*, *amónio*, *nitrato* e *fosfato* associados aos iões  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ , respectivamente, que aparecem também mais amplamente referidos na bibliografia consultada (Sawyer e McCarty (1978), Metcalf e Eddy (2003), Asano *et al.* (2007)). A CQO, COT, CIT e CT foram determinados nas Séries com acetato, a fim de avaliar a aplicabilidade destes métodos em estudos de adsorção com aquele ião. Estes últimos parâmetros têm sido utilizados em estudos de adsorção com compostos orgânicos (Calheiros *et al.* (2008)). Contudo, a utilização de inibidores do crescimento biológico, bem como a eventual libertação de material orgânico e inorgânico do material sólido, podem ser contabilizados naqueles métodos, tornando difícil a análise da adsorção.

Seguidamente, apresenta-se uma descrição de cada ensaio.

##### **Fase Sólida I – Agregado geopolimérico artificial (AGA)**

**Série I.1:** Ensaios de adsorção em descontínuo com AGA e acetato de sódio para as concentrações iniciais de 0, 150,300 e 500 mg/L e tempos de contacto que variam entre 0, 3, 6, 9, 12 e 24 horas, para os diferentes parâmetros em estudo, (CQO, acetato, COT/ CIT/CT).

Ensaio I.1.1: Ensaios de adsorção em descontínuo com AGA, acetato de sódio, azida de sódio e água destilada, para concentrações iniciais de 0, 150, 300 e 500 mg/L e tempos de contacto de 0,3,6 e 9 horas - medições de CQO.

Ensaio I.1.2: Ensaios de adsorção em descontínuo com AGA, acetato de sódio, azida de sódio e água destilada para as concentrações iniciais de 0, 150, 300 e 500 mg/L e tempos de contacto de 0,3,6 e 9 horas - medições de CQO e acetato.

Ensaio I.1.3: Ensaaios em descontínuo com AGA e água destilada (ensaio em branco) para avaliar a eventual libertação de carbono do AGA e tempos de contacto de 0,3,6 e 9 horas - medições de COT, CIT e CT.

Ensaio I.1.4: Ensaaios em descontínuo com AGA, azida de sódio e água destilada para avaliar a eventual oxidação da azida de sódio pelo dicromato de potássio, reagente utilizado no método da CQO e tempos de contacto de 0,3,6 e 9 horas - medições de CQO.

Ensaio I.1.5: Ensaaios de adsorção em descontínuo com AGA, acetato de sódio e água destilada, para as concentrações iniciais de 0, 150, 300 e 500 mg/L e tempos de contacto de 0,3,6,9,12 e 24 horas. Repetição do ensaio I.1.1 sem utilização de azida de sódio - medições de CQO e acetato.

**Série I.2:** Ensaaios de adsorção em descontínuo com AGA e amónio para as concentrações iniciais de 0; 2,8; 5,6; 8,4; 11,2; 14; 16,9; 28,1 mg/L e tempos de contacto de 0, 3, 6 e 9 horas - medições de  $\text{NH}_4^+$ .

**Série I.3:** Ensaaios de adsorção em descontínuo com AGA e fosfato para as concentrações iniciais de 0, 2,3; 3,8; 7,5; 15,1; 22,6; 30,2; 37,7 mg/L e tempos de contacto de 0, 3, 6 e 9 horas - medições de  $\text{PO}_4^{3-}$ .

**Série I.4:** Ensaaios de adsorção em descontínuo com AGA e nitrato para as concentrações iniciais de 0,20,50,75,100 e 120 mg/L e tempos de contacto de 0, 3 e 6 horas - medições de  $\text{NO}_3^-$ .

## **Fase Sólida II – Agregado leve de argila expandida**

**Série II.1:** Ensaaios de adsorção em descontínuo com Filtralite e acetato de sódio para as concentrações iniciais de 0, 150,300 e 500 mg/L e tempos de contacto que variam entre 0, 3, 6, 9, 12 e 24 horas, para os diferentes parâmetros em estudo, (CQO, acetato, COT/ CIT/CT).

Ensaio II.1.1: Ensaaios de adsorção em descontínuo com Filtralite, acetato de sódio, azida de sódio e água destilada, para concentrações iniciais de 0, 150, 300 e 500 mg/L e tempos de contacto de 0,3,6 e 9 horas - medições de CQO.

Ensaio II.1.2: Ensaio de adsorção em descontínuo com Filtralite, acetato de sódio, azida de sódio e água destilada para as concentrações iniciais de 0, 150, 300 e 500 mg/L e tempos de contacto de 0,3,6 e 9 horas - medições de CQO e acetato.

Ensaio II.1.3 Ensaio em descontínuo com Filtralite e água destilada (ensaio em branco) para avaliar a eventual libertação de carbono da Filtralite e tempos de contacto de 0,3,6 e 9 horas - medições de COT, CIT e CT.

Ensaio II.1.4: Ensaio em descontínuo com Filtralite, azida de sódio e água destilada para avaliar a eventual oxidação da azida de sódio pelo dicromato de potássio, reagente utilizado no método da CQO e tempos de contacto de 0,3,6 e 9 horas - medições de CQO.

Ensaio II.1.5: Ensaio de adsorção em descontínuo com Filtralite, acetato de sódio e água destilada para as concentrações iniciais de 0, 150, 300 e 500 mg/L e tempos de contacto de 0,3,6,9,12 e 24 horas. Repetição do ensaio II.1.1 sem utilização de azida de sódio - medições de CQO e acetato.

**Série II.2:** Ensaio de adsorção em descontínuo com Filtralite e amónio para as concentrações iniciais de 0; 2,8; 5,6; 8,4; 11,2; 14; 16,9; 28,1 mg/L e tempos de contacto de 0, 3, 6 e 9 horas - medições de  $\text{NH}_4^+$ .

**Série II.3:** Ensaio de adsorção em descontínuo com Filtralite e fosfato para as concentrações iniciais de 0, 2,3; 3,8; 7,5; 15,1; 22,6; 30,2; 37,7 mg/L e tempos de contacto de 0, 3, 6 e 9 horas - medições de  $\text{PO}_4^{3-}$ .

**Série II.4:** Ensaio de adsorção em descontínuo com Filtralite e nitrato para as concentrações iniciais de 0,20,50,75,100 e 120 mg/L e tempos de contacto de 0, 3 e 6 horas - medições de  $\text{NO}_3^-$ .

**Tabela 4.1:** Plano experimental para as Fases Sólida I e II

Fase Sólida	Série	Material	Adsorvente	Inibidor	Concentrações iniciais em estudo (mg/L)	Tempo de contacto (horas)	Determinações					
I	<b>I.1</b>	AGA										
	I.1.1							Acetato	Sim	0,150,300,500	9	CQO
	I.1.2							Acetato	Sim	0,150,300,500	9	CQO e acetato
	I.1.3							-	Não	0	9	COT, CIT e CT
	I.1.4							-	Sim	0	9	CQO
	I.1.5							Acetato	Não	0,150,300,500	24	CQO e acetato
	<b>I.2</b>		Amónio	Sim	0; 2,8;5,6;8,4;11,2;14;16,9;28,1	9	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>					
	<b>I.3</b>		Fosfato	Não	0;2,3;3,8;7,5;15,1;22,6;30,2;37,7	9	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>					
	<b>I.4</b>		Nitrato	Não	0,20,50,75,100,120	6	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>					
	II	<b>II.1</b>	Filtralite									
II.1.1		Acetato							Sim	0,150,300,500	9	CQO
II.1.2		Acetato							Sim	0,150,300,500	9	CQO e acetato
II.1.3		-							Não	0	9	COT, CIT e CT
II.1.4		-							Sim	0	9	CQO
II.1.5		Acetato							Não	0,150,300,500	24	CQO e acetato
<b>II.2</b>			Amónio	Sim	0; 2,8;5,6;8,4;11,2;14;16,9;28,1	9	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>					
<b>II.3</b>			Fosfato	Não	0;2,3;3,8;7,5;15,1;22,6;30,2;37,7	9	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>					
<b>II.4</b>			Nitrato	Não	0,20,50,75,100,120	6	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>					

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1. Materiais

#### 5.1.1. Agregado geopolimérico artificial

O material utilizado na Fase Sólida I (Figura 5.1a)), designado por agregado geopolimérico artificial (AGA), foi produzido a partir de lamas residuais das Minas da Panasqueira (designado por precursor), através de um processo de geopolimerização, em que a lama residual, após tratamento térmico a 800 °C, foi activada em meio alcalino por uma mistura de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) e hidróxido de sódio (NaOH) 10M, tal como descrito em Silva *et al.* (2009, 2010a).

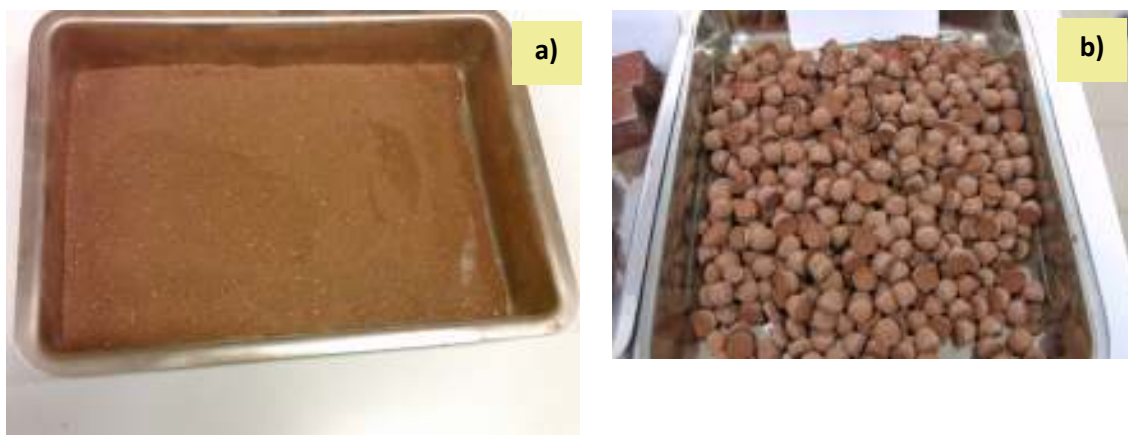
O precursor é essencialmente constituído por sílica e alumina, e em menores quantidades por óxidos de ferro e de sódio, tal como apresentado na Tabela 5.1, determinadas por Silva *et al.* (2009) através do método de espectrometria de energia dispersiva. A superfície específica do precursor foi determinada pelo método de Blaine com permeabilidade ao ar, utilizando um equipamento modelo EN 196-6 (Acmel Lbo, França), tendo sido apurado o valor de 7,9 m<sup>2</sup>/g (Silva *et al.* (2009)).

**Tabela 5.1.** Composição química da lama residual (Silva *et al.* (2009))

Constituintes	Lama residual (% em massa)
SiO <sub>2</sub>	68,64
Na <sub>2</sub> O	1,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,64
K <sub>2</sub> O	5,14
TiO <sub>2</sub>	1,17

O comportamento reactivo do AGA em contacto com água não é conhecido. Contudo, a sua estabilidade em água já foi estudada (Silva *et al.* (2010a, 2010b)), tendo sido seleccionado, para este estudo, a mistura com razões lama/Na<sub>2</sub>SiO e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/NaOH de 5 e 3, respectivamente. Esta mistura é a que proporciona um com os requisitos para ser utilizado em processos de tratamento de águas residuais (*i.e.* moderada resistência mecânica, estabilidade em água e não altera significativamente as propriedades da água). Assim, produziram-se agregados com 2-3 cm de diâmetro

(Figura 5.1b)), curados a 20 °C durante 35 dias, tal como sugerido em Silva *et al.* (2010b).



**Figura 5.1.** a) Lama residual (precursor); b) AGA com 2-3 cm utilizado nos ensaios de adsorção.

### 5.1.2. Agregado leve de argila expandida

O material utilizado na Fase Sólida II (Figura 5.2) foi um agregado leve de argila expandida (designado vulgarmente por LECA), de nome comercial Filtralite MR 4-8, fornecido pela empresa Saint Gobain S.A. no âmbito do projecto PTDC/AMB/73081/2006. Os agregados, com dimensões de 4-8 mm, têm uma porosidade de 0,82, variando a dimensão dos poros entre 1 e 2 mm, e uma superfície específica de 10 m<sup>2</sup>/g (1250 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>).

A composição química, em percentagem de óxidos, é apresentada na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2.** Composição típica da Filtralite MR 4-8 (Maxit (2004), Lisboa *et al.* (2004))

Constituintes	Filtralite (% em massa)
SiO <sub>2</sub>	62,2
Na <sub>2</sub> O	2,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,4
K <sub>2</sub> O	4,1
MgO	3,0
CaO	3,2



**Figura 5.2.** Filtralite MR 4-8

## **5.2. Métodos experimentais**

### **5.2.1. Ensaio de adsorção em descontínuo (“batch”)**

Os ensaios de adsorção foram efectuados em modo descontínuo, tendo sido utilizados *Erlenmeyers* com 1 L de capacidade, volumes de solução de 400 mL e material com um peso de aproximadamente 30 g. Realizou-se uma Série de cada vez. Em primeiro lugar pesava-se o material e preparavam-se as soluções com concentrações de acordo com o estipulado para cada ensaio (ver Tabela 4.1).

Prepararam-se soluções sintéticas concentradas de acetato de sódio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), cloreto de amónio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ) e hidrogeno fosfato di-potássico ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ), tal como apresentado na Tabela 5.3, para as concentrações estequiométrica de 80 g de COT/L, 20 g de N- $\text{NH}_4$ /L, 20 g N- $\text{NO}_3$ /L e 20 g de P- $\text{PO}_4$ /L, tendo sido obtidas as concentrações reais de 78.8 COT/L, 20,5 g N- $\text{NH}_4$ /L, 19,8 g N- $\text{NO}_3$ /L e 23,2 g de P- $\text{PO}_4$ /L. As soluções eram diluídas em função dos valores necessários para cada ensaio (Tabela 4.1).

As soluções de alimentação foram mantidas a 4 °C numa arca refrigeradora ISCO FTD 220 (Itália), com temperatura regulável e termóstato.

Após a colocação dos 400 mL em *Erlenmeyers*, recolhia-se uma amostra inicial para análise, registava-se o pH e temperatura e só depois era adicionado o material. Os *Erlenmeyers* eram colocados em agitação contínua num *Flask Shaker* SF1 (Figura 5.3.), a cerca de 100 rpm, tendo sido efectuadas recolhas de amostras e medição de pH e temperatura, de acordo com os intervalos de tempo estipulados no plano de trabalhos (ver Cap. 4).

**Tabela 5.3.** Composição das soluções concentradas para utilização nos ensaios de adsorção

Solução	Composição	Massa para preparar 1 L de solução concentrada (g)
Acetato de sódio (80 g COT/L)	$\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	453,60
Cloreto de amónio (20 g N- $\text{NH}_4$ /L)	$\text{NH}_4\text{Cl}$	76,41
Nitrato de potássio (20 g N- $\text{NO}_3$ /L)	$\text{KNO}_3$	144,30
Hidrogeno fosfato di-potássico (20 g P- $\text{PO}_4$ /L)	$\text{K}_2\text{HPO}_4$	112,26

Para evitar contaminação microbiológica, nos ensaios com acetato, foi utilizada 1 g de Azida de Sódio, enquanto, nos ensaios de amónio, foi utilizado 0,2 g de altiureia.



**Figura 5.3.** Ensaio de adsorção no *Flask Shaker*

### 5.2.2. Métodos analíticos

Para medição do pH e temperatura foi utilizada um eléctrodo Sentix 41, ligado a um medidor multiparamétrico Multi 340i, ambos da marca WTW (Alemanha). A calibração do eléctrodo foi feita previamente com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0 da *Metrohm*.

Para a determinação do CQO, amónio e fosfato foram implementados os métodos Standard (APHA-AWWA-WEF (1999)), nomeadamente o método do dicromato com refluxo fechado, para a CQO, o método de *Nessler*, para o azoto amoniacal, e o método do ácido vanadomolibdofosfórico, para os ortofosfatos. Para cada amostra, foram feitas, pelo menos, duas análises por parâmetro.

Para a determinação do  $\text{NO}_3^-$  foram utilizadas cuvetes-teste e um espectrofotômetro de visível (340 nm a 900 nm) Cadas 50, com tecnologia de raio de feixe duplo (RBT), da HACH LANGE (Alemanha). Utilizaram-se as cuvetes-teste LCK 339 (0,23 to 13,5 mg  $\text{NO}_3^-/\text{L}$ ) e LCK 340 (5 to 35 mg  $\text{NO}_3^-/\text{L}$ ), de acordo com os procedimentos da norma DIN 38405-9 (nitrato).

Mais à frente será apresentado, a título ilustrativo, um estudo sobre o erro de dois dos métodos implementados, que pode estar associado à repetibilidade das análises e até mesmo a erros analíticos cometidos durante a implementação dos métodos.

### **5.2.2.1. Carência química de oxigênio (CQO)**

#### ***Método de oxidação do dicromato com refluxo fechado***

A carência química de oxigênio (CQO) define-se como o oxigênio equivalente à fração orgânica da amostra que é susceptível de ser oxidada por um oxidante químico forte e expressa-se em ppm de  $\text{O}_2$ . A determinação da CQO permite obter uma informação global sobre a capacidade poluente de águas residuais e industriais, principalmente devida à presença de alguns resíduos orgânicos.

O método envolve a oxidação da amostra em refluxo fechado (Figura 5.4), por um excesso conhecido de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), oxidante forte, em ácido sulfúrico a 50% (meio ácido), durante duas horas, à temperatura de refluxo ácido ( $124^\circ\text{C}$ ). Por vezes, existem cloretos, carbonato, bicarbonatos e ferro nas amostras, que interferem na análise, sendo também oxidados. Adiciona-se sulfato de mercúrio a fim de precipitar os cloretos e deste modo ultrapassar interferências.

A presença de sulfato de prata como catalisador é necessária para a oxidação de álcoois e ácidos de cadeia longa. Se é utilizada uma quantidade insuficiente de sulfato de mercúrio, o excesso de cloreto em solução precipita o catalisador sob a forma de cloreto de prata ( $\text{AgCl}$ ) levando a valores mais baixos de CQO. A adição de sulfato de prata e de mercúrio à solução de dicromato, aumenta a confiança do método, mas causa outros problemas devido à sua toxicidade.

O método de titulação volumétrica (Figura 5.5) utiliza sulfato ferroso amoniacal (SFA), como titulante, e ferroína, como indicador. O ponto de viragem é visualizado pelo aparecimento da cor vermelha acastanhada (APHA-AWWA-WEF (1999)).



**Figura 5.4:** Digestor, onde ocorre a oxidação da amostra em refluxo fechado



**Figura 5.5:** Titulador volumétrico

### 5.2.2.2. Acetato por HPLC

A determinação do acetato foi efectuada no Departamento de Engenharia Biológica da Universidade do Minho.

A concentração de acetato foi determinada por cromatografia líquida (HPLC), utilizando um cromatógrafo da marca Knauer, constituído por uma bomba isocrática, um detector de UV-Vis, um injector manual com loop de 10 µL e uma coluna PL Hi-Plex H 8 µm, 100 mm -7,7 mm, com programa de aquisição e tratamento de dados Borwin, e com as seguintes condições de análise:

Fase móvel: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> <sup>-2</sup> mM

Caudal: 0.7 mL/min

Temperatura da coluna: 65 °C

Detector UV: 210 nm.

### 5.2.2.3. Carbono orgânico total, carbono inorgânico total e carbono total

A determinação do carbono orgânico total (COT), carbono inorgânico total (CIT) e carbono total (CT) foi efectuada no Departamento de Engenharia Biológica da Universidade do Minho.

O CT e o CIT foram determinados através de um analisador TOC – 5000 A da Shimadzu (Japão). O carbono orgânico foi oxidado a CO<sub>2</sub>, tendo sido transportado por um gás de arraste e detectado por um analisador de infravermelhos não dispersivo (NDIR).

Este gás transporta os produtos de combustão através de um lavador “*halogen scrubber*” para remover o cloro e outros halogéneos. Finalmente, o gás transportador entrega os produtos de combustão da amostra a uma célula NDIR, onde o CO<sub>2</sub> é detectado. O NDIR dá um sinal analógico que forma um pico. A área do pico é determinada por integração é proporcional à concentração de CT.

Para a análise do CT a amostra foi introduzida no tubo de combustão do CT, que foi preenchido com um catalisador de oxidação e aquecido a 680°C. A amostra foi queimada no tubo de combustão e, como resultado, os componentes do CT na amostra foram convertidos a CO<sub>2</sub>.

A mistura da amostra com ácido fosfórico permitiu a conversão dos compostos inorgânicos a CO<sub>2</sub>, detectado pelo NDIR, tendo a concentração de CIT sido detectada de forma análoga. A concentração de COT foi estimada pela diferença entre CT e CIT.

#### 5.2.2.4. Azoto amoniacal

##### **Método de Nessler**

O azoto é um constituinte essencial aos seres vivos. No entanto, quando presente em excesso nos efluentes, os compostos azotados podem contribuir para a redução do conteúdo em oxigénio e participar no processo de eutrofização das águas, podendo também apresentar propriedades tóxicas. A origem do azoto nos efluentes, e o tipo de produtos azotados, é diversa: desde os fertilizantes e pesticidas de uso agrícola, aos detritos orgânicos. Os efluentes urbanos apresentam usualmente teores significativos de compostos orgânicos azotados, como a ureia e aminoácidos (Namorado *et al.* (2004)).

O método de *Nessler* para a determinação do azoto amoniacal é aplicável directamente a amostras de água de alimentação, águas naturais e águas residuais tratadas, sem coloração, nas quais a concentração daquela espécie química ultrapasse 20 µg N/L. Alternativamente o método pode ser aplicado a qualquer amostra desde que seja sujeita a concentração prévia.

Este método baseia-se no desenvolvimento de uma cor amarela originada pelo reagente de *Nessler* quando em presença do ião  $\text{NH}_4^+$ . A cor amarela ocorre para baixas concentrações de azoto amoniacal (0,4 a 5 mg/L) e mede-se a um comprimento de onda de 425 nm.

Quando a concentração de azoto amoniacal se aproxima de 10 mg/L, a coloração torna-se castanho-avermelhada e a sua intensidade deve ser determinada a um comprimento de onda situado entre 450 e 500 nm. Para a determinação medido por um espectrofotómetro de UV-VIS de feixe simples Unicam (modelo *Helios alpha spectrophotometer*), com um percurso óptico de 1 cm.

Amostras contendo cálcio, magnésio, ferro e sulfuretos podem turvar com a adição do reagente de *Nessler*, devido à formação de precipitados. Para o evitar, as amostras podem ser previamente tratadas com sulfato de zinco e um alcali e posteriormente filtradas. O mesmo tratamento deve ser aplicado a amostras contendo cor ou turvação. A interferência dos iões cálcio e magnésio também pode ser evitada pela adição de uma solução de EDTA, que evitará a sua precipitação pela base presente no reagente de *Nessler* (Sawyer (1978), APHA-AWWA-WEF (1999)).

Os valores de absorvância, lidas ao comprimento de onda de absorção máximo de 425 nm, são posteriormente convertidos em concentração através de uma curva de

calibração onde a relação existente entre a concentração e a absorvância respeita a lei de *Lambert-Beer*.

Preparou-se uma curva padrão, em que se pipetou para uma série de balões volumétricos de 50 mL, os volumes de solução padrão de azoto amoniacal, que constam no Tabela 5.4. Diluiu-se, de seguida, a 50 mL com água destilada. Adicionou-se 2 mL de reagente de *Nessler* e deixou-se repousar 10 a 30 minutos para o desenvolvimento da cor. Procedeu-se à leitura das absorvâncias correspondentes à cor desenvolvida em espectrofotómetro, a 425 nm de comprimento de onda.

**Tabela 5.4.** Volumes de solução padrão e respectivas concentrações de  $\text{N-NH}_4^+$  para a preparação da curva padrão

Volume de solução padrão (mL)	$\text{N-NH}_4^+$ ( $\mu\text{g}$ )
0	0
0,5	5
1,0	10
1,5	15
2,0	20
2,5	25
3,0	30
5,0	50

Para a determinação do azoto amoniacal na amostra, houve necessidade de fazer adaptações ao método Standard, uma vez que o volume usado na realização dos ensaios foi de 400 mL, o que só permitiu fazer uma recolha de cerca de 5 mL por cada amostra. Este volume recolhido permitiu duplicar a análise da amostra.

Pipetou-se 1,5 mL de amostra e diluiu-se a 50 mL num balão volumétrico. Adicionou-se 1 gota (cerca de 0,05 mL) de EDTA. De seguida, adicionou-se 2 mL de reagente de *Nessler*, agitou-se e esperou-se 10 a 30 min pelo desenvolvimento de cor. Procedeu-se à leitura da absorvância correspondente em espectrofotómetro a 425 nm.

Este método permitiu determinar o azoto amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ) presente na amostra, fazendo-se posteriormente a sua conversão, através da relação entre massas moleculares, para o ião amónio ( $\text{NH}_4^+$ ).

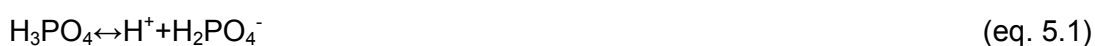
### 5.2.2.5. Fosfatos

#### ***Método do ácido vanadomolibdofosfórico para ortofosfatos***

A presença de compostos de carbono, de azoto e nomeadamente de fósforo no efluente final estimula o crescimento de algas e microrganismos, que conduzem à redução da concentração de oxigénio para valores que comprometem a sobrevivência dos ecossistemas aquáticos, acelerando o fenómeno de eutrofização.

A quantidade de ortofosfatos pode ser determinado, e com pouca interferência dos polifosfatos, devido à sua grande estabilidade em condições de temperatura e pH próximos do normal.

Numa primeira fase, os polifosfatos e as formas orgânicas de fósforo têm que ser convertidas a ortofosfatos por dissociação ácida do fósforo (Afridi (2008)):



O fósforo, na forma de ortofosfatos ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), pode ser determinado quantitativamente por métodos volumétricos, gravimétricos ou colorimétricos.

O método gravimétrico é aplicado quando estão presentes grandes quantidades de fósforo, o que não acontece muito frequentemente. O método volumétrico aplica-se a concentrações de fósforo superiores a 50 mg/L.

O método do ácido Vanadomolibdofosfórico baseia-se na combinação dos iões fosfato com molibdato de amónio, em condições ácidas, para formar um composto complexo conhecido por fosfomolibdato de amónio (Sawyer (1978), APHA-AWWA-WEF (1999)).



Em solução diluída, o molibdato de amónio reage com os ortofosfatos para formar o ácido molibdofosfórico. Na presença de vanádio, forma-se o ácido vanadomolibdofosfórico, de cor amarela. A intensidade de coloração desenvolvida é proporcional à concentração de ortofosfatos. A cor amarela foi medida em espectrofotómetro de ultra violeta-visível (UV-VIS) de feixe simples Unicam (modelo

*Helios alpha spectrophotometer*), a 470 nm de comprimento de onda, com um percurso óptico de 1 cm (Sawyer (1978), APHA-AWWA-WEF (1999)).

Preparou-se uma curva padrão, em que se pipetou, para uma série de balões volumétricos de 10 mL, os volumes de solução padrão de ortofosfatos, que constam na Tabela 5.5.

**Tabela 5.5:** Volumes de solução padrão e respectivas concentrações de  $\text{P-PO}_4^{3-}$  para a preparação da curva padrão

Volume de solução padrão (mL)	P- $\text{PO}_4^{3-}$ (mg)
0	0
0,5	0,025
1,0	0,050
2,5	0,125
5,0	0,250
7,5	0,375

Houve necessidade de fazer alterações ao método, pelo mesmo motivo referido no método anterior, pipetou-se 2 mL de amostra para um balão volumétrico de 10 mL, adicionou-se 2 mL da solução de vanadato-molibdato e completou-se o volume a 10 mL com água destilada. Aguardou-se 10 minutos pelo desenvolvimento de cor e procedeu-se à leitura da absorvância em espectrofotómetro a 470 nm.

Este método permitiu determinar os ortofosfatos ( $\text{P-PO}_4^{3-}$ ) presente na amostra, fazendo-se posteriormente a sua conversão, através da relação entre massas moleculares para o ião fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).

### 5.2.3. Erros associados às determinações de amónio e fosfatos

Qualquer processo experimental está sujeito a erros com múltiplas origens, cuja eliminação total é impossível. A fim de permitir uma atitude crítica sobre os resultados, interessa conhecer os vários tipos de erros, as suas causas e o modo como se propagam ao longo das operações de cálculo.

Os erros experimentais dividem-se em erros sistemáticos e erros acidentais que, em geral, ocorrem em simultâneo.

Os erros sistemáticos são erros que, nas mesmas circunstâncias, distorcem todas as medições sempre num dado sentido (defeito ou excesso) em relação ao seu

verdadeiro valor. As suas causas podem estar associadas com interferências nos seguintes factores:

- Instrumentos de medição (aparelhos desregulados, material de vidro mal calibrado, entre outros) e reagentes contaminados com impurezas;
- Erros do método usado;
- Actuação do próprio analista (falta de prática, inabilidade, entre outros).

Os erros sistemáticos são, geralmente, mais graves pois são frequentemente difíceis de detectar e a sua ocorrência pode facilmente passar despercebida. Por isso, um deve ser colocado um grande cuidado na sua detecção e, quando presentes, devem ser corrigidos ou pelo menos minimizados, o que pode ser feito mediante a realização de ensaios em branco ou ensaios de calibração.

Erros acidentais são devidos a causas que não se conhecem exactamente e que são responsáveis por pequenas irregularidades e variações nas medições realizadas. Estes erros de carácter fortuito são alternativamente denominados de erros aleatórios (Paulino *et al.* (2004)).

Ao erro aleatório atribuiu-se uma distribuição normal de probabilidade, com um intervalo de confiança de 95%.

### ***Erro associado à determinação do azoto amoniacal***

Para ilustrar o erro associado às determinações, seleccionou-se a Série 1.2 (com AGA), correspondente ao tempo total de 9 horas.

Na Figura 5.6 apresentam-se os erros associados à implementação deste método. Por interpretação gráfica, podemos verificar que, para concentrações mais elevadas, o erro é maior relativamente às concentrações mais baixas. Estes erros podem estar associados a erros analíticos causados por deficiente medição dos volumes usados.

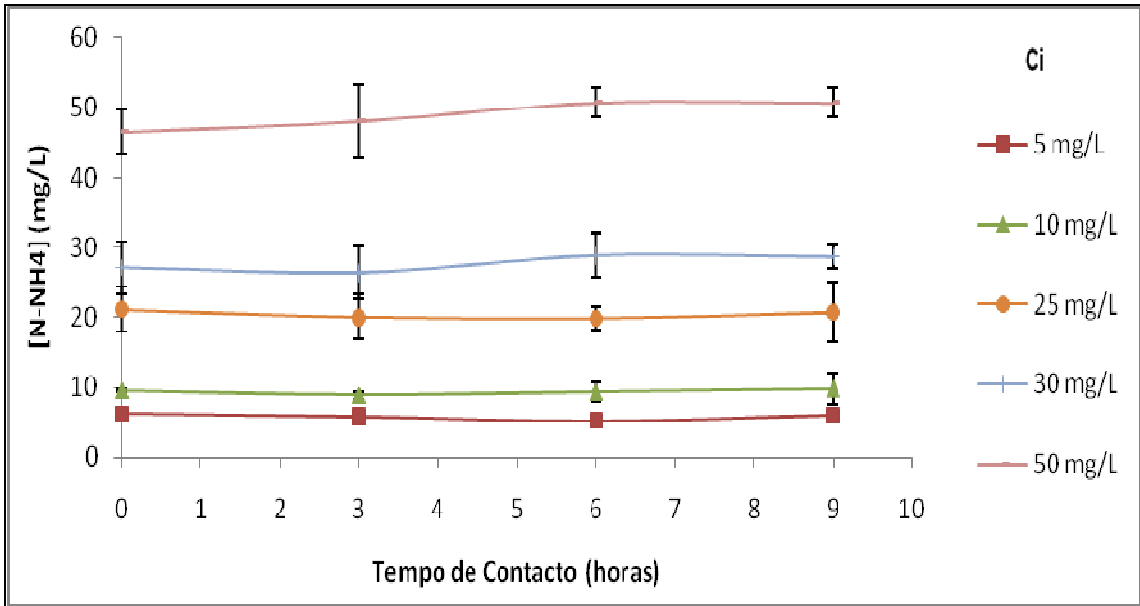


Figura 5.6. Erro associado às determinações de azoto amoniacal (Série I.2 com AGA)

**Erro associado à determinação do fosfato**

Procedendo de forma análoga às anteriores, na Figura 5.7 apresentam-se os erros associados à implementação deste método, para a Série I.3 com AGA. Pode observar-se que, para a generalidade das concentrações, o erro é baixo.

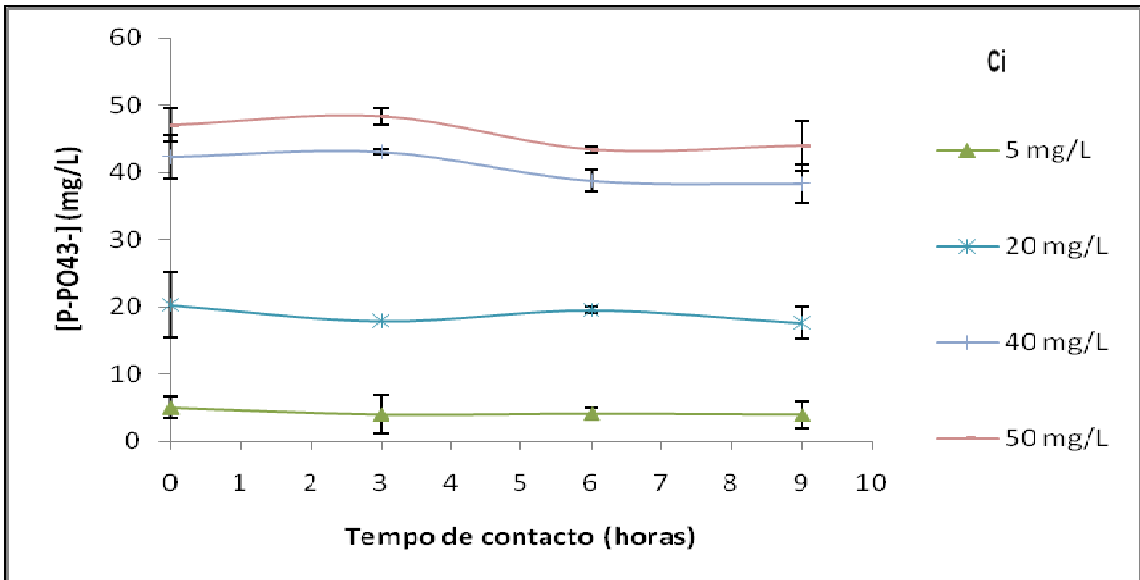


Figura 5.7. Erro associado às determinações de fosfatos (Série I.3 com AGA)

## 6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### 6.1. Ensaio de adsorção com AGA (Fase Sólida I)

A Fase Sólida I englobou quatro séries de ensaios de adsorção em descontínuo “batch” com AGA, de acordo com o definido na Tabela 4.1. Utilizaram-se, como adsorvato, os iões acetato, amónio, fosfato e nitrato.

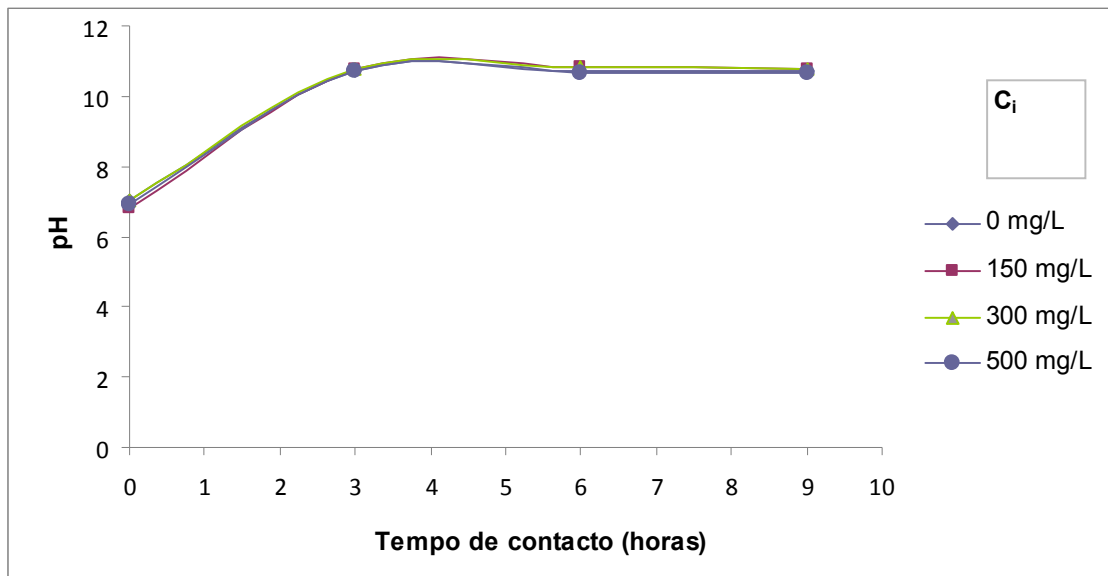
#### **Série I.1 – Ensaio com acetato**

Nas Figuras 6.1 e 6.2 apresentam-se os resultados do Ensaio I.1.1, podendo verificar-se que o pH subiu de 7 para 10 nas 3 primeiras horas de ensaio, estabilizando em 10. Esta variação está associada à libertação, para a fase aquosa, de excesso de soluções alcalinas não utilizadas no processo de geopolimerização do AGA, tal como também foi observado por Silva *et al.* (2009, 2010a).

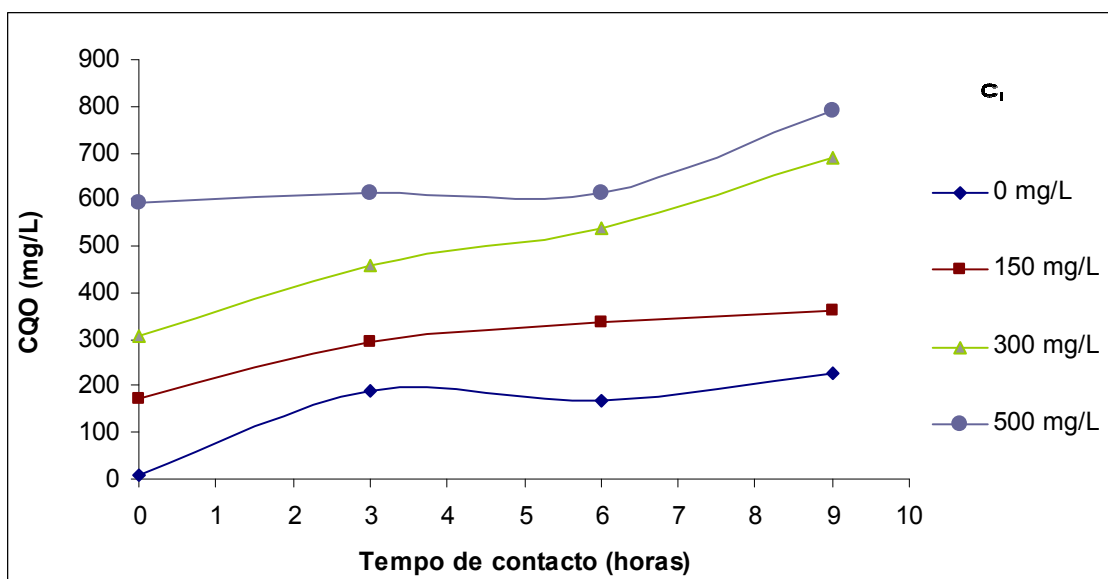
A CQO aumentou no tempo, contrariamente ao expectável. O aumento da CQO estará relacionado com a presença de compostos que fazem parte da constituição do AGA, e que são susceptíveis de serem oxidados pelo dicromato, como por exemplo ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ), manganês ( $\text{Mn}^{2+}$ ), cobre ( $\text{Cu}^+$ ), níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ), cobalto ( $\text{Co}^{2+}$ ) e cloretos, e com a eventual oxidação da azida de sódio. Aqueles elementos foram identificados no AGA, quer por análise à sua composição em termos de percentagem de óxidos (Tabela 5.1), quer por análises físico-químicas efectuadas por Torgal (2007) ao eluato resultante de ensaios de lixiviação.

Assim, não sendo possível relacionar a variação da CQO com a variação da concentração de acetato, realizou-se um segundo ensaio (Ensaio I.1.2.), igual ao anterior, para determinação simultânea da CQO e do acetato, cujos resultados são apresentados nas Figuras 6.3 a 6.5. As variações de pH e de CQO são similares às do Ensaio I.1.1. e devem-se aos factores já anteriormente focados.

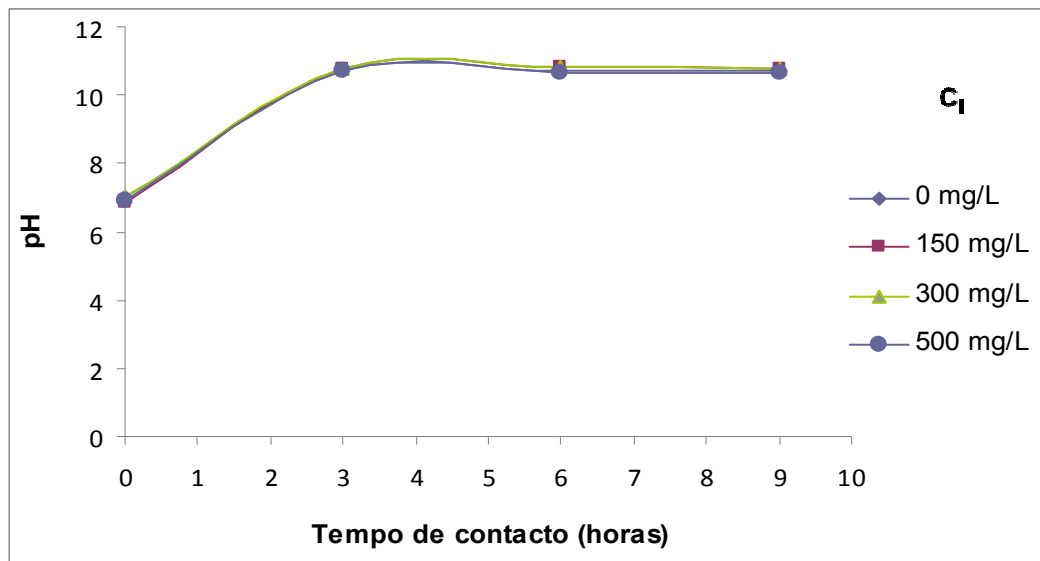
Como a variação do acetato foi contrária à da CQO, levantaram-se dúvidas sobre a origem da sua remoção acentuada e decidiu-se realizar dois ensaios adicionais (Ensaio I.1.3. e I.1.4.). O primeiro, apenas com AGA e água destilada, serviria para avaliar a eventual libertação de compostos do AGA, que se poderiam gerar por reacção do AGA em solução aquosa, nomeadamente compostos orgânicos e inorgânicos com potencial para serem oxidados pelo dicromato. O Ensaio I.1.4., apenas com azida de sódio e AGA, permitiria avaliar a sua oxidação pelo dicromato. Os resultados são apresentados nas Figuras 6.6 a 6.9.



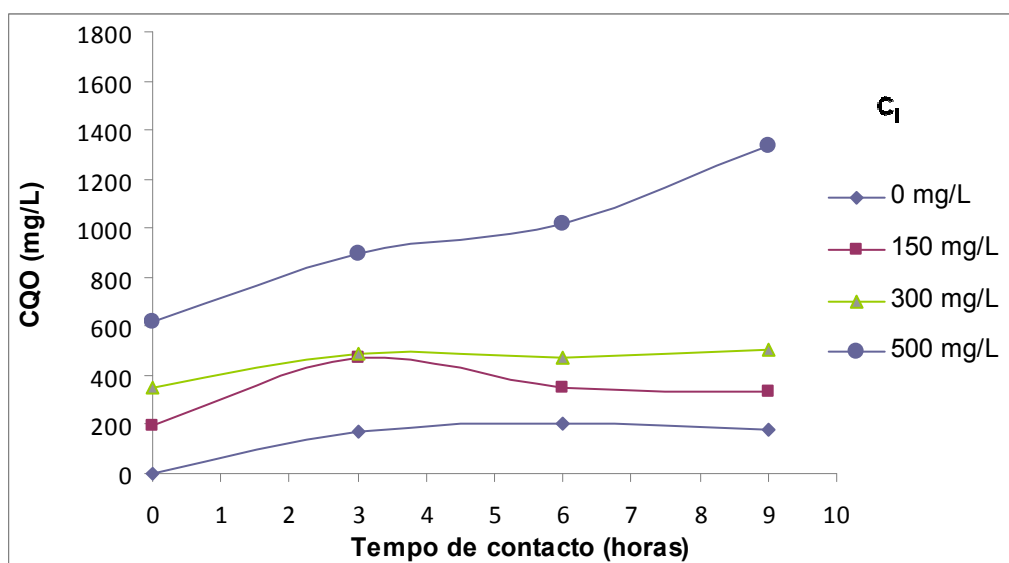
**Figura 6.1.** Variação de pH no tempo para diferentes concentrações de acetato (Fase Sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.1)



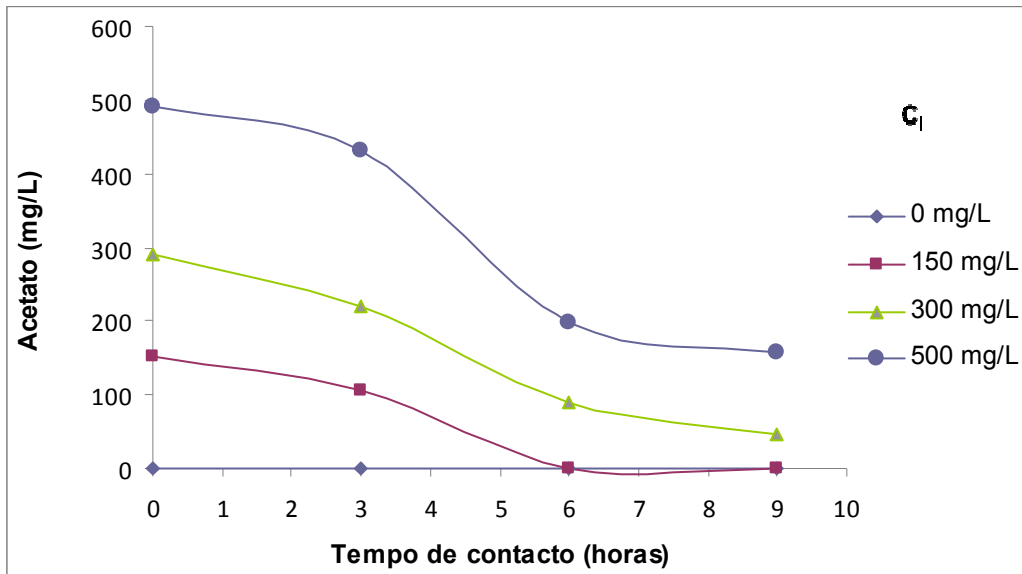
**Figura 6.2.** Variação de CQO no tempo para diferentes concentrações de acetato (Fase Sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.1)



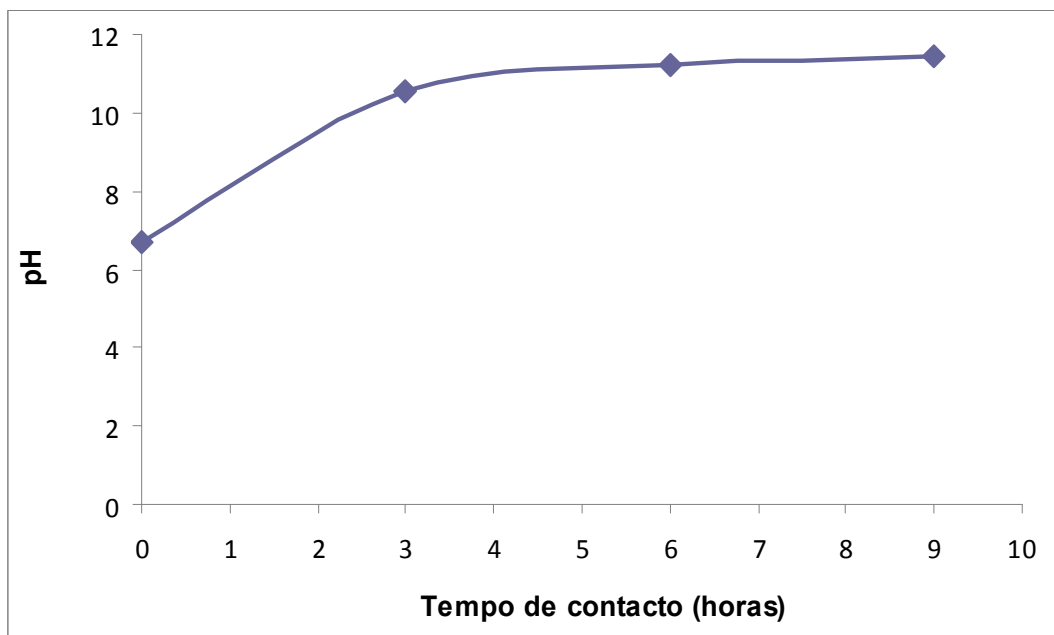
**Figura 6.3.** Variação de pH no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.2)



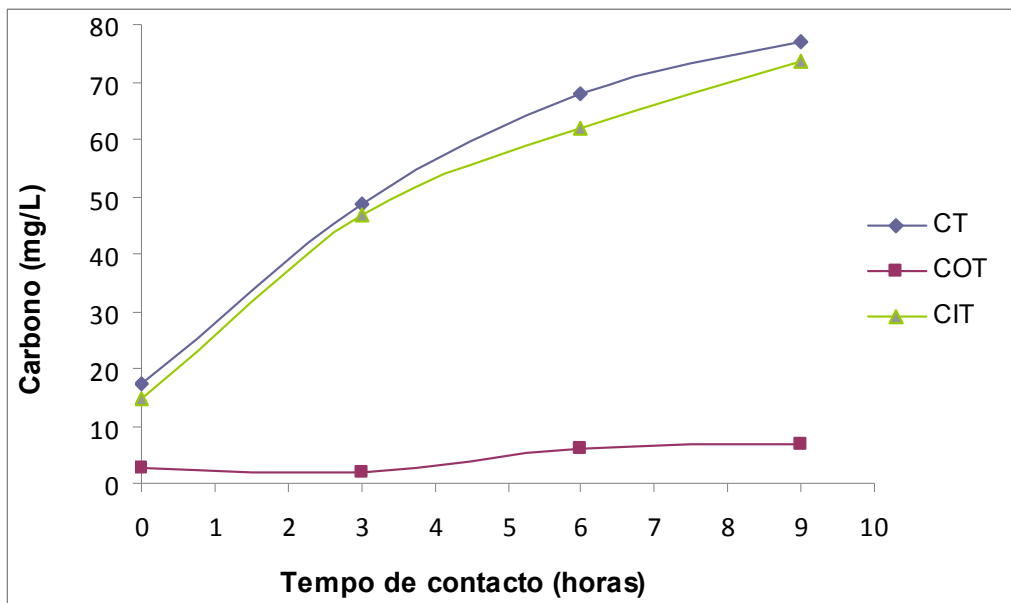
**Figura 6.4.** Variação de CQO no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.2)



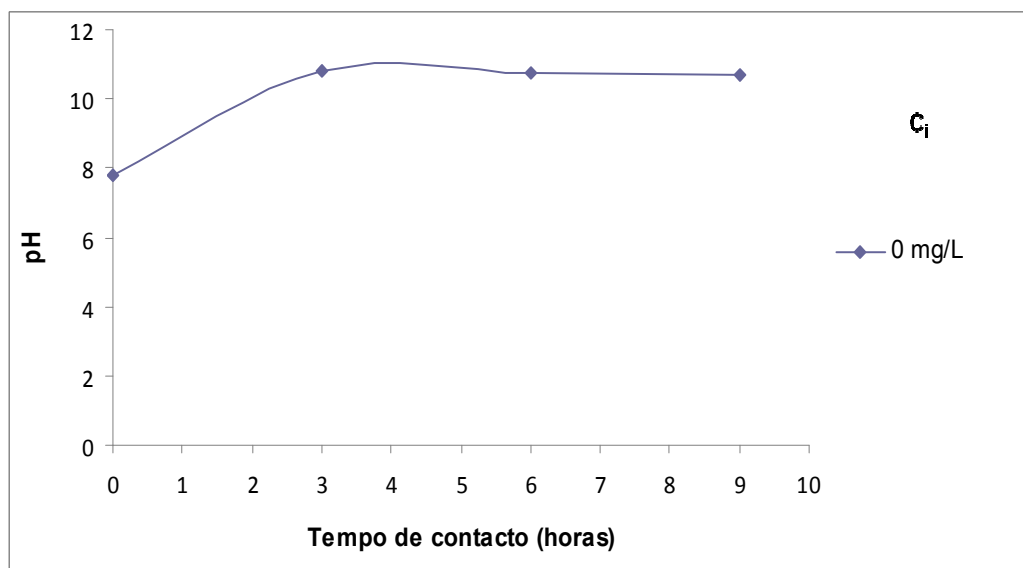
**Figura 6.5.** Variação da concentração de acetato no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.2)



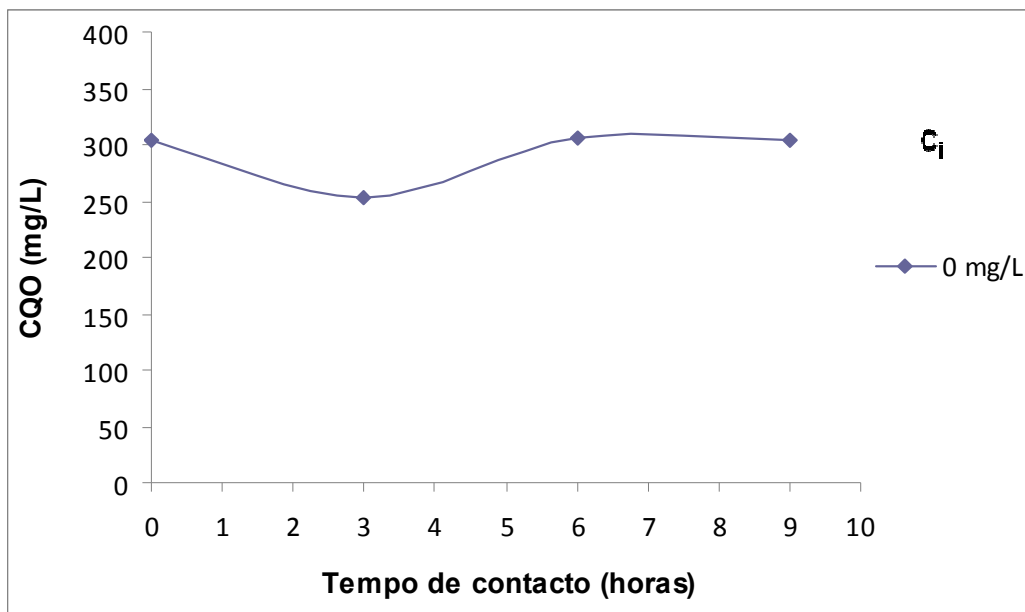
**Figura 6.6.** Variação de pH no tempo para o ensaio em branco (Fase sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.3)



**Figura 6.7.** Variação de COT, CIT e CT no tempo para o ensaio em branco (Fase sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.3)

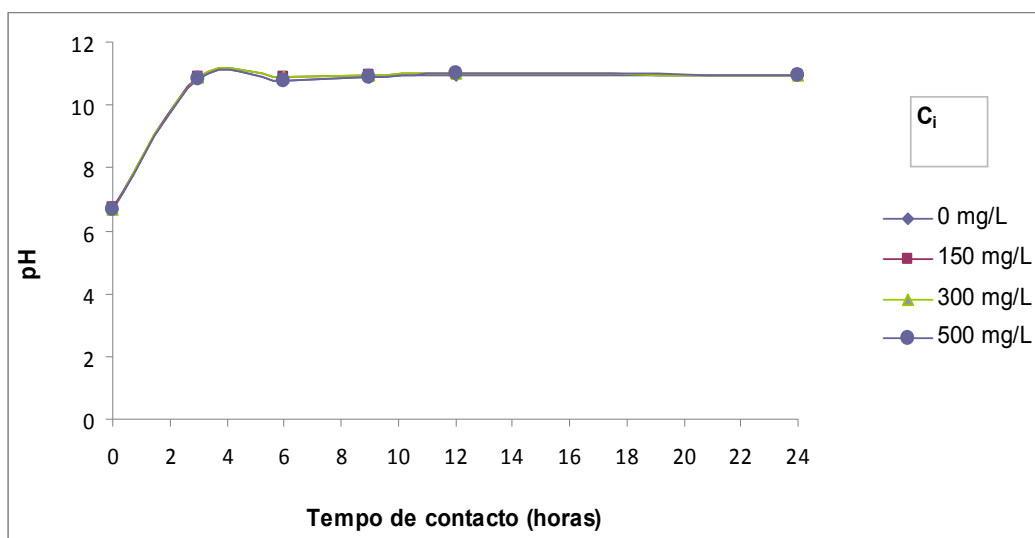


**Figura 6.8.** Variação de pH no tempo para o ensaio em branco com azida (Fase sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.4)

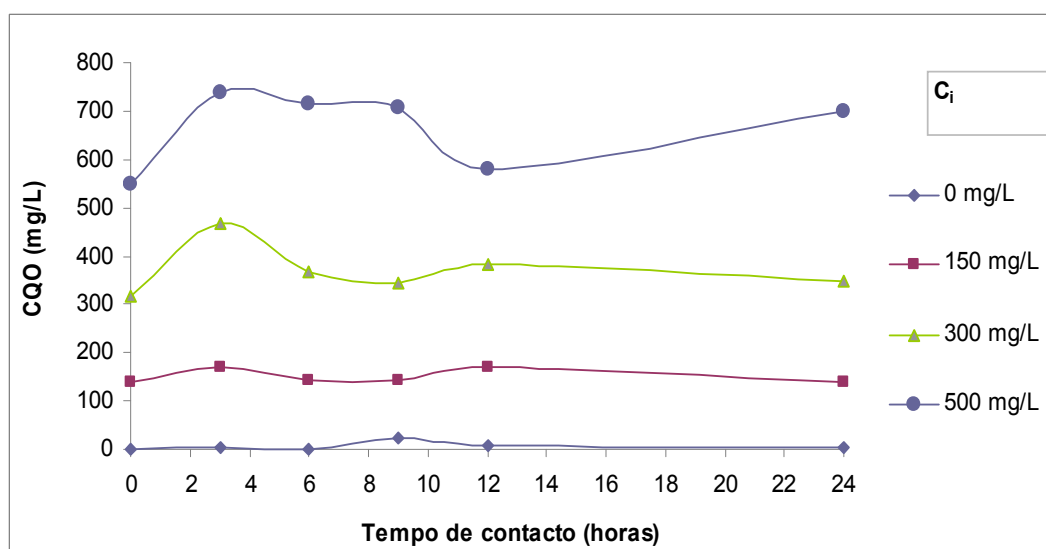


**Figura 6.9.** Variação de CQO no tempo para o ensaio em branco com azida (Fase sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.4)

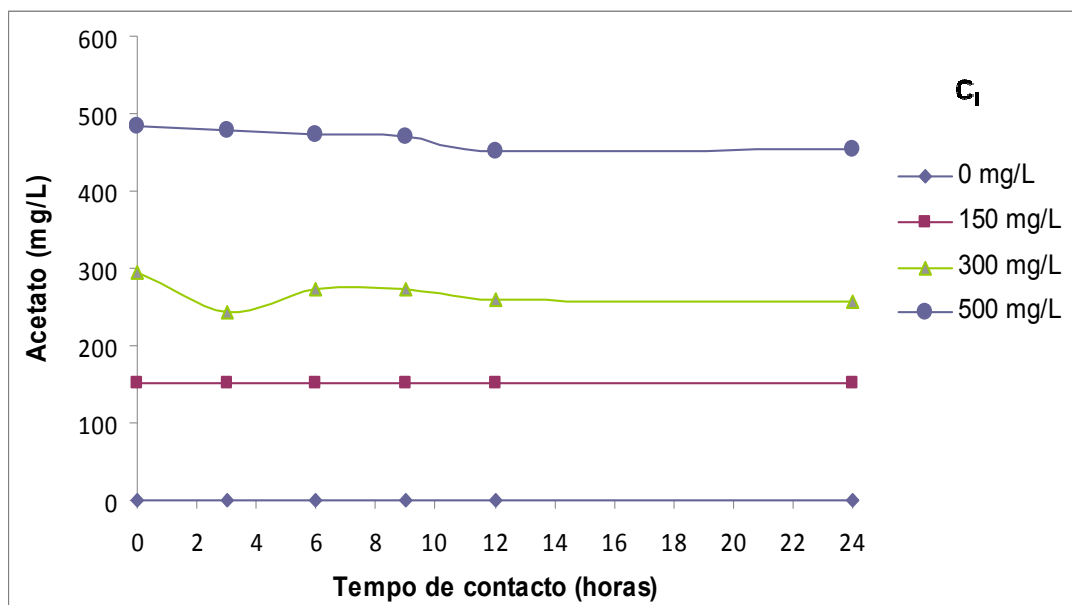
Os resultados para os Ensaios I.1.3. e I.1.4. clarificam que a azida de sódio é oxidada pelo dicromato de potássio, tendo levado ao aumento da CQO detectado nos Ensaios I.1.1. e I.1.2. e que o AGA não liberta quantidades significativas de carbono orgânico, mas liberta carbono inorgânico em quantidades consideráveis. Assim, realizou-se um último ensaio (Ensaio I.1.5.), onde se excluiu a azida de sódio e se teve o cuidado de evitar a contaminação microbiológica do material e das soluções. Os resultados são apresentados nas Figuras 6.10 a 6.12.



**Figura 6.10.** Variação de pH no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.5)



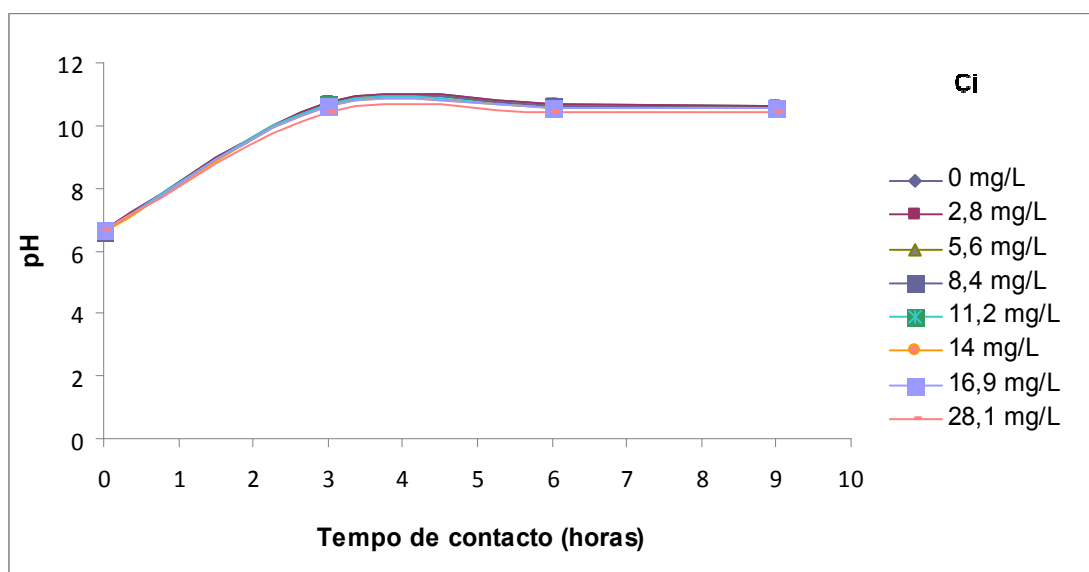
**Figura 6.11.** Variação de CQO no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.5)



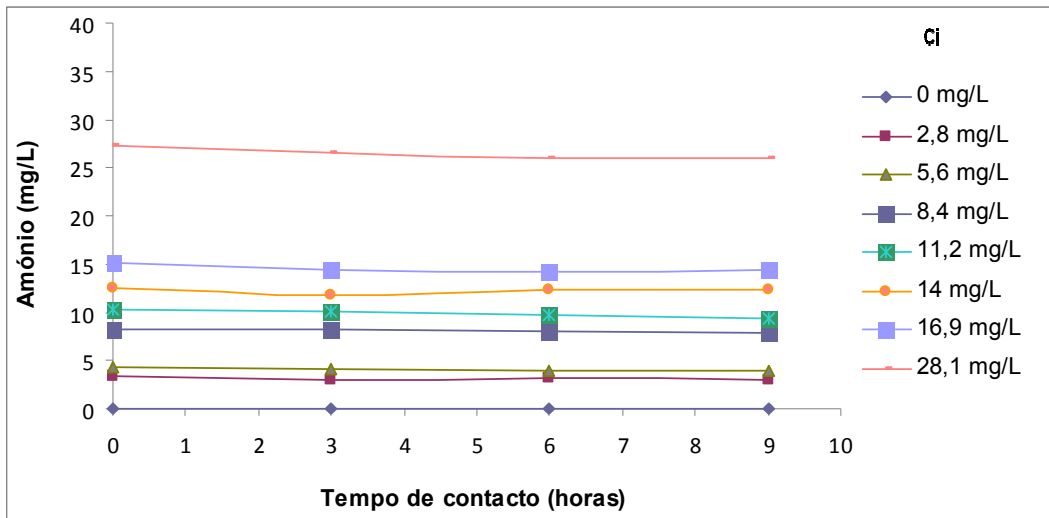
**Figura 6.12.** Variação da concentração de acetato no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.5).

### Série I.2 – Ensaio com amónio

Os resultados dos ensaios com AGA e amónio são apresentados nas Figuras 6.13 e 6.14. A variação de pH para valores acima de 10 são devidos aos mesmos factores apresentados para o Ensaio I.1.1. A variação de amónio no tempo não é significativa.



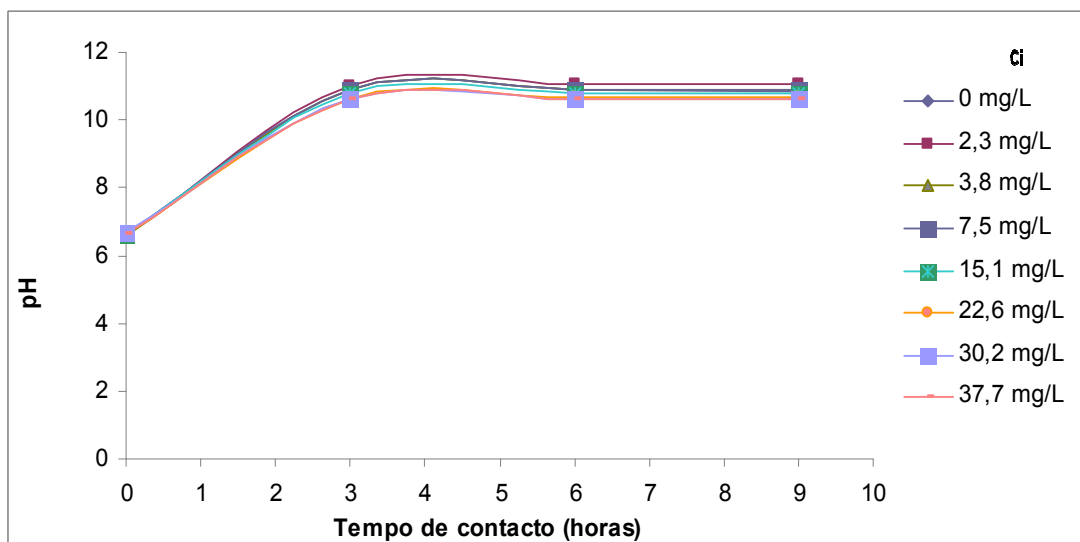
**Figura 6.13.** Variação de pH no tempo para diferentes concentrações iniciais de amónio (Fase sólida I, Série I.2)



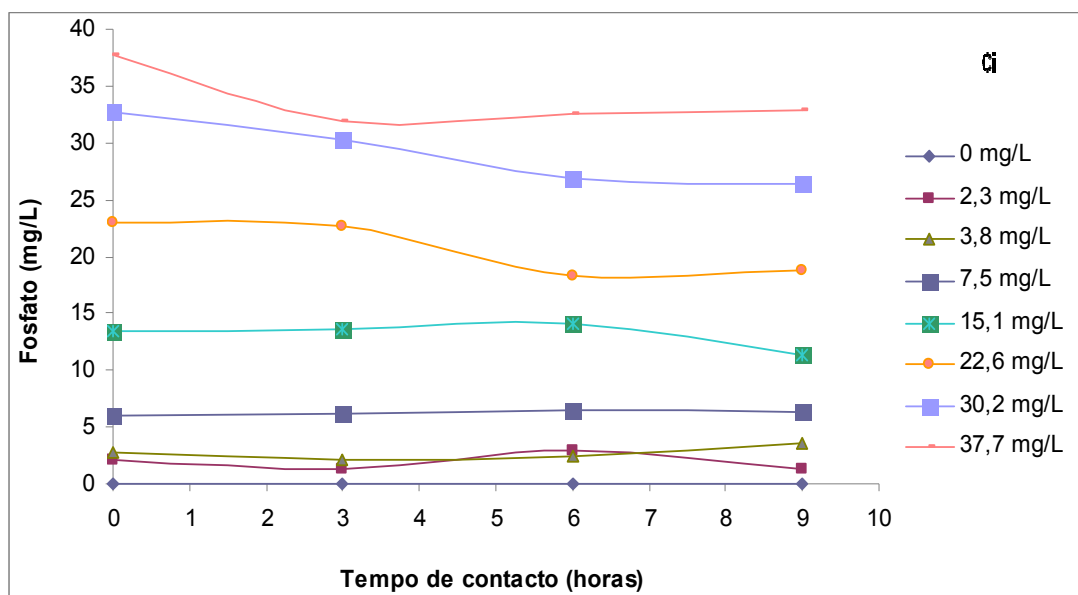
**Figura 6.14.** Variação da concentração de amônio no tempo para diferentes concentrações iniciais de amônio (Fase sólida I, Série I.2)

### Série I.3 – Ensaios com fosfato

Os resultados dos ensaios com AGA e fosfato são apresentados nas Figuras 6.15 e 6.16. A variação de pH para valores acima de 11 são devidos aos mesmos factores apresentados para o Ensaio I.1.1.



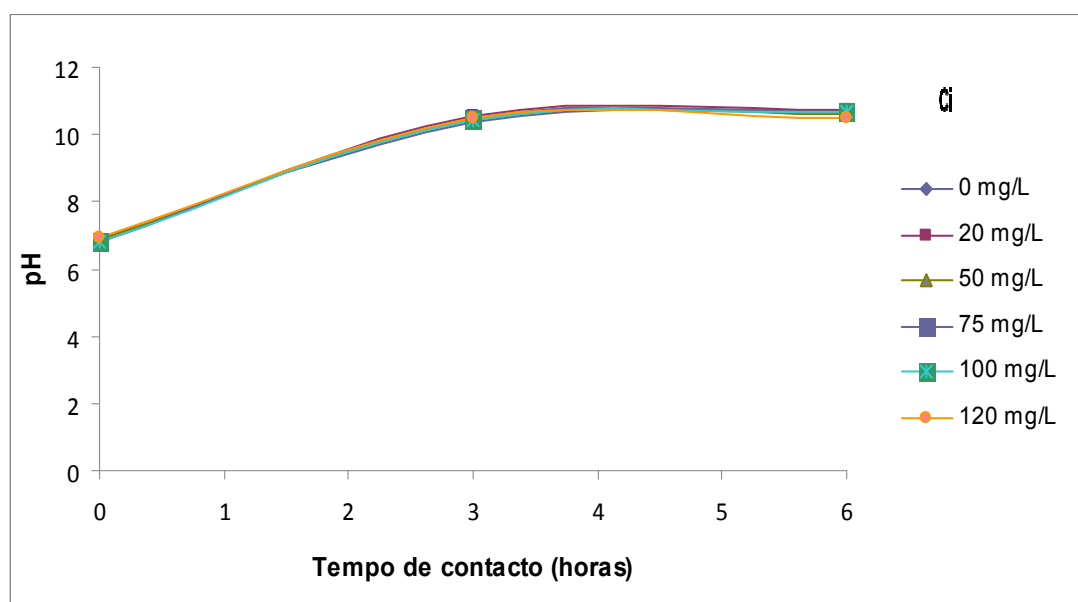
**Figura 6.15.** Variação de pH no tempo para diferentes concentrações iniciais de fosfato (Fase sólida I, Série I.3)



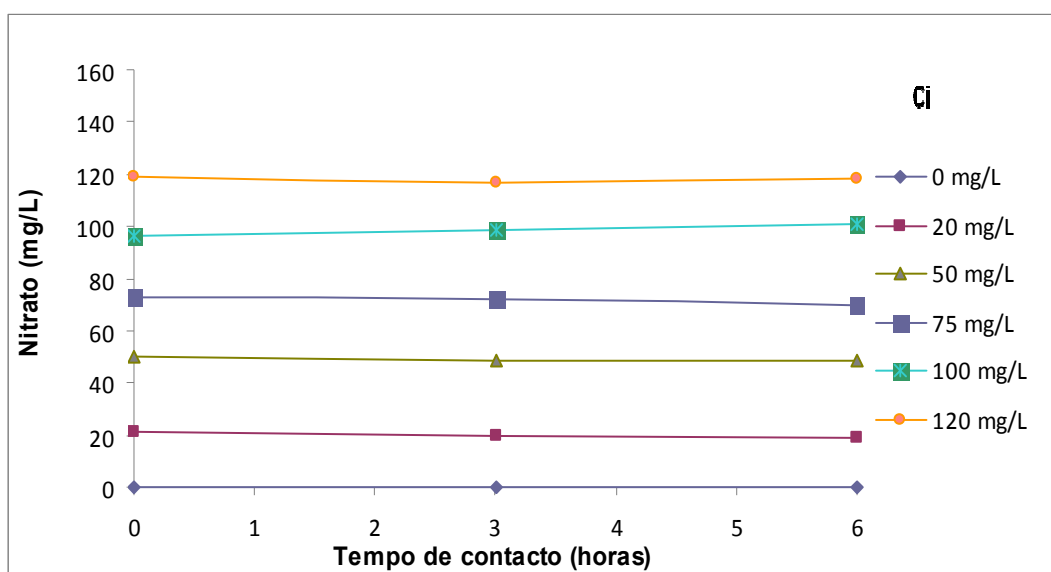
**Figura 6.16.** Variação da concentração de fosfato no tempo para diferentes concentrações iniciais de fosfato (Fase sólida I, Série I.3)

#### **Série I.4 – Ensaio com nitrato**

Os resultados dos ensaios com AGA e nitrato são apresentados nas Figuras 6.17 e 6.18. A variação de pH para valores acima de 10 são devidos aos mesmos factores apresentados para o Ensaio I.1.1. A variação de nitrato no tempo não é significativa.



**Figura 6.17.** Variação de pH no tempo para diferentes concentrações iniciais de nitrato (Fase sólida I, Série I.4)



**Figura 6.18.** Variação da concentração de nitrato no tempo para diferentes concentrações iniciais de nitrato (Fase sólida I, Série I.4)

## 6.2. Ensaios de adsorção com Filtralite (Fase Sólida II)

A Fase Sólida II englobou quatro séries de ensaios de adsorção em descontínuo “batch” com Filtralite, de acordo com o definido na Tabela 4.1. Utilizaram-se, como adsorvato, os iões acetato, amónio, fosfato e nitrato.

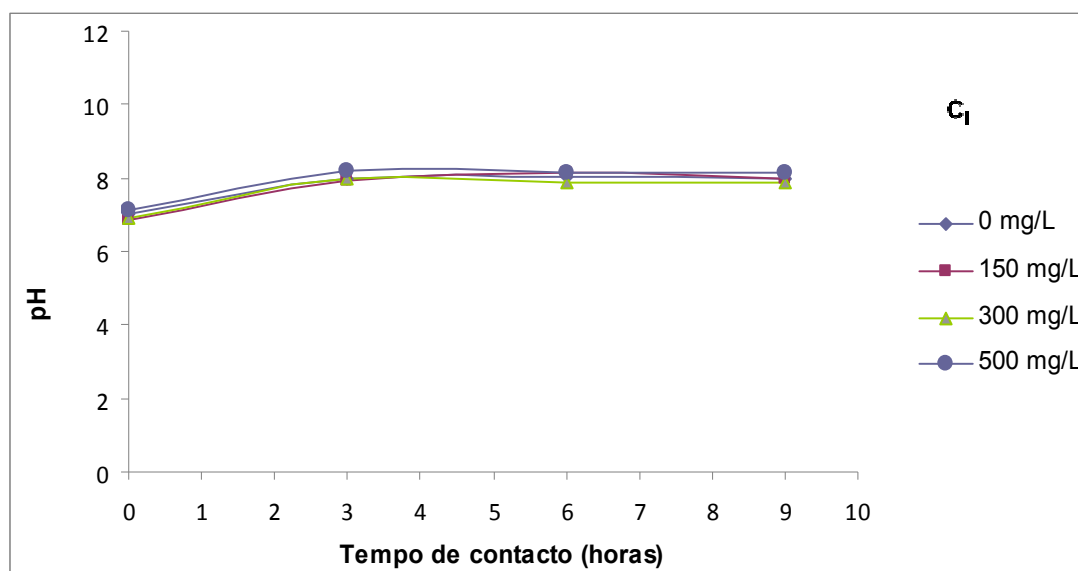
### Série II.1 – Ensaios com acetato

Nas Figuras 6.19 e 6.20 apresentam-se os resultados do Ensaio II.1.1, podendo verificar-se que o pH subiu de 7 para 8 nas 3 primeiras horas de ensaio. Esta variação está associada à libertação, para a fase aquosa, de soluções alcalinas que não reagiram durante o processo de fabricação do Filtralite. Porém, a componente alcalina libertada pela Filtralite é claramente inferior á registada para a AGA.

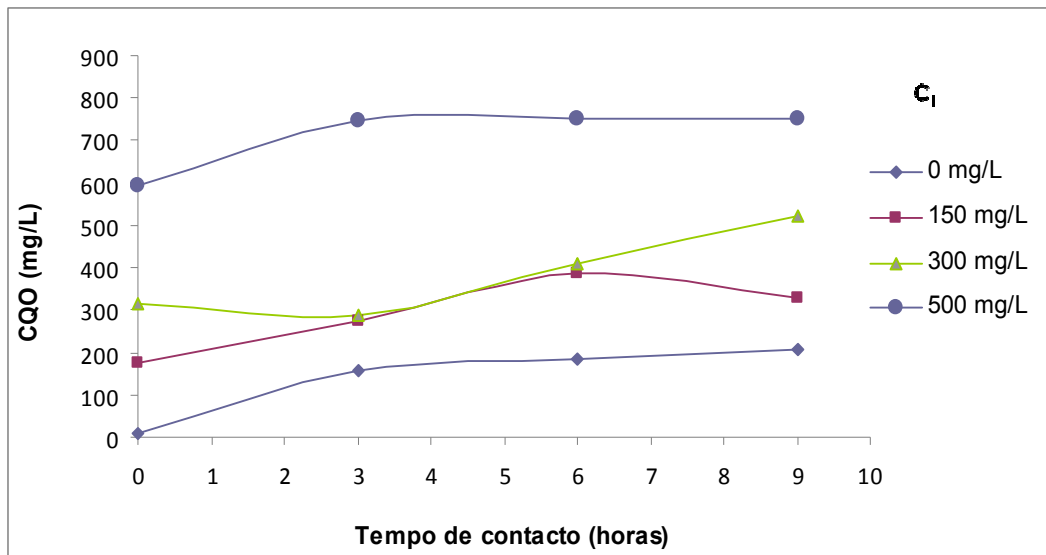
À semelhança do que ocorreu no Ensaio I.1.1. com o AGA, a CQO aumentou no tempo, contrariamente ao expectável. As razões deste aumento estarão relacionadas com a presença de compostos que fazem parte da constituição da Filtralite, e que são susceptíveis de serem oxidados pelo dicromato, como por exemplo o ferro ( $Fe^{2+}$ ), manganês ( $Mn^{2+}$ ) e cloretos, e com a eventual oxidação da azida de sódio. Aqueles compostos estão identificados na composição deste material em termos de percentagem de óxidos (Tabela 5.2).

Não sendo possível relacionar a variação da CQO com a variação da concentração de acetato, realizou-se um segundo ensaio (Ensaio II.1.2.), igual ao anterior, para determinação simultânea da CQO e do acetato, cujos resultados são apresentados nas Figuras 6.21 a 6.23. As variações de pH e de CQO são similares às do Ensaio II.1.1. e devem-se aos factores já anteriormente focados. A variação de acetato foi contrária à de CQO.

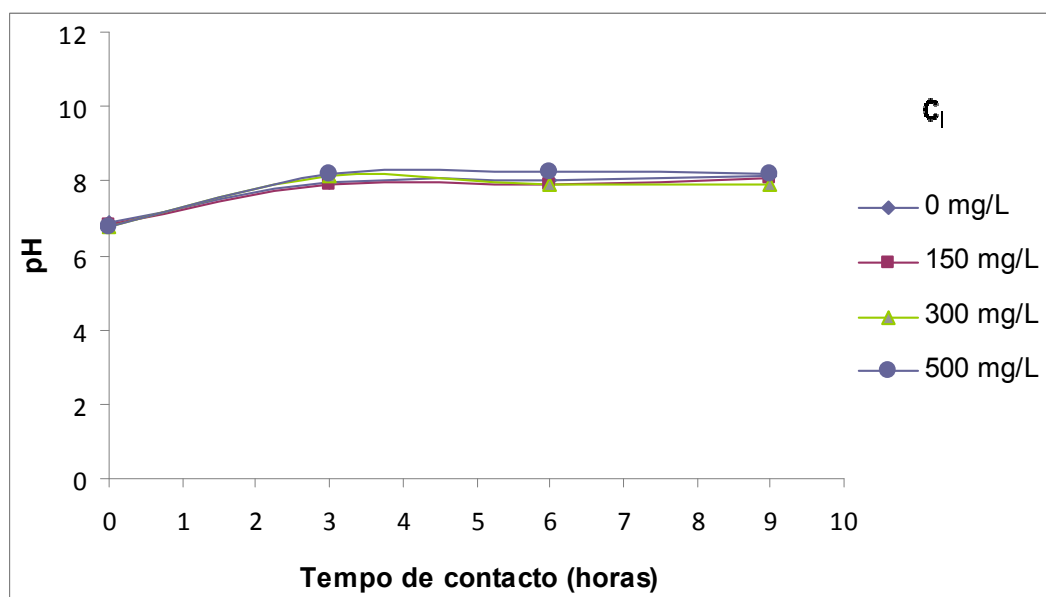
Assim, à semelhança do ocorrido na Série I, realizaram-se dois ensaios adicionais (Ensaios II.1.3. e II.1.4.) para avaliar a eventual libertação de carbono orgânico ou inorgânico da Filtralite e a oxidação da azida de sódio pelo dicromato. Os resultados são apresentados nas Figuras 6.24 a 6.27.



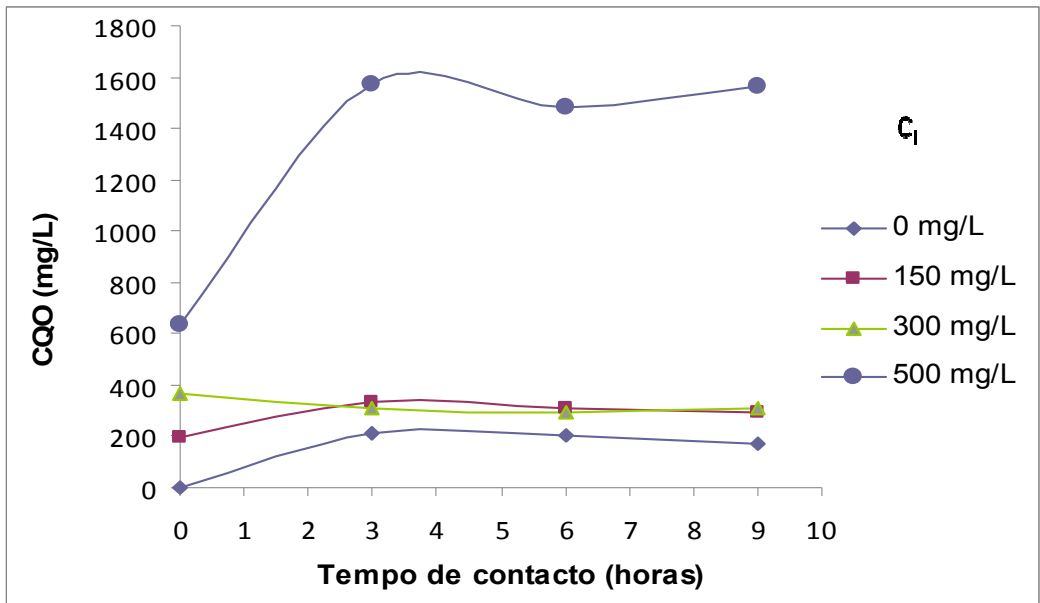
**Figura 6.19.** Variação de pH no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida II, Série II.1, Ensaio II.1.1)



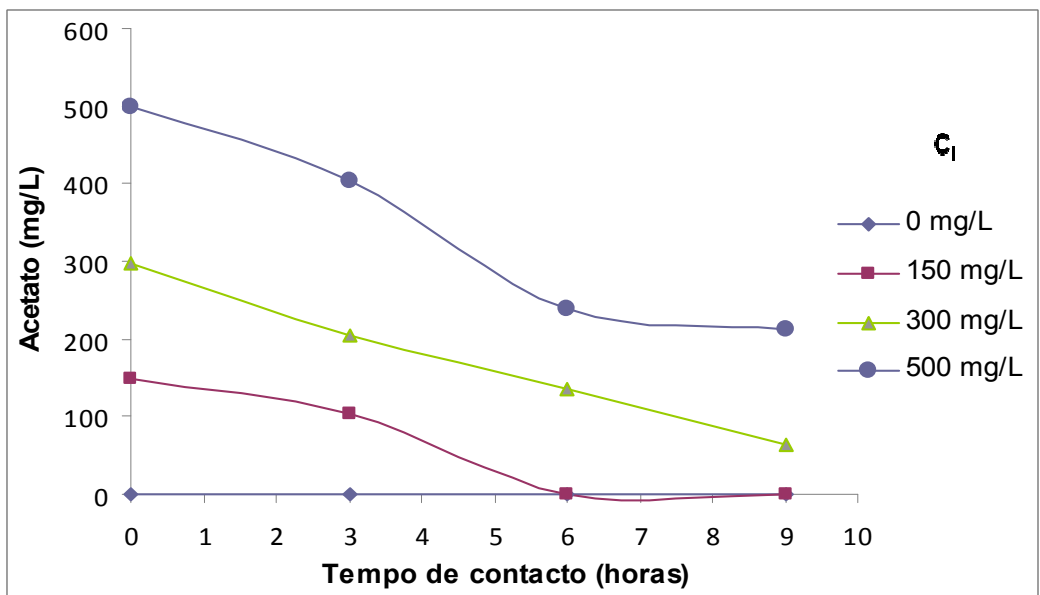
**Figura 6.20.** Variação de CQO no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida II, Série II.1, Ensaio II.1.1)



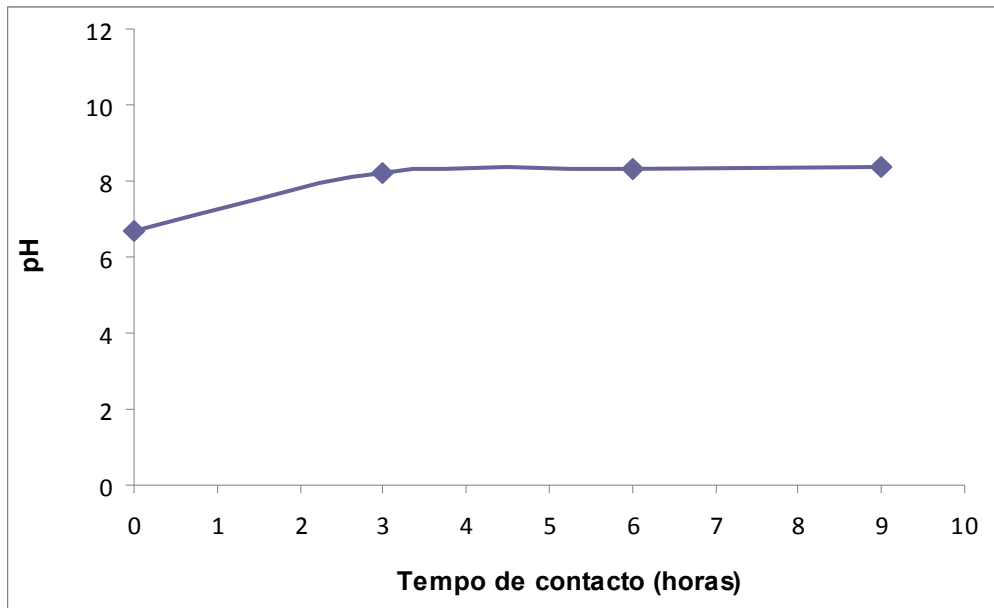
**Figura 6.21.** Variação de pH no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase II, Série II.1, Ensaio II.1.2)



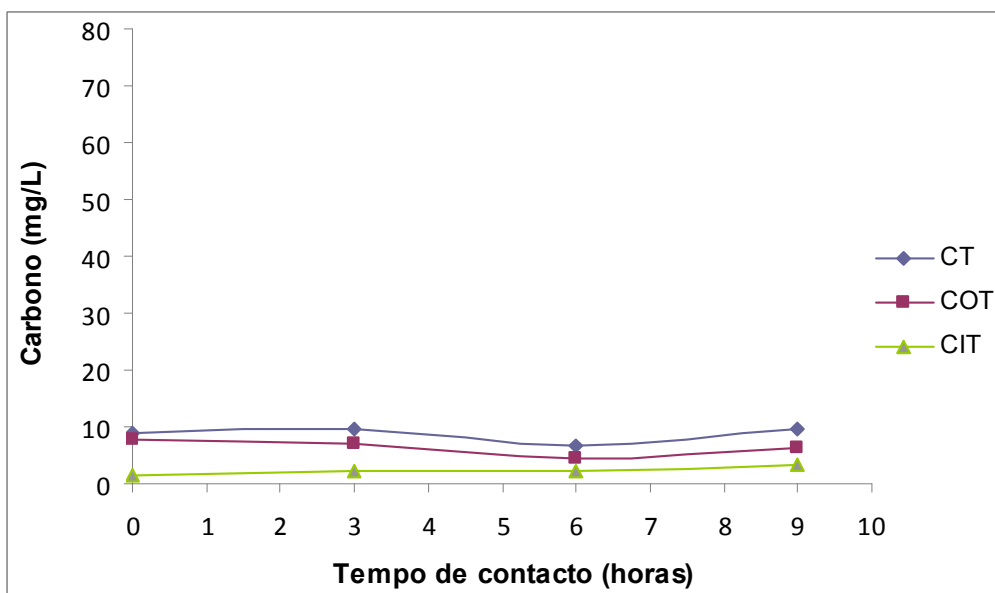
**Figura 6.22.** Variação de CQO no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida II, Série II.1, Ensaio II.1.2)



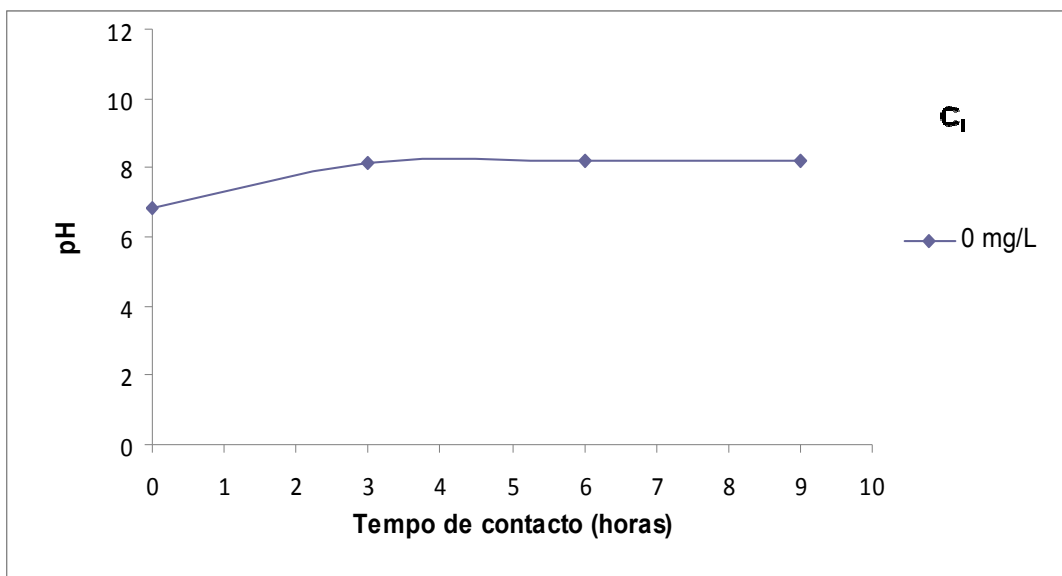
**Figura 6.23.** Variação da concentração de acetato no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida II, Série II.1, Ensaio II.1.2)



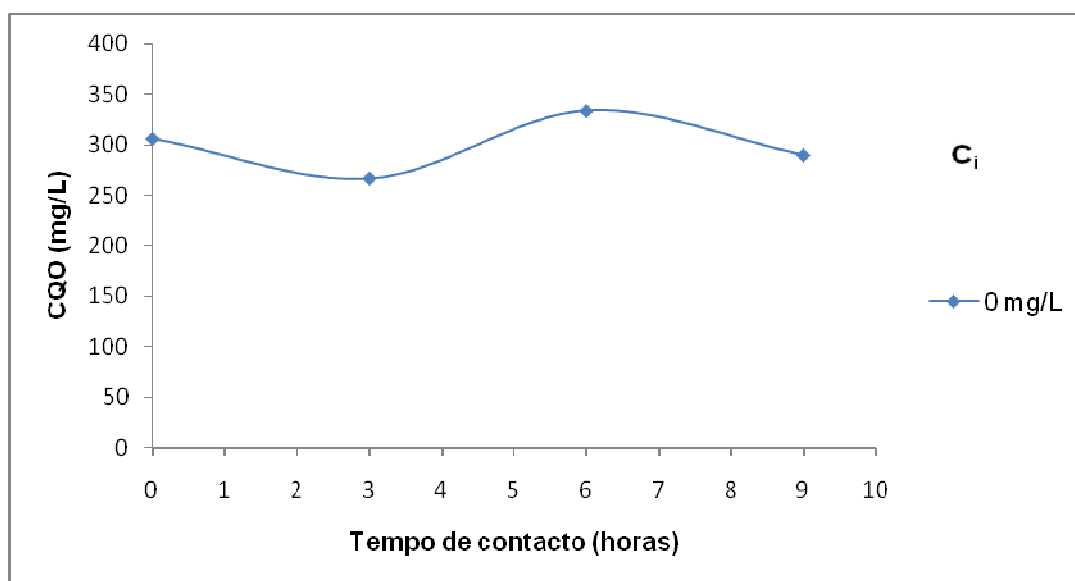
**Figura 6.24.** Variação de pH no tempo para o ensaio em branco (Fase II, Série II.1, Ensaio II.1.3)



**Figura 6.25.** Variação de COT, CIT e CT no tempo para o ensaio em branco (Fase sólida II, Série II.1, Ensaio II.1.3)



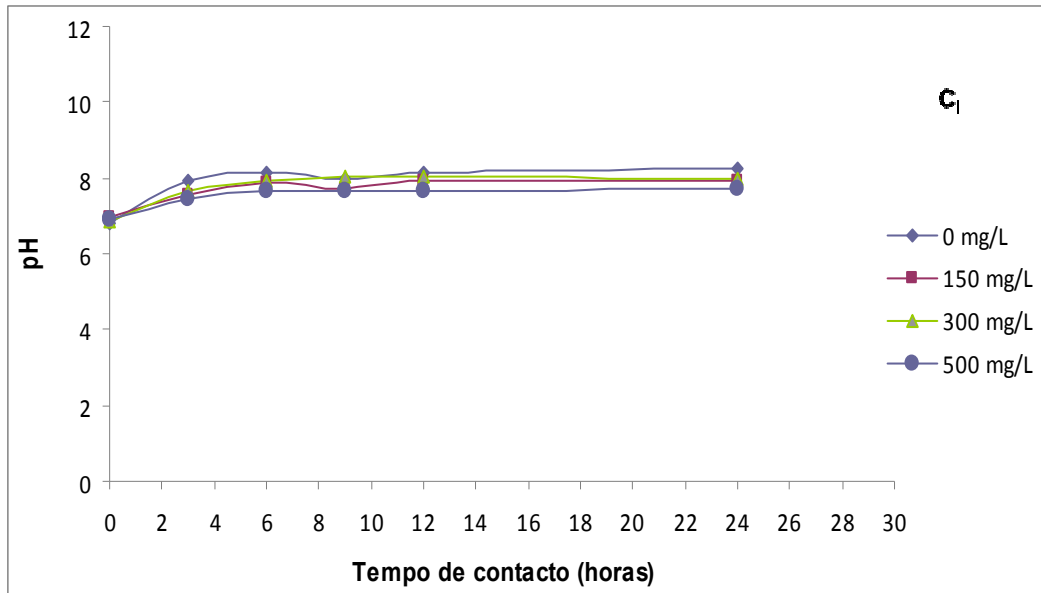
**Figura 6.26.** Variação de pH no tempo para o ensaio em branco com azida (Fase II, Série II.1, Ensaio II.1.4)



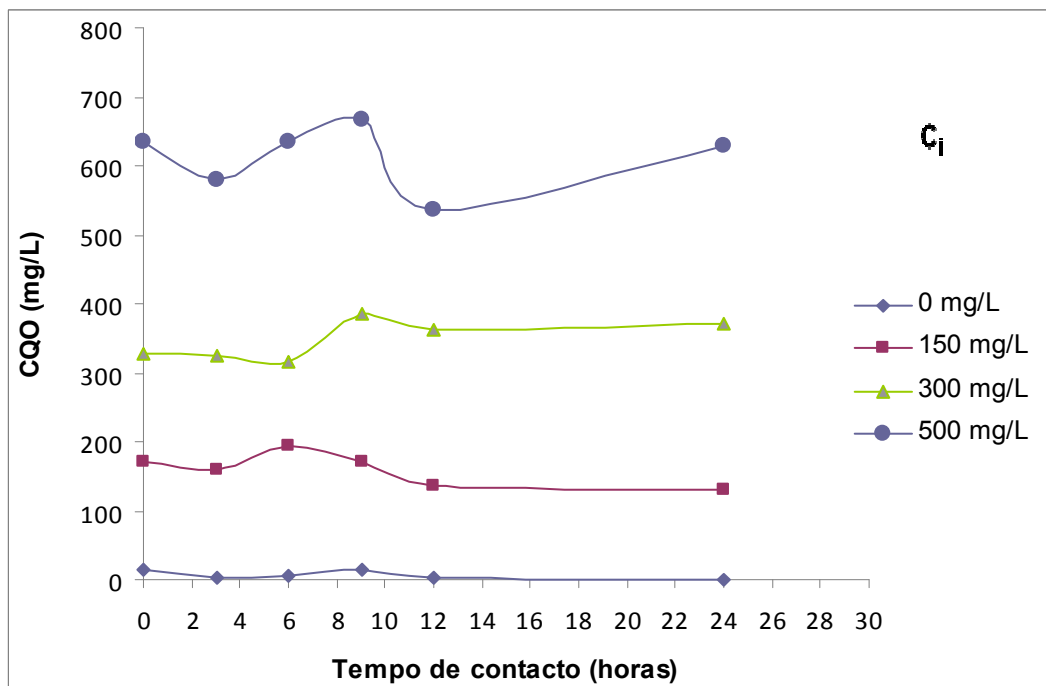
**Figura 6.27.** Variação de CQO no tempo para o ensaio em branco com azida (Fase sólida II, Série II.1, Ensaio II.1.4)

Os resultados para os Ensaios II.1.3. e II.1.4. confirmaram que a azida de sódio é oxidada pelo dicromato de potássio, tendo levado ao aumento da CQO detectado nos Ensaios II.1.1. e II.1.2. e que a Filtralite não liberta quantidades significativas de carbono orgânico ou inorgânico, comparativamente ao que foi observado com o AGA. Assim, realizou-se um último ensaio (Ensaio II.1.5.), onde se excluiu a azida de sódio

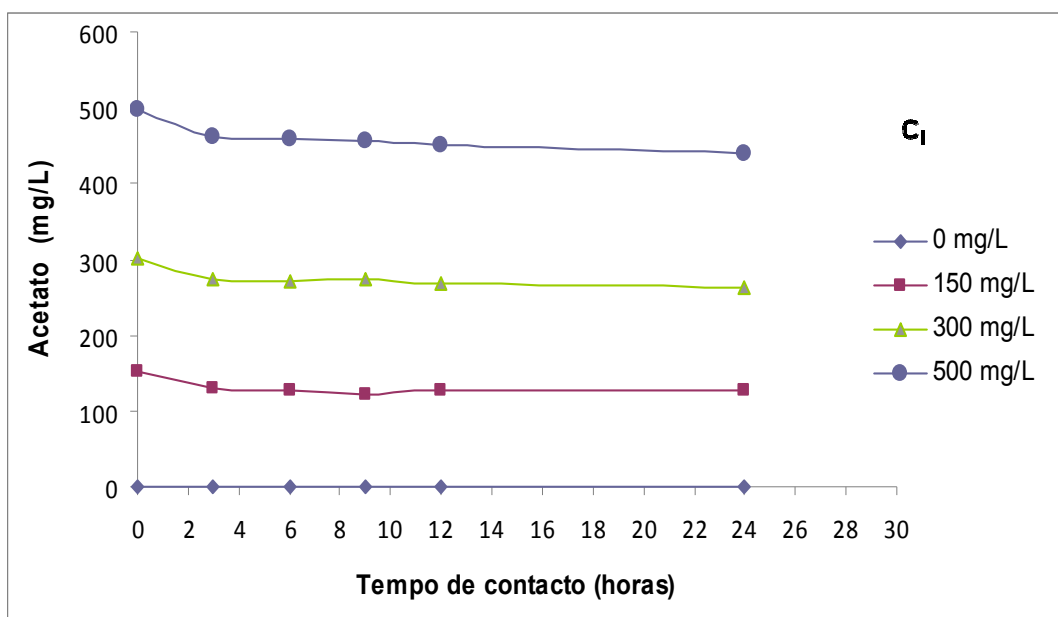
e se teve o cuidado de evitar a contaminação microbiológica do material e das soluções. Os resultados são apresentados nas Figuras 6.28 a 6.30.



**Figura 6.28.** Variação de pH no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida I I, Série II.1, Ensaio II.1.5)



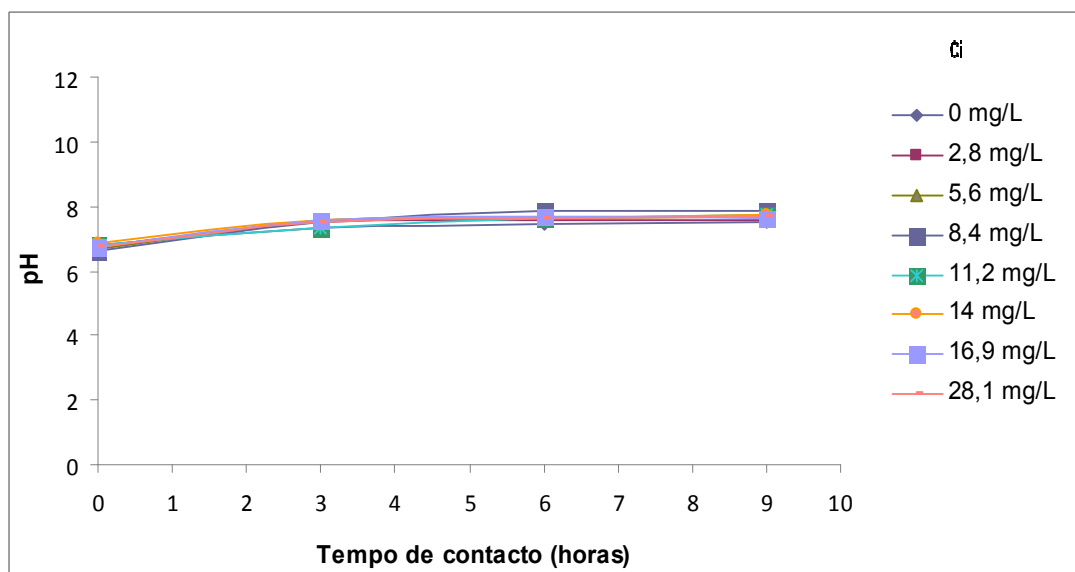
**Figura 6.29.** Variação de CQO no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase sólida II, Série II.1, Ensaio II.1.5)



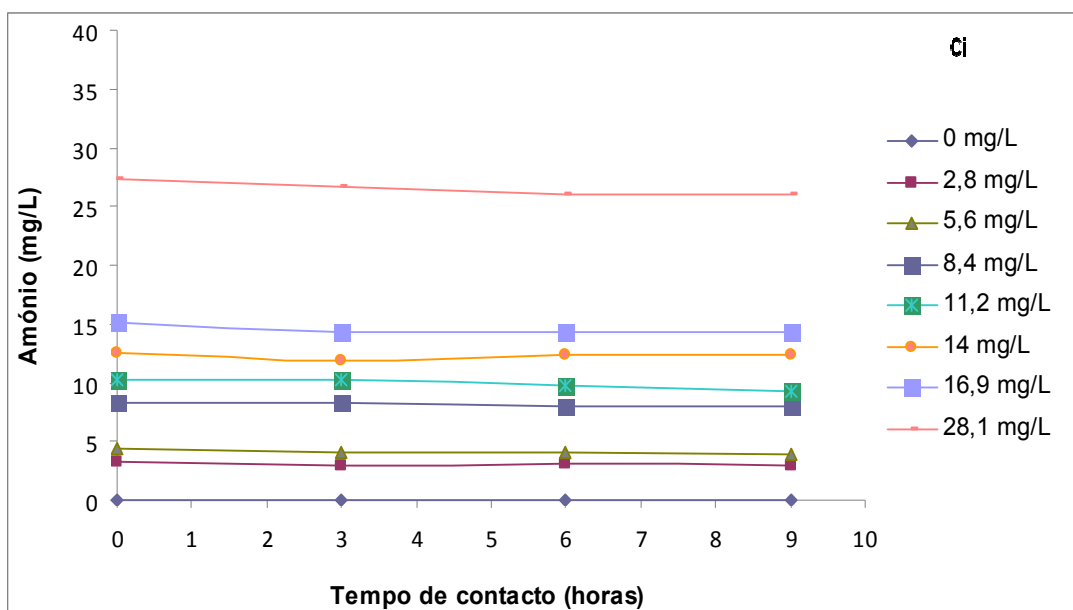
**Figura 6.30.** Variação da concentração de acetato no tempo para diferentes concentrações iniciais de acetato (Fase II, Série II.1, Ensaio II.1.5)

### Série II.2 – Ensaios com amónio

Os resultados dos ensaios com Filtralite e amónio são apresentados nas Figuras 6.31 e 6.32. A variação de pH para valores acima de 8 são devidos aos mesmos factores apresentados para o Ensaio II.1.1. A variação de amónio no tempo não é significativa.



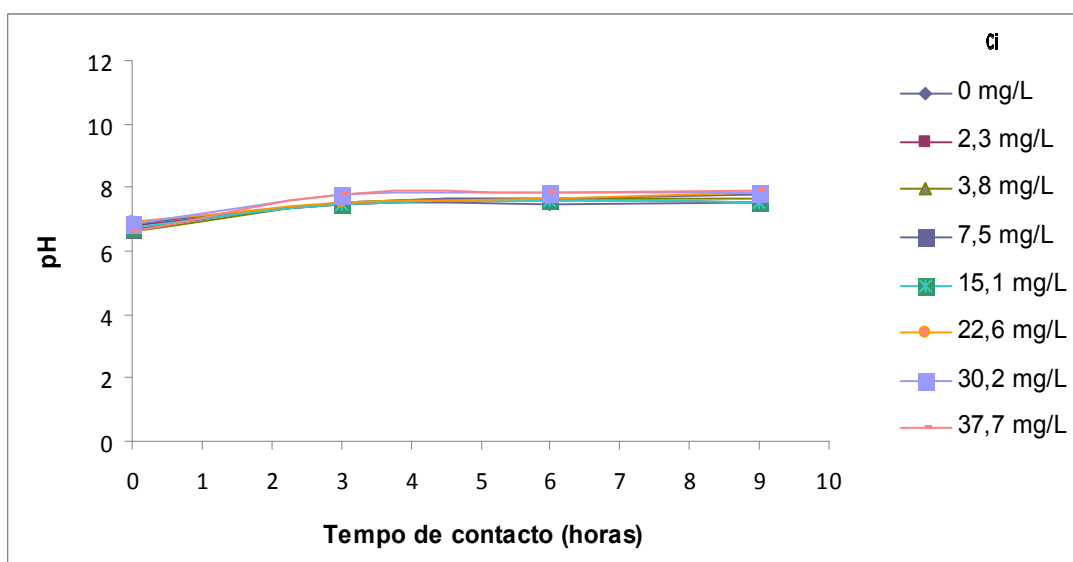
**Figura 6.31.** Variação de pH no tempo para diferentes concentrações iniciais de amónio (Fase sólida II, Série II.2)



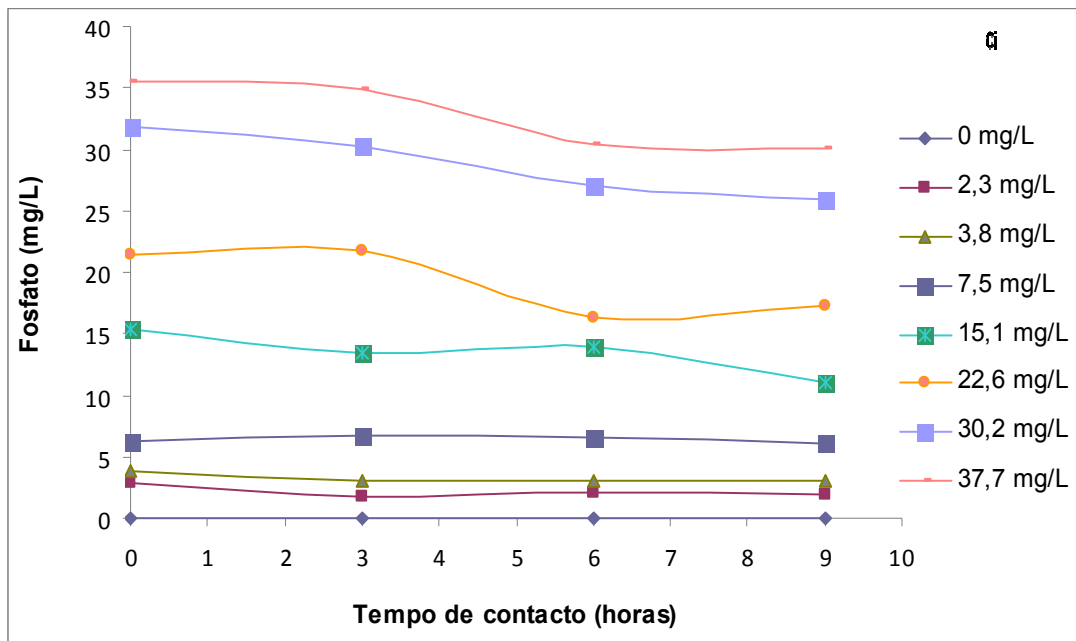
**Figura 6.32.** Variação da concentração de amónio no tempo para diferentes concentrações iniciais de amónio (Fase II, Série II.2)

### **Série II.3 – Ensaio com fosfato**

Os resultados dos ensaios com Filtralite e fosfato são apresentados nas Figuras 6.33 e 6.34.



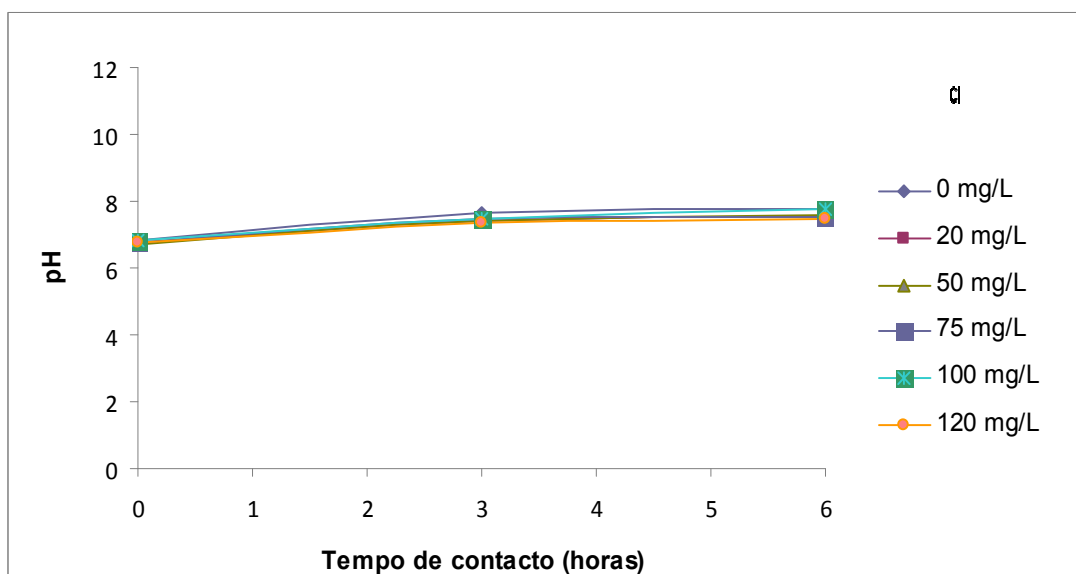
**Figura 6.33.** Variação de pH no tempo para diferentes concentrações iniciais de fosfato (Fase II, Série II.3)



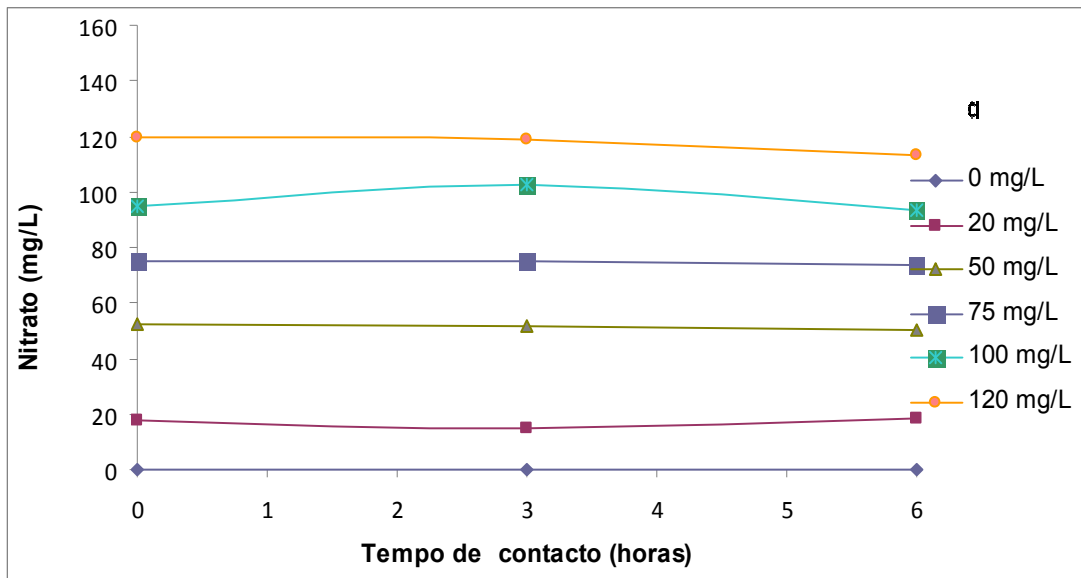
**Figura 6.34.** Variação da concentração de fosfato no tempo para diferentes concentrações iniciais de fosfato (Fase II, Série II.3)

#### **Série II.4 – Ensaios com nitrato**

Os resultados dos ensaios com Filtralite e nitrato são apresentados nas Figuras 6.35 e 6.36. A variação de pH para valores próximos de 8 são devidos aos mesmos factores apresentados para o Ensaio I.1.1. A variação de nitrato no tempo não é significativa.



**Figura 6.35.** Variação de pH no tempo para diferentes concentrações iniciais de nitrato (Fase II, Série II.4)



**Figura 6.36.** Variação da concentração de nitrato no tempo para diferentes concentrações iniciais de nitrato (Fase II, Série II.4)

## 7. ANÁLISE E DISCUSSÃO

### 7.1. Ensaio de adsorção com acetato

Independentemente do tipo de material utilizado, nos ensaios com acetato, a CQO aumentou no tempo para a generalidade das concentrações utilizadas, inclusive nos ensaios em branco (*i.e.* sem acetato) como se pode observar nas Figuras 6.2, 6.4, 6.11, 6.20, 6.22 e 6.29. Esta variação poderia estar relacionada com a presença de acetato, outras fontes de carbono e compostos inorgânicos libertados pelos agregados e a azida de sódio.

O Ensaio I.1.3 mostra que o AGA liberta quantidades consideráveis de carbono inorgânico (Figura 6.7), provavelmente devido à formação de carbonato de sódio, como resultado da reacção de NaOH não utilizado no processo de geopolimerização com o CO<sub>2</sub>. A Filtralite não liberta quantidades significativas de carbono (Figura 6.25).

A azida de sódio não parece reagir com qualquer dos agregados, mas é oxidada pelo dicromato de potássio utilizado na determinação de CQO. Os Ensaio I.1.4 e II.1.4 mostram que a CQO variou, ao longo do tempo, próximo dos 300 mg/L (Figuras 6.9 e 6.27). A reacção de oxidação pode ser desenvolvida no futuro, a fim de demonstrar que não deve ser utilizada azida de sódio, como inibidor do crescimento microbológico, e a CQO, como parâmetro para seguir a adsorção, em estudos de adsorção de moléculas orgânicas, como foi observado em alguns estudos consultados (Calheiros *et al.* (2008)). Será sempre preferível utilizar um método que detecte a molécula em estudo.

Assim, a subida de CQO observada nos ensaios com AGA estará associada à oxidação de compostos inorgânicos do AGA (carbonatos, CO<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, CO<sup>2+</sup> e cloretos) e da azida de sódio, utilizada como inibidor da actividade microbológica.

Nos ensaios com AGA o pH subiu sempre para valores entre 10 e 12. Esta variação está associada à libertação, para a fase aquosa, de excesso de iões alcalinos não utilizados no processo de geopolimerização do AGA, tal como também foi observado por Silva *et al.* (2009, 2010a). A provável formação de carbonato de sódio também terá contribuído para a subida do pH. Nos ensaios com Filtralite, a subida de pH para valores entre 8 e 9 também foi observada por Oliveira (2008) e Calheiros *et al.* (2008) e é explicada pela presença de Ca(OH)<sub>2</sub> e NaOH que não foi utilizado no processo de polimerização.

O decréscimo de acetato observado nos ensaios I.1.3 e II.1.3 (Figuras 6.5 e 6.23) não esteve associado a adsorção, mas sim à reacção entre este composto orgânico e a azida de sódio, até porque, nos ensaios I.1.5 e I.2.5, quando se retirou a azida do meio, a concentração de acetato no tempo, para qualquer das concentrações, não variou significativamente (Figuras 6.12 e 6.30). O acetato apresenta um baixo potencial para ser oxidado (Grady *et al.* (1999)) e, de acordo com Alfassi *et al.* (1987), o anião azida  $N_3^-$  pode reduzir o acetato a álcool etílico e, nestas condições, o acetato deixa de ser detectado pelo HPLC.

Nas Tabelas 7.1. e 7.2 apresentam-se os valores de acetato adsorvido em cada um dos agregados, para os Ensaio I.1.5 e II.1.5, respectivamente. Os valores foram calculados a partir das concentrações iniciais ( $C_i$ ) e finais ( $C_f$ ) em cada tempo de contacto, cuja variação foi apresentada nas Figuras 6.14 e 6.32, o volume de reacção (400 mL) e a massa de agregado utilizado em cada Erlenmeyer (que é apresentada no Anexo I), utilizando a Eq. (3.2).

A variação da remoção de acetato foi irregular ao longo do tempo, para qualquer dos agregados, com valores mais elevados para as concentrações mais elevadas. As taxas de adsorção foram inferiores a 0,07 mg/g (AGA) e 0,08 mg/g (Filtralite). Assim, apesar de ter sido detectada remoção de acetato, a sua variação irregular ao longo do tempo leva a admitir que se deveu mais a erro de determinação do que a adsorção, sendo, por esta razão, considerada negligenciável para qualquer dos agregados. A baixa adsorção de compostos orgânicos característicos de efluentes domésticos e industriais na Filtralite já tinha sido observada nos estudos de Vilpas *et al.* (2005) e Calheiros *et al.* (2008).

**Tabela 7.1.** Variação da massa de acetato adsorvida ( $Q_e$ , mg/g) no AGA em função de  $C_i$  e do tempo de contacto (Ensaio I.1.5)

Tempo de contacto (horas)	$C_i$ (mg/L)			
	0	150	300	500
0	-	-	-	-
3	0,000	0,000	0,068	0,007
6	0,000	0,000	0,029	0,013
9	0,000	0,000	0,031	0,017
12	0,000	0,000	0,048	0,042
24	0,000	0,000	0,052	0,038

**Tabela 7.2.** Variação da massa de acetato adsorvida ( $Q_e$ , mg/g) no Filtralite em função de  $C_i$  e do tempo de contacto (Ensaio II.1.5)

Tempo de contacto (horas)	$C_i$ (mg/L)			
	0	150	300	500
0	-	-	-	-
3	0,000	0,028	0,039	0,048
6	0,000	0,031	0,041	0,052
9	0,000	0,039	0,039	0,054
12	0,000	0,032	0,045	0,062
24	0,000	0,031	0,053	0,078

## 7.2. Ensaios de adsorção com amónio

Independentemente do agregado utilizado, a variação da concentração de amónio no tempo foi pouco significativa (Figuras 6.14 e 6.32), o que significa que este catião não tem afinidade para adsorver, física ou quimicamente, na superfície do AGA ou da Filtralite.

Nas Tabelas 7.3. e 7.4. apresentam-se os resultados de adsorção de amónio em presença do AGA (Série I.2) e Filtralite (Série II.2), respectivamente, para as concentrações e tempos de contacto estipulados na Tabela 4.1. Para o cálculo de  $Q_e$  utilizaram-se as concentrações iniciais ( $C_i$ ) e finais ( $C_f$ ) em cada tempo de contacto, cuja variação foi apresentada nas Figuras 6.14 e 6.32, o volume de reacção (400 mL) e a massa de agregado utilizado em cada Erlenmeyer (que é apresentada no Anexo I).

Em qualquer dos casos a massa adsorvida foi inferior a 0,01 mg/g, podendo admitir-se que não houve adsorção de amónio no AGA e Filtralite. Resultado semelhante foi observado por Namorado *et al.* (2004), em ensaios com Filtralite, e por Silva (2010), com o AGA, neste último caso utilizando ensaios em coluna.

A determinação do erro associado às medições, que se propaga ao cálculo da taxa de adsorção, pode ser útil para avaliar a qualidade dos resultados.

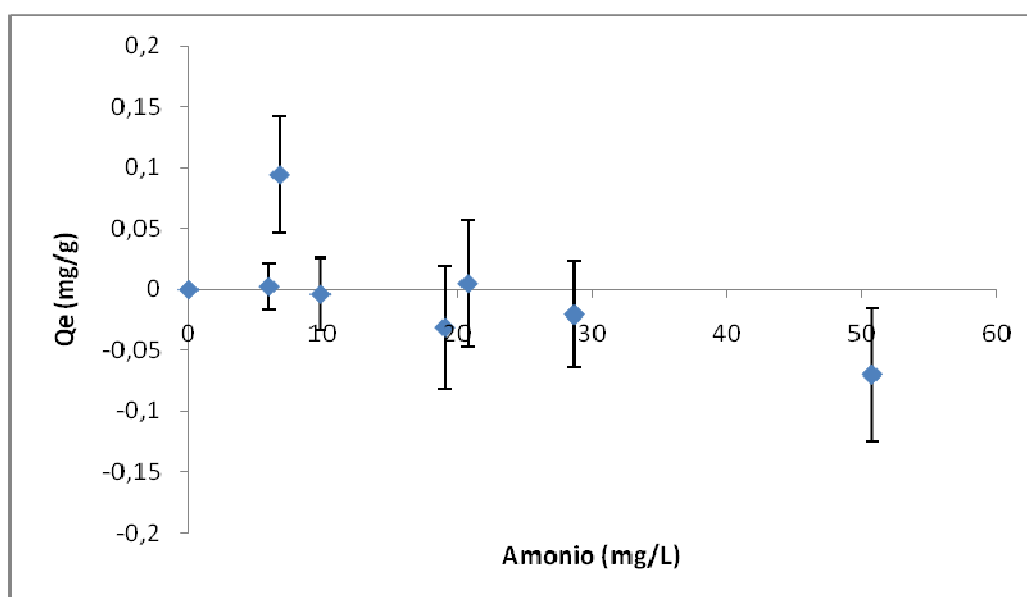
Fazendo a propagação de erros associados às determinações das concentrações, do volume de solução e das massas de adsorvato, tendo em atenção a Eq. (3.2), foi possível determinar o desvio padrão da adsorvidade para os ensaios com amónio em AGA (Figura 7.1.). Para traçar este gráfico foi necessário definir-se as concentrações de equilíbrio, que foram admitidas ocorrer para as 9 horas de ensaio.

**Tabela 7.3.** Variação da massa de amónio adsorvida ( $Q_e$ , mg/g) no AGA em função de  $C_i$  e do tempo de contacto (Série I.2)

Tempo de contacto (horas)	$C_i$ (mg/L)							
	0	2,8	5,6	8,4	11,2	14,0	16,9	28,1
0	-	-	-	-	-	-	-	-
3	0,000	0,003	0,005	0,001	0,000	0,009	0,006	0,000
6	0,000	0,007	0,002	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000
9	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000

**Tabela 7.4.** Variação da massa de amónio adsorvida ( $Q_e$ , mg/g) na Filtralite em função de  $C_i$  e do tempo de contacto (Série II.2)

Tempo de contacto (horas)	$C_i$ (mg/L)							
	0	2,8	5,6	8,4	11,2	14,0	16,9	28,1
0	-	-	-	-	-	-	-	-
3	0,000	0,004	0,004	0,000	0,001	0,008	0,010	0,009
6	0,000	0,002	0,005	0,002	0,007	0,001	0,011	0,017
9	0,000	0,005	0,007	0,004	0,012	0,001	0,010	0,017



**Figura 7.1.** Erro associado à adsorção de amónio no AGA (Série I.2)

A Figura 7.1 mostra uma grande variação do erro em relação ao eixo das abcissas, reforçando a conclusão que não houve adsorção de amónio no AGA.

### 7.3. Ensaio de adsorção com fosfato

A variação da concentração de fosfato no tempo, para qualquer dos agregados, foi mais significativa e menos irregular no tempo de ensaio (Figuras 6.16 e 6.34) do que para os outros adsorvatos, em especial para as concentrações mais elevadas (superiores a 22,6 mg/L), o que significa que este catião pode ter mais afinidade para adsorver, física ou quimicamente, na superfície do AGA ou da Filtralite.

Nas Tabelas 7.5. e 7.6. apresentam-se os resultados de adsorção de fosfato em presença do AGA (Série I.3) e Filtralite (Série II.3), respectivamente, para as concentrações e tempos de contacto estipulados na Tabela 4.1. Para o cálculo de  $Q_e$  utilizaram-se as concentrações iniciais ( $C_i$ ) e finais ( $C_f$ ) em cada tempo de contacto, cuja variação foi apresentada nas Figuras 6.16 e 6.34, o volume de reacção (400 mL) e a massa de agregado utilizado em cada Erlenmeyer (que é apresentada no Anexo I).

Os valores observados foram inferiores a 0,1 mg/g (AGA) e 0,2 mg/g (Filtralite), tendo, genericamente, aumentado no tempo para as concentrações acima de 22,6 mg/L, podendo admitir-se que houve uma pequena adsorção de fosfato nos dois agregados, com maior relevância para a Filtralite. Resultado semelhante foi observado por Silva (2010) com o AGA, neste último caso utilizando ensaios em coluna.

Os valores obtidos para a Filtralite são próximos dos mínimos observados por Adam *et al.* (2006), que utilizaram um agregado enriquecido com cálcio e magnésio e com pH superior a 10, tendo obtido taxas de adsorção entre 0,5 e 8 mg P/g. A mais elevada remoção de fósforo observada neste estudo, esteve relacionada com a formação de ligações Ca-P (na superfície da matriz sólida ou na formas de precipitados), que contribuíram para a remoção de 50% do fósforo disponível, devido à elevada concentração de iões  $Ca^{2+}$  e ao ambiente alcalino do meio.

Kaasik *et al.* (2008) estudaram o potencial de cinzas de xisto-betuminoso para serem utilizadas como materiais de enchimento de leitos de macrófitas. Este precursor apresentava, contudo, uma maior percentagem de CaO (29,2%) e uma menor percentagem de  $Al_2O_3$  (6,3%) e  $Fe_2O_3$  (3,6%) do que as observadas para o AGA (ver Tabela 5.1). A remoção de fósforo variou entre 0,02 e 65 mg P/g, para  $C_i$  entre 5 e 300 mg P/L, ou seja, a adsorção aumentou proporcionalmente ao aumento da concentração inicial de fósforo. A mais elevada remoção de fósforo parece ter estado associada à maior disponibilidade de iões  $Ca^{2+}$  que terão favorecido a remoção de

fósforo na forma de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . No entanto, numa revisão bibliográfica realizada por Johansson (2006), sobre vários enchimentos para leitos filtrantes, foram observadas remoções de fósforo entre 0,025 e 32 mg/g, que são próximas das registadas neste estudo com o AGA.

**Tabela 7.5.** Variação da massa de fosfato adsorvida ( $Q_e$ , mg/g) no AGA em função de  $C_i$  e do tempo de contacto (Série I.3)

Tempo de contacto (horas)	$C_i$ (mg/L)							
	0	2,3	3,8	7,5	15,1	22,6	30,2	37,7
0	-	-	-	-	-	-	-	-
3	0,000	0,012	0,009	0,000	0,000	0,004	0,033	0,076
6	0,000	0,000	0,004	0,000	0,007	0,065	0,085	0,088
9	0,000	0,010	0,000	0,000	0,03	0,080	0,095	0,092

**Tabela 7.6.** Variação da massa de fosfato adsorvida ( $Q_e$ , mg/g) na Filtralite em função de  $C_i$  e do tempo de contacto (Série II.3)

Tempo de contacto (horas)	$C_i$ (mg/L)							
	0	2,3	3,8	7,5	15,1	22,6	30,2	37,7
0	-	-	-	-	-	-	-	-
3	0,000	0,015	0,010	0,000	0,024	0,000	0,023	0,007
6	0,000	0,010	0,009	0,004	0,018	0,169	0,166	0,167
9	0,000	0,012	0,010	0,002	0,058	0,217	0,181	0,171

Similares conclusões foram observadas por Afridi (2008), utilizando Absol, com uma elevada percentagem de CaO (26,3%) e pH acima de 9, e uma superfície específica de 30,3  $\text{m}^2/\text{g}$ , quatro vezes superior à do AGA (7,9  $\text{m}^2/\text{g}$ ), que permitiu a remoção de fósforo entre 0,5 e 9 mg/g em 24 h de contacto.

A adsorção do fósforo poderá estar relacionada com a presença dos catiões  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , que fazem parte da constituição do AGA e Filtralite (ver Tabelas 5.1 e 5.2). Em solução alcalina predominam as formas  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ . Num primeiro passo, o ião fosfato complexa com os iões hidróxido presentes em solução, ligando-se seguidamente com os catiões disponíveis à superfície da matriz sólida (zona de

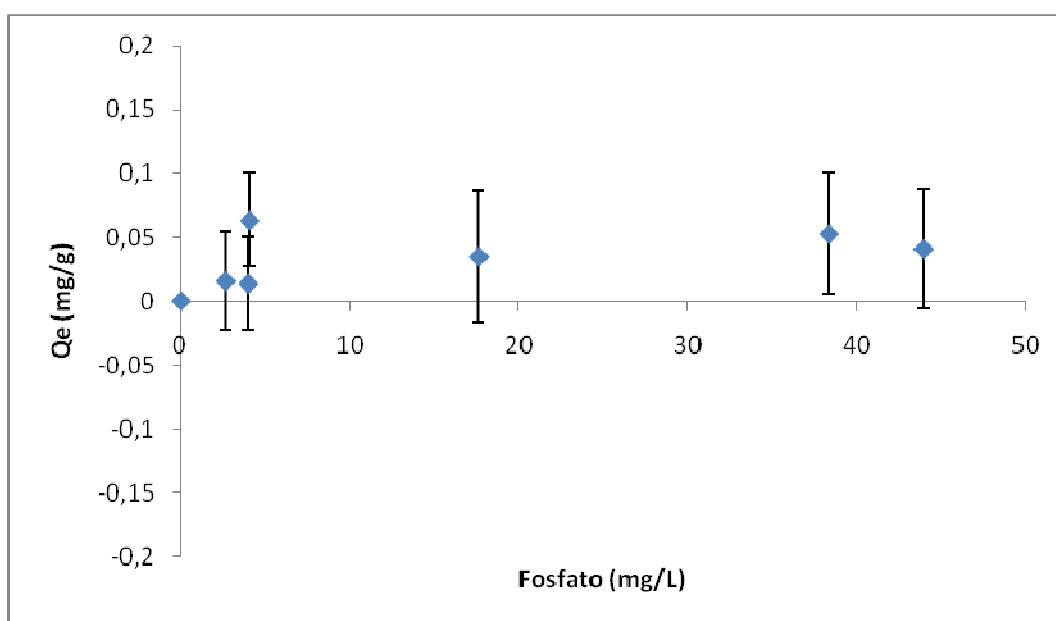
transição sólido-líquido), normalmente presentes aqui em maior concentração do que na fase aquosa, tendo maior afinidade para o  $\text{Ca}^{2+}$  (Adam *et al.* (2006)).

Esta complexação pode ter ocorrido na superfície da matriz de ambos os agregados, originando a adsorção do anião fosfato, ou em solução, originando a sua precipitação na forma de fosfato de cálcio, que apresenta uma solubilidade baixa em água.

Por outro lado, em meio alcalino, o  $\text{Ca}^{2+}$  pode também reagir com o ião carbonato, originando carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), que pode combinar-se com o ião ortofosfato originando hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ ), que precipita facilmente (Afridi (2008)). O ião fosfato também se pode ligar aos catiões  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , apesar de apresentar menor afinidade com estes catiões, formando precipitados como o fosfato de alumínio ( $\text{AlPO}_4$ ) e fosfato de ferro ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ).

Assim, a utilização de um AGA enriquecido em cálcio, por exemplo activado com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , como observado em Torgal (2007), poderá proporcionar maior disponibilidade de  $\text{Ca}^{2+}$  e, conseqüentemente, aumentar a adsorção de fósforo.

Fazendo a propagação de erros associados às determinações das concentrações de fosfato, do volume de solução e das massas de adsorvato, tendo em atenção a Eq. (3.2), foi possível determinar o desvio padrão da adsorvidade para os ensaios com AGA (Figura 7.2). Para traçar este gráfico foi necessário definir-se as concentrações de equilíbrio, que foram admitidas ocorrer para as 9 horas de ensaio.



**Figura 7.2.** Erro associado à adsorção de fosfatos no AGA (Série I.3)

A Figura 7.2 mostra uma pequena variação do erro em relação ao eixo das abcissas, comparativamente com o observado na Figura 7.2, reforçando a convicção que houve adsorção de fosfato no AGA.

#### 7.4. Ensaio de adsorção com nitrato

Independentemente do agregado utilizado, a variação da concentração de nitrato no tempo foi pouco significativa e irregular ao longo do tempo de contacto (Figuras 6.18 e 6.36), o que leva a admitir que este catião não tem afinidade para adsorver, física ou quimicamente, na superfície do AGA ou da Filtralite.

Nas Tabelas 7.7. e 7.8. apresentam-se os resultados de adsorção de nitrato em presença do AGA (Série I.4) e Filtralite (Série II.4), respectivamente, para as concentrações e tempos de contacto estipulados na Tabela 4.1. Para o cálculo de  $Q_e$  utilizaram-se as concentrações iniciais ( $C_i$ ) e finais ( $C_f$ ) em cada tempo de contacto, cuja variação foi apresentada nas Figuras 6.18 e 6.36, o volume de reacção (400 mL) e a massa de agregado utilizado em cada Erlenmeyer (que é apresentada no Anexo I).

Os valores observados foram inferiores a 0,02 mg/g para qualquer dos agregados, podendo admitir-se que não houve adsorção de nitrato no AGA e Filtralite. Resultado semelhante foi observado por Silva (2010) com o AGA, neste último caso utilizando ensaios em coluna.

**Tabela 7.7.** Variação da massa de nitrato adsorvida ( $Q_e$ , mg/g) no AGA em função de  $C_i$  e do tempo de contacto (Série I.4)

Tempo de contacto (horas)	$C_i$ (mg/L)					
	0	20	50	75	100	120
0	-	-	-	-	-	-
3	0,000	0,016	0,013	0,004	0,000	0,027
6	0,000	0,009	0,018	0,018	0,000	0,003

**Tabela 7.8.** Variação da massa de nitrato adsorvida ( $Q_e$ , mg/g) na Filtralite em função de  $C_i$  e do tempo de contacto (Série II.4)

Tempo de contacto (horas)	$C_i$ (mg/L)					
	0	20	50	75	100	120
0	-	-	-	-	-	-
3	0,000	0,017	0,001	0,000	0,000	0,014
6	0,000	0,000	0,015	0,014	0,014	0,021

## **8. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FUTURAS**

### **8.1. Conclusões**

Os agregados artificiais, à semelhança de outras aplicações em Engenharia Civil, podem constituir materiais alternativos para processos de tratamento de águas residuais por filme-fixo. Os resultados deste trabalho permitiram retirar as seguintes conclusões.

1. Contrariamente ao encontrado em alguns estudos, a CQO não é um parâmetro que deva ser utilizada para a avaliação da adsorção de compostos orgânicos em agregados artificiais, pois pode expressar também a oxidação de compostos inorgânicos libertados dos agregados, nomeadamente carbonatos, ferro e manganês, e de inibidores da actividade microbiológica. É preferível a determinação da molécula orgânica em estudo.

2. A azida de sódio, poderoso oxidante utilizado para a inibição de actividade microbiológica, não deve ser utilizada em estudos de adsorção de moléculas orgânicas, pois pode reduzi-las ou oxidá-las a outros compostos, que podem não ser detectados pelos métodos analíticos utilizados. Será preferível utilizar-se um ambiente esterilizado para evitar contaminação microbiológica.

3. Os resultados dos ensaios com ambos os agregados mostram que não ocorreu adsorção do acetato, amónio e nitrato sobre a matriz sólida. A adsorção do fosfato foi mais significativa, com taxas que atingiram valores de 0,1 mg/g (AGA) e 0,2 mg/g (Filtralite).

4. Apesar de ambos os agregados apresentarem uma elevada superfície específica, a sua composição não apresentou afinidade para adsorver os compostos estudados, com excepção para o fosfato, em especial para Filtralite, admitindo-se que sejam mais úteis para o desenvolvimento de biofilme com capacidade para biodegradação.

### **8.2. Recomendações futuras**

Este trabalho permitiu retirar, também, algumas conclusões para trabalho futuro, destacando-se:

1. O estudo da microporosidade de ambos os agregados, a fim de melhor perceber a estrutura interna dos poros.

2. Realizar novos ensaios com um AGA, activado com  $\text{Ca(OH)}_2$ , uma vez que se admite haver maior afinidade do anião fosfato para o catião cálcio do que para o catião sódio.
3. Avaliação das características físico-químicas dos agregados, e eventuais alterações durante o tempo de contacto, a fim de avaliar eventuais reacções quando em contacto com água.
4. Avaliação do efeito da variação de pH e de temperatura na cinética das reacções e em eventuais alterações nas características físico-químicas dos agregados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Adam K., Sovik A. e Krogstad (2006). Sorption of phosphorous to Filtralite TM – the effect of different scales. *Water Research*, 40, 1143-1154.
2. Afridi M. (2008). Phosphorous Removal from Wastewater Using Absol. A Novel Reactive Filter Material. Department of Land and Water Resource Engineering. Royal Institute of Technology (KTH), Estocolmo, Suécia.
3. Albuquerque A., Oliveira J., Semitela S. e Amaral L. (2009a). Influence of bed media characteristics on ammonia and nitrate removal in shallow horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Bioresource Technology*, 100, 6269-6277.
4. Alfassi Z., Harriman A., Huie R., Mosseri S. e Neta P. (1987). The redox potential of the azide/azidyl couple. *J. Phys. Chem.*, 91, 2120-2122.
5. Amuda O., Giwa A. e Bello I (2007). Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon, *Biochemical Engineering Journal*, 36, 2, 174-181.
6. APHA-AWWA-WEF (1999). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20ª Edição, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, EUA.
7. Asano T.; Burton F.; Leverenz H.; Tsuchihashi R. e Tchobanoglous G. (2007). Water Reuse. McGrawHill, New York, EUA.
8. Bandeiras R. (2009). Avaliação da Influência da Vegetação na Variação das Características Hidrodinâmicas em Leitões de Escoamento Subsuperficial e Horizontal. Tese de Mestrado de Engenharia Civil, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 128 pp.
9. Bilodeau A. e Malhotra V. (1998). High volume fly ash system: The concrete solution for sustainable development. *Actas do International Symposium on Sustainable Development of the Cement Industry*, Canada, 1-22.
10. Calheiros C., Rangel A. e Castro P. (2008). Evaluation of different substrates to support the growth of *Typha latifolia* in constructed wetlands treating tannery wastewater over long-term operation. *Biores. Technol.*, 99, 15, 6866–6877.
11. Coutinho J. (2002). Materiais de construção 2. Sebenta para as aulas de Materiais de Construção 2. DEC, FEUP, Porto.

12. Davidovits J. (1999). Chemistry of geopolymeric systems: Terminology. Actas da International Conference on Geopolymer, França.
13. Davidovits J. (1994). Properties of geopolymer cements. Actas da *First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, Kiev, Ucrânia, pp. 131-150.
14. Decreto-Lei nº 178/2006. Regime geral da gestão de resíduos. DR nº 171, Série I-A, de 5v de Setembro de 2006.
15. Decreto-Lei 152/97. Tratamento de águas residuais urbanas. DR-I Série A, 19 de Junho de 1997, 2959-2966.
16. Directiva n.º 2006/12/CE. Gestão de resíduos. Parlamento Europeu de 5 de Abril de 2006, Jornal Oficial da União Europeia L – 114, de 27 de Abril de 2006.
17. Directiva n.º 2000/60/CE. Directiva-quadro da água. Parlamento Europeu de 23 de Outubro de 2000, Jornal Oficial da União Europeia L – 327 de 22 de Dezembro de 2000.
18. Ding Z. (2002). Property improvement of Portland cement by incorporating with metakaolin and slag. *Cement and Concrete Research*, 33, 579-584.
19. Escobar, J. (2006). “Experimental Determination of The Aptitude to The Thermal Clay Expansion”. Universidade Nacional da Colombia, 70-80.
20. Grady Jr W., Daigger G. e Lim H. (1999). Biological Wastewater Treatment. 2ª Edição, Marcel Decker, Basel, Suíça, 1076 pp.
21. Gupta, K.; Ali, I.; Saini, V. (2006). Removal of Dyes from Wastewater Using Bottom Ash. *Chemistry Engineering*, 3655-3664.
22. Hans-Hungen B., Graf K. e Kappl M. (2003). Physics and Chemistry of Interfaces. WileyVCH Verlag & Co.KGaA, Reino Unido.
23. Hardjito D., Wallah S., Sumajouw e Rangun B. (2004). Fly Ash Based Geopolymer Concrete. Construction material for sustainable development. Relatório, Concrete World: Engineering & Materials, American Concrete Institute, India.
24. Johansson W. (2006). Substrates for phosphorus removal-Potential benefits for on-site wastewater treatment?. *Water Research*, 40, 1, 23–36.
25. Kaasik A., Vohla C., Motlep R., Mander U. e Kirsimae K. (2008). Hydrated calcareous oilshale ash as potential filter media for phosphorus removal in constructed wetlands. *Water Research*, 42, 4-5, 1315-1323.

26. Kalavathy, M.; Karthikeyan, T.; Rajgopal, S.; Miranda, L. (2005). Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto  $H_3PO_4^-$  activated rubber wood sawdust, *Journal of Colloid and Interface Science*, 292, 2, 354-62.
27. Lei n.º 58/2005. Leia da água. DR nº 249, Série I-A, de 29 de Dezembro de 2005.
28. Leite L. (2004). Separação dos Compostos do Soro do Leite por Filtração. Tese de Final de Curso de Química Industrial, Universidade da Beira Interior, Covilhã.
29. Lisboa S., Rosa G., Barbosa C., Pinho O. e Mateus R. (2004). Remoção de Fósforo de Efluentes Líquidos. Departamento de Engenharia Química e do Ambiente, Escola Superior de Tecnologia de Tomar, 1ª Edição.
30. Lourenço J. (2000). Estudos de Composição para a Produção de Betões de Agregados Leves de Argila Expandida. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior Técnico, Lisboa.
31. Maxit (2004). ETAR do Albarde/Vila Fernando - Empreitada de Saneamento 11. Memória descritiva. Projecto de execução. Subsistema de Vale do Mondego e Alto Zêzere. Maxit, Avelar.
32. Metcalf e Eddy (2003). Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse. Fourth edition. McGraw-Hill, New York, EUA, 1848 p.
33. Mezzari, I. (2002). Utilização de Carvões Adsorventes para o Tratamento de Efluentes Contendo Pesticidas. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Florianópolis, UFSC. 117pp
34. Metha P. (2001). Reducing the Environment Impact of Concrete. *Concrete International*, Oct. 2001, 61-66.
35. Moravia W., Oliveira C., Gumieri A. e Vasconcelos W. (2006). Caracterização microestrutural da argila expandida para aplicação como agregado em concreto estrutural leve. *Cerâmica*, 52, 193-199.
36. Namorado A., Figueiredo A., Cunha S., Mateus D. e Pinho H. (2004). Utilização de zonas húmidas artificiais para a remoção de azoto de efluentes urbanos. *Tecnologia da Água*, Edição I, 30–35.
37. Oliveira J. (2008). Estudo da Influência do Material de Enchimento na Remoção de Matéria Orgânica, Azoto e Sólidos em Leitões de Macrófitas do Tipo ESSH. Tese de Mestrado de Engenharia Sanitária, Universidade Nova de Lisboa, Monte de Caparica, Portugal, 125 pp.

38. Paulino C. e Soares P. (2004). Notas sobre erros de propagação, Secção de estatística e aplicação departamento de matemática. Sebenta, IST, Lisboa.
39. Palomo A., Grutzeć M. e Blanco M. (1999). Alkali – activated fly ashes. A cement for the future. *Cement and Concrete Research*, 29, 1323-1329.
40. Pereira R. (2006). Valorização de Resíduos Industriais como Fonte Alternativa Mineral: Composições Cerâmicas e cimentíceas. Tese de Doutoramento de Engenharia de Materiais, Universidade de Aveiro.
41. Radhika M. e Palanivellu K. (2006). Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent-Kinetics and isotherm analysis, *Journal of Hazardous Materials*, B138, 116-124.
42. Roskovic R. e Bjegovic D. (2005). Role of mineral additions in reducing CO<sub>2</sub> emission. *Cement and Concrete Research*, 35, 974-978.
43. Sawyer N. e McCarty L. (1978). Chemistry for Environmental Engineering. 3<sup>a</sup> Ed., McGraw-Hill Book Comp., New York, EUA.
44. Silva P. (2010). Avaliação da Capacidade de Tratamento de um Biofiltro com Utilização de Agregados Geopoliméricos Artificiais. Tese de Mestrado em Eng. Civil, UBI, Covilhã.
45. Silva I., Castro-Gomes J. e Albuquerque A. (2010b). Evaluation of the stability of waste-based geopolymeric artificial aggregates for wastewater treatment processes under different curing conditions. *Advances in Science and Technology*, 69, 86-91.
46. Silva I., Castro-Gomes J. e Albuquerque A. (2010a). Geopolymeric artificial aggregates as new materials for wastewater treatment processes. Actas da *International Conference on Sustainable Building Affordable to All (SB10)*, Vila Moura, Portugal, 17 a 19 de Março de 2010, 441-448.
47. Silva I., Castro-Gomes J. e Albuquerque A. (2009). Avaliação do potencial de utilização de agregados artificiais geopoliméricos de resíduos de minas em processos de tratamento de águas residuais. Actas da *Conferencia das Engenharias 2009*, 25 a 27 de Novembro de 2009, Covilhã, 6 pp.
48. Tangchirapat, W., Saeting T., Jaturapitakkul C., Kiattikomol K. e Siripanichgorn A. (2007). Use of waste ash from palm oil industry in concrete. *Waste Management*, 27, 81-88.

49. Teixeira Pinto A. (2004). Sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina do Metacaulino. Tese de Doutoramento. Universidade do Minho, Braga.
50. Torgal F., Castro-Gomes J. e Jalali S. (2008b). Investigations of tungsten mine waste geopolymeric binder: Strength and microstructure. *Construction and Building Materials*, 22, 11, 2212-2219.
51. Torgal F., Castro-Gomes J. e Jalali S. (2009). Utilization of mining wastes to produce geopolymeric binders. In Geopolymer: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications, Edited by John Provis and Jannie van Deventer, CRC press, Woodhead Publishing Limited, Inglaterra.
52. Torgal F. (2007). Desenvolvimento de Ligantes Obtidos por Activação Alcalina de Lamas Residuais das Minas da Panasqueira. Tese de Doutoramento. Universidade da Beira Interior, Covilhã.
53. Torgal F., Castro-Gomes J.P. e Jalali Said (2005). Geopolymeric binder using tungsten mine waste. *Actas do Geopolymer 2005 World Congress*, S. Quentin, França, 93-98.
54. Vieira, M. (2000). Betões de Elevado Desempenho com Agregados Leves. Durabilidade e microestrutura. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior Técnico, Lisboa.
55. Vilpas R., Valve M. e Raty S. (2005). Pilot plants in Finland. Technical report, Syke, MAXIT-Norden, Filandia, 48 pp.

# **ANEXOS**

## **ANEXO I**

### **Resultados das Medições – Ensaaios com AGA**

### I.1. Resultados dos ensaios Série I.1

Tabela I.1.1: Resultados dos ensaios AGA e acetato (Fase Sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.1)

Tempo de contacto (horas)	C <sub>i</sub> (mg/L)											
	0			150			300			500		
	pH	T (°C)	CQO (mg/L)	pH	T (°C)	CQO (mg/L)	pH	T (°C)	CQO (mg/L)	pH	T (°C)	CQO (mg/L)
0	7,01	21,8	7,2±17,2 (2)	6,83	22,6	93,3±18,6 (2)	7,01	23,5	293,2±9,1 (2)	6,92	24,2	576,0±35,9 (2)
3	10,14	22,3	213,8±28,4 (2)	10,78	22,7	249,9±164,5 (1)	10,78	23,9	466,8±113,3 (1)	10,72	24,1	599,7±7,2 (2)
6	10,73	22,3	142,3±20,7 (1)	10,81	22,4	183,6±16 (2)	10,81	23,7	516,3±78,3 (1)	10,67	23,8	593,2±18 (2)
9	10,69	22,3	180,4±23,5 (2)	10,78	22,7	183,7±4,1 (2)	10,77	23,2	485,3±12 (2)	10,64	24,4	726,3±22,2 (2)
V(mL)	1,5			1,5			1,5			1		
m <sub>AGA</sub> (g)	30,49			30,34			30,49			29,96		

valor médio e intervalo de confiança, considerando um nível de confiança de 95% para um tamanho de amostra de 1 e 2, para valores de CQO (mg/L).

**Tabela I.1.2:** Resultados dos ensaios AGA e acetato (Fase Sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.2)

Tempo de contacto (horas)	C <sub>i</sub> (mg/L)																			
	0					150					300					500				
	pH	T (°C)	CQO (mg/L)	[CH <sub>3</sub> COO-] <sub>I</sub> (mg/L)		pH	T (°C)	CQO (mg/L)	[CH <sub>3</sub> COO-] (mg/L)		pH	T (°C)	CQO (mg/L)	[CH <sub>3</sub> COO-] (mg/L)		pH	T (°C)	CQO (mg/L)	[CH <sub>3</sub> COO-] <sub>I</sub> (mg/L)	
0	7,01	21,8	10,7±29,8 (1)	0,0		6,83	21,7	152,2±20,9 (1)	151,4		7,01	22,2	302,1±0,2 (1)	290,9		6,90	21,9	574,6±71,5 (1)	491,6	
3	10,74	21,7	223,9±29,4 (1)	0,0		10,78	21,9	323,6±39,9 (1)	106,9		10,78	22,0	429,9±4,3 (1)	218,8		10,72	22,2	596,9±4,7 (1)	430,3	
6	10,73	21,8	192,1±10,9 (1)	0,0		10,81	21,8	336,3±4,1 (1)	0,1		10,81	22,1	458,0±4,8 (1)	88,6		10,67	21,3	486,7±23,6 (1)	199,1	
9	10,69	21,6	163,5±15,2 (1)	0,1		10,78	21,8	316,4±13,3 (1)	0,0		10,77	22,0	482,7±20,5 (1)	47,2		10,64	22,1	721,5±38,0 (1)	156,8	
V(mL)	1,5					1,5					1,5					1				
m <sub>AGA</sub> (g)	30,63					29,99					29,80					30,59				

valor médio e intervalo de confiança, considerando um nível de confiança de 95% para um tamanho de amostra de 1, para valores de CQO (mg/L).

**Tabela I.1.3:** Resultados dos ensaios AGA e acetato (Fase Sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.3)

Tempo de contacto (horas)	Ensaio em branco				
	pH	T (°C)	COT (mg/L)	CIT (mg/L)	CT (mg/L)
0	6,67	22,0	2,68	14,53	17,21
3	10,54	22,1	1,97	46,83	48,79
6	11,22	22,2	5,91	62,08	67,99
9	11,42	22,1	6,76	73,64	77,11
<b>m<sub>AGA</sub> (g)</b>	<b>30,19</b>				

**Tabela I.1.4:** Resultados dos ensaios AGA e acetato (Fase Sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.4)

Tempo de contacto (horas)	Ensaio em branco		
	pH	T (°C)	CQO (mg/L)
0	7,77	21,9	304,3
3	10,79	22,0	253,3
6	10,73	21,7	306,5
9	10,72	21,8	304,8
<b>m<sub>AGA</sub> (g)</b>	<b>29,97</b>		

**Tabela I.1.5:** Resultados dos ensaios AGA e acetato (Fase Sólida I, Série I.1, Ensaio I.1.5)

Tempo de contacto (horas)	C <sub>i</sub> (mg/L)																							
	0						150						300						500					
	pH	T (°C)	CQO (mg/L)	[CH <sub>3</sub> COO-] <sub>J</sub> (mg/L)	pH	T (°C)	CQO (mg/L)	[CH <sub>3</sub> COO-] <sub>J</sub> (mg/L)	pH	T (°C)	CQO (mg/L)	[CH <sub>3</sub> COO-] <sub>J</sub> (mg/L)	pH	T (°C)	CQO (mg/L)	[CH <sub>3</sub> COO-] <sub>J</sub> (mg/L)	pH	T (°C)	CQO (mg/L)	[CH <sub>3</sub> COO-] <sub>J</sub> (mg/L)				
0	6,66	20,9	0,0±0,0 (1)	0,0	6,78	20,9	122,4±45,5 (1)	150,2	6,65	21,0	73,8±6,1 (1)	295,5	6,7	21,0	245,4±60,4 (1)	483,1								
3	10,84	20,3	0,0±0,0 (1)	0,0	10,89	20,5	131,5±18,1 (1)	150,0	10,88	20,6	98,1±65,8 (1)	242,8	10,83	20,8	186,3±73,4 (1)	477,3								
6	10,79	20,7	0,0±0,0 (1)	0,0	10,87	20,3	136,6±70,0 (1)	151,6	10,86	20,5	80,4±22,9 (1)	272,7	10,80	20,8	191,2±37,3 (1)	473,4								
9	10,88	21,6	0,0±0,0 (1)	0,0	10,94	21,7	122,9±40,7 (1)	150,2	10,96	21,9	88,5±19,4 (1)	271,6	10,91	21,8	195,3±18,7 (1)	470,3								
12	10,96	20,5	0,0±0,0 (1)	0,0	11,02	20,8	119,5±44,5 (1)	150,1	11,03	20,6	90,5±9,8 (1)	258,4	10,99	20,7	152,3±19,0 (1)	451,2								
24	10,94	21,6	0,0±0,0 (1)	0,0	10,94	21,9	101,2±14,4 (1)	152,0	10,96	21,8	86,7±10,7 (1)	255,5	10,97	22,0	187,5±32,3 (1)	454,0								
V(mL)	1,5						1,5						1,5						1					
m <sub>AGA</sub> (g)	29,72						30,64						30,62						30,31					

valor médio e intervalo de confiança, considerando um nível de confiança de 95% para um tamanho de amostra de 1, para valores de CQO (mg/L).

**Tabela I.1.6:** Resultados dos ensaios AGA e N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Fase Sólida I, Série I.2)

Tempo de contacto (horas)	C <sub>i</sub> (mg/L)																							
	0			5			10			15			20			25			30			50		
	pH	T (°C)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)]	pH	T (°C)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)]	pH	T (°C)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)]	pH	T (°C)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)]	pH	T (°C)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)]	pH	T (°C)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)]	pH	T (°C)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)]	pH	T (°C)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)]
0	6,68	22,7	0,0±0,0 (1)	6,64	22,7	6,2±0,5 (1)	6,61	22,6	13,8±2,1 (1)	6,63	22,6	16,7±2,7 (1)	6,61	22,6	21,2±3,2 (1)	6,65	22,6	27,1±3,7 (1)	6,61	22,8	46,5±3,2 (1)	6,61	22,8	46,5±3,2 (1)
3	10,77	23,3	0,0±0,0 (1)	10,72	23,5	5,8±0,5 (1)	10,66	23,1	6,3±0,5 (1)	10,66	23,6	18,5±2,1 (1)	10,63	23,2	20,0±3,2 (1)	10,59	23,3	26,3±3,7 (1)	10,44	23,3	48,1±5,3 (1)	10,44	23,3	48,1±5,3 (1)
6	10,70	23,8	0,0±0,0 (1)	10,66	23,9	5,2±0,5 (1)	10,61	23,3	6,1±2,7 (1)	10,58	24,0	19,6±2,1 (1)	10,57	23,4	19,8±1,6 (1)	10,55	23,7	28,8±3,2 (1)	10,45	23,7	50,8±2,1 (1)	10,45	23,7	50,8±2,1 (1)
9	10,64	23,7	0,0±0,0 (1)	10,61	24,1	6,0±0,5 (1)	10,56	23,6	6,8±1,6 (1)	10,54	23,9	19,0±2,7 (1)	10,54	23,6	20,8±4,3 (1)	10,53	23,7	28,7±1,6 (1)	10,44	23,8	50,8±1,1 (1)	10,44	23,8	50,8±1,1 (1)
<b>m<sub>AGA</sub> (g)</b>	30,77			30,03			29,76			30,65			29,67			29,94			30,68			29,62		

valor médio e intervalo de confiança, considerando um nível de confiança de 95% para um tamanho de amostra de 1, para valores de concentração de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (mg/L).

**Tabela I.1.7:** Resultados dos ensaios AGA e P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Fase Sólida I, Série I.3)

Tempo de contacto (horas)	C <sub>i</sub> (mg/L)																							
	0			3			5			10			20			30			40			50		
	pH	T (°C)	[P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] (mg/L)	pH	T (°C)	[P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] (mg/L)	pH	T (°C)	[P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] (mg/L)	pH	T (°C)	[P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] (mg/L)	pH	T (°C)	[P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] (mg/L)	pH	T (°C)	[P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] (mg/L)	pH	T (°C)	[P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] (mg/L)			
0	6,62	21,7	0,0±0,0 (1)	6,58	21,8	2,8±2,0 (1)	6,60	21,8	3,7±2,0 (1)	6,62	21,8	7,9±5,7 (1)	6,63	21,8	17,9±0,8 (1)	6,65	21,8	30,5±4,5 (1)	6,70	21,9	43,3±2 (1)	6,64	21,9	50,0±5,7 (1)
3	10,89		0,0±0,0 (1)	11,00	21,9	1,6±0,9 (1)	10,91	22,1	2,8±0,4 (1)	10,92	22,0	8,2±0,7 (1)	10,76	22,1	18,1±0,4 (1)	10,61	22,2	30,1±2,4 (1)	10,59	22,0	40,1±0,4 (1)	10,59	22,0	42,3±0,4 (1)
6	10,89	22,2	0,0±0,0 (1)	11,07	22,5	3,8±0,8 (1)	10,91	22,3	3,2±0,8 (1)	10,93	22,5	8,5±0,3 (1)	10,92	22,5	18,6±3,3 (1)	10,78	22,4	24,3±2,4 (1)	10,68	22,2	35,6±0,4 (1)	10,61	22,4	43,2±0,4 (1)
9	10,85	22,2	0,0±0,0 (1)	11,05	22,5	1,8±1,0 (1)	22,3	10,95	4,7±1,6 (1)	10,91	22,4	8,4±0,4 (1)	10,90	22,5	15,1±1,6 (1)	10,77	22,4	24,9±0,4 (1)	10,66	22,3	35,1±2,0 (1)	10,61	22,2	43,7±0,8 (1)
m <sub>AGA</sub> (g)	29,92			30,79			29,75			30,22			30,29			29,49			29,49			30,43		

valor médio e intervalo de confiança, considerando um nível de confiança de 95% para um tamanho de amostra de 1, para valores de concentração de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (mg/L).

**Tabela I.1.8:** Resultados dos ensaios AGA e nitrato (Fase Sólida I, Série I.4)

Tempo de contacto (horas)	C <sub>i</sub> (mg/L)																	
	0			20			50			75			100			120		
	pH	T (°C)	[NO <sub>3</sub> ] (mg/L)	pH	T (°C)	[NO <sub>3</sub> ] (mg/L)	pH	T (°C)	[NO <sub>3</sub> ] (mg/L)	pH	T (°C)	[NO <sub>3</sub> ] (mg/L)	pH	T (°C)	[NO <sub>3</sub> ] (mg/L)	pH	T (°C)	[NO <sub>3</sub> ] (mg/L)
0	6,91	21,2	0,0	6,83	21,1	21,0	6,85	21,3	49,8	6,81	21,2	72,6	6,82	21,3	96,40	6,91	20,9	119,0
3	10,35	21,3	0,0	10,56	21,3	19,8	10,44	21,3	48,8	10,49	21,3	72,3	10,45	21,2	98,2	10,51	21,2	117,0
6	10,73	21,2	0,0	10,75	21,2	20,3	10,61	21,2	48,4	10,69	21,4	71,1	10,69	21,1	101	10,52	21,3	118,0
m <sub>AGA</sub> (g)	30,14			29,57			30,34			30,47			30,39			30,06		

## **ANEXO II**

### **Resultados das Medições – Ensaio com Filtralite**

## II.1. Resultados dos ensaios Série II.1

Tabela II.1.1: Resultados dos ensaios Filtralite e acetato (Fase Sólida II, Série II.1, Ensaio II.1.1)

Tempo de contacto (horas)	C <sub>i</sub> (mg/L)											
	0			150			300			500		
	pH	T (°C)	CQO (mg/L)	pH	T (°C)	CQO (mg/L)	pH	T (°C)	CQO (mg/L)	pH	T (°C)	CQO (mg/L)
0	7,01	22,0	7,2±17,2 (2)	6,88	22,9	165,6±8,5 (2)	6,92	24,0	333,3±34,4 (2)	7,13	24,1	598,7±61,2 (2)
3	7,97	22,0	149,2±27,4 (2)	7,93	22,6	266,5±10,8 (1)	7,99	23,5	259,2±2,6 (1)	8,19	24,2	704,9±10,6 (2)
6	8,03	22,1	165,2±17,7 (1)	8,12	22,6	367,0±39,6 (2)	7,89	23,7	396,9±1,7 (1)	8,12	24,0	690,8±11,6 (2)
9	8,00	22,1	170,0±25,5 (2)	7,98	22,8	289,3±8,3 (2)	7,88	23,8	400,2±4,4 (2)	8,15	23,8	717,1±23,6 (2)
V(mL)	1,5			1,5			1,5			1		
M <sub>Filtralite</sub> (g)	29,90			30,49			30,56			30,62		

<sup>1)</sup> valor médio e intervalo de confiança, considerando um nível de confiança de 95% para um tamanho de amostra de 1 e 2, para valores de CQO (mg/L).

**Tabela II.1.2:** Resultados dos ensaios Filtralite e acetato (Fase Sólida II, Série II.1, Ensaio II.1.2)

Tempo de contacto (horas)	C <sub>i</sub> (mg/L)																			
	0					150					300					500				
	pH	T (°C)	CQO (mg/L)	[CH <sub>3</sub> COO-] <sub>J</sub> (mg/L)		pH	T (°C)	CQO (mg/L)	[CH <sub>3</sub> COO-] <sub>J</sub> (mg/L)		pH	T (°C)	CQO (mg/L)	[CH <sub>3</sub> COO-] <sub>J</sub> (mg/L)		pH	T (°C)	CQO (mg/L)	[CH <sub>3</sub> COO-] <sub>J</sub> (mg/L)	
0	6,88	21,8	10,7±29,8 (1)	0,0	6,80	21,6	150,8±5,2 (1)	149,3	6,78	21,9	322,7±6,8 (1)	296,4	6,75	22,0	248,9±43,5 (1)	499,4				
3	7,97	21,7	151,9±28,5 (1)	0,0	7,93	21,9	278,6±13,5 (1)	102,8	8,12	22,3	256,5±10,2 (1)	204,5	8,19	22,2	700,2±11,6 (1)	403,6				
6	8,03	21,8	192,5±23,5 (1)	0,0	7,89	21,8	298,9±9,4 (1)	0,3	7,89	22,0	276,1±31,4 (1)	136,5	8,23	21,9	720,5±11,9 (1)	240,0				
9	8,12	21,8	153,3±14,0 (1)	0,0	8,05	22,0	299,3±6,4 (1)	0,0	7,88	22,1	258,8±16,3 (1)	65,0	8,18	22,1	744,6±0,6 (1)	212,1				
V(mL)	1,5					1,5					1,5					1				
M <sub>Filtralite</sub> (g)	30,17					29,59					30,06					30,13				

valor médio e intervalo de confiança, considerando um nível de confiança de 95% para um tamanho de amostra de 1, para valores de CQO (mg/L).

Tabela II.1.3: Resultados dos ensaios Filtralite e acetato (Fase Sólida II, Série II.1, Ensaio II.1.3)

Tempo de contacto (horas)	Ensaio em branco				
	pH	T (°C)	COT (mg/L)	CIT (mg/L)	CT (mg/L)
0	6,71	23,7	7,72	1,35	9,07
3	8,21	22,8	9,38	2,40	11,78
6	8,33	23,0	5,91	3,14	9,05
9	8,35	22,3	7,39	6,17	13,56
<b>M<sub>Filtralite</sub> (g)</b>	30,04				

Tabela II.1.4: Resultados dos ensaios Filtralite e acetato (Fase Sólida II, Série II.1, Ensaio II.1.4)

Tempo de contacto (horas)	Ensaio em branco		
	pH	T (°C)	CQO (mg/L)
0	6,82	22,0	306
3	8,11	22,4	266
6	8,21	22,3	334
9	8,18	22,2	289
<b>M<sub>Filtralite</sub> (g)</b>	29,97		

**Tabela II.1.5:** Resultados dos ensaios Filtralite e acetato (Fase Sólida II, Série II.1, Ensaio II.1.5)

Tempo de contacto (horas)	C <sub>i</sub> (mg/L)																							
	0						150						300						500					
	pH	T (°C)	CQO (mg/L)	[CH <sub>3</sub> COO-] <sub>J</sub> (mg/L)	pH	T (°C)	CQO (mg/L)	[CH <sub>3</sub> COO-] <sub>J</sub> (mg/L)	pH	T (°C)	CQO (mg/L)	[CH <sub>3</sub> COO-] <sub>J</sub> (mg/L)	pH	T (°C)	CQO (mg/L)	[CH <sub>3</sub> COO-] <sub>J</sub> (mg/L)	pH	T (°C)	CQO (mg/L)	[CH <sub>3</sub> COO-] <sub>J</sub> (mg/L)				
0	6,78	20,9	0,0±0,0 (1)	0,0	6,98	21,0	122,4±45,5 (1)	151,2	6,86	21,0	73,8±6,1 (1)	302,2	6,91	21,0	245,4±60,4 (1)	498,4								
3	7,91	20,4	0,0±0,0 (1)	0,0	7,56	20,5	131,5±18,1 (1)	129,8	7,66	20,9	98,1±65,8 (1)	272,4	7,45	20,0	186,3±73,4 (1)	461,8								
6	8,12	20,2	0,0±0,0 (1)	0,0	7,86	20,4	136,6±70,0 (1)	127,7	7,95	20,9	80,4±22,9 (1)	270,4	7,64	20,8	191,2±37,3 (1)	459,0								
9	8,00	21,6	0,0±0,0 (1)	0,0	7,74	21,8	122,9±40,7 (1)	122,3	8,05	22,1	88,5±19,4 (1)	272,5	7,68	21,9	195,3±18,7 (1)	457,3								
12	8,14	20,8	0,0±0,0 (1)	0,0	7,94	20,8	119,5±44,5 (1)	127,0	8,02	20,7	90,5±9,8 (1)	267,9	7,65	20,8	152,3±19,0 (1)	451,8								
24	8,26	22,0	0,0±0,0 (1)	0,0	7,93	21,9	101,2±14,4 (1)	128,0	7,98	21,7	86,7±10,7 (1)	261,5	7,71	21,7	187,5±32,3 (1)	439,9								
V(mL)	1,5						1,5						1,5						1					
m <sub>AGA</sub> (g)	29,96						29,63						30,47						29,96					

**Tabela II.1.6:** Resultados dos ensaios Filtralite e N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Fase Sólida II, Série II.2)

Tempo de contacto (horas)	C <sub>i</sub> (mg/L)																							
	0			5			10			15			20			25			30			50		
	pH	T (°C)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)]	pH	T (°C)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)]	pH	T (°C)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)]	pH	T (°C)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)]	pH	T (°C)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)]	pH	T (°C)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)]	pH	T (°C)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)]			
0	6,78	22,1	0,0±0,0 (1)	6,74	22,1	5,9±0,8 (1)	6,68	22,1	7,8±0,3 (1)	6,63	22,0	14,6±2,1 (1)	6,78	22,1	18,3±2,7 (1)	6,88	22,0	22,1±2,7 (1)	6,64	22,0	26,9±1,5 (1)	6,62	22,0	48,5±8,5 (1)
3	7,33	22,8	0,0±0,0 (1)	7,49	22,8	5,3±0,8 (1)	7,58	22,9	7,2±0,8 (1)	7,51	22,7	6,7±1,1 (1)	7,33	22,6	18,1±2,1 (1)	7,54	22,8	21,0±1,6 (1)	7,54	22,7	25,6±3,7 (1)	7,48	22,8	47,3±9,6 (1)
6	7,42	23,5	0,0±0,0 (1)	7,59	23,6	5,6±0,5 (1)	7,65	23,5	7,1±1,1 (1)	7,88	23,8	6,2±1,1 (1)	7,65	23,7	17,3±2,1 (1)	7,64	23,5	21,9±3,2 (1)	7,66	23,6	25,4±3,2 (1)	7,63	23,5	46,2±14,9 (1)
9	7,48	23,1	0,0±0,0 (1)	7,54	23,4	5,2±1,1 (1)	7,68	23,1	6,8±1,3 (1)	7,86	23,3	6,1±3,7 (1)	7,77	23,5	16,5±3,2 (1)	7,76	23,3	21,9±2,1 (1)	7,68	23,2	25,6±3,7 (1)	7,71	23,4	46,2±6,4 (1)
m <sub>Filtralite</sub> (g)	30,07			30,13			30,10			30,30			30,26			30,24			30,21			30,21		

valor médio e intervalo de confiança, considerando um nível de confiança de 95% para um tamanho de amostra de 1, para valores de concentração de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (mg/L).

**Tabela II.1.7:** Resultados dos ensaios Filtralite e P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Fase Sólida II, Série II.3)

Tempo de contacto (horas)	C <sub>i</sub> (mg/L)																							
	0			3			5			10			20			30			40			50		
	pH	T (°C)	[e P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] (mg/L)	pH	T (°C)	[e P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] (mg/L)	pH	T (°C)	[e P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] (mg/L)	pH	T (°C)	[e P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] (mg/L)	pH	T (°C)	[e P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] (mg/L)	pH	T (°C)	[e P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] (mg/L)	pH	T (°C)	[e P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] (mg/L)			
0	6,86	21,9	0,0±0,0 (1)	6,82	22,0	3,8±3,3 (1)	6,62	22,0	5,0±1,6 (1)	6,68	21,9	8,2±1,6 (1)	6,75	22,0	20,3±4,9 (1)	6,89	22,0	28,5±1,6 (1)	6,83	21,9	42,3±3,3 (1)	6,61	22,0	47,0±2,4 (1)
3	7,45	22,0	0,0±0,0 (1)	7,46	22,3	2,4±0,8 (1)	6,54	22,1	4,0±2,9 (1)	7,51	22,2	8,8±1,6 (1)	7,48	22,1	17,9±0,0 (1)	7,54	22,2	28,9±0,4 (1)	7,75	22,0	40,1±0,4 (1)	7,78	22,1	46,3±1,2 (1)
6	7,48	22,4	0,0±0,0 (1)	7,63	22,6	2,8±0,4 (1)	6,67	22,5	4,1±0,8 (1)	7,66	22,6	8,7±2,0 (1)	7,59	22,6	18,5±0,4 (1)	7,67	22,5	21,7±1,6 (1)	7,82	22,3	35,8±1,6 (1)	7,85	22,5	40,3±0,4 (1)
9	7,52	22,8	0,0±0,0 (1)	6,55	22,8	2,6±0,8 (1)	6,64	22,7	4,0±2,0 (1)	7,79	22,9	8,0±2,0 (1)	7,53	22,7	14,6±2,4 (1)	7,82	22,8	22,9±1,2 (1)	7,83	22,6	34,4±2,9 (1)	7,89	22,8	39,9±3,7 (1)
m <sub>Filtralite</sub> (g)	29,98			29,86			29,80			30,19			29,81			29,76			29,82			30,10		

valor médio e intervalo de confiança, considerando um nível de confiança de 95% para um tamanho de amostra de 1, para valores de concentração de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (mg/L).

**Tabela II.1.8:** Resultados dos ensaios Filtralite e nitrato (Fase Sólida II, Série II.4)

Tempo de contacto (horas)	C <sub>i</sub> (mg/L)																	
	0			20			50			75			100			120		
	pH	T (°C)	[NO <sub>3</sub> ] (mg/L)	pH	T (°C)	[NO <sub>3</sub> ] (mg/L)	pH	T (°C)	[NO <sub>3</sub> ] (mg/L)	pH	T (°C)	[NO <sub>3</sub> ] (mg/L)	pH	T (°C)	[NO <sub>3</sub> ] (mg/L)	pH	T (°C)	[NO <sub>3</sub> ] (mg/L)
0	6,81	21,2	0	6,77	21,1	18	6,71	21,0	52,1	6,75	21,2	74,8	6,80	21,0	95	6,74	21,1	120
3	7,67	20,9	0	7,39	21,3	14,6	7,43	21,3	52	7,46	21,2	75,0	7,49	21,3	103	7,37	21,1	119
6	7,77	21,3	0	7,51	21,2	18,2	7,56	21,2	50	7,53	21,3	73,8	7,75	21,2	93,4	7,48	21,2	113
m <sub>Filtralite</sub> (g)	28,78			28,67			28,78			28,74			28,75			28,76		

