



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Engenharia

Utilização de resíduo de polimento de porcelanato para remoção de cobre e zinco de escorrências rodoviárias

Sérgio José de Oliveira Ribeiro

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

Orientador: Prof. Doutor António João Carvalho de Albuquerque
(DECA-UBI)
Coorientador: Prof. Doutor Paulo Sérgio Scalize (EEC-UFG, Brasil)

Covilhã, junho de 2015

Dedicatória

Aos que me apoiaram sempre e ajudaram para a conclusão desta etapa acadêmica dando a possibilidade de cumprir um sonho. Em especial aos meus pais e amigos.

Agradecimentos

Deste modo queria agradecer a todos os que me incentivaram e acompanharam no desenvolvimento do ciclo de estudos integrados de Engenharia Civil e desta dissertação, citando de seguida alguns nomes.

Ao orientador Professor Doutor António Albuquerque, pela constante orientação desde o início, pela disponibilidade em esclarecer todas as dúvidas, dando opiniões e sugestões valiosas e pela sua boa disposição e simpatia demonstrada que tornaram possível a concretização desta dissertação.

Ao coorientador Professor Doutor Paulo Scalize, da Escola de Engenharia Civil da Universidade Federal de Goiás (Brasil), por ter permitido a utilização do resíduo e pelos dados que enviou, que foram de grande utilidade para a revisão bibliográfica e a discussão de resultados.

Ao Professor Flávio Araújo, da Pontifícia Universidade Católica de Goiás (Brasil) e da SANEAGO (empresa Saneamento de Goiás SA, Brasil), por ter arranjado o resíduo de porcelana e pelos dados que enviou, que foram de grande utilidade para a caracterização do resíduo.

À empresa Cecrisa Revestimentos Cerâmicos S/A, de Anápolis (Goiás, Brasil), por ter fornecido o resíduo de polimento de porcelanato.

Aos meus pais, pelo incentivo, pela dedicação, pela confiança, pela paciência e carinho demonstrados ao longo destes anos.

Aos amigos que fiz na Universidade que certamente ficaram para sempre no pensamento e coração.

Resumo

A indústria de polimento do porcelanato produz grandes quantidades de resíduos a nível mundial, que, na generalidade, são colocados em aterro sanitário ou até descarregados no solo e água, podendo levar ao surgimento de impactos ambientais significativos. A sua reutilização pode constituir uma forma de minimizar o impacto ambiental e até de reduzir os custos que as empresas têm com a sua eliminação.

As escorrências rodoviárias contêm vários poluentes, entre eles metais pesados, que, se descarregados no ambiente, podem também causar impactos ambientais na água e no solo e nos seus usos. Quando estes efluentes são recolhidos, normalmente são retidos e tratados em bacias de detenção, retenção e infiltração ou em valas e leitos com vegetação. Em qualquer dos casos, é muitas vezes utilizado um meio de enchimento reativo para a remoção de metais pesados e micropoluentes.

Neste estudo, avaliou-se o potencial do resíduo de porcelanato para a remoção dos metais pesados cobre e zinco, comuns nas escorrências rodoviárias, para poder ser reutilizado como material adsorvente em estruturas de armazenamento e tratamento de escorrências rodoviárias.

Os resultados da caracterização do material indicam que tem propriedades reativas que podem atrair, em fase aquosa, catiões para a sua superfície, podendo estes ser removidos por sorção. Pode existir atividade pozolânica no material, que terá de ser comprovada com outro tipo de análises.

Os ensaios experimentais realizados em *batch* com efluentes sintéticos de cobre e zinco, para um tempo de contato de 24 horas, mostraram que o resíduo pode remover cobre e zinco em quantidades significativas, em cerca de 2 horas de contato, tendo sido mais eficiente na remoção de cobre. A eficiência de remoção foi muito elevada para o cobre, para as concentrações mais baixas e a quantidade de resíduo mais pequena. A remoção de cobre terá sido essencialmente devido a mecanismos de adsorção eletrostática e permuta iónica, porque os valores de pH (5,5 a 7,5), mais baixos que os observados nos ensaios com zinco, favorecem aqueles mecanismos. Os valores máximos foram obtidos para uma quantidade de resíduo de 5g, tendo-se cifrado em 0,36 mg/g ($C_i = 10$ mg/l), 0,54 mg/g ($C_i = 20$ mg/l) e 0,62 mg/g ($C_i = 30$ mg/l).

Os ensaios de zinco realizaram-se a uma faixa de pH mais elevada (6,2 a 7,4), tendo a sua remoção ocorrido essencialmente por adsorção eletrostática e complexação e precipitação na forma de hidróxidos. Os valores máximos foram obtidos para uma quantidade de resíduo de 5g, tendo-se cifrado em 0,25 mg/g ($C_i = 10$ mg/l), 0,28 mg/g ($C_i = 20$ mg/l) e 0,22 mg/g ($C_i = 30$ mg/l).

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

Os resultados mostram que o resíduo poderia ser utilizado para a remoção de ambos os metais, podendo constituir uma alternativa aos adsorventes utilizados atualmente nas estruturas de armazenamento e tratamento de escorrências rodoviária, além de se reduzir a sua deposição no ambiente.

Palavras-chave

Águas de escorrência de estradas; Metais pesados; Resíduo; Porcelanato; Sorção

Abstract

The porcelain polishing industry produces large amounts of waste worldwide, which, generally, are disposal of in landfill or discharged into soils and water, which can lead to significant environmental impacts. Its reuse can be a sustainable way of minimizing the environmental impact and even to reduce the costs that companies have with their elimination.

Road runoff containing several pollutants, including heavy metals, which, if discharged into the environment, can also cause significant environmental impacts on water and soil and its uses. When these effluents are collected, they are normally retained and treated in detention basins, retention basins and infiltration basin or in vegetated beds and vegetated channels. In any case, it is often used a reactive material for the removal of metals and micropollutants.

In this study, the porcelain residue was evaluated for the removal of the heavy metals copper and zinc, common in road run-off, in order to be further reused as adsorbent material in storage and treatment structures.

The characterization of the residue indicates that the material has reactive properties that can attract, in aqueous phase, cations to its surface, and, which can be removed by sorption. There may be pozzolanic activity in the material, which must be proven with other types of analyses.

Experimental tests carried out in batch mode with synthetic copper and zinc effluents, for a contact time of 24 hours, showed that the residue can remove significant amounts of copper and zinc, up to 2 hours of contact, being more efficient in removing copper. The removal efficiency was very high for copper when lower concentrations of metal and lower quantity of residue were used. The copper removal has occurred essentially due to electrostatic adsorption and ion exchange mechanisms, because the pH values (5.5 to 7.5), lower than those observed in the experiments with zinc, are favourable for these mechanisms. The maximum removal rates were obtained for a quantity of 5g of residue, with the following values: 0.36 mg/g (C = 10 mg/), 0.54 mg/g (C = 20 mg/l) 0.62 mg/g (C = 30 mg/l).

Zinc tests were carried out at a higher pH range (6.2 to 7.4), and its removal occurred mainly by electrostatic adsorption and complexation and precipitation in the form of hydroxides. The maximum removal rates were obtained for a quantity of 5g of residue, with the following values: 0.25 mg/g (C = 10 mg/l), 0.28 mg/g (C = 20 mg/l) 0.22 mg/g (C = 30 mg/l).

The pseudo-first order model adequately explains the sorption kinetics for both metals. When the sorption equilibrium was reached, the removal of copper was better explained by the Freundlich isotherm model for 5g and 20g of residue, and the Langmuir was better fitted for 10g of residue. The Langmuir model best explained the removal of zinc.

Therefore, the results show that the porcelain residue could be used for the removal of both metals, and may be an alternative and valuable adsorbent for road runoff storing and treatment structures, besides reducing their deposition on the environment.

Keywords

Road runoff, Heavy metals, Residue, Porcelain, Sorption

Índice

1.	Introdução	1
1.1.	Enquadramento e justificação	1
1.2.	Objetivos.....	2
1.3.	Estrutura da dissertação	2
2.	Águas de Escorrência de Estradas	5
2.1.	A problemática das águas de escorrência de estradas.....	5
2.2.	Origem dos poluentes das AEE	7
2.2.1.	Tráfego rodoviário.....	8
2.2.2.	Degradação do pavimento	11
2.3.	Caracterização das AEE.....	12
2.3.1.	Partículas sólidas e microrganismos.....	14
2.3.2.	Micropoluentes orgânicos	15
2.3.3.	Nutrientes e matéria orgânica biodegradável.....	16
2.3.4.	Metais pesados	16
2.4.	Impacto ambiental	17
2.5.	Recolha, tratamento e reutilização das AEE.....	18
2.5.1.	Sistemas de recolha e transporte.....	19
2.5.2.	Sistemas de retenção e tratamento.....	20
2.5.3.	Reutilização das AEE	26
3.	Gestão de Resíduos de Porcelanato	29
3.1.	Produção de porcelanato.....	29
3.1.1.	Matérias-primas.....	30
3.1.2.	Processo de fabrico	34
3.1.3.	Características do porcelanato	36
3.2.	Características dos resíduos de porcelanato.....	36
3.2.1.	Mineralogia	38
3.2.2.	Granulometria.....	38
3.2.3.	Densidade das partículas sólidas.....	39
3.2.4.	Índice de vazios.....	39

3.2.5.	Peso volúmico	40
3.2.6.	Superfície específica das partículas.....	40
3.2.7.	Capacidade de troca iónica.....	41
3.2.8.	Difração de raios X (XRD) e espectroscopia de energia dispersiva (SEM/EDS) ..	42
3.3.	Mecanismos de remoção de poluentes.....	42
3.3.1.	Sorção	43
3.3.2.	Troca iónica	49
3.3.3.	Complexação/Precipitação	50
3.4.	Reutilização de resíduos de porcelanato	50
4.	Materiais e Métodos	53
4.1.	Plano experimental	53
4.2.	Caracterização do resíduo de porcelanato.....	53
4.3.	Ensaio de sorção	54
4.3.1.	Fase experimental I - Ensaio de sorção em batch para remoção de cobre	54
4.3.2.	Fase experimental II - Ensaio de sorção em batch para remoção de zinco	57
4.3.3.	Equipamentos e métodos analíticos.....	57
5.	Resultados e Discussão.....	59
5.1.	Propriedades do resíduo de porcelanato	59
5.2.	Fase experimental I - Ensaio de sorção em batch para remoção de cobre	62
5.2.1.	Estudo da cinética de remoção de cobre	62
5.2.2.	Estudo das isotérmicas de sorção de cobre	69
5.3.	Fase experimental II - Ensaio de sorção em batch para remoção de zinco	74
5.3.1.	Estudo da cinética de remoção de zinco	74
5.3.2.	Estudo das isotérmicas de sorção de zinco	80
6.	Conclusões e Trabalhos Futuros.....	85
6.1.	Conclusões	85
6.2.	Perspetivas de trabalhos futuros	86
	Referências Bibliográficas	87
	Anexos	99

Lista de Figuras

Capítulo 2. Águas de Escorrência de Estradas

Figura 2.1- Evolução da densidade de auto estradas em relação a Portugal e União Europeia (EU) (adaptado de http://intimista.blogspot.pt/2013_06_01_archive.html).....	6
Figura 2.2 - Valetas para recolha de águas pluviais	19
Figura 2.3 - Sumidouros para recolha de águas pluviais	20
Figura 2.4 - Caixas de visita para sistemas de águas pluviais (fotografia da tampa de cobertura e esquema em corte transversal)	20
Figura 2.5 - Desarenador para remoção de areias	21
Figura 2.6 - Desengordurador para remoção de óleos e gorduras	21
Figura 2.7 - Bacia de retenção para AEE.....	22
Figura 2.8 - Representação esquemática, em corte, de uma bacia de retenção.....	22
Figura 2.9 - Bacia de detenção para AEE	23
Figura 2.10 - Representação esquemática, em corte, de uma bacia de detenção.....	24
Figura 2.11 - Bacia de infiltração (planta e corte), com bypass localizado no compartimento de sedimentação (adaptada de Barbosa e Hvitved-Jacobsen, 2000)	25
Figura 2.12 - Valeta com vegetação para águas pluviais (http://www.aneam.org.br/index.php/noticias/assuntos-t%C3%A9cnicos/item/3583-valetas-com-cobertura-vegetal-promovem-a-filtragem-da-%C3%A1gua-da-chuva-e-retardam-seu-escoamento , 2014).....	25
Figura 2.13 - Leito de macrófitas	26
Figura 2.14 - Aplicações da reutilização de AEE (adaptada de Silva, 2011).....	27
Capítulo 3. Gestão de Resíduos de Porcelanato	
Figura 3.1 - Porcelanato utilizado para revestimento de pisos	30
Figura 3.2 - Tanque para homogeneizar e adicionar fluoculante ao efluente industrial (CECRISA, 2014)	37
Figura 3.3 - Exemplo de um picnómetro para determinação da densidade das partículas solidas	39
Figura 3.4 - Curva característica do processo de sorção e dessorção (adaptado de Ramísio, 2007)	44
Figura 3.5 - Isotérmica de Freundlich linearizada (adaptado de Ramísio, 2007)	48
Figura 3.6 - Isotérmica de Langmuir linearizada (adaptado de Ramísio, 2007).....	49
Capítulo 4. Materiais e Métodos	
Figura 4.1 - Resíduo de porcelanato utilizado no estudo	54
Figura 4.2 - Preparação dos ensaios	55
Figura 4.3 - Ensaios de sorção para determinação da cinética: a) recipientes de teste com água destilada, metal e RP; b) recipientes de teste (esquerda) e de controlo (direita)	56
Capítulo 5. Resultados e Discussão	
Figura 5.1 - Espectros XRD do RP.....	60

Figura 5.2 - Imagem de microscopia SEM do RP	60
Figura 5.3 - Curva granulométrica para o RP	61
Figura 5.4 - Variação da temperatura e do pH no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Cu com adição de 5g de RP)	63
Figura 5.5 - Variação da concentração de Cu no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Cu com adição de 5g de RP)	64
Figura 5.6 - Variação da temperatura e do pH no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Cu sem adição de RP)	64
Figura 5.7 - Variação da condutividade no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Cu com adição de 5g de RP e sem adição de RP)	65
Figura 5.8 - Variação da eficiência de remoção acumulada (ensaios para determinação da cinética de remoção de Cu com adição de 5g de RP)	67
Figura 5.9 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo de pseudo-primeira ordem (ensaios para determinação da cinética de remoção de Cu com adição de 5g de RP)	68
Figura 5.10 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com Cu e adição de 5g de RP)	72
Figura 5.11 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com Cu e adição de 10g de RP)	72
Figura 5.12 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com Cu e adição de 20g de RP)	73
Figura 5.13 - Variação da temperatura e do pH no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Zn com adição de 5g de RP)	75
Figura 5.14 - Variação da concentração de Zn no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Cu com adição de 5g de RP)	76
Figura 5.15 - Variação da temperatura e do pH no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Zn sem adição de RP)	76
Figura 5.16 - Variação da condutividade no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Zn com adição de 5g de RP e sem adição de RP)	77
Figura 5.17 - Variação da eficiência de remoção acumulada (ensaios para determinação da cinética de remoção de Zn com adição de 5g de RP)	78
Figura 5.18 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo de pseudo-primeira ordem (ensaios para determinação da cinética de remoção de Zn com adição de 5g de RP)	79
Figura 5.19 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com Zn e adição de 5g de RP)	82
Figura 5.20 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com Zn e adição de 10g de RP)	83
Figura 5.21 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com Zn e adição de 20g de RP)	83

Lista de Tabelas

Capítulo 2. Águas de Escorrência de Estradas

Tabela 2.1 - Concentrações típicas de alguns poluentes em AEE (Barbosa, 1999; Hvitved-Jacobsen, 2003; Barbosa, 2007).....	6
Tabela 2.2 - Principais origens e poluentes encontrados em águas de escorrência de estradas (Barbosa, 1999).....	8
Tabela 2.3 - Cargas mássicas de poluentes associados à gasolina e gasóleo (adaptado de Abbott et al., (1995) em POLMIT (2002)	9
Tabela 2.4 - Composição química média de um pneu (adaptado de Andrietta, 2002)	10
Tabela 2.5 - Desgaste específico de pneus e poluentes associados (adaptado de Muschack, 1990)	11
Tabela 2.6 - Desgaste específico de diferentes pavimentos em diferentes estradas (adaptado de Muschack,1990).....	12
Tabela 2.7 - Concentração de poluentes de escorrências rodoviárias numa zona urbana após uma chuvada de pequena intensidade (adaptada de Shon et al., 2010).....	13
Tabela 2.8 - Resumo das principais fontes de poluentes para cada grupo. (adaptada de Ramisio,2007).....	14
Tabela 2.9 - Percentagens típicas de poluentes associados aos SST. (adaptada de Ramisio,2007)	15
Tabela 2.10 - Mobilidade nos solos dos principais metais pesados (adaptada de Roseiro, 2002)	16
Tabela 2.11 - Percentagem média das frações dissolvida e particulada de metais em AEE (adaptada de Hvitved-Jacobsen e Youssef 1991).....	17

Capítulo 3. Gestão de Resíduos de Porcelanato

Tabela 3.1 - Composição química de diferentes tipos de feldspatos (sódico e potássico) (adaptado de Harben, 2002)	32
Tabela 3.2 - Especificações para o porcelanato segundo a Norma Internacional ISO 13006 (adaptada de Steiner, 2011)	35
Tabela 3.3 - Superfície específica de três minerais de argila (adaptado de Lambe & Whitman, 1979)	41
Tabela 3.4 - Valores típicos da capacidade de troca catiónica de alguns minerais de argila (adaptado de Ramisio, 2007)	41

Capítulo 5. Resultados e Discussões

Tabela 5.1 - Composição química em óxidos do RP	59
---	----

Tabela 5.2 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Cu (com adição de 5g de RP)	62
Tabela 5.3 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Cu (sem adição de RP)	63
Tabela 5.4 - Expressões para a cinética de reação do Cu (ensaios com adição de 5g de RP) .	68
Tabela 5.5 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Cu (com adição de 5g, 10g e 20g de RP)	69
Tabela 5.6 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Cu (sem adição de RP, valores médios de 3 medições)	69
Tabela 5.7 - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o Cu (ensaios com adição de 5g, 10g e 20g de RP)	73
Tabela 5.8 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Zn (com adição de 5g de RP)	74
Tabela 5.9 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Zn (sem adição de RP)	75
Tabela 5.10 - Expressões para a cinética de reação do Zn (ensaios com adição de 5g de RP)	79
Tabela 5.11 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Zn (com adição de 5g, 10g e 20g de RP)	80
Tabela 5.12 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Zn (sem adição de RP, valores médios de 3 medições)	80
Tabela 5.13 - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o Cu (ensaios com adição de 5g, 10g e 20g de RP)	84

Lista de Acrónimos

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

Símbolos

1/n	Parâmetro do modelo de Freundlich	-
Al ³⁺	Ião Alumínio	M/L ³
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio	M/L ³
Ca	Cálcio	M/L ³
CaO	Óxido de Cálcio	M/L ³
CBO ₅	Carência bioquímica de oxigênio a cinco dias	M/L ³
Cd	Cádmio	M/L ^{3v}
Ce	Concentração de equilíbrio de soluto em solução	M/L ³
Cf	Concentração final	M/L ³
Ci	Concentração teórica de metal	M/L ³
Cn	Concentração de metal no instante n	M/L ³
CQO	Carência química de oxigênio	M/L ³
Cr	Crômio	M/L ³
Cu	Cobre	M/L ³
Cu ²⁺	Ião de Cobre	M/L ³
CuSO ₄	Sulfato de Cobre	M/L ³
Fe	Ferro	M/L ³
Fe ³⁺	Ião de Ferro	M/L ³
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro	M/L ³
g	Gramas	-
Hg	Mercúrio	M/L ³
H ⁺	Ião de Hidrogênio	M/L ³
K	Potássio	M/L ³
K ₁	Constante de pseudo-primeira ordem	T ⁻¹
K ₂	Constante de pseudo-segunda ordem	T ⁻¹
K ₂ O	Óxido de Potássio	M/L ³
K ⁺	Ião de Potássio	M/L ³
k _f	Coeficiente de Freundlich	(M/M)(L ³ /M) ^{1/n}
k _l	Coeficiente de Langmuir	L ³ /M
Mn	Manganês	M/L ³
Mg ⁺	Ião de Magnésio	M/L ³

Na ⁺	lão de Sódio	M/L ³
Na ₂ O	Óxido de Sódio	M/L ³
Ni	Niquel	M/L ³
NT	Azoto Total	M/L ³
Pb	Chumbo	M/L ³
PT	Fósforo Total	M/L ³
q _e	Quantidade de soluto sorvido no equilíbrio por unidade de massa de sorvente	M/M
q _{exp}	Quantidade de soluto sorvido obtido experimentalmente por unidade de massa de sorvente	M/M
q _s	Quantidade de soluto sorvido por unidade de massa de sorvente	M/M
q _{sim}	Quantidade de soluto sorvido obtido por unidade de massa de sorvente simulada pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem	M/M
SiO ₂	Dióxido de silício	M/L ³
SST	Sólidos suspensos totais	M/L ³
Zn	Zinco	M/L ³
Zn ²⁺	lão de Zinco	M/L ³
ZnCl ₂	Cloreto de Zinco	M/L ³

1. Introdução

1.1. Enquadramento e justificação

O porcelanato é um revestimento cerâmico com uma estrutura compacta, caracterizada por uma fase cristalina imersa numa fase vítrea, com características técnicas semelhantes à porcelana (CECRISA, 2014). Atualmente, a indústria de porcelanato domina o mercado mundial de revestimentos cerâmicos. O polimento do material gera milhares de toneladas de resíduos anualmente que, normalmente, são depositados em aterro sanitário e lixeiras, não sendo comum a sua reutilização (Steiner, 2011).

As águas de escorrências de estradas (AEE) incluem os efluentes líquidos gerados após precipitação numa bacia de drenagem contígua às estradas. Estes efluentes contêm poluentes das estradas, derivados da sua utilização e manutenção, bem como de zonas agrícolas e do solo da área de drenagem contígua, pelo que devem ser tratados de acordo com as estratégias definidas na Diretiva 2000/60/CE de 23 de Outubro (Diretiva Quadro da Água), Lei n.º 58/2005 de 29 de Dezembro (Lei da Água), Decreto-Lei n.º 77/2006 de 30 de Março (Proteção das águas superficiais (interiores, de transição e costeiras) e das águas subterrâneas da União Europeia) e Decreto-Lei n.º 194/2000 (Prevenção e Controlo Integrado da Poluição). A qualidade das AEE no ponto de descarga em massas de água deve obedecer aos valores limite de emissão definidos para vários parâmetros de qualidade no Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de agosto (Normas, critérios e objetivos de qualidade da água para diferentes usos).

Os poluentes de AEE que são mais perigos do ponto de vista de impacto ambiental e na saúde pública são os micropoluentes orgânicos e os metais pesados, que são normalmente removidos em estruturas de armazenamento e tratamento (*p.e.* bacias de detenção, retenção ou infiltração e valas ou leitos com vegetação) através da utilização de um material reativo (*p.e.* carvão ativado e caulinite).

O desenvolvimento de novos materiais e a aplicação de resíduos para meio de enchimento de sistemas de tratamento de efluentes é uma área de investigação em grande desenvolvimento. Existem vários estudos sobre a aplicação de subprodutos de atividades industriais e agrícolas para a remoção de poluentes de águas e efluentes (Crini, 2006; Opoku, 2007; Kaasik et al., 2008; Mendes; 2012; Silva, 2013; Dias, 2014).

Como o porcelanato é um material produzido com adição de areia feldspática, argilas e caulino (Steiner, 2011), os resíduos gerados terão uma estrutura aluminossilicatada, já comprovado por Silva (2005), Steiner (2011) e Souza (2013). Assim, é de esperar que o resíduo seja reativo e

tenha carga negativa e, à semelhança de outros aluminossilicatos (*p.e.* solos residuais (Dias, 2014) ou lamas de ETA (Mendes, 2012), em contacto com uma fase líquida, possa remover catiões como os metais pesados.

As argilas como a caulinite, ilite e montemorolinite têm propriedades reativas que lhes permitem remover catiões metálicos (*e.g.* Cr^{3+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}) (Fike, 2001; Ramísio (2007), Chaari *et al.*, 2011; Talaat *et al.*, 2011; Lukman *et al.*, 2013; Dias, 2014). Assim, o resíduo de polimento do porcelanato (RP) poderia constituir uma alternativa de meio de enchimento para estruturas de armazenamento e tratamento de AEE, podendo tornar-se numa vantagem económica quando utilizado próximo do local de produção.

1.2. Objetivos

O objetivo deste trabalho consistiu no estudo da remoção dos metais pesados cobre e zinco em resíduo do polimento do porcelanato, utilizando ensaios experimentais em *batch*, com diferentes concentrações de metal, concentrações de resíduo e tempos de contacto.

Os objetivos específicos do estudo compreenderam os seguintes aspetos:

- 1) Avaliação das características e propriedades reativas do resíduo.
- 2) Avaliação da remoção mássica de metal, eficiência de remoção e cinética da sorção.
- 3) Determinação das isotérmicas de equilíbrio.

1.3. Estrutura da dissertação

A dissertação engloba 7 capítulos e 1 anexo.

No Capítulo 1 apresenta-se o enquadramento e justificação do tema, objetivos gerais e específicos da dissertação e a sua estrutura.

O Capítulo 2 faz uma breve caracterização das águas de escorrência de estradas, suas características e estruturas de armazenamento e tratamento.

O Capítulo 3 apresenta uma descrição dos resíduos de porcelanato e como podem reutilizados, bem como a descrição dos mecanismos de sorção, cinética de sorção e isotérmicas.

No Capítulo 4 aparece o Plano Experimental e os materiais e métodos utilizados para caracterizar o resíduo e realizar os ensaios experimentais.

No Capítulo 5 apresentam-se os resultados dos ensaios e sua discussão e no Capítulo 6 as principais conclusões e trabalho futuro que pode ser desenvolvido.

O Capítulo 7 lista as referências bibliográficas.

Nos Anexos I e II apresentam-se os resultados dos ensaios de sorção com metais em *batch*.

2. Águas de Escorrência de Estradas

2.1. A problemática das águas de escorrência de estradas

Desde a sua construção e ao longo do seu período de vida útil, as atividades associadas ao uso de estradas são responsáveis pela emissão de diversos compostos capazes de contaminar o ambiente, de origens diversas, como o tráfego rodoviário, a área envolvente, os materiais constituintes da via, processos de manutenção das vias e derrames acidentais de substâncias poluentes.

Estes compostos acumulam-se na camada superficial da via, sendo arrastados através da água da chuva, podendo ser transportados na forma dissolvida ou particulada, formando assim as *águas de escorrências de estradas* (AEE). (Barbosa, 2011).

As AEE são consideradas uma fonte potencial de poluição difusa, devendo a sua recolha, tratamento e descarga no ambiente estar de acordo com as indicações do Plano Nacional da Água (Decreto-Lei Nº 112/2002 de 17 de abril), Diretiva Quadro da Água (Diretiva 2000/90/CE de 23 de outubro), Lei da Água (Lei Nº 58/2005 de 29 de dezembro, Decreto-Lei Nº 130/2012 de 22 de junho) e Plano para o Uso Eficiente da Água (APA, 2012) e cumprir os valores limite de emissão definidos no Decreto-Lei Nº 152/97 de 19 de junho (Recolha, tratamento e descarga de águas residuais urbanas no meio aquático) e Decreto-Lei Nº 236/98 de 1 de agosto de 1998 (Normas de qualidade da água para diferentes usos).

Para responder aos desafios europeus em matérias de gestão de AEE, foi criado, em 1997, um projeto comunitário entre vários países, incluindo Portugal, designado de *Pollution of Groundwater and soil by Road and Traffis sources* (POLMIT). Este projeto teve como objetivo o desenvolvimento de estudos e pesquisas com vista a melhorar o conhecimento científico sobre a poluição causada pelas estradas no ambiente, nomeadamente no solo e água e seus usos, incluindo o estudo dos mecanismos de dispersão de poluentes e a proposta de medidas para minimização do impacto ambiental (Erisman *et al.*, 1998; James, 1999).

Em Portugal, na última década, realizaram-se vários estudos sobre AEE, nomeadamente para a sua caracterização e avaliação da eficácia de medidas de tratamento (Barbosa et al., 2004; Albuquerque (2006); Albuquerque et al., 2006; Barbosa et al., 2008; Barbosa et al., 2009; Albuquerque, 2009; Belizário, 2014), o que evidencia uma melhoria relativamente ao esforço no tratamento das AEE em Portugal, tendo em atenção a densidade de vias em Portugal em comparação com a União Europeia (Figura 2.1).

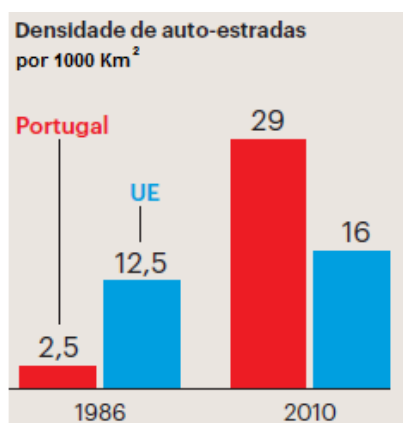


Figura 2.1- Evolução da densidade de auto estradas em relação a Portugal e União Europeia (EU) (adaptado de http://intimista.blogspot.pt/2013_06_01_archive.html)

A variedade e concentração dos compostos poluentes associados às AEE (Tabela 2.1) depende de fatores relativos à tipologia e mecânica dos veículos (p.e. tipo de combustível empregado, dimensões e estado de conservação dos veículos), fatores relativos à utilização da via pelos veículos (p.e. degradação dos componentes de ambos, intensidade do tráfego e velocidade) e fatores ambientais (p.e. períodos de tempo entre chuvadas e intensidade e duração de chuvadas).

Tabela 2.1 - Concentrações típicas de alguns poluentes em AEE (Barbosa, 1999; Hvitved-Jacobsen, 2003; Barbosa, 2007)

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

É reconhecido que as AEE são uma fonte de poluição difusa que pode causar impactos negativos no estado físico ou químico ou ecológico das massas de águas receptoras (Luker e Montague, 1994), bem como da qualidade e utilização do solo.

No que refere às águas superficiais, o risco de poluição depende das características do meio hídrico receptor, como a sua qualidade para as utilizações estabelecidas, o caudal escoado e a velocidade de escoamento. Por exemplo, se o meio receptor apresentar caudais variáveis durante o ano, com valores mínimos ou nulos nos meses secos, e dependentes do escoamento superficial, mais elevado será o risco de poluição associado às AEE. No caso de os caudais não serem muito dependentes do escoamento ou infiltração associados às AEE, o risco de poluição será menor, no imediato, mas mantém-se a possibilidade de ocorrer a longo prazo, devido a acumulação de compostos que são de difícil biodegradabilidade (p.e. hidrocarbonetos e metais pesados).

No que refere às águas subterrâneas, o risco de poluição depende das características do solo, nomeadamente se o solo tem capacidade reativa para remover os poluentes, da existência de fracturação e da profundidade da zona não saturada. Por outro lado, a infiltração de AEE no solo pode levar à acumulação de compostos na parte superficial do solo, o que pode pôr em risco a sua capacidade para suportar um coberto vegetal ou atividades agrícolas.

2.2. Origem dos poluentes das AEE

Os poluentes presentes nas AEE provêm de processos naturais e antropogénicos e a sua massa ou concentração é difícil de contabilizar, visto que existem fatores que influenciam a sua variabilidade, com observado nos estudos de Barbosa (1999), Hvitved-Jacobsen (2003), Albuquerque (2006) e Barbosa (2009). As características e tipologia da bacia de drenagem associada à estrada e intensidade e duração da precipitação influenciam significativamente o tipo e concentração de poluentes, bem como a sua presença sob a forma solúvel ou particulada.

Segundo Hvitved-Jacobsen (2003), a maior parte dos poluentes encontrados em pontos de poluição difusa são originados a partir de fontes estacionárias ou móveis, com origem no próprio local ou transportados através da água. Nas fontes de poluição estacionárias encontram-se os efeitos do uso do solo envolvente, a degradação do pavimento da via e seus constituintes, a utilização de herbicidas ou produtos químicos para a conservação de elementos da estrada, enquanto as fontes de poluição móveis englobam os efeitos do tráfego de veículos, nomeadamente a degradação dos pneus e travões e queima do combustível (Barbosa, 1999; Barbosa, 2003; Leitão *et al.*, 2005; Hvitved-Jacobsen, 2003). A Tabela 2.2. apresenta uma síntese de poluentes do ambiente rodoviário e respetivas origens.

Tabela 2.2 - Principais origens e poluentes encontrados em águas de escorrência de estradas (Barbosa, 1999)

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

A presença de elevadas concentrações de cloretos foi detetada em alguns estudos realizados em estradas perto do litoral (Barbosa, 1999; Antunes e Barbosa, 2005) e de elevadas concentrações de azoto (Albuquerque, 2009) em estrada localizadas em zonas de exploração agrícola elevada, o que mostra como a tipologia de poluentes nas AEE pode ser influenciada pelas características do meio envolvente da estrada e não só pela própria estrada.

Assim, a identificação da origem dos poluentes torna-se fulcral para classificar a relevância das diversas fontes de poluição.

2.2.1. Tráfego rodoviário

O tráfego rodoviário é uma das fontes responsável pela produção de poluentes mais importantes e que podem provocar impactos ambientais mais significativos, destacam-se os metais pesados, nomeadamente o cobre (Cu), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e zinco (Zn) e, por vezes, o níquel (Ni) e o crómio (Cr). Também provêm do tráfego rodoviário micropoluentes orgânicos, nomeadamente os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) e os Hidrocarbonetos Totais (HT), com origem na combustão de gasolina. Estes poluentes, conjuntamente com os sólidos suspensos totais (SST), óleos e gorduras (O&G), pH e condutividade elétrica (CE) são os indicadores mais utilizados para avaliar a poluição de AEE (Ramisio,2007).

De acordo com Hvitved-Jacobsen (2003) e Barbosa (2004), estes poluentes são originados a partir de:

- Produtos resultantes da degradação dos pneus e travões;
- Produtos resultantes da corrosão do automóvel;
- Produtos resultantes da queima de combustível;
- Materiais utilizados na construção da estrada;
- Uso de agentes anticongelantes;
- Perdas de produtos transportados.

O tipo de combustível usado pelos veículos interfere diretamente com a quantidade de poluentes originados, nomeadamente os metais pesados. De acordo com Barbosa (1999) e Roseiro (2002), o combustível *diesel*, por ter a capacidade de emitir carbono negro, aerossóis primários e de formar numa proporção de 6 a 7 vezes mais aerossóis secundários em comparação à gasolina, é considerado uma das fontes principais de HPA e metais para a estrada e sistema de drenagem de águas das chuvas. Em relação à combustão de gasolina, apesar de já existirem diversos tipos deste derivado sem chumbo, este continua a ser a principal fonte deste poluente (Roseiro, 2002).

No projeto POLMIT (James, 199; Erisman *et al.* (1998)), foram estimadas cargas mássicas para diferentes poluentes na gasolina e gasóleo, que se apresentam na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Cargas mássicas de poluentes associados à gasolina e gasóleo (adaptado de Abbott et al., (1995) em POLMIT (2002))

Poluente	Taxa de emissão (g/Km)	
	Gasolina	Gasóleo
Óxidos de Azoto	2	0,8
Hidrocarbonetos	4	0,3
Monóxido de carbono	40	1
Metano	0	0,03
Dióxido de Enxofre	0,1	0,2
Chumbo	0,02	0
Partículas	0,02	0,5

Um fator que potencia significativamente o aumento do consumo de combustível e respetivo nível de poluentes produzidos é o estilo de condução praticado. Segundo alguns trabalhos de investigação (Barbosa, 1999; De Vlieger *et al.*, 2000; Albuquerque, 2006) uma condução agressiva, particularmente elevadas acelerações e travagens, leva a aumentos significativos de gases de combustão, como também a um maior desgaste dos componentes do veículo. Estas ações, nomeadamente as acelerações e desacelerações constantes, influenciam a dimensão das partículas sólidas que se podem depositar no pavimento e a sua associação com os metais pesados.

De acordo com a Environmental Agency (2001), um pneu durante a sua vida útil perde cerca de 10% a 20% do seu peso, dando origem a partículas que se vão transformando continuamente em partículas mais pequenas e que se acumulam no piso. Os pneus são constituídos por borracha natural, borracha sintética, aço, fuligem, óxido de zinco, enxofre, anti-degradantes, aceleradores e retardadores. Um dos principais compostos libertados pela degradação dos pneus é o Zn, que provém do óxido de zinco utilizado no fabrico da mistura de borracha (Ramisio, 2007), mas há outros poluentes importantes como apresentado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Composição química média de um pneu (adaptado de Andrietta, 2002)

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

Um estudo realizado na Alemanha (Muschack, 1990), mostra que a carga mássica de metais pesados resultantes do desgaste de pneus varia consoante o tipo de estrada (Tabela 2.5), verificando-se um notório aumento destes valores em vias rápidas, uma vez que é nestas que se praticam maiores velocidades e existe maior volume de tráfego, outro dos parâmetros que influencia as características dos poluentes de AEE.

Outra causa de libertação de compostos presentes nas AEE é o desgaste dos sistemas de travagem dos veículos, sendo libertados principalmente Cr, Ni, Pb, Cu, Fe e amianto bem como de alguns poluentes orgânicos que têm a sua origem nas fugas de fluidos hidráulicos lubrificantes do sistema de travagem. As peças que constituem os sistemas de travagem são compostos principalmente por amianto orgânico, metálico com ligações por resinas, aglomerados metálicos e carbono (Muschack, 1990).

Tabela 2.5 - Desgaste específico de pneus e poluentes associados (adaptado de Muschack, 1990)

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

2.2.2. Degradação do pavimento

O pavimento de uma estrada ou de um arruamento é composto por um conjunto de camadas dispostas horizontalmente sobre o terreno, tendo como principal função, proporcionar uma superfície confortável e segura para a circulação dos veículos, ao longo da sua vida útil, e distribuir as ações induzidas pelo tráfego, para que estas possam ser sustentadas pela fundação. Para que o pavimento possa desempenhar as suas funções, este deverá possuir uma estrutura adequada que garanta condições de segurança, economia e conforto aos veículos, ou seja, deverá possuir determinadas características estruturais, que lhe confirmam capacidade de carga satisfatória para o tráfego a que se destina.

Existem três tipos de estruturas de pavimento: flexível, semi-rígido e rígido. Dependendo deste tipo de pavimentos são vários os mecanismos de degradação envolvidos, entre os quais se destacam:

- O fendilhamento das camadas betuminosas,
- As deformações permanentes à superfície,
- As degradações da superfície.

A degradação do pavimento inicia-se assim que este entra em serviço e os veículos começam a circular sobre a superfície. Esta degradação é ainda afetada pela ação dos agentes atmosféricos (p.e. chuva, gelo, vento e radiação solar), que mesmo na ausência da passagem de veículos podem degradar o pavimento. É esta degradação que constitui por si só uma fonte geradora de poluentes, uma vez que os diferentes tipos de pavimentos são constituídos principalmente por materiais petrolíferos.

Assim, assumem particular relevância os pavimentos betuminosos, por serem constituídos por uma mistura de agregados e betume. Os agregados são geralmente materiais geológicos naturais, obtidos a partir da decomposição de rochas e podem conter óxidos metálicos, carbonatos e outros elementos vestigiais (Ramisio,2007). Quimicamente, os betumes variam em composição de acordo com as características do crude que é utilizado na refinação. Caracteristicamente, a composição mássica compreende 79% a 88% de carbono, 7% a 13% de hidrogénio, compostos de enxofre até 8%, 2% a 8% de oxigénio e até 3% de azoto, sendo ainda geradas pequenas quantidades de metais como o Vn, Ni, Fe, Mn, Ca, Pb, Cu, Cr, Cd e Zn (DWW, 1995; Barbosa, 2003).

Carlsson *et al.* (1992), num estudo realizado na Suécia, concluiu que a utilização por parte dos veículos de correntes nos pneus, em zonas onde é frequente queda de neve, provoca um desgaste adicional na superfície das rodovias e produz quantidades significativas de pequenas partículas que transportam poluentes adsorvidos e que contêm iões metálicos que fazem parte da sua própria constituição. As taxas de emissão de metais pesados pela degradação de pavimentos varia de acordo com o tipo de utilização da via e o seu desgaste (Tabela 2.6).

Tabela 2.6 - Desgaste específico de diferentes pavimentos em diferentes estradas (adaptado de Muschack,1990)

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

2.3. Caracterização das AEE

As AEE podem causar impactos ambientais significativos no ambiente devido à tipologia e concentrações de poluentes que as constituem, nomeadamente partículas sólidas em suspensão, hidrocarbonetos, óleos e gorduras, metais pesados, nutrientes, matéria orgânica e microrganismos patogénicos. A quantidade e o tipo de poluentes nas AEE depende das características das vias e dos veículos, do TMD (Tráfego Médio Diário), da área da bacia de drenagem, do uso do solo, mas principalmente da intensidade e duração da precipitação.

Estudos realizados por James (1999), Leitão *et al.* (2005) e Vieira *et al.* (2002), permite agrupar os os poluentes da seguinte forma

- Substâncias orgânicas e inorgânicas, onde se insere a matéria orgânica, nutrientes, metais pesados e micropoluentes orgânicos;
- Substâncias na forma solúvel ou particulada, onde se insere as partículas sólidas;
- Microrganismos patogénicos.

A Tabela 2.7 apresenta a concentração típica de poluentes de AEE numa zona urbana após uma chuvada de pequena intensidade, enquanto a Tabela 2.8 apresenta-se uma relação entre os diferentes grupos de poluentes e os parâmetros que normalmente são objecto de estudo em projetos com AEE.

Tabela 2.7 - Concentração de poluentes de escorrências rodoviárias numa zona urbana após uma chuvada de pequena intensidade (adaptada de Shon et al., 2010)

Parâmetros	Unidades	Bacia A				Bacia B			
		Média	DP	Min.	Max.	Média	DP	Min.	Max.
CE	µS/cm	44.5	24.8	5.7	159.4	353.0	164.5	145.0	743.0
pH	-	7.1	1.0	4.3	8.6	5.5	0.6	4.5	6.6
CBO5	mg/l	7.9	3.9	7.9	13.9	11.7	6.6	3.1	19.0
CQO	mg/l	10.8	5.7	10.8	23.2	21.9	13.2	4.7	38.1
COT	mg/l	3.7	1.4	3.6	6.2	5.3	3.1	1.4	9.3
SST	mg/l	15.3	4.9	15.3	24.9	20.9	11.4	9.7	38.3
NT	mg/l	2.9	2.9	2.8	7.8	2.5	1.4	1.6	5.4
PT	mg/l	0.22	0.18	0.05	0.6	0.61	0.5	0.09	1.2
As	µg/l	1.1	0.9	0.4	1.6	1.5	0.8	0.1	2.1
Cd	µg/l	1.2	0.7	0.2	3.5	2.7	1.5	0.1	3.5
Cr	µg/l	4.6	3.7	1.8	8.5	6.3	2.9	0.5	8.3
Cu	µg/l	29.5	19.7	1.2	47.2	36.4	24.3	1.2	45.1

Tabela 2.8 - Resumo das principais fontes de poluentes para cada grupo. (adaptada de Ramisio,2007)

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

2.3.1. Partículas sólidas e microrganismos

As partículas sólidas que fazem parte das AEE surgem principalmente do uso do solo envolvente à via, incluindo matéria inerte do solo, restos de vegetais e animais, mas também podem aparecer da degradação do material que se liberta dos veículos. Segundo Prodanoff (2005), a poluição indireta resultante do TMD é a responsável pela origem da maior quantidade das partículas sólidas, e que dessas menos de 5% têm origem nos próprios veículos. O seu aparecimento em AEE mecanismos está associado a mecanismos de transporte pelo vento, chuva ou escoamento superficial, constituindo uma fração importante naqueles efluentes (James,1999).

Há poluentes que aparecem associados às partículas sólidas, nomeadamente compostos orgânicos e inorgânicos, microrganismos patogénicos e metais pesados, que apresentam uma maior capacidade de se associarem às partículas sólidas suspensas, podendo as frações para os diversos poluentes variar entre 30% e 80% da concentração total de poluentes (Young *et al.*,

1996; Barbosa, 2007). Na Tabela 2.9 apresenta-se a percentagem de diversos poluentes associados aos SST.

Tabela 2.9 - Percentagens típicas de poluentes associados aos SST. (adaptada de Ramisio,2007)

Poluentes em escorrências urbanas e de estradas	
Poluente	Fracção associada a SST (%)
P	60 - 80
Zn	30 - 40
Cu	30 - 40
Pb	70 - 80

O conhecimento do tipo de poluentes associado a partículas em suspensão é importante para se perceber os processos de transporte dispersão envolvidos e equacionar sistemas de interceção ou tratamento para minimizar a sua descarga no solo ou água.

Em relação à contaminação de AEE com microrganismos patogénicos, esta ocorre principalmente nas zonas onde se retêm as escorrências, nomeadamente alguns órgãos de drenagem ou de tratamento, sendo aí necessário efetuar a avaliação da sua existência. No entanto, a sua presença é pouco relevante em comparação a outros poluentes.

2.3.2. Micropoluentes orgânicos

A matéria orgânica presente nas AEE apresenta uma composição química diversa, constituída por compostos biodegradáveis (compostos orgânicos de origem natural) e de difícil biodegradabilidade (compostos orgânicos produzidos pelo homem) (LNEC, 2008).

Determinados materiais orgânicos encontrados nas AEE são resistentes à degradação biológica, nomeadamente os compostos associados a pesticidas, herbicidas, produtos de lavagem e produtos de pintura. Estes micropoluentes orgânicos, englobados no grupo de poluentes emergentes, estão associados a problemas de toxicidade, mesmo em baixas concentrações. Normalmente, os micropoluentes orgânicos são de difícil biodegradabilidade e são quase todos do tipo HPA.

Os hidrocarbonetos são os principais micropoluentes orgânicos presentes em AEE e provêm do desgaste do betuminoso, da combustão de combustíveis, da libertação de óleos dos motores e do desgaste de componentes dos veículos. Existem dois grupos de hidrocarbonetos tipicamente encontrados nos gases de combustão de automóveis, os reativos e não reativos.

2.3.3. Nutrientes e matéria orgânica biodegradável

A principal causa do aparecimento de matéria orgânica facilmente biodegradável e nutrientes nas AEE é principalmente o uso do solo envolvente e o tipo de vegetação próximo ou mesmo situada no eixo central da via, podendo originar a presença de folhas e outros detritos vegetais nas AEE. Para a determinação da quantidade de matéria orgânica biodegradável presente nas AEE utiliza-se, particularmente, o parâmetro carência bioquímica de oxigénio (CBO₅), enquanto a sua percentagem em relação ao parâmetro carência química de oxigénio (CQO) permite identificar a quantidade de matéria orgânica de difícil biodegradabilidade, que está associada aos micropoluentes orgânicos.

2.3.4. Metais pesados

Os metais pesados são um dos principais grupos de poluentes presentes em AEE e o seu impacto ambiental no solo e água, e seus usos, pode ser muito significativo (Barbosa, 2004; Ramísio, 2007). O tráfego rodoviário é a principal fonte de origem destes poluentes, nomeadamente do desgaste de componentes dos automóveis, libertação de óleos e combustão de combustível, podendo ser facilmente adsorvidos por algumas partículas em suspensão, ou simplesmente dissolvidos, nas AEE.

Os metais pesados mais encontrados nas AEE são o Pb, Cu e Zn, no entanto, há estudos onde foram também detetadas concentrações significativas, em termos de risco para a utilização da água, de Cd, Cr, Hg, Ni e Vn (Barbosa, 1999; Hvitved-Jacobsen, 2003; Albuquerque, 2006). Quando em contacto com o solo, os metais apresentam diferentes comportamentos, dependendo das características do solo (Tabela 2.11). Por vezes ficam retidos na camada orgânica superficial, mas outras vezes são lixiviados para as águas subterrâneas. Quando são descarregados em massa de água superficiais, normalmente acumulam-se nos lodos ou na fauna e flora aquáticas.

Tabela 2.10 - Mobilidade nos solos dos principais metais pesados (adaptada de Roseiro, 2002)

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

Devido à sua elevada toxicidade, podem acumular-se na cadeia trófica e, por esta razão, constituem um risco elevado para a saúde pública. A manifestação dos efeitos tóxicos está associada à dose letal e pode distribuir-se por todo o organismo, afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, organelos e membranas celulares. Acredita-se que pessoas idosas e crianças sejam mais suscetíveis às substâncias tóxicas. As principais fontes de exposição aos metais tóxicos são os alimentos, observando-se um elevado índice de absorção gastrointestinal (Asano *et al.*, 2007).

Quando surgem sob a forma dissolvida, apesar de ser uma pequena fração, apresentam toxicidade elevada (Roseiro, 2002). Por exemplo, o Pb surge mais na forma particulada, enquanto o Cd, Cu e Zn aparecem mais na forma solúvel (Tabela 2.12).

Tabela 2.11 - Percentagem média das frações dissolvida e particulada de metais em AEE (adaptada de Hvitved-Jacobsen e Youssef 1991)

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

2.4. Impacto ambiental

A deposição e acumulação de substâncias poluentes emitidas pelos veículos, ou descarregadas no ambiente através das AEE, podem ter impactos significativos nos ecossistemas, que podem ser a longo ou a médio prazo e serem reversíveis ou irreversíveis. Alguns estudos apontam para o facto de, em determinadas bacias de drenagem urbanas, a contribuição das vias rodoviárias, nomeadamente as autoestradas, para a poluição dos meios aquáticos, ascender a 50% em termos de SST, 16% em termos de HPA e 75% em termos de metais pesados (Barbosa, 2008).

Devido ao carácter difuso da poluição associada às AEE, torna-se difícil conhecer os seus fluxos no ambiente subterrâneo, pelo que a melhor forma de controlar o impacto ambiental é através da adoção de medidas preventivas, nomeadamente através da drenagem, armazenamento e

tratamento deste efluentes e efetuando regularmente a monitorização da sua qualidade e da qualidade da água de pontos próximos da sua produção os descarga.

Poluentes como os metais pesados, que são considerados de difícil biodegradabilidade, podem produzir impactos ambientais muito significativos, a curto-médio prazo e que podem ser irreversíveis. Ou seja, após a contaminação do solo ou água, os seus usos ficam comprometidos, e só podem voltar a ser utilizados após a sua reabilitação. A matéria orgânica biodegradável, nutrientes, matéria sólida inerte e patogénicos, são mais fáceis de remover numa infraestrutura de tratamento e, se descarregados na água ou no solo, podem provocar impactos ambientais que, normalmente, são a curto prazo e reversíveis (Albuquerque, 2006; Ramisio, 2007).

Atualmente, as infraestruturas rodoviárias são objeto de Avaliação do Impacto Ambiental (AIA) e, no âmbito dos Estudos de Impacto Ambiental (EIA) são identificados os principais impactos associados às AEE, onde podem ocorrer e que medidas de minimização devem ser implementadas. Estas medidas, normalmente incluem a construção de sistemas de drenagem e interceção para as AEE e o seu tratamento em lagoas de retenção ou detenção, previamente à sua descarga em massa de água, ou infiltração no solo. No entanto, se estas medidas não forem bem construídas e posteriormente acompanhadas, o impacto ambiental pode ser mais significativo, como observado por Albuquerque (2006), num estudo efetuado no acesso Norte da Covilhã à autoestrada A23. A implementação de uma Monitorização Ambiental, que normalmente resulta do EIA e da emissão da Declaração de Impacto Ambiental (DIA).

Nas estradas mais antigas, em especial as localizadas em zonas com elevado TMD e precipitações de grande intensidade e duração, deveriam ser objeto de monitorização periódica, tal como referido por Barbosa (2004) e Barbosa (2009).

A drenagem de AEE para os meios hídricos recetores pode refletir-se em termos de aumento de turvação da água, acumulação de sedimentos com carência de oxigénio, bioacumulação de substâncias tóxicas nos organismos bentónicos, alteração no sabor e cor e modificação na qualidade e na diversidade da fauna aquática.

2.5. Recolha, tratamento e reutilização das AEE

A deposição atmosférica e a ocorrência de chuvadas são os dois principais mecanismos de transporte das AEE. A intensidade e duração das chuvadas condiciona o transporte dos poluentes para o ambiente, através do seu arrasto do ar, solo e estrada para o ambiente (Ramisio, 2007).

Em longos períodos em que não ocorre nenhuma chuva, os poluentes são depositados na bacia de drenagem da via, nomeadamente na via, sua envolvente ou até em zonas mais distantes, e posteriormente transportados pela ação do vento sob a forma gasosa (substâncias voláteis), aerossóis (partículas líquidas, i.e. associadas a gotas de água ou nevoeiro) e partículas suspensas (poeiras), para a água ou são diretamente dissolvidas na água quando se dá a escorrência superficial da chuva (Albuquerque, 2006; Barbosa, 2008).

A melhor forma de evitar o impacto ambiental associado à deposição de poluentes de AEE no ambiente é incluir eficientes infraestruturas de recolha, armazenamento e tratamento, como as que se descrevem seguidamente.

2.5.1. Sistemas de recolha e transporte

Os sistemas de drenagem para água pluviais de estradas podem ser formados por valetas, coletores e órgãos acessórios, nomeadamente sumidouros ou sarjetas e caixas de visitas (Figuras 2.2 a 2.4), podendo dispor de órgãos especiais e instalações complementares, que assegura o transporte dos caudais pluviais desde a sua produção até aos sistemas de armazenamento e tratamento.



Figura 2.2 - Valetas para recolha de águas pluviais



Figura 2.3 - Sumidouros para recolha de águas pluviais

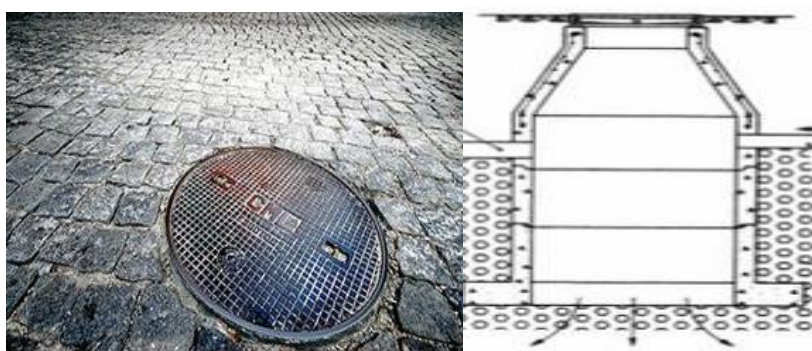


Figura 2.4 - Caixas de visita para sistemas de águas pluviais (fotografia da tampa de cobertura e esquema em corte transversal)

2.5.2. Sistemas de retenção e tratamento

Os sistemas de retenção e tratamento incluem órgão para a remoção de areias ou desarenadores (Figura 2.5), para remoção de óleos e gorduras ou desengorduradores (Figura 2.6), bacias de retenção (Figura 2.7 e 2.8), detenção (Figuras 2.9 e 2.10) ou infiltração (Figura 2.11) e sistemas com vegetação, como as valas com vegetação (Figura 2.12) e os leitos de macrófitas (Figura 2.13).



Figura 2.5 - Desarenador para remoção de areias



Figura 2.6 - Desengordurador para remoção de óleos e gorduras

Os sistemas de tratamento de AEE são, na maioria, sistemas de tratamento físico, que utilizam a decantação/sedimentação e a filtração para a remoção da generalidade dos poluentes (Barbosa, 1999; Barbosa e Hvitved-Jacobsen, 2001). Contudo, em algumas zonas do mundo são utilizados sistemas de tratamento biológicos, como os leitos de macrófitas (Barret, 2003; Healy et al., 2008), para a remoção de poluentes. Contudo, estes sistemas só funcionam se estiverem inundados, i.e. em países com um regime de pluviosidade elevada, sendo, por vezes, necessário incluir um material reativo para a remoção de metais (p.e. carvão ativado ou caulino).

Os sistemas de decantação ou filtração utilizados em Portugal, nomeadamente lagoas de retenção, detenção e infiltração, destinam-se a remover metais pesados, hidrocarbonetos, azoto e fósforo e incluem, normalmente, um material reativo comercial como o carvão ativado, caulinite ou até agregados artificiais.

Bacias de retenção

As bacias de retenção (Figuras 2.7 e 2.8) destinam-se a regularizar os caudais pluviais afluentes, restituindo, a jusante, caudais compatíveis com a capacidade de transporte da rede de drenagem ou curso de água. O tempo de retenção é, normalmente, de 3 a 6 horas, durante a chuvada. Podem, no entanto, funcionar também como lagoas de tratamento, no caso dos tempos de retenção hidráulico (TRH) serem elevados ou se for utilizado um meio de enchimento reativo para a remoção de poluentes.



Figura 2.7 - Bacia de retenção para AEE

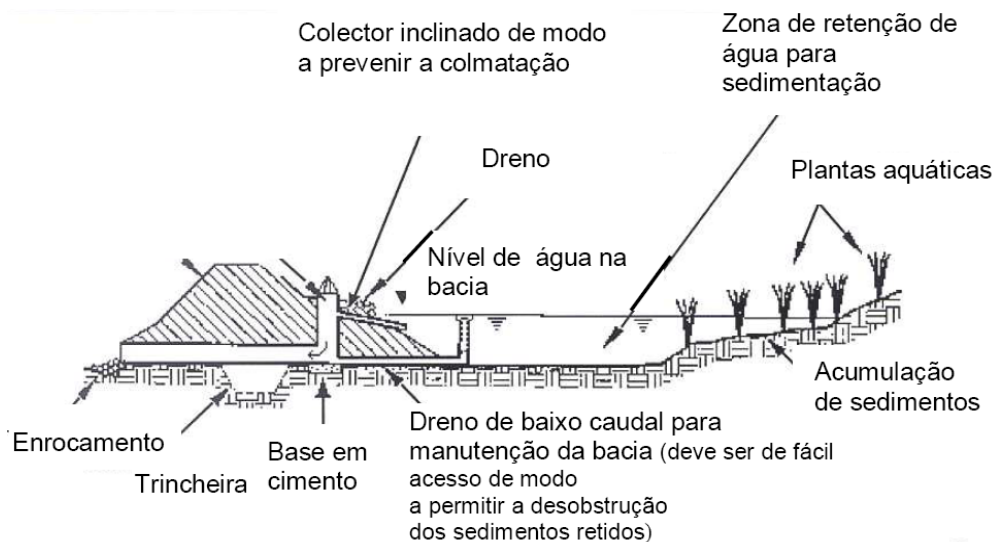


Figura 2.8 - Representação esquemática, em corte, de uma bacia de retenção

Estas bacias são construídas de modo a não permitirem a descarga total do volume de água armazenado mesmo na ausência da ocorrência de precipitação. De acordo com Barbosa (2011), estas infraestruturas são bastante mais eficazes que as bacias de detenção, e serão a melhor opção para o tratamento de escoamento rodoviário, sempre que os sistemas com vegetação não forem viáveis (Barbosa, 2008; Belizário, 2014). No entanto, em zonas onde a evapotranspiração anual seja superior à precipitação anual, os sistemas com vegetação apresentam um funcionamento e desempenho fracos (Moura, 2013; Albuquerque *et al.*, 2013).

Bacias de detenção

As bacias de detenção (Figuras 2.9 e 2.10) são estruturas para o armazenamento temporário de AEE, normalmente construídas em terra ou betão, com taludes reforçados ou diques de proteção lateral, sendo normalmente concebidas para estarem secas, tendo somente acumulação de água apenas em períodos correspondentes à ocorrência de precipitações significativas e com duração máxima na ordem das 24 horas, com um tempo de detenção mínimo de 6 a 12 horas (Barbosa, 2011).

A eficiência de tratamento é influenciada pelo tempo de retenção, ou seja, quanto maior for a retenção maior será a sua eficiência de remoção de poluentes. Após 24 h de retenção a remoção desses poluentes pode atingir 90%, cerca de 75% em termos de SST. Para 48h de retenção, pode atingir-se 90% de remoção de SST e Pb e 50% de Zn, Cu e CQO, (FHWA, 1996). Têm normalmente um material de enchimento reativo (carvão ativado ou calinite, associados a areia grossa).



Figura 2.9 - Bacia de detenção para AEE

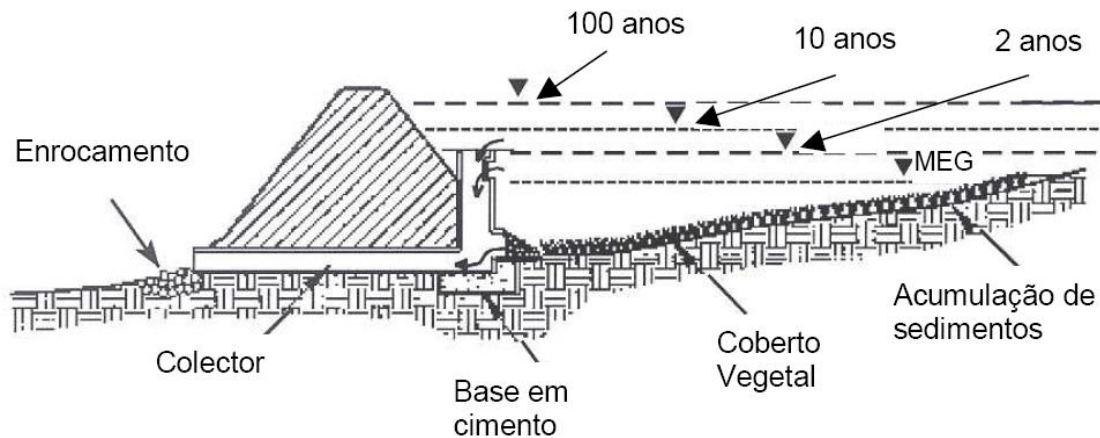


Figura 2.10 - Representação esquemática, em corte, de uma bacia de retenção

Bacias de infiltração

Estas estruturas normalmente apresentam-se sob a forma de taludes estáveis e bem compactados criados por escavação no solo (Figura 2.11) e têm como objetivo permitir a infiltração de água pela zona basal, onde geralmente, existe uma camada de meio de enchimento reativo que permite a remoção de poluentes antes de ocorrer a infiltração da água no solo (Barbosa e Fernandes, 2008). Os poluentes de maiores dimensões são, geralmente, removidos por sedimentação ou filtração nos grãos do meio de enchimento, enquanto metais pesados, matéria orgânica e inorgânica pode ser removida por sorção, sedimentação e até biodegradação (Belizário, 2014).

O funcionamento destas bacias consiste na infiltração gradual das águas de escorrência através do leito da bacia, a velocidades baixas (da ordem de 1 a 5 cm/dia, ficando os poluentes retidos na camada filtrante localizada na base da bacia (Tchobanoglous et al., 2003), e de preferência no prazo de 72 horas. A utilização de material reativo (caulinite ou carvão ativado) melhora a remoção de poluentes (Ramisio, 2007; Belizário, 2014).

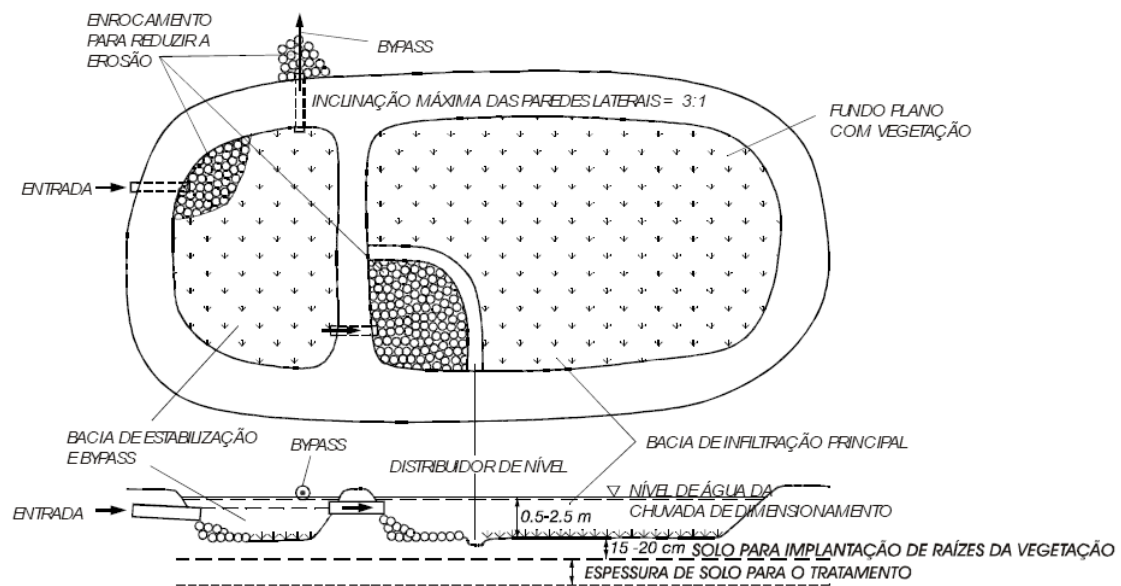


Figura 2.11 - Bacia de infiltração (planta e corte), com bypass localizado no compartimento de sedimentação (adaptada de Barbosa e Hvitved-Jacobsen, 2000)

Valas com vegetação e leitos de macrófitas

As valas com vegetação (Figura 2.12) e os leitos de macrófitas (Figura 2.13) podem desempenhar diversas funções, tais como, de infiltração, de filtração ou armazenamento temporário, sendo os poluentes removidos por filtração, biodegradação, sorção, assimilação por plantas e até volatilização. São estruturas com tempos de retenção elevada (mais de 5 dias) e podem ter material reativo para a remoção mais eficiente de metais pesados e HPA.



Figura 2.12 - Valeta com vegetação para águas pluviais
(<http://www.aneam.org.br/index.php/noticias/assuntos-t%C3%A9cnicos/item/3583-valetas-com-cobertura-vegetal-promovem-a-filtragem-da-%C3%A1gua-da-chuva-e-retardam-seu-escoamento>, 2014)



Figura 2.13 - Leito de macrófitas

A maior parte deste sistema utiliza materiais reativos comerciais (p.e. carvão ativado, alumina, caulino ou agregados artificiais), que implicam custos consideráveis de aquisição e substituição ao longo da vida útil das infraestruturas.

O elevado custo destes materiais de enchimento e a dificuldade em efetuar a sua regeneração têm levado à procura de materiais alternativos, mais baratos, que não envolvam a sua extração no solo, tendo a opção recaído em resíduos com características reativas oriundos de atividades industriais e agrícolas (Johansson, 2006; Kaasik et al., 2008; Silva, 2013).

2.5.3. Reutilização das AEE

As AEE, após tratamento, poderão ser reutilizadas, em alternativa à sua descarga em massas de água, nomeadamente para rega agrícola ou paisagística, recarga de aquíferos, utilizações urbanas não potáveis (p.e. recarga de autoclismos, lavagem de pavimentos e passeios, rega de espaços verdes e lavagem de viaturas), utilizações na indústria e recarga de aquíferos.

A reutilização destes efluentes será muito benéfico em regiões de escassez de recursos hídricos, uma vez que pode ser uma origem alternativa de água e pode evitar a recolha de volume em meios naturais. No entanto, as suas características poderão não ser compatíveis com todos os usos, nomeadamente no que refere à carga patogénica, pelo que será sempre necessário fazer uma avaliação prévia da sua qualidade antes de ser reutilizada.



Figura 2.14 - Aplicações da reutilização de AEE (adaptada de Silva, 2011)

3. Gestão de Resíduos de Porcelanato

Os produtos cerâmicos desde muito cedo acompanham a evolução do ser humano, tendo as suas técnicas de fabrico evoluído também ao longo do tempo, porém a matéria-prima básica continua a ser a mesma, a argila.

A criação e utilização de peças cerâmicas data da civilização primitiva, destacando-se, particularmente, peças de barro que eram usadas para transportar alimentos e água. Contudo, o primeiro registo da utilização de peças cerâmicas, com a finalidade de colorir e decorar superfícies, remonta da civilização babilônica, isto é, do século 6 AC, e por muito tempo foi considerado um produto de luxo. No entanto, a produção em escala industrial só surgiu durante da II Guerra Mundial, tendo-se registado um rápido desenvolvimento e crescimento da produção de revestimentos cerâmicos. Com o aumento da produção, os preços deste produto baixaram, tornando-o acessível a grande parte da população (Herman, 2014).

Até aos dias de hoje, a indústria da cerâmica evoluiu com rapidez, desenvolvendo novos materiais, aumentando assim, o leque de opções e tipos de revestimentos disponíveis. Dentro desses novos materiais incluem-se os porcelanatos que até ao presente se desenvolveram em termos de qualidade, inovação e novos formatos cada vez maiores (Herman, 2014).

3.1. Produção de porcelanato

Com o desenvolvimento da indústria cerâmica, e com a melhoria dos equipamentos, surgiram de novas peças de maquinaria que têm permitido uma maior qualidade nos produtos fabricados e inovação de outros novos. Surgiu assim o *porcelanato*, que teve os primeiros desenvolvimentos na Itália e Espanha (Herman, 2014).

O porcelanato é um material de base cerâmica (Figura 3.1) utilizado para revestimentos, tanto exteriores ou interiores e para diversas tipologias de edifícios, residências ou indústrias. O seu processo de fabrico diferencia-se dos restantes materiais cerâmicos por ser bastante rigoroso, começando pela utilização de matérias-primas selecionadas de grande pureza, pela submissão do material a pressões de compactação superiores às praticadas noutros materiais cerâmicos e a utilização de um tratamento térmico a temperaturas elevadas (> 1200 °C). Inicialmente, o porcelanato apresentava a desvantagem de necessitar de longos períodos de produção, cerca de 40 a 50 horas. No entanto, com o desenvolvimento e alteração da forma de produção, na década de 70, alcançou-se uma redução desses ciclos de queima, para valores entre os 35 a 90 minutos (Oliveira, 1998).

Atualmente, é um produto eleito para aplicação em pisos e revestimentos a nível mundial.



Figura 3.1 - Porcelanato utilizado para revestimento de pisos

As atuais condições de fabrico permitem obter um produto com características mais vantajosas, nomeadamente (Herman, 2014):

- Mais compacto e denso;
- Mais homogéneo e totalmente vitrificado;
- Com baixa absorção de água;
- Com alta durabilidade;
- De menor peso e menor espessura;
- Com mais uniformidade de cores entre peças;
- Com maior resistência química, a abrasão profundo e flexão.

3.1.1. Matérias-primas

Para o fabrico de porcelanato, são necessárias diversas matérias-primas, que permitam boa capacidade de fundir e estabilidade dimensional. São utilizados essencialmente dois grupos de matérias-primas: os materiais plásticos, onde se insere os materiais argilosos, e os materiais não plásticos onde se insere os materiais fundentes, inertes e talcos (Gonzaga, 2009).

As matérias-primas utilizadas no fabrico de porcelanato são constituídas, geralmente, por cerca de 30% a 50% do peso total da composição por caulino/argilas e por similar proporção de feldspato sódico/potássico, sendo ainda adicionadas outros materiais, em quantidades

menores, como areia (fonte de quartzo), argila bentonítica e talco, para se conseguir determinadas propriedades do produto ou para facilitar o processamento da composição (Gonzaga, 2009).

Seguidamente faz-se uma pequena descrição das matérias-primas mais utilizadas:

➤ Argilas

É a principal matéria-prima utilizada na produção de porcelanato. Em termos mineralógicos, são compostos por minerais de argilas ou de argilominerais, possuindo outros minerais associados mas de carácter secundário, como quartzo, feldspatos, micas, óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro, matéria orgânica, entre outros (Gonzaga, 2009).

Existem três principais grupos de argilominerais: caulinite, ilite e esmetite, sendo diferença entre eles do tipo estrutural. O primeiro grupo é constituído essencialmente por sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), apresentando este último capacidade refrataria, ao invés dos restantes que, por apresentarem maiores quantidades de potássio e ferro, apresentam um nível de refratariedade inferior. Estes minerais conferem ao porcelanato as seguintes principais propriedades: reológicas, proporcionando maior fluidez; ligantes, fornecendo plasticidade; e mecânicas, auxiliando na queima e conferindo boa densidade ao produto (Gonzaga, 2009).

➤ Feldspatos

Os feldspatos são os principais constituintes de muitas rochas ígneas e podem ser definidos como silico-aluminatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, dividindo-se em quatro grupos em relação à sua composição química: feldspatos potássicos, sódicos, cálcicos e bários.

Os mais utilizados no fabrico de porcelanatos são os dois primeiros (Gonzaga, 2009). Os feldspatos são adicionados na massa de fabrico de porcelanatos com a finalidade de atuarem como fundentes, ou seja, diminuírem a temperatura no processo de queima proporcionando assim, as primeiras fases líquidas. Essas fases, aproximam as partículas mais refratárias através de forças de tensão superficial originadas nos poros mais finos, gerando a contração da peça.

Os elementos mais eficazes para promover essa fase líquida são os óxidos de metais alcalinos, Na_2O e K_2O , e alcalinos terrosos, CaO e MgO , contudo um ponto relevante durante a fase líquida é a viscosidade que pode ser controlada com a proporção de óxidos formadores de vidros, SiO_2 e Al_2O_3 , e dos óxidos modificadores de rede, Na_2O e K_2O . Assim, admite-se que os feldspatos são os responsáveis primários pelo processo de densificação das peças de porcelanato, resultando num produto com menor absorção de água e maior resistência mecânica (Gonzaga, 2009).

A composição química usualmente verificada nos feldspatos utilizados industrialmente é: SiO₂ (65-70%); Al₂O₃ (15-19%); Fe₂O₃ (0.05-0.10%); K₂O (0.2-12%); Na₂O (0.3-5%); CaO (<1%), apresentando-se Tabela 3.1 um exemplo da composição química dos dois tipos de feldspatos mais utilizados no fabrico de porcelanatos (sódico e potássico):

Tabela 3.1 - Composição química de diferentes tipos de feldspatos (sódico e potássico) (adaptado de Harben, 2002)

Óxido	Feldspato sódico (%)	Feldspato potássico (%)
SiO ₂	67,54	67,04
Al ₂ O ₃	19,25	18,02
Fe ₂ O ₃	0,06	0,04
CaO	1,94	0,38
MgO	-	-
K ₂ O	4,05	12,1
Na ₂ O	6,96	2,12
P.F.	0,13	0,3

➤ Quartzo

O quartzo é um mineral que se encontra na composição de rochas magmáticas, sedimentares e metamórficas. Em condições de temperatura ambiente a fase estável da sílica é designada por quartzo alfa, sendo este um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre. Dependendo da temperatura a que se encontra, o mineral sofre transformações no seu estado (p.e., a 573 °C altera-se para quartzo beta, a 870 °C para tridimita, a 1470 °C para cristobalita e atinge o ponto de fusão aos 1713°C) (Frondel, 1962).

A adição de quartzo nas massas de peças de porcelanato é fundamental, visto que este componente é um dos mais importantes no controlo da dilatação e também atua como agente regularizador da viscosidade da fase líquida formada durante o processo de queima. Permite, ainda, a secagem rápida do produto e atua como um estabilizador da correta conexão entre SiO₂ e Al₂O₃. Esta mistura torna-se muito importante quando misturada nas massas de peças de porcelanato, com argilas que possuem calcário, uma vez que, acima dos 900 °C reagem com o CaO dando origem a silicato de cálcio, melhorando desta forma a resistência mecânica (Gonzaga, 2009).

➤ Caulino

O caulino é uma rocha de granulometria fina, composta essencialmente por material argiloso (caulinite), apresentando coloração geralmente branca ou quase branca, sendo usado como matéria-prima para diversos fins, principalmente na indústria do papel e da cerâmica, onde é apreciado devido às suas propriedades físicas e químicas, mas também noutras indústrias como na produção de fibra de vidro, plástico, tintas, betão de alto desempenho e borracha (IMA, 2004) link <www.ima-eu.org>.

Segundo Murray (1986), o que leva a uma aplicação tão abrangente do caulino em diversas áreas é as suas qualidades específicas, tais como:

- Coloração branca ou quase branca;
- Capacidade de cobertura, quando usado como pigmento e como reforçador para aplicações como carga;
- Boa compatibilidade com a maioria dos adesivos, devido à sua insolubilidade e inercia química;
- Produto macio e com pouca abrasividade;
- Baixa condutividade térmica e elétrica;
- Competitividade em relação aos preços com outros materiais alternativos.

Os minerais que usualmente constituem o caulim são a caulinite, halosite, diquite e nacrite, no entanto, o mais abundante e importante é a caulinite. O caulino utilizado na produção de porcelanato deve possuir um teor de caulinite compreendido entre 75% a 85%, e esta apresentar um teor entre 10% a 15% do total de peso na massa de porcelanato e não possuir minerais como a hematite (Fe_2O_3), pois estes afetam a cor da massa no processo de queima.

Em suma, a adição de caulino na massa de porcelanato é importante, não só, na atribuição de uma coloração clara, como também por conter grande quantidade de dióxido de alumínio, que atua como regulador de equilíbrio nas reações durante a fase de vitrificação da peça. Contudo, a temperaturas superiores a 1000 °C, o caulino transforma-se em mulita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), sendo esta constituição predominante durante o processo de queima, e que funciona como uma espécie de esqueleto dos materiais cerâmicos obtidos, aumentando assim, a resistência mecânica das peças (Gonzaga, 2009)

➤ Talcos

O talco é um mineral muito utilizado na atualidade em diversas indústrias, sendo um silicato de magnésio hidratado ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). A sua utilização na indústria cerâmica depende da sua composição química e mineralógica, visto que o uso dado é unicamente como fonte de

magnésio. Algumas das características fornecidas pela adição deste mineral são (Callister, 1991).

- Maior resistência ao choque térmico para ciclos rápidos de queima;
- Menor retração de queima;
- Maior resistência mecânica;
- Atua como fundente, diminuindo a temperatura de fusão.

3.1.2. Processo de fabrico

As etapas de produção do porcelanato são bastante similares em relação aos outros revestimentos cerâmicos, diferenciando-se, a escolha inicial das matérias-primas. É crucial cumprir determinadas especificações de fabrico, de modo a manter a homogeneidade do lote e de maneira a evitar diferentes tonalidades e variações no processo de fusão da massa.

Atualmente, é um processo bastante automatizado, requerendo principalmente intervenção humana nas atividades de controlo, inspeção da qualidade, armazenamento e distribuição do produto final (Steiner, 2011).

Segundo Rosso (2005), a fabricação do porcelanato desenvolve-se basicamente de acordo com as seguintes fases:

- Seleção e extração da matéria-prima: este ponto é importante no processo de fabrico, porque, para a obtenção de um produto que respeite as exigências de qualidade e características do mercado de consumo, a matéria-prima tem de ser de boa qualidade e possuir diversas características favoráveis para o seu fabrico.
- Moagem: o produto desta etapa adota o nome de barbotina, iniciando-se esta fase com a retirada das matérias-primas do local de armazenamento, sendo pesadas, mediante uma formulação pré-determinada, para de seguida serem moídas e homogeneizadas em moinhos, em meio aquoso. É também nesta fase que se procede à coloração da barbotina. No processo de moagem, a massa deve apresentar elevada finura, elevada gresificação e apresentar um valor quase nulo de absorção de água (Rosso, 2005).
- Atomização: nesta fase, a barbotina é colocada num atomizador para ser retirada a água em excesso, ficando um pó com teores de humidade e granulometria ideais para a prensagem. As características do pó podem afetar a fluidez do pó levando ao mau preenchimento do molde na prensa, que se traduz na perda de resistência mecânica e problemas dimensionais da peça no processo de queima (Steiner, 2011).

- Prensagem: nesta fase o pó é colocado numa prensa onde é submetido a uma pressão específica, que segundo Rosso (2005), varia entre 400 kgf/cm² a 500 kgf/cm², sendo nesta etapa que a peça adquire o seu formato definitivo.
- Secagem: nesta fase é retirada praticamente a totalidade de água restante nas peças após a prensagem.
- Queima: o principal objetivo desta fase é reduzir ao máximo a porosidade das peças, tornando-se importante o controlo da quantidade e viscosidade da fase líquida para a manutenção da porosidade e das condições de contração linear. O processo de queima é realizado em fornos de rolo, com temperaturas entre os 1200 a 1250 °C e por ciclos de 60 a 70 minutos (Steiner, 2011).
- Polimento: aqui procede-se ao polimento das peças através de um equipamento que possui várias cabeças polidoras formadas de materiais abrasivos, para o qual é necessário juntar água, a velocidade controlada e uma rotação alta do equipamento. Nesta fase, basicamente procede-se à nivelção da superfície e à eliminação dos riscos, sendo dado brilho às peças (Rosso, 2005).

Quando a peça está finalizada, é classificada e embalada, sendo posteriormente levada para comercialização. Previamente, a peça é sujeita a diversos ensaios de qualidade para cumprir as várias especificações exigidas e implementadas internacionalmente pela norma ISO 13006 (2012) que as rege e que são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Especificações para o porcelanato segundo a Norma Internacional ISO 13006 (adaptada de Steiner, 2011)

Características Técnicas	Especificações da Norma ISO 13006	Grês Porcelanato Eliane	Normas de Ensaio ISO 10545
Largura e comprimento (%)	± 0,5	de acordo	Parte 2
Espessura (%)	± 5,0	de acordo	Parte 2
Retitude de Lados (%)	± 0,5	de acordo	Parte 2
Ortogonalidade (%)	± 0,6	de acordo	Parte 2
Planaridade (%)	± 0,5	de acordo	Parte 2
Absorção de Água (%)	≤ 0,5	< 0,1	Parte 3
Resistência à Flexão (N/mm ²)	≥ 35	> 50	Parte 4
Carga de Ruptura (N)	≥ 1300	> 2000	Parte 4
Resist. a Abrasão Profunda (mm ³)	Máx. 175	150	Parte 6
Resistência ao Gelo	Exigida	Garantido	Parte 6
Resistência Química	Máx. classe B	Classe A	Parte 13

3.1.3. Características do porcelanato

O porcelanato é atualmente um produto muito apreciado no mercado da Construção, principalmente pelas suas características, destacando-se:

- Baixa absorção de água: segundo Steiner (2011) esta característica é muito importante, porque quanto maior for a sua impermeabilidade, maior será a resistência do produto a diversos fatores. O porcelanato destaca-se dos restantes produtos cerâmicos por apresentar níveis baixíssimos de absorção de água, entre 0.1% e 0.5%.
- Resistência a abrasão profundo: esta característica é influenciada pela composição inicial da massa e da fase de prensagem, que permite a compactação da peça, afetando a sua porosidade, o que a torna um produto recomendado para aplicação em áreas de elevado tráfego (Steiner, 2011).
- Resistência à flexão: para a obtenção de um produto de qualidade, esta característica torna-se muito importante, surgindo do processo de queima que, ao definir a temperatura máxima de densificação da massa, permite a obtenção de valores de densidade muito vantajosos, em torno de 2.36 g/cm³ e 2.46 g/cm³. A partir do manuseio desta temperatura, também se melhora a incidência de poros na peça o que leva à diminuição do aparecimento de manchas (Rosso, 2005).
- Brilho: o porcelanato distingue-se dos restantes produtos cerâmicos por apresentar elevado brilho, que resulta do equipamento utilizado e da uniformidade da peça (Rosso, 2005).

3.2. Características dos resíduos de porcelanato

O resíduo do porcelanato resulta quer da sua fabricação, apresentando-se na forma de efluentes líquidos (Figura 3.2), quer do seu polimento, apresentando-se na forma sólida. Normalmente, os efluentes líquidos levam um pré-tratamento seguido de uma decantação ou filtração. As lamas (ou lodos) resultantes podem ser adicionados ao resíduo de polimento para ir para destino final. O resíduo do polimento será o que terá mais vantagens de ser reutilizado, porque se encontra mais homogeneizado.



Figura 3.2 - Tanque para homogeneizar e adicionar fluoculante ao efluente industrial (CECRISA, 2014)

O resíduo do polimento do porcelanato (RP), é um material aluminosilicatado. A sua potencial reutilização como adsorvente para a remoção de cátions metálicos reside na capacidade reativa, nomeadamente na carga negativa que terá.

Os compostos aluminosilicatados, como solos, caulino, lamas de ETA e resíduos de minas, podem ter reatividade com cátions, quando colocados numa solução aquosa, como identificado nos estudos de Mendes (2012), Silva (2013) e Dias (2014). Todos estes compostos possuem minerais argilosos, quartzo e feldspatos na sua constituição, que lhes permitem ter unidades tetraédricas de Si-O_4 ou unidades octaédricas de $(\text{Al,Fe,Mg})\text{-O}$ (na forma hidratada apresentam-se como Si-OH e $(\text{Al,Fe,Mg})\text{-OH}$), que estão ligadas entre si (Costa, 1999).

A carga negativa que possuem, resulta da dissociação de iões H^+ de unidades do tipo Si-OH , que se transformam em Si-O^- , unidades do tipo Al_2O_3 , Mg_2O e Fe_2O_3 , que se transformam em Al(OH)_3 , MgOH e Fe(OH)_3 , e de substituições isomórficas (*i.e.*, substituição dos cátions das unidades tetraédricas e octaédricas por outros de diâmetro aproximado), que levam à libertação de cátions como o Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Al^{3+} (Koppelman *et al.*, 1980; Meunier & Velde, 2004). A dissociação de H^+ leva ao abaixamento do pH do solo. Esta carga negativa permite a aproximação de cátions metálicos que podem ser removidos de uma fase líquida em contato com o resíduo através de adsorção por ligação electrostática, por troca catiónica, normalmente quando o pH é inferior a 6, e complexação e precipitação na forma de hidróxidos, normalmente quando o pH é acima de 6 (Fike, 2001; Chaari *et al.*, 2011).

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

3.2.1. Mineralogia

A matéria mineral sólida do RP é constituída por minerais primários e secundários, derivando os primários da rocha-mãe, mantendo-se praticamente a sua composição inalterada. Os minerais secundários mais frequentes são os minerais de argila, pertencendo estes à classe de minerais designada de aluminosilicatos (Costa, 1999).

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

3.2.2. Granulometria

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

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

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

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

3.2.3. Densidade das partículas sólidas

A *densidade* das partículas sólidas é definida como a relação entre o peso volúmico da água e o peso volúmico das partículas sólidas. Existem diversos métodos de determinação, sendo o mais utilizado o *método do picnómetro* (Figura 3.3). A metodologia deste método baseia-se no registo do peso do picnómetro vazio, do peso do picnómetro com água destilada, do peso do picnómetro com a amostra em estudo com água destilada e do peso seco da amostra, sendo o cálculo depois efetuado de acordo com expressões que são apresentadas em Matos Fernandes (2011).



Figura 3.3 - Exemplo de um picnómetro para determinação da densidade das partículas sólidas

3.2.4. Índice de vazios

O *índice de vazios* (e) é definido como a proporção de volume de vazios em relação ao volume de sólidos, sendo assim uma grandeza adimensional, e varia proporcionalmente à variação da porosidade e à dimensão das partículas da amostra. No caso de uma amostra bem graduada (com partículas de diversas dimensões), as mais pequenas tendem a arrumar-se nos espaços entre as grandes, originando assim arranjos mais compactos, o que leva a obtenção de valores de e_{min} mais baixos e uma gama de índice de vazios ($e_{max} - e_{min}$) mais ampla. O mesmo não sucede com amostras mal graduadas (p.e., partículas de dimensões uniformes), que apresentam

uma gama de e mais pequena e valores de e_{min} superiores aos apresentados pelas amostras bem graduadas (Matos Fernandes, 2011).

3.2.5. Peso volúmico

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

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

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

O método da garrafa de areia consiste na abertura de uma pequena cavidade na amostra a estudar, previamente regularizado com apoio de equipamento especializado. A metodologia do processo consiste na pesagem de todo o material removido da cavidade, sendo esta preenchida por areia previamente calibrada e pesada, de modo a determinar-se o peso real e o peso volúmico. A partir do peso volúmico e do peso da areia necessária para preencher a cavidade, determina-se o volume da cavidade, que em conjunto com o valor do peso do material retirado permite o cálculo do peso volúmico do solo (Matos Fernandes, 2011).

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

3.2.6. Superfície específica das partículas

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

Assim verifica-se que as argilas possuem elevada superfície específica (Costa, 1999), como apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Superfície específica de três minerais de argila (adaptado de Lambe & Whitman, 1979)

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

Existem diversos métodos para a determinação desta propriedade tais como:

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

3.2.7. Capacidade de troca iónica

A capacidade de troca iónica é definida pela quantidade de iões que um mineral argiloso pode adsorver ou trocar, é uma propriedade importante para estes minerais e resulta essencialmente do desequilíbrio das suas cargas elétricas provocadas particularmente pelas substituições atómicas isomórficas. Este processo de troca de iões designa-se por um processo estequiométrico, isto é, por cada equivalente de um ião adsorvido pelo mineral, outro é libertado dum equivalente catião anteriormente fixado (Ramisio, 2007). Na Tabela 3.4 apresentam-se alguns valores para alguns minerais argilosos.

Tabela 3.4 - Valores típicos da capacidade de troca catiónica de alguns minerais de argila (adaptado de Ramisio, 2007)

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

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

Em relação à remoção de cátions metálicos, é mais relevante avaliar-se a capacidade de troca catiónica (CTC) em meq/100g (mlequivalentes por cem gramas), sendo a sua determinação feita por métodos baseados na saturação da amostra com um cátion, geralmente NH_4^+ por tratamento com solução saturada de acetato de amônia, e posteriormente calculada a quantidade fixada desse cátion (Ramisio, 2007).

3.2.8. Difração de raios X (XRD) e espectroscopia de energia dispersiva (SEM/EDS)

Entre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X (DRX ou XRD) é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos, possibilitando a obtenção da sua composição mineralógica, ou seja, dos minerais presentes e também de uma análise semiquantitativa desses minerais. Como cada espécie mineral possui um modelo de difração próprio, é possível determinar a sua composição através desta técnica, que apresenta as seguintes principais vantagens: não destrutiva, rápida e versátil; apresenta elevada confiabilidade de resultados, pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina.

A espectroscopia de energia dispersiva (EED ou EDS) é importante na determinação química dos minerais, permitindo a obtenção da composição química elementar, ou em óxidos, de compostos. Baseia-se na análise da amostra através de interações entre a radiação eletromagnética e o composto, ou seja, no estudo dos raios X emitidos pela composto que tornam possível identificar os elementos presentes, visto que cada um tem uma estrutura atômica que o diferencia (Dias, 2014).

3.3. Mecanismos de remoção de poluentes

Alguns poluentes típicos de AEE, identificados e descritos no Capítulo 2, como metais pesados, quando descarregados no ambiente, tendem a acumular-se nos organismos vivos por diversas maneiras, podendo provocar contaminação nas cadeias alimentares.

Os metais pesados podem ser removidos por mecanismos físico-químicos (p.e. sorção, eletrocoagulação ou filtração em membrana) e biológicos (p.e. absorção e biosorção). Não são compostos biodegradáveis, pelo que o tratamento incluirá sempre uma etapa física ou química.

Na presença de um material adsorvente, os metais podem ser removidos por mecanismos de adsorção (física ou química), troca iônica ou complexação e precipitação. Não sendo possível identificar qual o mecanismo predominante, ou mesmo diferenciá-lo, a ocorrência simultânea destes mecanismos designa-se por *sorção*, que será melhor descrita seguidamente.

A afinidade entre os cátions e a superfície de um aluminossilicato depende da carga elétrica, do raio hidratado e da configuração molecular do cátion. Em geral, cátions de maior valência são adsorvidos preferencialmente e cátions de menor raio tendem a substituir os de maior raio. No entanto, no caso de soluções com alta concentração de determinado cátion, o mesmo pode substituir um cátion de maior preferência para a adsorção (Oliveira *et al.*, 2010).

3.3.1. Sorção

A *sorção*, segundo Fiúza (2002), é definida como o processo pelo qual um composto se desloca de uma fase para outra através de uma fronteira. Para que o mecanismo de sorção se desencadeie é necessário a interação de três elementos distintos:

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

A sorção engloba os mecanismos de adsorção, absorção, permuta iônica, complexação e precipitação, mas, como é difícil identificar quais os mecanismos atuantes na remoção de poluentes na fase líquida, opta-se frequentemente por usar o termo *sorção* para justificar a remoção não biológica de poluentes. No entanto, nos casos em que se opta por sistemas de tratamento por filtração com enchimento reativo, a adsorção é geralmente o mecanismo mais dominante (Martins, 2011).

O processo de adsorção é definido como sendo a transferência de um soluto (molécula ou ião) da fase líquida para a fase sólida de um adsorvente. Trata-se de um processo fundamentado na velocidade de transferência de massa, na presença ou não de reação química ou física, envolvendo o contato entre duas fases. Segundo Silva (2013), a velocidade de adsorção é influenciada pela concentração dos poluentes, pH, temperatura e propriedades do material sorvente.

De acordo com Sawyer (1994), podem ser considerados três tipos de sorção: física, química e por troca. A sorção física é devida a forças de Van de Waals entre as moléculas (sendo o mecanismo mais comum a adsorção eletrostática), podendo levar à formação de uma ou várias camadas de compostos adsorvidos na superfície do adsorvente. Este tipo de sorção pode ser reversível, ocorrendo então a dessorção, quando se observa a saturação do adsorvente ou após

se atingir o ponto de equilíbrio como esquematizado na Figura 3.4. Quando a sorção é química, forma-se um novo composto derivado de um rearranjo dos átomos das moléculas sorvidas (Martins, 2011; Dias, 2014).

A movimentação de iões entre fases ocorre devido à existência de uma diferença de concentrações entre a fase líquida e a superfície do adsorvente, sendo maior quanto maior for a superfície do adsorvente (Silva (2013). Ou seja, quanto mais porosos forem os adsorventes, maior será a sua capacidade de adsorção (Dias, 2014).

Segundo Fiuza (2002), as propriedades principais do sorvido que influenciam o processo de sorção são:

- O tamanho da molécula (quanto maior for a molécula mais fácil é a sua sorção);
- A hidrofobicidade (a sorção de compostos orgânicos não iônicos por partículas do solo varia inversamente com a solubilidade em água e diretamente com o coeficiente de partilha octanol-água);
- A carga da molécula (determinadas moléculas podem ser apolares a um certo pH e iónicas para outro);
- A estrutura (alguns isómeros podem ser mais facilmente sorvidos que outros).

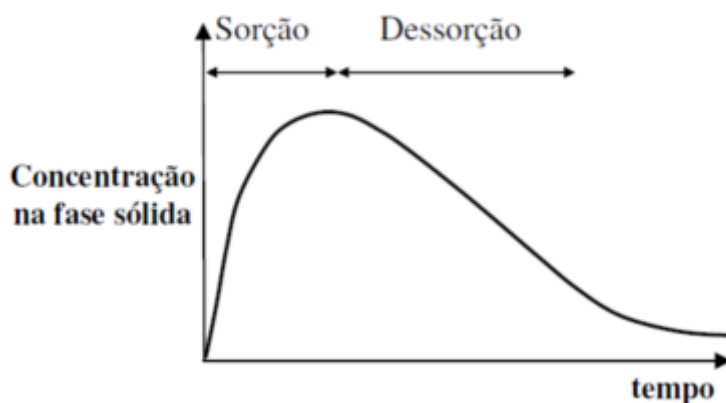


Figura 3.4 - Curva característica do processo de sorção e dessorção (adaptado de Ramisio, 2007)

3.3.1.1. Cinética de sorção.

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

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

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

Segundo Geada (2006), a influência da primeira e últimas etapas, por serem extremamente rápidas no processo da cinética de sorção, podem ser desprezadas. A cinética de reações de sorção pode ser extremamente rápida, alcançando-se o equilíbrio em menos de 48 horas, ou extremamente lenta, podendo o equilíbrio levar vários dias, por vezes anos a ser atingido (Ramísio, 2007).

Seguidamente descrevem-se as leis matemáticas mais utilizadas para explicar a cinética de sorção, nomeadamente o modelo de *pseudo-primeira ordem* e o modelo de *pseudo-segunda ordem*.

Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de *pseudo-primeira ordem* de Lagergren tem sido amplamente utilizado desde a sua formulação em 1898. Foi o primeiro modelo desenvolvido para determinar a adsorção em misturas líquido-sólido, baseado na capacidade adsortiva do sólido (Geada, 2006) e é apresentado na Eq. (3.1) (Martins, 2011).

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

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

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

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

Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético *de pseudo-segunda ordem*, desenvolvido por Ho em 1995 (citado em Martins 2011), considera que a velocidade de uma reação química pode ser explicada como a variação da concentração dos reagentes ou dos produtos de reação por unidade de tempo. Todavia, a concentração dos produtos de reação na lei que expressa a velocidade da reação considera que esta é reversível e não contribui para a velocidade global da reação (Geadá, 2006).

Segundo este modelo, a velocidade da reação depende da capacidade de sorção no equilíbrio e não da concentração de soluto. Portanto, como a velocidade de reação depende do tempo de reação, é possível estimar a velocidade de sorção em qualquer instante, desde que sejam conhecidas a velocidade de sorção no equilíbrio e a constante de velocidade.

O modelo formulado por Ho (1995) pode ser descrito de acordo com a Eq. (3.3) (Martins, 2011).

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

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

Integrando a Eq. (3.3) no intervalo $t = [0; t]$ surgem as expressões apresentadas nas Eq. (3.4) e Eq. (3.5):

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

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

Onde, h_o é a velocidade inicial de sorção (g/(g.min)).

3.3.1.2. Isotérmicas de sorção.

Uma *isotérmica* de sorção é definida como a relação entre a concentração de soluto na fase sólida com a massa de soluto retida no sorvente no equilíbrio, a temperatura constante (Neto, 2002; Vasconcelos, 2008). De acordo com Couto (2009), as *isotérmicas* são a forma mais favorável de representar o equilíbrio de sorção. A quantidade de soluto sorvida por unidade de massa de sorvente é definida através da Eq. (3.6).

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

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

O estudo das isotérmicas de sorção foi desenvolvido, inicialmente, para substâncias gasosas onde a influência da temperatura é muito significativa, relativamente às suas propriedades físicas e químicas. Em meios líquidos, especialmente aquosos, a diferença de temperatura dos ensaios pode não ser condicionante para a obtenção de resultados significativamente diferentes (Brás, 2005). De acordo com Daniel (2009), Bedient *et al.* (1999) e Opoku (2007), os modelos mais utilizados na representação das isotérmicas de sorção de metais são o de Freundlich e de Langmuir, que são descritos seguidamente.

Isotérmica de Freundlich

O *modelo de Freundlich* (Figura 3.3.) é considerado o mais antigo e o mais utilizado para descrever a sorção em sistemas sólido-líquido. Freundlich formulou este modelo (Eq. (3.7)) sem qualquer fundamento teórico, todavia um vasto número de investigadores referem-se à constante de Freundlich para relacionar a afinidade soluto-sorvente (Martins, 2011).

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

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

Linearizando a Eq. (3.7) resulta a Eq. (3.8), que pode ser resolvida por ajustamento paramétrico utilizando o método dos mínimos quadrados (Figura 3.5).

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

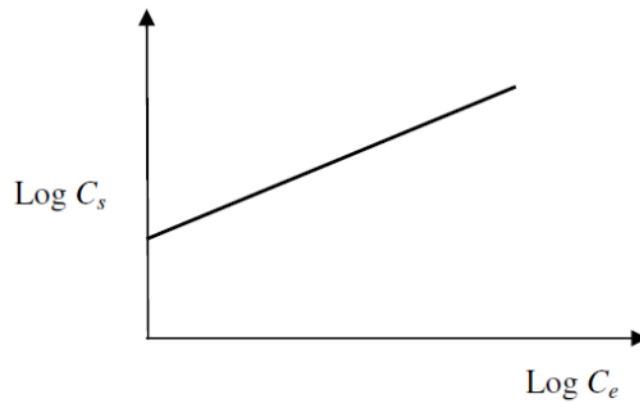


Figura 3.5 - Isotérmica de Freundlich linearizada (adaptado de Ramísio, 2007)

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

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

Isotérmica de Langmuir

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

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

A isotérmica de Langmuir é descrita de acordo com a Eq. (3.10) (Martins, 2011).

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

Onde, q_e é a quantidade de soluto sorvida por unidade de massa de sorvente no equilíbrio (mg/g), X_m é a constante representativa da capacidade máxima de sorção do solo em relação a

um soluto (mg/g), k_L é uma constante relacionada com a energia de adsorção (l3/g) e C_e é a concentração de equilíbrio de soluto em solução (mg/l).

A representação gráfica da Eq. (3.10) é apresentada na Figura 3.6. Colocando num gráfico C_e no eixo das abcissas e C_e/C_s no eixo das ordenadas, é possível a obtenção dos valores das constantes X_m e K_L , a partir da inclinação da reta ($1/X_m$) e da interceção com o eixo vertical ($1/K_L X_m$).

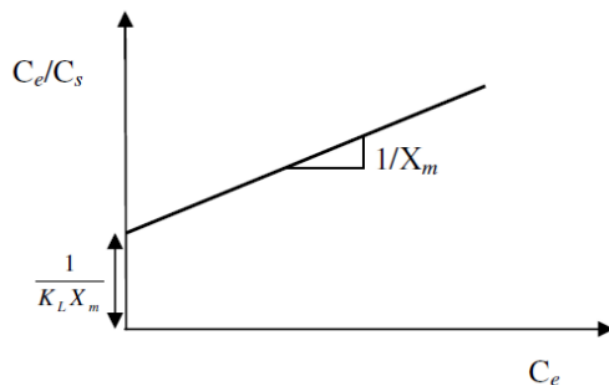


Figura 3.6 - Isotérmica de Langmuir linearizada (adaptado de Ramísio, 2007)

3.3.2. Troca iónica

A troca iónica é definida como a troca de iões adsorvidos à superfície da matriz sólida por iões presentes na solução aquosa, ocorrendo, normalmente, quando uma deficiência de carga no adsorvente pode ser neutralizada mais eficientemente pelos iões em solução do que pelos iões adsorvidos. Tanto a troca iónica, como a adsorção, envolvem a remoção de metais, no entanto, a última também pode envolver a remoção de compostos orgânicos e nutrientes (Knox et al, 1993) ver luís.

Segundo Fiúza (2002), a CTC tem grande influência na remoção por troca iónica, uma vez que a fração argilosa assume normalmente um papel relevante nessa troca. As argilas possuem uma CTC muito superior às restantes partículas inorgânicas, que e deve à sua elevada área superficial, abundando nesta locais carregados negativamente, que são conhecidos como *sítios ativos*.

O pH tem uma grande influência na troca iónica, quando este é inferior a 7 os iões de hidrogénio (H^+) podem substituir os catiões metálicos, havendo competição que pode influenciar negativamente a remoção de metais. No entanto, pode também haver permuta de iões H^+ da estrutura aluminosilicatada com metais, embora o mais comum seja a troca com as chamadas bases de troca (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+}) (Costa, 1999). Quando aumenta o pH,

verifica-se que os íons de hidrogénio são mais facilmente deslocados aumentando assim a capacidade de troca iónica. Contudo, este processo é reversível, ou seja, devido a alterações do valor de pH o aluminossilicato pode libertar cationes que estavam adsorvidos para a água (Fiúza, 2002).

3.3.3. Complexação/Precipitação

A complexação consiste na formação de uma ligação coordenada entre um catione metálico e um ligando, envolvendo a formação de complexos solúveis, com carga ou neutros, entre os íons metálicos e os anions inorgânicos ou orgânicos dissolvidos (Leitão, 2002). Os ligandos podem ser inorgânicos (hidróxido ou o carbonato) ou orgânicos, estes últimos normalmente formados a partir do ácido húmico e podem existir em grandes quantidades que originam elevada quantidade de complexos extremamente estáveis cuja ligação só pode ser quebrada a valores muito baixos ou muito elevados de pH (Ramisio, 2007).

A complexação de compostos solubilizados leva à geração de compostos de maior dimensão que acabam por precipitar, sendo estes removidos da fase líquida. A complexação e precipitação de compostos dependem das condições do meio de ensaio (*e.g.* pH, potencial redox, temperatura e massa do elemento químico) (Knox *et al.*, 1993 em Leitão, 2002). A precipitação está diretamente relacionada com a solubilidade da substância no fluido, portanto depende da concentração do poluente e de outras substâncias na solução, sendo também influenciada pela temperatura, e ocorre mais facilmente a valores de pH acima de 7.

A precipitação pode ocorrer tanto na superfície dos grãos sólidos como na água dos poros, onde as substâncias precipitadas ficam em suspensão. Nos mecanismos de transporte de poluentes, assume-se que a precipitação ocorre quando há transferência do soluto para a interface líquido-sólido, resultando na acumulação de uma nova substância que forma uma nova fase sólida solúvel (Yong, 1992 em Borges, 1996).

3.4. Reutilização de resíduos de porcelanato

O resíduo de porcelanato tem baixa reutilização a nível mundial. Algumas das aplicações já estudadas centram-se na indústria da construção tais como (Silva, 2005; Steiner, 2011; Souza 2013):

- Aditivo na produção de betões;
- Aditivo na produção de blocos cerâmicos;
- Diversas obras de terra, reforço de taludes, cumprir funções de impermeabilizante.

Alguns desses estudos têm revelado que este material possui características favoráveis para a sua integração na produção de novos produtos. Steiner (2011), num estudo efetuado para verificar a viabilidade da sua utilização na produção de blocos pré-moldados de concreto, concluiu que o RP pode ser utilizado, não somente como agregado de enchimento na fabricação de blocos, mas também conferir a estes e a outros produtos, à base de cimento Portland, características de grande importância como resistência e durabilidade.

Também Silva (2005), num estudo efetuado para testar a influência do uso de RP em betões de cimento Portland, observou que pode ser usado na confecção de concretos com um aproveitamento satisfatório. Já Steiner (2011), referiu que o resíduo pode ter propriedades pozolânica, o que lhe daria outras vantagens para utilização em cimentos, argamassas ou betões.

A utilização do resíduo para a produção de blocos e tijolos ecológicos foi estudada por Araújo *et al.* (2015), tendo obtido bons resultados no que refere à resistência mecânica à compressão, em comparação com materiais produzidos com lama de ETA.

Não se conhecem aplicações do resíduo como adsorvente de poluentes, pelo que este estudo é inovador nesse aspeto.

4. Materiais e Métodos

4.1. Plano experimental

O Plano Experimental incluiu 2 fases experimentais de ensaios, com ensaios descontínuos em *batch*, uma para avaliar a capacidade do resíduo de porcelanato para remover o metal cobre (Fase Experimental I), a outra para avaliar a remoção do metal zinco (Fase Experimental II), que são dois poluentes encontrados frequentemente em AEE.

Cada fase de ensaios englobou uma etapa para determinar a cinética de remoção dos metais, onde se avaliou a remoção de quatro concentrações de cada metal (0, 10, 20 e 30 mg/l) em diferentes períodos de tempo (ao fim de 0,25, 0,75, 2, 5 e 24 horas), tendo sido calculadas as eficiências de remoção e a remoção mássica de metal por massa de resíduo utilizado. Estes ensaios permitem avaliar o tempo que a sorção de metais demora até atingir um estado de equilíbrio, a partir do qual deixa de ser significativa, sendo mantida aproximadamente constante a temperatura da solução (variação de 1° C). A velocidade com que é atingido este equilíbrio pode ser descrito por expressões cinéticas de primeira e segunda ordem como as apresentadas nas Eq. (3.2) e Eq. (3.5).

A segunda etapa em cada fase experimental envolveu a realização de ensaios com as mesmas concentrações de metais, períodos de contacto de 24 horas e diferentes massas de RP (5g, 10g e 20 g), para determinar a melhor relação entre a quantidade metal removida pelo RP e a quantidade remanescente no equilíbrio, através do ajustamento das isotérmicas de equilíbrio de Freundlich e Langmuir, apresentadas nas Eq. (3.9) e Eq. (3.10).

Para avaliar o efeito do metal na variação do pH e da CE da solução aquosa, realizaram-se ensaios em paralelo só com metal e água destilada, que permitem melhor avaliar o efeito da introdução do resíduo.

Utilizaram-se concentrações de Cu e Zn de 10 mg/l, 20 mg/l e 30 mg/L, muito superiores aos valores normalmente encontrados em AEE (ver Tabelas 2.1 a 2.7), porque se entendeu ser pertinente avaliar a remoção máxima de cada metal no resíduo.

4.2. Caracterização do resíduo de porcelanato

O resíduo de porcelanato (Figura 4.1) foi fornecido pelo Prof. Flávio Araújo (SANEAGO e PUC, Goiânia, Brasil), tendo sido recolhido na empresa Cecrisa Revestimentos Cerâmicos S/A de Anápolis (Goiás, Brasil).



Figura 4.1 - Resíduo de porcelanato utilizado no estudo

Após receção do resíduo no Laboratório de Saneamento do DECA-UBI, foram determinadas as seguintes características:

- Composição química por espectroscopia de energia dispersiva (SEM/EDS) (Hitachi, modelo S-2700; RONTEC, EUA).
- Composição mineralógica através da difração de raios X (DRX) num equipamento Rigaku (DMAX III/C, EUA).
- Análise granulométrica através do método de sedimentação descrito no ponto 3.2.2.
- Densidade das partículas (Gs) utilizando o método do picnómetro descrito no ponto 3.2.3.
- Superfície específica das partículas do resíduo de porcelanato através do equipamento Beckman Coulter (modelo LS200, EUA), como descrito no ponto 3.2.6.

4.3. Ensaio de sorção

4.3.1. Fase experimental I - Ensaio de sorção em batch para remoção de cobre

Realizaram-se 2 conjuntos de ensaios, o primeiro para a determinação da eficiência de remoção, taxa de sorção de metal por massa de resíduo e ajustamento paramétrico de dados

para a determinação do modelo da cinética de sorção (ponto 3.3.1.1), o segundo para o ajustamento paramétrico dos resultados a modelos de isotérmica de sorção (ponto 3.3.1.2).

Em ambos os casos, utilizou-se água destilada ($EC = 2 \mu S/cm$), solução concentrada de sulfato de cobre ($CuSO_4$) a 1 g/l e 5 g de RP.

4.3.1.1. Estudo da cinética de remoção de cobre

Colocaram-se 200 ml de água destilada em sete recipientes de vidro de 500 ml e mediu-se a temperatura, pH e CE em cada um deles (valores relativos à água destilada). Adicionaram-se 2, 4 e 6 ml de solução concentrada de $CuSO_4$ a cada 2 copos por forma a garantir uma concentração de Cu^{2+} de 10, 20 e 30 mg/l (Figura 4.2). Quatro dos recipientes foram utilizados para os ensaios com metal e RP (com concentrações de 0, 10, 20 e 30 mg/l), os outros quatro foram utilizados como controlo contendo apenas água destilada e solução de metal nas mesmas concentrações (0, 10, 20 e 30 mg/l). Ou seja, um dos recipientes de teste ficou apenas com água destilada e RP e um dos recipientes de controlo ficou só com água destilada. Mediu-se a temperatura, pH e CE nos recipientes de controlo e recolheu-se uma amostra de 6 ml para análise, por forma a ter os valores iniciais de pH, CE e concentração de metal.



Figura 15 - Preparação dos ensaios

Posteriormente, pesaram-se 4 porções de 5 g de RP e adicionaram-se aos 4 recipientes de teste. Os 8 recipientes foram depois agitados a aproximadamente 120 rpm por um período de 24 horas (Figura 4.3), tendo sido retiradas 6 ml de amostra líquida aos tempos 0,25, 0,75, 2, 5 e 24 horas e registados os valores de temperatura, pH e CE. A amostra líquida foi utilizada para determinar a concentração de cobre.

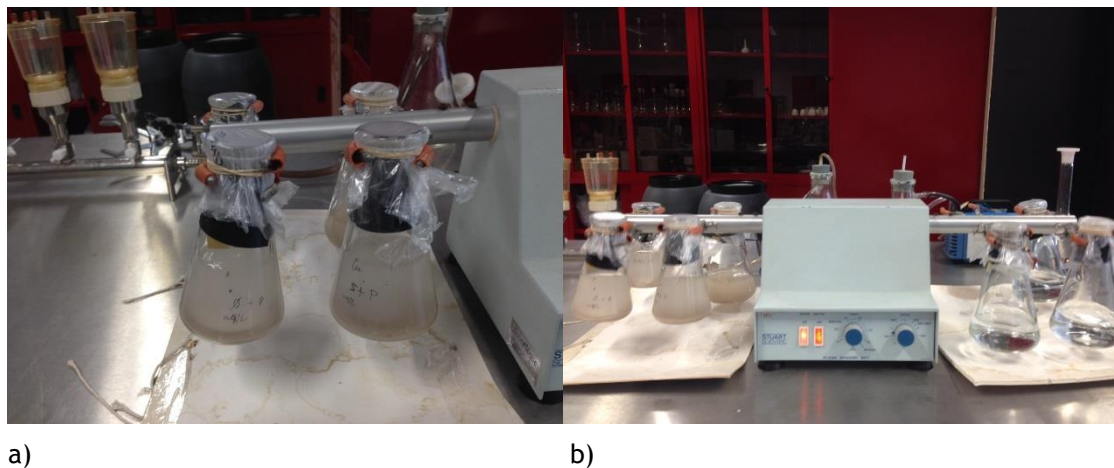


Figura 4.3 - Ensaios de sorção para determinação da cinética: a) recipientes de teste com água destilada, metal e RP; b) recipientes de teste (esquerda) e de controlo (direita)

4.3.1.2. Estudo das isotérmicas de cobre

Para estes ensaios foram utilizados recipientes de vidro de 500 ml e mediu-se a temperatura, pH e CE em cada um deles (valores relativos à água destilada). Adicionaram-se 2, 4 e 6 ml de solução concentrada de CuSO_4 a cada 2 copos por forma a garantir uma concentração de Cu^{2+} de 10, 20 e 30 mg/l. Quatro dos recipientes foram utilizados para os ensaios com metal e RP (com concentrações de 0, 10, 20 e 30 mg/l), os outros quatro foram utilizados como controlo contendo apenas água destilada e solução de metal nas mesmas concentrações (0, 10, 20 e 30 mg/l). Ou seja, um dos recipientes de teste ficou apenas com água destilada e RP e um dos recipientes de controlo ficou só com água destilada. Mediu-se a temperatura, pH e CE nos recipientes de controlo e recolheu-se uma amostra de 6 ml para análise, por forma a ter os valores iniciais de pH, CE e concentração de metal.

Pesaram-se 4 porções de 10 g de RP e adicionaram-se aos 4 recipientes de teste. Os recipientes foram depois agitados a aproximadamente 120 rpm por um período de 24 horas (Figura 4.3), tendo sido retiradas 6 ml de amostra líquida no final e registados os valores de temperatura, pH e CE. A amostra líquida foi utilizada para determinar a concentração de cobre.

Repetiu-se o procedimento para 20 g de RP.

4.3.2. Fase experimental II - Ensaios de sorção em batch para remoção de zinco

Realizaram-se 2 conjuntos de ensaios, o primeiro para a determinação da eficiência de remoção, taxa de sorção de metal por massa de resíduo e ajustamento paramétrico de dados para a determinação do modelo da cinética de sorção (ponto 3.3.1.1), o segundo para o ajustamento paramétrico dos resultados a modelos de isotérmica de sorção (ponto 3.3.1.2). Em ambos os casos, utilizou-se água destilada ($EC = 2 \mu S/cm$), solução concentrada de cloreto de zinco ($ZnCl_2$) a 1 g/l e 5 g de RP.

4.3.2.1. Estudo da cinética de remoção de zinco

O procedimento experimental foi idêntico ao apresentado no ponto 3.3.1.1 apenas tendo sido substituída a solução de sulfato de cobre pela de cloreto de zinco.

4.3.2.2. Estudo das isotérmicas de sorção de zinco

O procedimento experimental foi idêntico ao apresentado no ponto 3.3.2.1 apenas tendo sido substituída a solução de sulfato de cobre pela de cloreto de zinco.

4.3.3. Equipamentos e métodos analíticos

Os ensaios foram realizados num agitador mecânico Flask Shaker SF1 da Stuart Scientific (Inglaterra) (Figura 4.3). 120 rpm.

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

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

5. Resultados e Discussão

5.1. Propriedades do resíduo de porcelanato

A composição química elementar do RP é apresentada no Tabela 5.1., podendo observar-se que os óxidos de alumínio e silício representam a maior fração percentual, o que é característicos dos materiais aluminossilicatados (Costa, 1999). As frações percentuais relativas aos óxidos de ferro, potássio, magnésio, titânio e sódio variam entre 1,4% e 3,7%. As bases de toca totalizam 8,6%. Resultados similares foram obtidos por Silva (2005) com 61,8% para o SiO_2 e 23% para o Al_2O_3 , mas com maior percentagem para o MgO (4,6%) e menor para o Fe_2O_3 (0,3%), o que é explicado pelos diferentes aditivos não plásticos utilizados, nomeadamente o talco e magnesita que aumentam a presença de MgO . Já Steiner (2011) obteve 66,7% (SiO_2), 20,4% (Al_2O_3), 3,1% (Na_2O), 2,4% (K_2O), 2,4% (CaO) e 1,7% (Fe_2O_3), sendo a presença de óxido de cálcio explicada pela adição de carbonato de cálcio como aditivo.

Sendo a percentagem de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 superior a 70%, é de admitir que o resíduo possa ter propriedades pozolânicas. No entanto, a elevada percentagem de óxidos de potássio e sódio (5,7% no total) pode ser desvantajoso para a utilização do resíduo na produção de, por exemplo, betões que contenham agregados de sílica amorfa, porque podem surgir reações alcali-agregados que podem levar a expansões e assentamentos diferenciais em estruturas.

Tabela 5.1 - Composição química em óxidos do RP

Óxido	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	TiO_2	Fe_2O_3
Percentagem (%)	1,6	2,9	24,8	61,6	4,1	1,4	3,7

Na Figura 5.1 apresenta-se o espectro da composição mineralógica (difratograma) obtido através da difração de raios X (XRD), indicando que o RP é constituído principalmente por quartzo e moscovite. Nota-se que os picos relativos aos minerais de quartzo, feldspato e caulinite estão bem definidos para o ângulo teta entre 16° e 28° . No entanto, entre aqueles dois ângulos, que identificam a presença de sílica, podem observar-se diversos picos mais pequenos, o que parecem indicar a existência de estruturas amorfas que podem ser outro indicador da existência de propriedades pozolânicas no resíduo.

A atividade pozolânica terá de ser confirmada com outros testes, como por exemplo o cálculo do índice de atividade pozolânica em relação ao hidróxido de cálcio ou a um cimento. Contudo, este não é um objetivo deste estudo.

Na Figura 5.2 apresenta-se uma micrografia obtida com SEM, que mostra que os grãos de RP não apresentam uma forma definida, sendo irregulares e angulosos, denotando pouca hidratação.

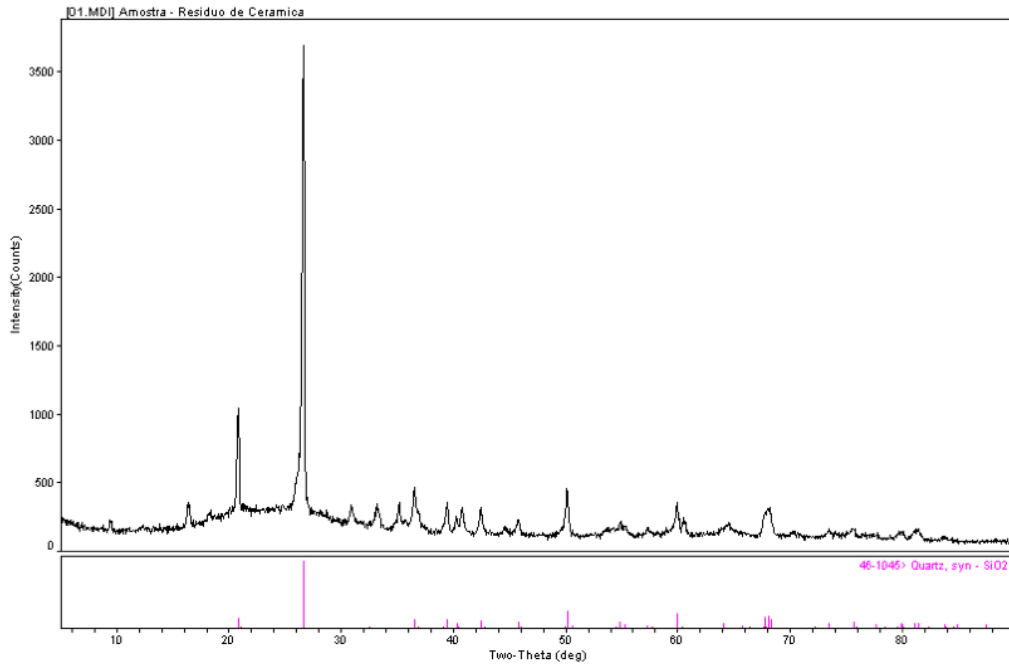


Figura 5.1 - Espectros XRD do RP

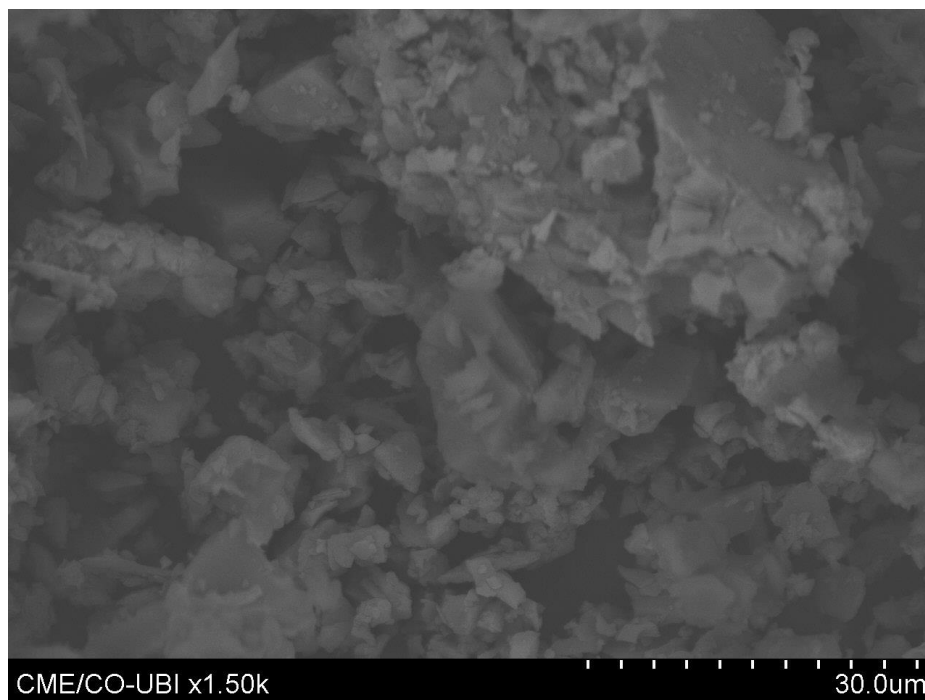


Figura 5.2 - Imagem de microscopia SEM do RP

Nas Figura 5.3 apresenta-se a curva granulométrica relativa ao resíduo, verificando-se que cerca de 5% das partículas têm menos de 0,002 mm (argilas), 73% têm dimensão entre 0,002 e 0,06 mm (siltes) e 11% têm dimensão entre 0,06 e 0,2 mm (areia fina). O diâmetro médio de partícula foi de 0,012 mm e 85% das partículas têm dimensões abaixo de 0,075 mm, o que está de acordo com os valores encontrados por Silva (2005), Steiner (2011) e Araújo *et al.* (2015), que utilizaram o RP para a produção de concreto e tijolos ecológicos.

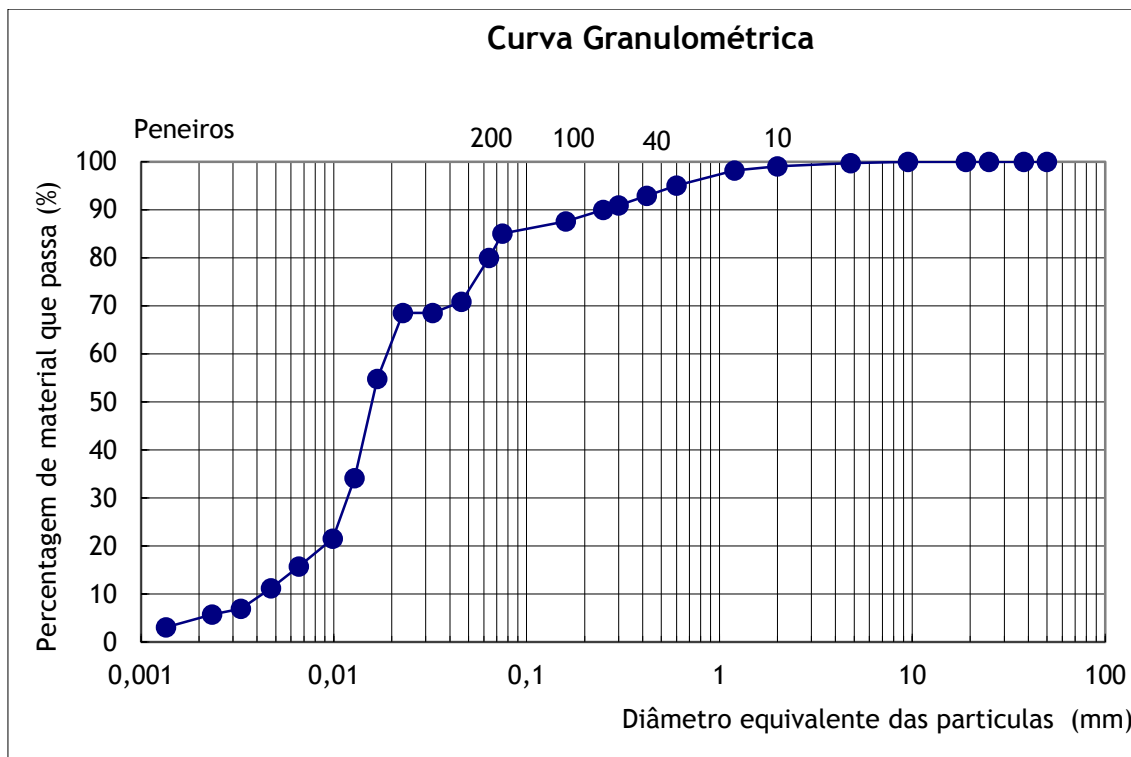


Figura 5.3 - Curva granulométrica para o RP

Os valores apurados para a densidade e peso volúmico do resíduo foram de 2,61 e 14,8 kN/m³, respetivamente. A densidade encontra-se próxima do valor encontrados por Souza (2013), que foi de 2,78, enquanto a massa volúmica é próxima da determinada por Silva (2005), que foi de 15,7 kN/m³.

O RP, tratando-se de um resíduo aluminosilicatado, tem carga global negativa, apesar de não se apresentar complexado com material orgânico, como acontece com os solos. No entanto, na sua constituição, existem argilas (nomeadamente caulinite) que lhe conferem essa carga negativa (Gomes, 1998), devido ao rearranjo de unidades tetraédricas de Si-O₄ ou Si-OH e unidades octaédricas de (Al,Fe,Mg)-O ou (Al,Fe,Mg)-OH, que estão ligadas entre si. Estas propriedades tornam o resíduo reativo, quando colocado numa solução aquosa, podendo atrair para a sua superfície catiões como os metais.

5.2. Fase experimental I - Ensaio de sorção em batch para remoção de cobre

Para simplificar a discussão de resultados utiliza-se, por vezes, o termo *cobre* ou *Cu* como referência ao ião Cu^{2+} , que é a espécie iónica que esteve em solução após a adição de CuSO_4 .

5.2.1. Estudo da cinética de remoção de cobre

Nas Tabelas 5.2 e 5.3 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados para o estudo da cinética de remoção com o Cu, na presença e ausência de RP, respetivamente.

Tabela 5.2 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Cu (com adição de 5g de RP)

Parâmetros	Ci (Teórica) (mg/l)	Tempo (h)					
		0	0,25	0,75	2	5	24
Cu (mg/l)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
pH		6,7	6,75	6,65	6,52	6,62	6,70
T (°C)		19,2	19,6	19,7	19,8	19,8	19,4
Cond (µS/cm)		145,0	154,0	156,0	161,0	165,0	169,0
Cu (mg/l)	10,0	9,6	4,3	3,1	0,7	0,6	0,5
pH		5,85	6,1	6,23	6,33	6,37	6,46
T (°C)		19,1	19,5	19,7	20,1	20	19,6
Cond (µS/cm)		165	176	179	180	182	186
Cu (mg/l)	20,0	18,6	9,7	8,2	5,1	4,8	4,5
pH		5,73	5,94	5,99	5,96	5,95	5,97
T (°C)		19	19,4	19,6	19,9	19,9	19,4
Cond (µS/cm)		180	194	197	200	201	202
Cu (mg/l)	30,0	28,8	21	18,4	13,2	12,8	12,4
pH		5,56	5,75	5,79	5,78	5,82	5,72
T (°C)		18,8	19,2	19,6	20	20,1	19,6
Cond (µS/cm)		224	238	239	240	241	239

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

Tabela 5.3 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Cu (sem adição de RP)

Parâmetros	Ci (Teórica) (mg/l)	Tempo (h)					
		0	0,25	0,75	2	5	24
pH	10,0	5,51	5,73	5,7	5,66	5,69	5,62
T (°C)		19,1	19,4	19,7	20	20,1	19,6
Cond (µS/cm)		37	38	38	38	39	39
pH	20,0	5,36	5,52	5,48	5,44	5,47	5,56
T (°C)		19	19,4	19,6	19,9	19,8	19,3
Cond (µS/cm)		60	60	60	60	61	61
pH	30,0	5,2	5,35	5,32	5,29	5,36	5,47
T (°C)		18,8	19,2	19,5	19,8	20	19,4
Cond (µS/cm)		111	111	111	111	112	112

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

Nas Figuras 5.4 e 5.5 apresenta-se, para os ensaios com adição de 5g de RP, a variação da temperatura e do pH e da concentração Cu ao longo das 24 horas do ensaio, respetivamente. Na Figura 5.6, apresenta-se, para os ensaios sem adição de RP, a variação da temperatura e do pH. A Figura 5.7 mostra a variação da CE ao longo do tempo para os ensaios com e sem resíduo.

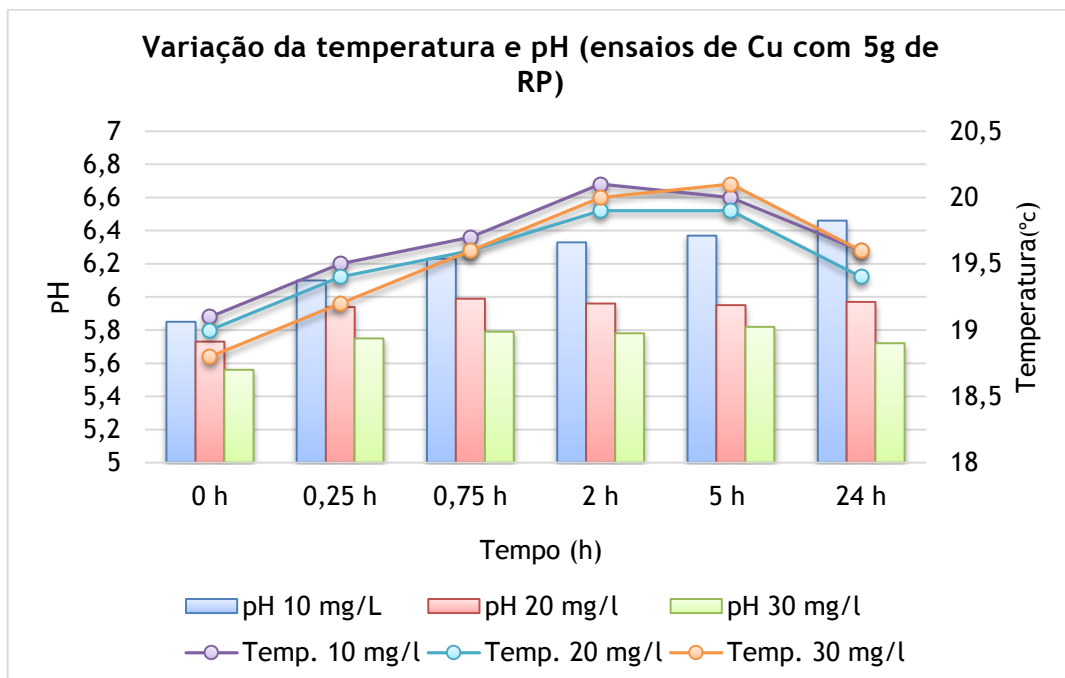


Figura 5.4 - Variação da temperatura e do pH no tempo (ensaio para determinação da cinética de remoção de Cu com adição de 5g de RP)

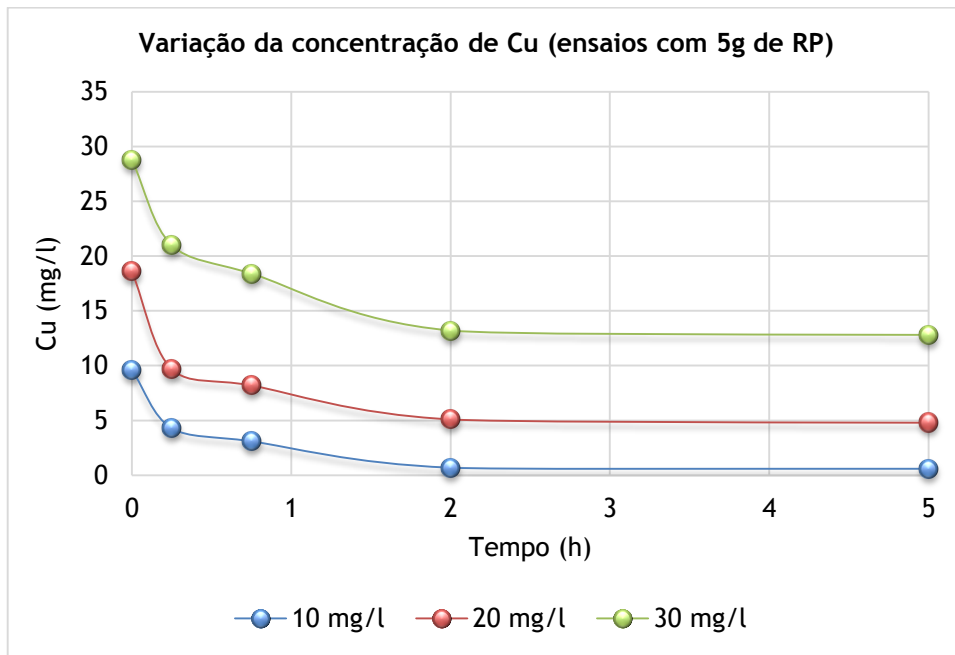


Figura 5.5 - Variação da concentração de Cu no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Cu com adição de 5g de RP)

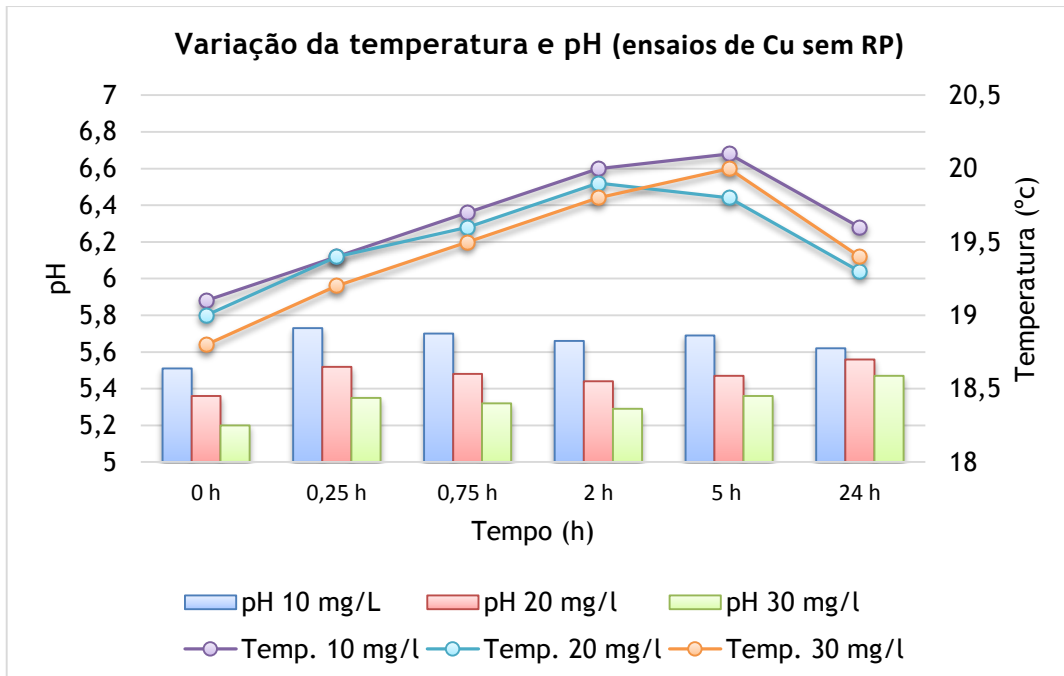


Figura 5.6 - Variação da temperatura e do pH no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Cu sem adição de RP)

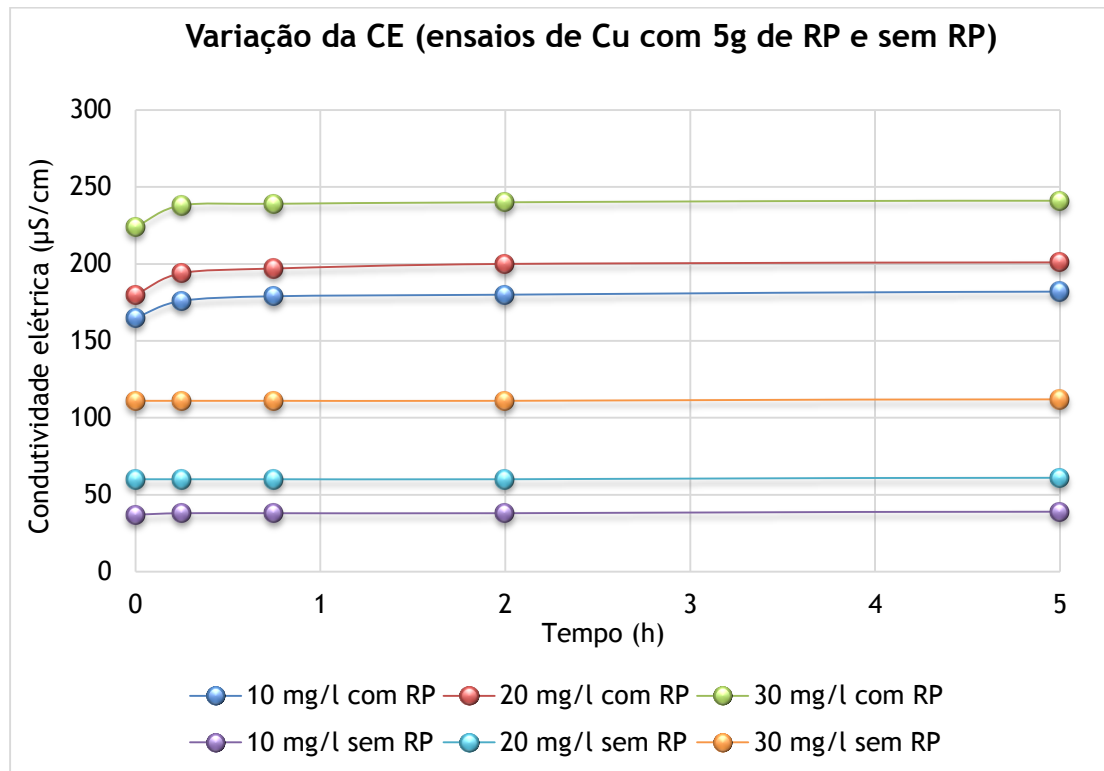


Figura 5.7 - Variação da condutividade no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Cu com adição de 5g de RP e sem adição de RP)

Os resultados mostram uma subida do pH e da CE do início para o final em todos os ensaios realizados com RP (Figuras 5.4 e 5.7), com maiores diferenças nos ensaios com menor concentração de cobre (10 mg/l). Nestes ensaios, como houve menos íons de metal na fase aquosa, terá havido uma mais fácil permuta do Cu^{2+} e H^+ com outros íons presentes na estrutura do resíduo (nomeadamente Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+}) e a competição ou repulsa entre íons da mesma espécie terá sido menor.

Para as concentrações de metal mais elevada, existiram mais íons de Cu^{2+} na fase aquosa e também maior competição para adsorver ou permutar nos sítios ativos do resíduo. Nos ensaios sem RP (Figura 5.6) verifica-se que o pH desce ligeiramente com a adição do metal, mantendo-se depois praticamente constante até ao final (a variação é inferior a 0,2 unidades de pH).

Analisando a Figura 5.5, verifica-se, para as três concentrações iniciais de Cu, uma descida acentuada da concentração do metal nas primeiras 2 horas de ensaio, onde se atingiu o equilíbrio, mantendo-se a concentração praticamente inalterada até final das 24 horas. As remoções mássicas aumentaram com o aumento da carga inicial, mas o aumento não foi linear, com valores de aproximadamente 9,1 mg/l ($C_i = 10$ mg/l), 14,1 mg/l ($C_i = 20$ mg/l) e 16,4 mg/l ($C_i = 30$ mg/l).

A eficiência de remoção (ER) do Cu ao longo do tempo do ensaio foi calculada através da Eq. (5.1), sendo os valores acumulados ao longo do tempo de amostragem apresentados na Figura 5.8.

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

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

Observado a Figura 5.8 verifica-se que a ER acumulada variou significativamente durante as 2 primeiras horas do ensaio para, as três concentrações de Cu, acabando por estabilizar quando o equilíbrio foi atingido. As ER globais foram de aproximadamente 95% ($C_i = 10$ mg/l), 76% ($C_i = 20$ mg/l) e 57% ($C_i = 30$ mg/l). A ER mais elevada aparece para a concentração C_i mais baixa, precisamente porque a maior parte da massa de metal disponível na fase aquosa foi removida.

À medida que a massa inicial de metal aumentou, tendo aumentado também a sua força iónica, começou a haver mais competição e repulsão entre os iões já adsorvidos e em solução, bem como com outros catiões da estrutura aluminossilicatada e em solução, o que explica terem ocorrido ER mais baixas nestes ensaios. Este efeito de competição com o aumento da concentração de Cu foi também observado por Fike (2001) para intervalos de pH semelhantes ao observado nestes ensaios, em especial quando aumentaram as concentrações de Ca e Mg em solução. Para valores de pH superiores a 7, o fator competitivo terá diminuído e a remoção de Cu aumentou, porque se tornam mais importantes os mecanismos de hidrólise que levam à complexação e precipitação de Cu na forma de hidróxidos.

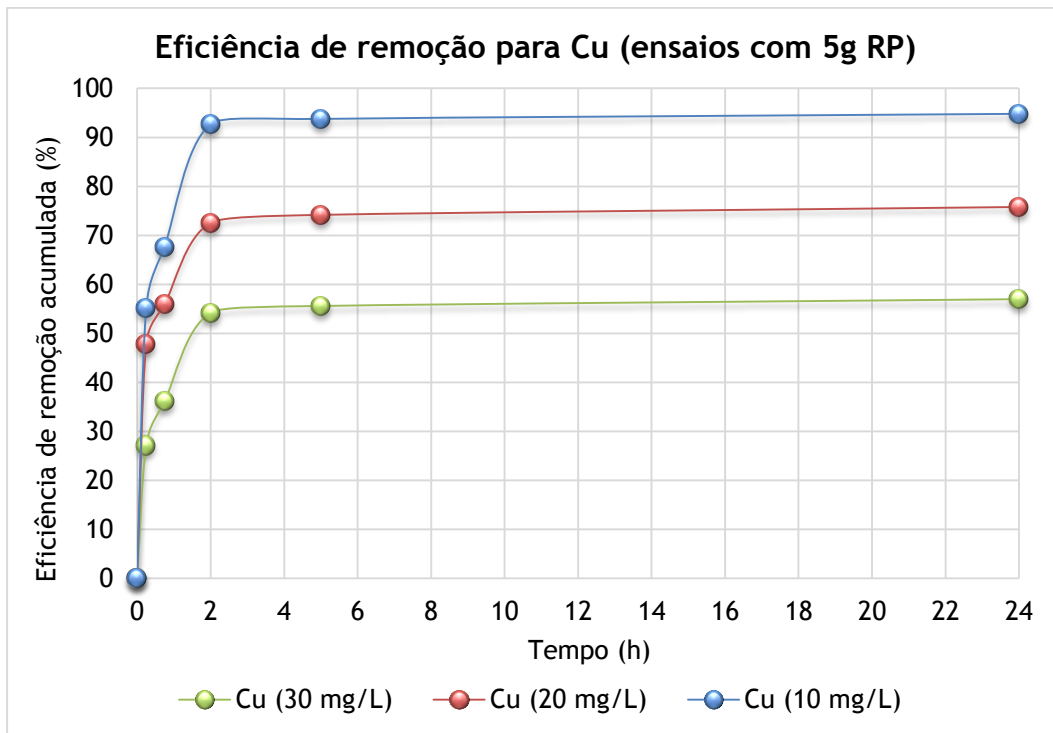


Figura 5.8 - Variação da eficiência de remoção acumulada (ensaios para determinação da cinética de remoção de Cu com adição de 5g de RP)

A taxa de metal adsorvida por massa de RP utilizada (q_s) foi calculada pela Eq. (3.6), tendo, no equilíbrio sido obtidos os valores de 0,36 mg/g ($C_i = 10$ mg/l), 0,54 mg/g ($C_i = 20$ mg/l) e 0,62 mg/g ($C_i = 30$ mg/l). Estes resultados mostram que, com o aumento do C_i , a remoção aumentou mas não foi proporcional ao aumento de C_i , precisamente porque aumentou a competição entre cátions metálicos que acabar por reduzir a sua aproximação à superfície aluminosilicatada.

Para determinar a cinética de remoção do Cu, utilizou-se o ajustamento paramétrico dos resultados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem (Eq. (3.2)) e pseudo-segunda ordem (Eq. (3.5)), tendo sido calculado o erro médio quadrático (Eq. (5.2)) como medida de avaliação do ajustamento (Albuquerque, 2003). Esta metodologia permitiu ajustar os valores das variáveis características do modelo por minimização do somatório do quadrado da diferença entre os valores calculados pelo modelo e os valores obtidos experimentalmente.

$$\zeta MD = \sqrt{\frac{\sum(q_{sim} - q_{exp})^2}{\sum(q_{exp})^2}} \quad (5.2)$$

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

A Figura 5.9 apresenta os valores de q_s obtidos a partir dos resultados experimentais, para cada valor de C_i de Cu, bem como as curvas simuladas para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, que foi o que apresentou um erro de ajustamento mais baixo, inferior a 9% para os ensaios com diferentes C_i (Tabela 5.4). Os resultados globais são apresentados no Anexo I.

Tabela 5.4 - Expressões para a cinética de reação do Cu (ensaios com adição de 5g de RP)

C_i (Teórica) (mg/l)	C_i (Exp) (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	Expressão do modelo cinético de pseudo-primeira ordem	ζ_{MD}
10	9,6	0,7	0,36	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (2,6/2,303)xt$	0,088
20	18,6	5,1	0,54	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (3,4/2,303)xt$	0,089
30	28,8	13,2	0,62	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (2/2,303)xt$	0,084

C_i : Concentração inicial; C_e : Concentração de equilíbrio; exp: Experimental; q_e : Valor de q_s no equilíbrio.

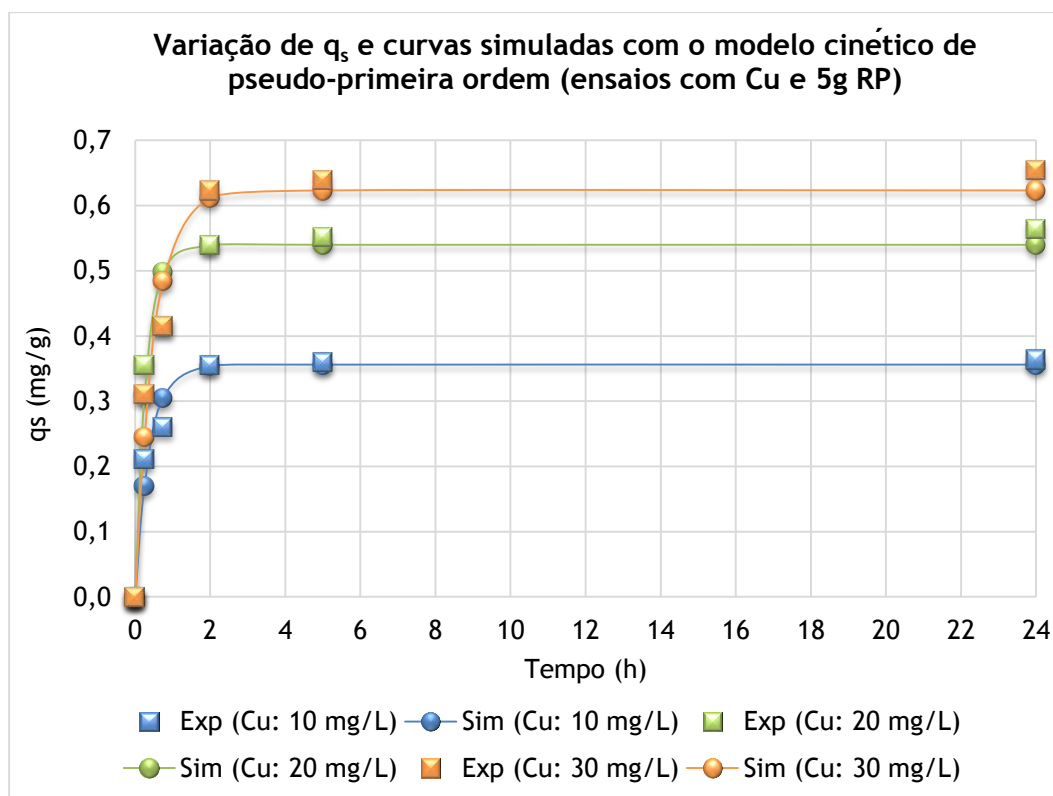


Figura 5.9 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo de pseudo-primeira ordem (ensaios para determinação da cinética de remoção de Cu com adição de 5g de RP)

5.2.2. Estudo das isotérmicas de sorção de cobre

Nas Tabelas 5.5 e 5.6 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados para o estudo das isotérmicas de sorção com o Cu, com e sem adição de RP respetivamente, após um período de agitação de 24 horas.

Tabela 5.5 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Cu (com adição de 5g, 10g e 20g de RP)

Massa de RP (g)	Ci (Teórica) (mg/l)	Tempo (h)							
		0				24			
		Ci (mg/l)	pH	T (°C)	Cond (µS/cm)	Ce (mg/l)	pH	T (°C)	Cond (µS/cm)
5	10	9,6	5,85	19,1	165	0,5	6,46	19,6	186
	20	18,6	5,73	19	180	4,5	5,97	19,4	202
	30	28,8	5,56	18,8	224	12,4	5,72	19,6	239
10	10	9,3	6,36	20	292	0,6	7,03	20,2	316
	20	19,9	6,01	20	323	2,6	6,35	20,1	338
	30	28,9	5,91	20	368	7,9	6,02	20,2	381
20	10	8,9	6,46	19,4	519	0,4	7,48	19,6	553
	20	20,7	6,47	19,4	563	0,7	7,02	19,5	602
	30	28,6	6,63	19,3	587	2,2	6,73	19,5	608

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

Tabela 5.6 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Cu (sem adição de RP, valores médios de 3 medições)

Ci (Teórico) (mg/l)	Ci (Exp) (mg/l)	Tempo (h)					
		0			24		
		pH	T (°C)	Cond (µS/cm)	pH	T (°C)	Cond (µS/cm)
10	9,3	5,65	19,4	37	5,75	19,6	39
20	19,9	5,36	19,4	60	5,60	19,4	60,5
30	28,8	5,2	19,2	111	5,46	19,4	112

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

Observando os resultados referentes às três quantidades de resíduo utilizadas, 5g, 10g e 20g (Tabela 5.5), verifica-se que o aumento do pH foi superior nos ensaios com a menor Ci (10 mg/l) e quando se utilizou a maior quantidade de resíduo (20g). Tendo em atenção a faixa de valores de pH dos ensaios (5,5 a 7,5), esta circunstância terá estado relacionada com a troca catiónica entre o H⁺ e o Cu²⁺ com o Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ e Al³⁺.

De acordo com Gomes (1998), para valores de pH abaixo de 6, torna-se mais significativa a troca iónica entre o H⁺ e os iões metálicos com as bases de troca (iões Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺) de estruturas aluminosilicatadas. Assim, tendo em atenção os resultados observados nos ensaios com Cu²⁺, é de admitir que a troca catiónica, em simultâneo com a adsorção

eletrostática, terá sido favorecida quando a concentração de metal foi mais baixa, o pH foi mais baixo e a quantidade de resíduos foi maior (i.e., maior quantidade de resíduo, significaria maior área com sítios ativos para a adsorção de metal).

Quando a concentração de metal foi mais elevada, terá ocorrido maior competição, e até repulsão, de iões Cu^{2+} entre si e com o H^+ , o que terá diminuído a remoção por troca iónica e favorecido a remoção por adsorção eletrostática. Com a subida de pH, os mecanismos de remoção por complexação e precipitação terão começado a ocorrer.

De acordo com Fike (2001) e Chaari *et al.* (2011), a remoção de Cu^{2+} em materiais aluminosilicatados, como é o caso do RP, ocorre predominantemente por adsorção eletrostática e permuta catiónica com H^+ , Al^{3+} e Fe^{3+} para valores de pH inferiores a 5,5, porque aumenta a força iónica destes catiões para valores baixos de pH, podendo, no entanto, a remoção diminuir quando o pH atinge valores perto de 1, por aumento das forças de repulsão com os iões H^+ . Para valores de pH acima de 6, Cu^{2+} é removido preferencialmente por adsorção eletrostática e complexação/precipitação na forma de hidróxidos de cobre.

Independentemente da quantidade de resíduo adicionado, para a concentração de metal mais elevada ($C_i = 30 \text{ mg/l}$), o Cu^{2+} , em maior quantidade, terá sido adsorvido, permutado com catiões do resíduo ou até complexado na forma de hidróxidos, sem ter sofrido tanto a competição de outros catiões, o que explicará a pequena variação de pH detetada nestes ensaios. Verifica-se ainda que a subida do pH ocorre essencialmente nas primeiras 2 horas, período onde terá ocorrido a maior parte das reações de sorção, mantendo-se depois praticamente constante até final do ensaio.

Os valores de CE também sobem do início para o final dos ensaios, com maiores diferenças nos ensaios com concentração de metal mais baixa ($C_i = 10 \text{ mg/l}$) e quantidade de resíduo mais alta (20g), o que revela a maior permuta entre espécies catiónicas para as concentrações mais baixas, devido a menor competição entre os catiões, em especial quando a quantidade de resíduo foi maior. A variação de temperatura também pode influenciar os mecanismos de sorção, mas, na generalidade dos ensaios, a sua variação foi inferior a 1°C pelo que o seu efeito se considera negligenciável (Santamaria *et al.*, 1999).

A remoção mássica de Cu, para o C_i mais baixo (10 mg/l), não aumentou quando foi aumentada a quantidade de resíduo, tendo-se registado remoções de 9,1 mg/l (5g de RP), 8,7 mg/l (10g de RP) e 8,5 mg/l (20g de RP), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de 0,36 mg/g, 0,17 mg/g e 0,09 mg/g, respetivamente. Estes resultados mostram que praticamente todo o Cu foi removido em 5g de resíduo, daí terem sido observadas ER superiores a 95% nos ensaios com 10 mg/l de metal, tendo a sorção ocorrido predominantemente por permuta iónica e adsorção eletrostática.

Para concentrações de metal superiores ($C_i = 20 \text{ mg/l}$ e 30 mg/l) a remoção foi mais elevada e aumentou com a duplicação e triplicação do resíduo (10g e 20g), mas não duplicou nem triplicou. Para $C_i = 20 \text{ mg/l}$ observaram-se remoções mássicas de $14,1 \text{ mg/l}$ (5g de RP), $17,3 \text{ mg/l}$ (10g de RP) e 20 mg/l (20g de RP), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de $0,56 \text{ mg/g}$, $0,35 \text{ mg/g}$ e $0,2 \text{ mg/g}$, respetivamente. Já para $C_i = 30 \text{ mg/l}$ observaram-se remoções mássicas de $16,4 \text{ mg/l}$ (5g de RP), 21 mg/l (10g de RP) e $26,4 \text{ mg/l}$ (20g de RP), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de $0,66 \text{ mg/g}$, $0,42 \text{ mg/g}$ e $0,26 \text{ mg/g}$, respetivamente.

Estes resultados mostram, por um lado, que, aumentando a carga de Cu e a quantidade de resíduo, ainda existiam sítios ativos para adsorção e permuta iónica do metal, mas já se sentia a competição iónica precisamente devido ao aumento da força iónica. Daí se terem registado os valores de pH mais elevado nestes ensaios e a remoção de metal terá ocorrido essencialmente por permuta iónica e adsorção eletrostática, mas também poderá ter ocorrido alguma complexação e precipitação na forma de hidróxidos de cobre.

Foram testados dois modelos de isotérmicas, Freundlich (Eq.(3.9)) e Langmuir (Eq.(3.10)), tendo sido feito o ajustamento paramétrico dos valores de q_s no equilíbrio e estimados os parâmetros característicos dos modelos, por minimização do somatório do quadrado da diferença entre os valores de q_s simulados pelos modelos e os valores de q_s calculados a partir dos resultados experimentais, que se traduziu no cálculo do erro de ajustamento ζ_{MD} (Eq.(5.2)), tal como sugerido por Dias (2013).

Na Figuras 5.10 a 5.12 apresentam-se os valores q_s para o Cu, e as curvas simuladas para os dois modelos, para cada valor de C_e . A Tabela 5.7 tem as expressões deduzidas para ambos os modelos, podendo verificar-se que o modelo de Freundlich ajusta melhor para as massas de 5g e 20g, enquanto o de Langmuir ajusta melhor para a massa de 10g. Os resultados globais são apresentados no Anexo II.

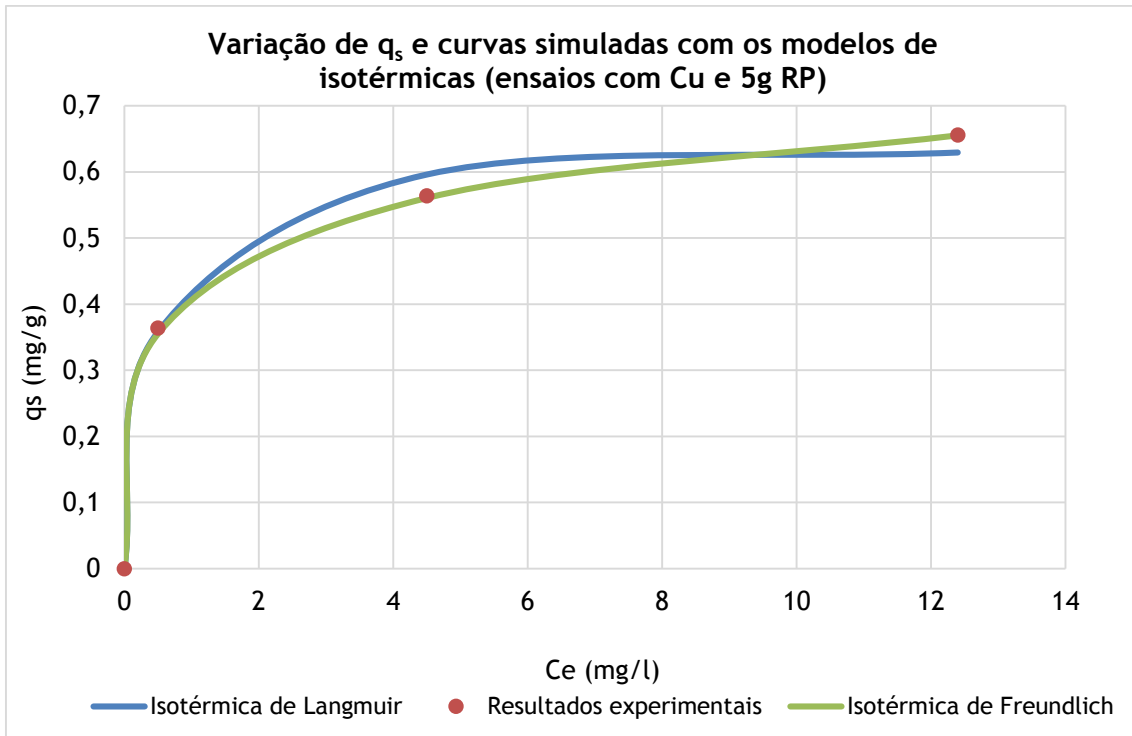


Figura 5.10 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaio com Cu e adição de 5g de RP)

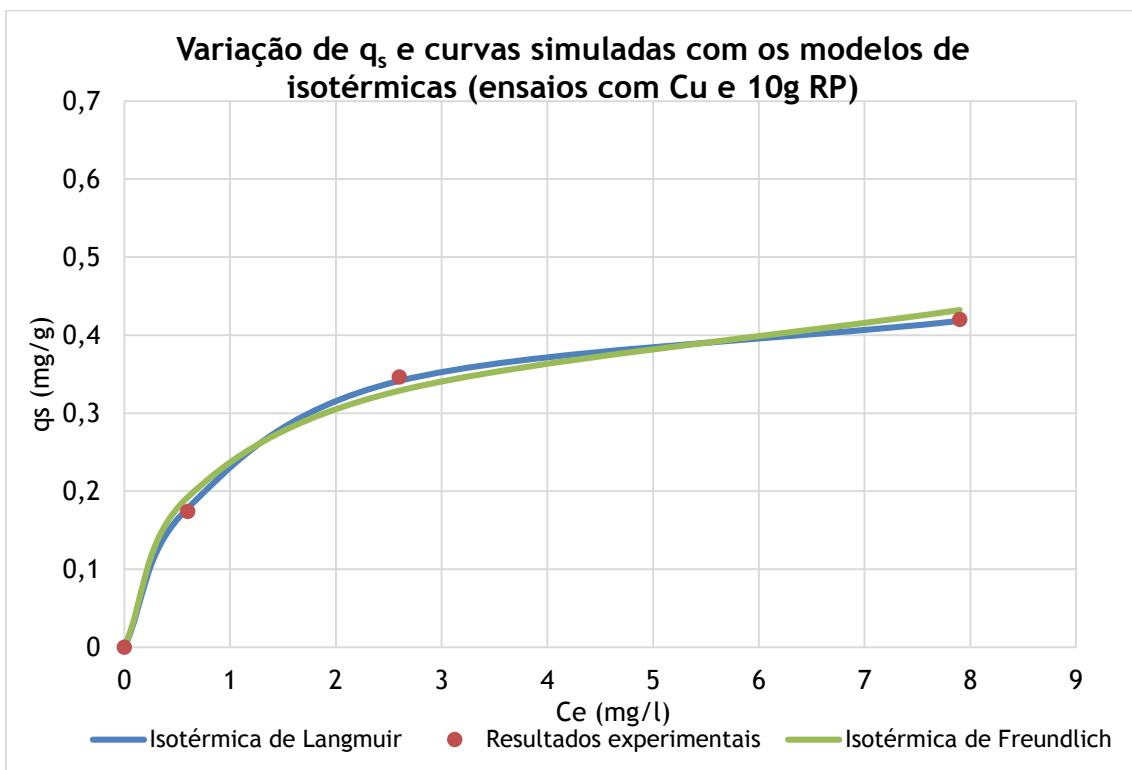


Figura 5.11 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaio com Cu e adição de 10g de RP)

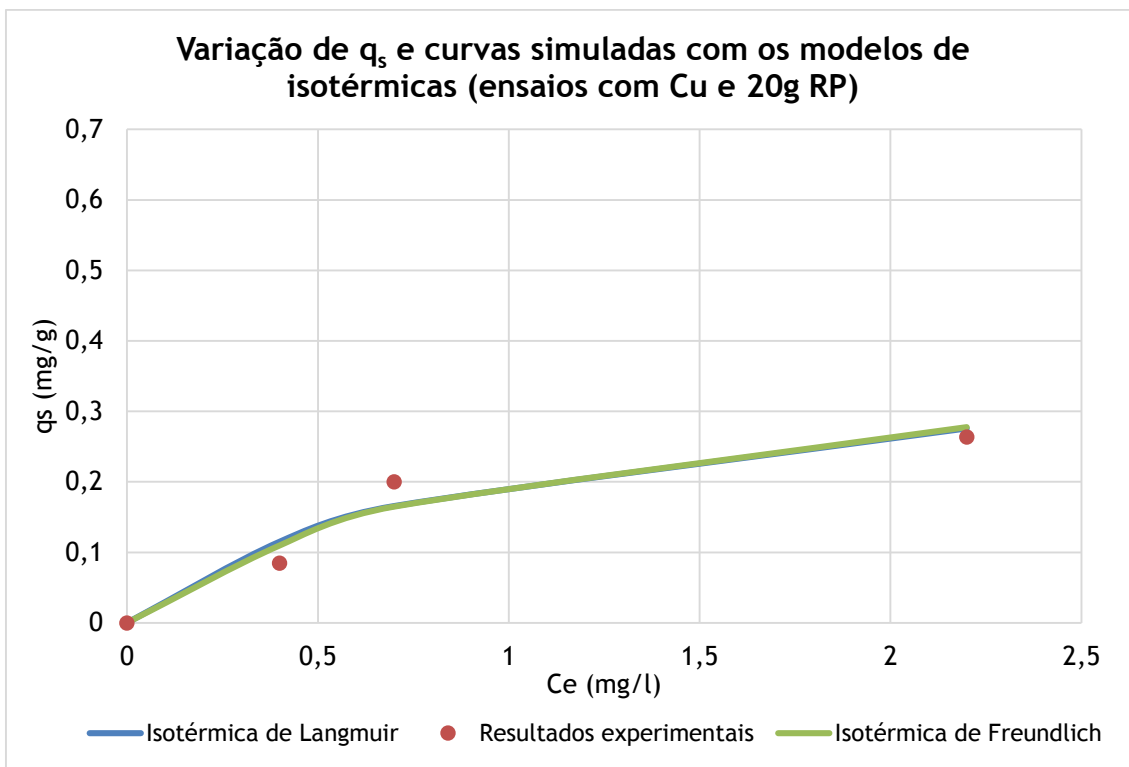


Figura 5.12 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaio com Cu e adição de 20g de RP)

Tabela 5.7 - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o Cu (ensaio com adição de 5g, 10g e 20g de RP)

Modelos para a isotérmica (Cobre)						
Massa	Langmuir			Freundlich		
	$q_e = \frac{X_m \times K_l \times C_e}{1 + K_l \times C_e}$			$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \times \log C_e$		
	Xm	Kl	ζ MD	Kf	n	ζ MD
5 g	0,65	2,45	0,045	0,42	4,64	0,010
10 g	0,47	1,02	0,012	0,24	4,67	0,049
20 g	0,4	1,01	0,138	0,2	4,41	0,132

5.3. Fase experimental II - Ensaio de sorção em batch para remoção de zinco

Para simplificar a discussão de resultados utiliza-se, por vezes, o termo *zinco* ou *Zn* como referência ao ião Zn^{2+} , que é a espécie iónica que esteve em solução após a adição de $ZnCl_2$.

5.3.1. Estudo da cinética de remoção de zinco

Nas Tabelas 5.8 e 5.9 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados para o estudo da cinética de remoção com o Zn, na presença e ausência de RP, respetivamente.

Tabela 5.8 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Zn (com adição de 5g de RP)

Parâmetros	Ci (Teórica) (mg/l)	Tempo (h)					
		0	0,25	0,75	2	5	24
Zn (mg/l)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
pH		6,46	7,03	7,05	7,03	7,22	7,20
T (°C)		19,0	19,4	19,6	20,1	20,0	19,5
Cond (µS/cm)		158	154	158	164	167	164
Zn (mg/l)	10,0	11,5	9,4	8,4	5,4	5,6	5,3
pH		6,27	6,49	6,6	6,67	6,82	6,81
T (°C)		19,1	19,3	19,7	20,2	20,2	19,8
Cond (µS/cm)		176	188	191	192	194	197
Zn (mg/l)	20,0	20,1	15,8	14,5	13,3	13,0	13,2
pH		6,25	6,47	6,56	6,52	6,63	6,58
T (°C)		19,1	19,3	19,6	20,1	20,1	19,5
Cond (µS/cm)		197	210	213	214	216	218
Zn (mg/l)	30,0	32,6	31,3	28,7	27,2	27,0	27,2
pH		6,21	6,43	6,49	6,46	6,51	6,49
T (°C)		19,1	19,2	19,6	20,2	20,2	19,7
Cond (µS/cm)		262	275	277	278	278	280

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

Tabela 5.9 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Zn (sem adição de RP)

Parâmetros	Ci (Teórica) (mg/l)	Tempo (h)					
		0	0,25	0,75	2	5	24
pH	10,0	5,61	6,28	6,32	6,28	6,32	6,32
T (°C)		18,9	19,3	19,6	20,2	20,2	19,7
Cond (µS/cm)		51	51	51	51	51	51
pH	20,0	5,48	5,91	5,96	6,02	5,80	6,04
T (°C)		18,9	19,3	19,6	20,1	20,0	19,5
Cond (µS/cm)		81	82	82	82	83	82
pH	30,0	5,46	5,64	5,67	5,72	5,51	5,65
T (°C)		18,7	19,2	19,5	19,9	19,8	19,5
Cond (µS/cm)		155	156	156	156	157	156

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

Nas Figuras 5.13 e 5.14 apresenta-se, para os ensaios com adição de 5g de RP, a variação da temperatura e do pH e da concentração Zn ao longo das 24 horas do ensaio, respetivamente. Na Figura 5.15, apresenta-se, para os ensaios sem adição de RP, a variação da temperatura e do pH. A Figura 5.16 mostra a variação da CE ao longo do tempo para os ensaios com e sem resíduo.

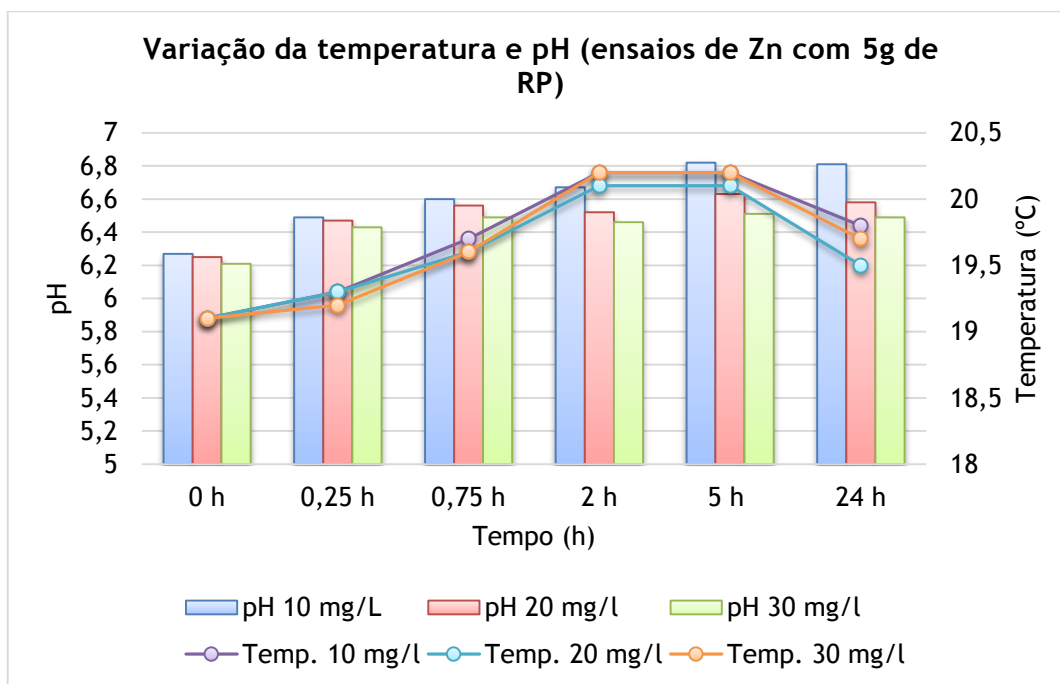


Figura 5.13 - Variação da temperatura e do pH no tempo (ensaio para determinação da cinética de remoção de Zn com adição de 5g de RP)

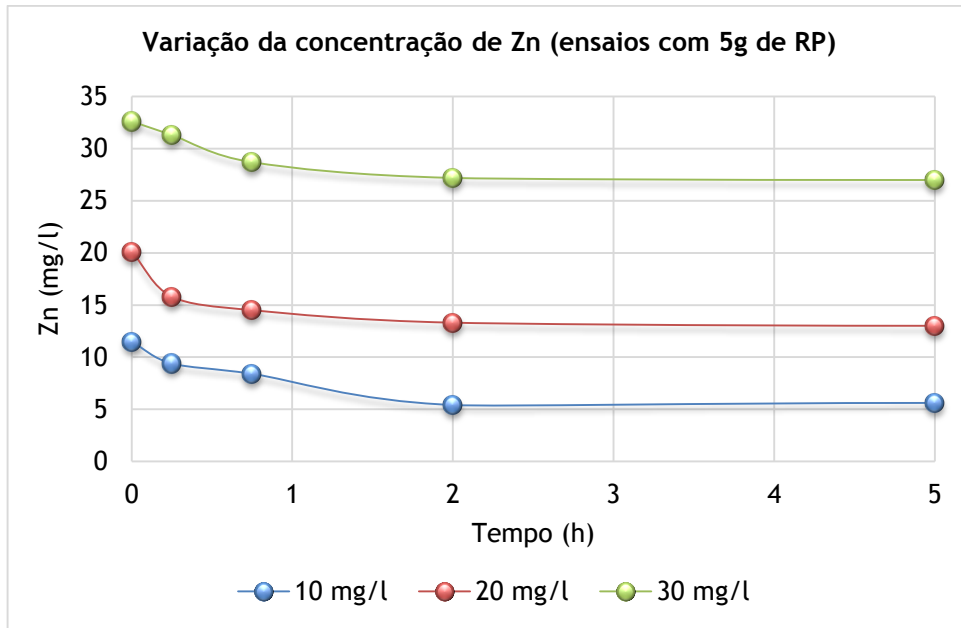


Figura 5.14 - Variação da concentração de Zn no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Cu com adição de 5g de RP)

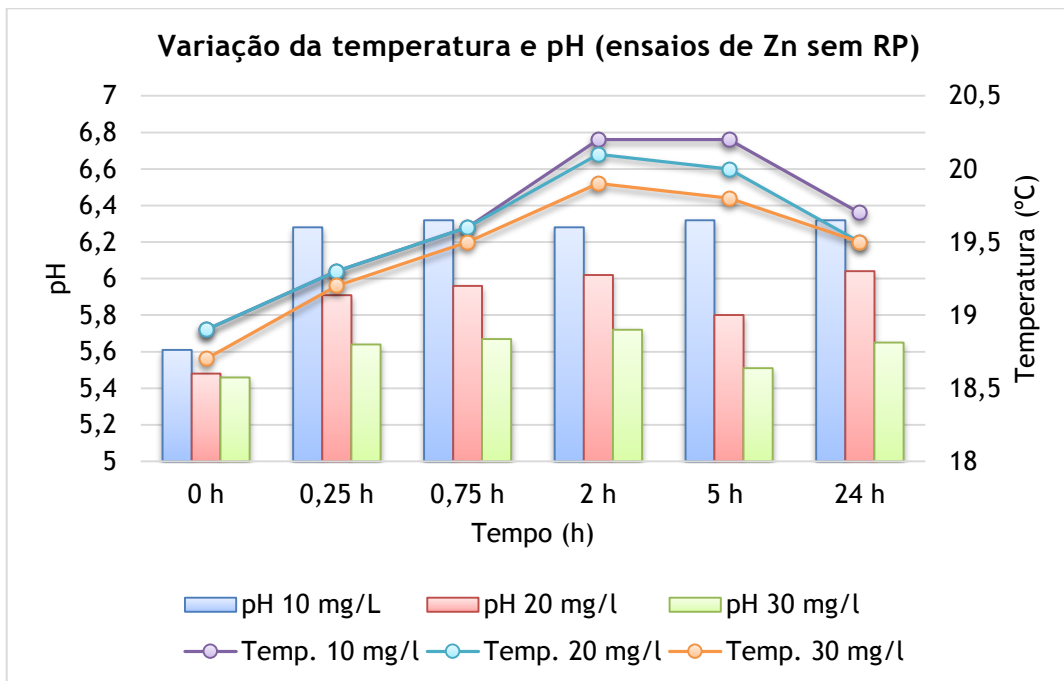


Figura 5.15 - Variação da temperatura e do pH no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Zn sem adição de RP)

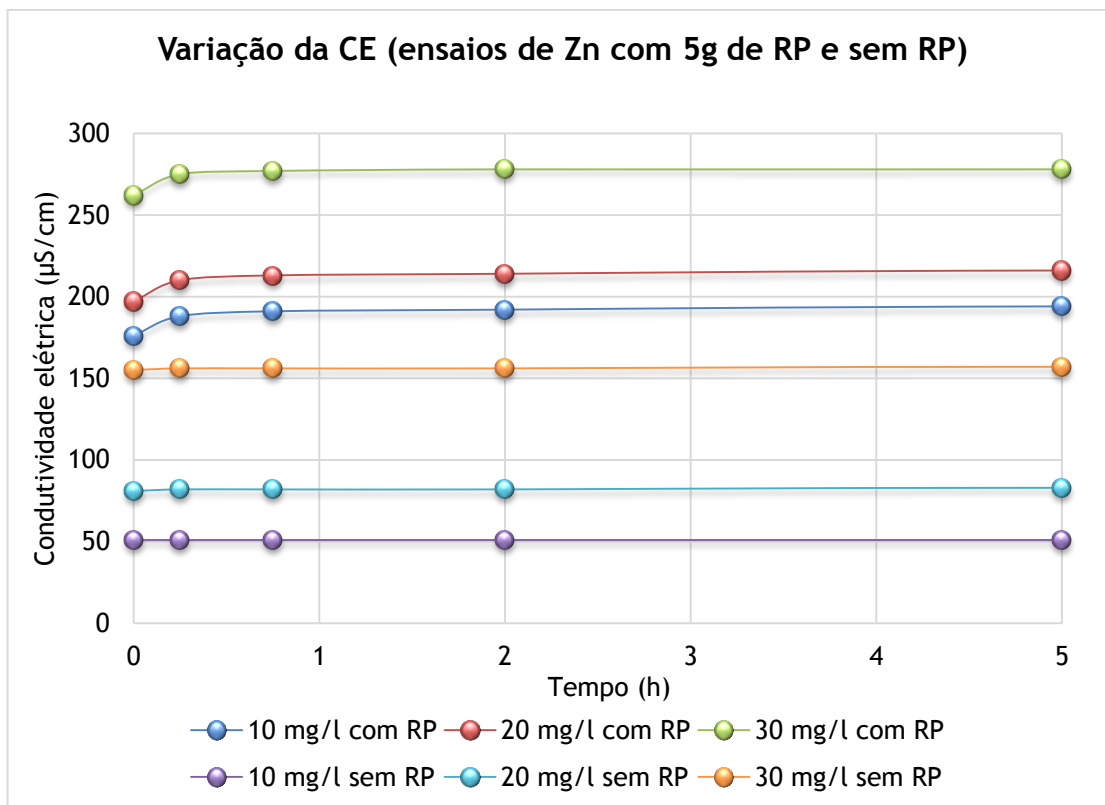


Figura 5.16 - Variação da condutividade no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Zn com adição de 5g de RP e sem adição de RP)

Os resultados mostram uma subida do pH e da CE do início para o final em todos os ensaios realizados com RP (Figuras 5.13 e 5.16), com maiores diferenças nos ensaios com menor concentração de zinco (10 mg/l), e, no caso da CE, quando a massa de resíduo aumentou. À semelhança do que ocorreu nos ensaios com cobre, com menos zinco na fase aquosa, terá havido uma mais fácil permuta do Zn^{2+} e H^+ com outros iões presentes na estrutura do resíduo (nomeadamente Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Al^3) e menor competição ou repulsa entre eles. Para as concentrações de metal mais elevada, existiram mais iões de Zn^{2+} na fase aquosa e também maior competição para adsorver ou permutar nos sítios ativos do resíduo. Nos ensaios sem RP (Figura 5.15) o pH também subiu ligeiramente, mas sem grande significado.

Para as três concentrações iniciais de Zn, verifica-se uma descida da sua concentração nas primeiras 2 horas de ensaio, onde se atingiu o equilíbrio, mantendo-se a concentração praticamente inalterada até final das 24 horas (Figura 5.14). No entanto, a descida não foi tão acentuada como a observada para o cobre (ver Figura 5.5). As remoções mássicas foram praticamente constantes e não aumentaram com o aumento da carga inicial, com valores de aproximadamente 6,2 mg/l ($C_i = 10$ mg/l), 6,9 mg/l ($C_i = 20$ mg/l) e 5,4 mg/l ($C_i = 20$ mg/l).

A ER do Zn ao longo do tempo do ensaio foi calculada através da Eq. (5.1) e os valores acumulados ao longo do tempo de amostragem são apresentados na Figura 5.17.

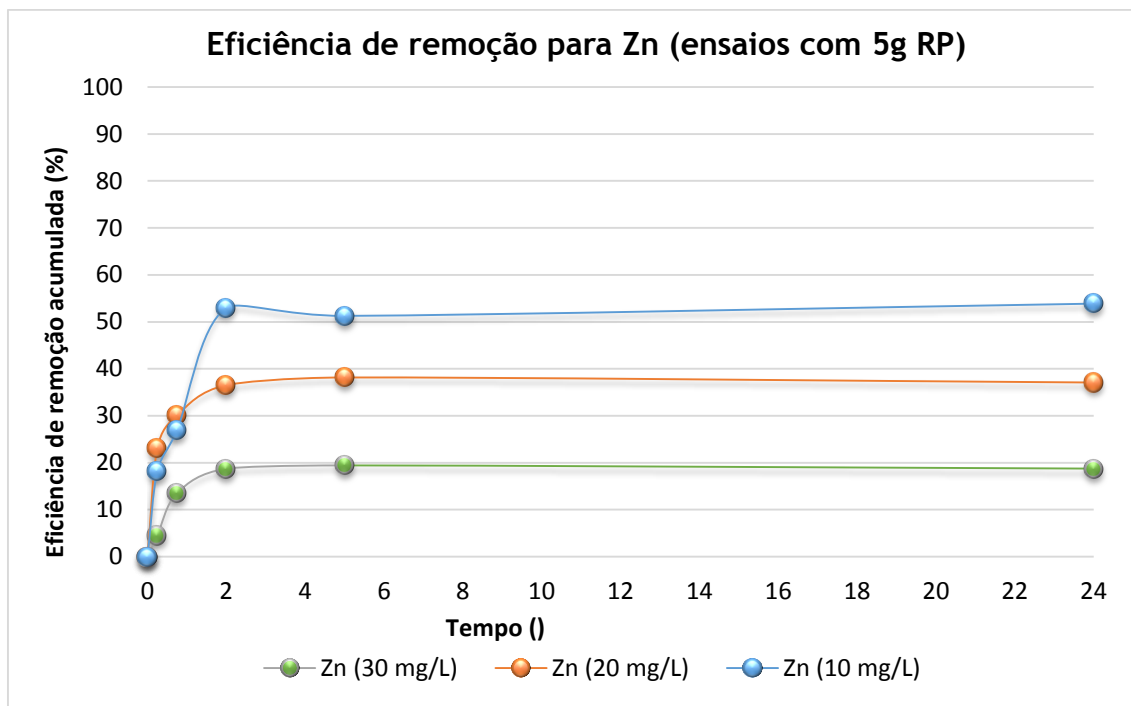


Figura 5.17 - Variação da eficiência de remoção acumulada (ensaio para determinação da cinética de remoção de Zn com adição de 5g de RP)

A ER acumulada de Zn variou mais durante as 2 primeiras horas do ensaio para as três concentrações de Zn, acabando por estabilizar quando o equilíbrio foi atingido. As ER globais foram de 54% ($C_i = 10 \text{ mg/l}$), 37% ($C_i = 20 \text{ mg/l}$) e 19% ($C_i = 30 \text{ mg/l}$), que são menos de metade das obtidas nos ensaios com Cu (ver Figura 5.8). As ER mais elevadas aparecem para a concentração C_i mais baixa, precisamente porque a maior parte da massa de metal disponível na forma aquosa foi removida.

À semelhança do observado para o Cu, nos ensaios com concentrações mais elevadas de Zn ($C_i = 30 \text{ mg/l}$), a remoção mássica foi inferior porque se tornou mais significativa a competição e repulsão entre os iões já adsorvidos e em solução, bem como com outros catiões da estrutura aluminossilicatada e em solução.

A taxa de metal adsorvida por massa de RP utilizada (q_s) foi calculada pela Eq. (3.6), tendo, no equilíbrio sido obtidos os valores de $0,25 \text{ mg/g}$ ($C_i = 10 \text{ mg/l}$), $0,28 \text{ mg/g}$ ($C_i = 20 \text{ mg/l}$) e $0,22 \text{ mg/g}$ ($C_i = 30 \text{ mg/l}$), valores praticamente constantes e inferior aos observados para o Cu. Estes resultados mostram que, com o aumento do C_i , a remoção não aumentou, precisamente porque aumentou a competição entre catiões.

Para determinar a cinética de remoção do Zn, utilizou-se o ajustamento paramétrico dos resultados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem (Eq. (3.2)) e pseudo-segunda

ordem (Eq. (3.5)), tendo sido calculado o erro médio quadrático (Eq. (5.2)) como medida de avaliação do ajustamento, tal como foi feito no ponto 5.2.1 para o Cu.

A Figura 5.18 apresenta os valores de q_s calculados a partir dos resultados experimentais, para cada valor de C_i de Zn, bem como as curvas simuladas para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, que foi o que apresentou um erro de ajustamento mais baixo, que foi inferior a 8% para os ensaios com diferentes C_i (Tabela 5.10). Verifica-se que as curvas são inferiores às obtidas para o Cu (ver Figura 5.9). Os resultados globais são apresentados no Anexo I.

Tabela 5.10 - Expressões para a cinética de reação do Zn (ensaios com adição de 5g de RP)

C_i (Teórica) (mg/l)	C_i (Exp) (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	Expressão do modelo cinético de pseudo-primeira ordem	ζ_{MD}
10	11,5	5,4	0,24	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (1,3/2,303)xt$	0,085
20	20,1	13,3	0,27	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (3,3/2,303)xt$	0,061
30	32,6	27,2	0,22	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (1,6/2,303)xt$	0,056

C_i : Concentração inicial; C_e : Concentração de equilíbrio; exp: Experimental; q_e : Valor de q_s no equilíbrio.

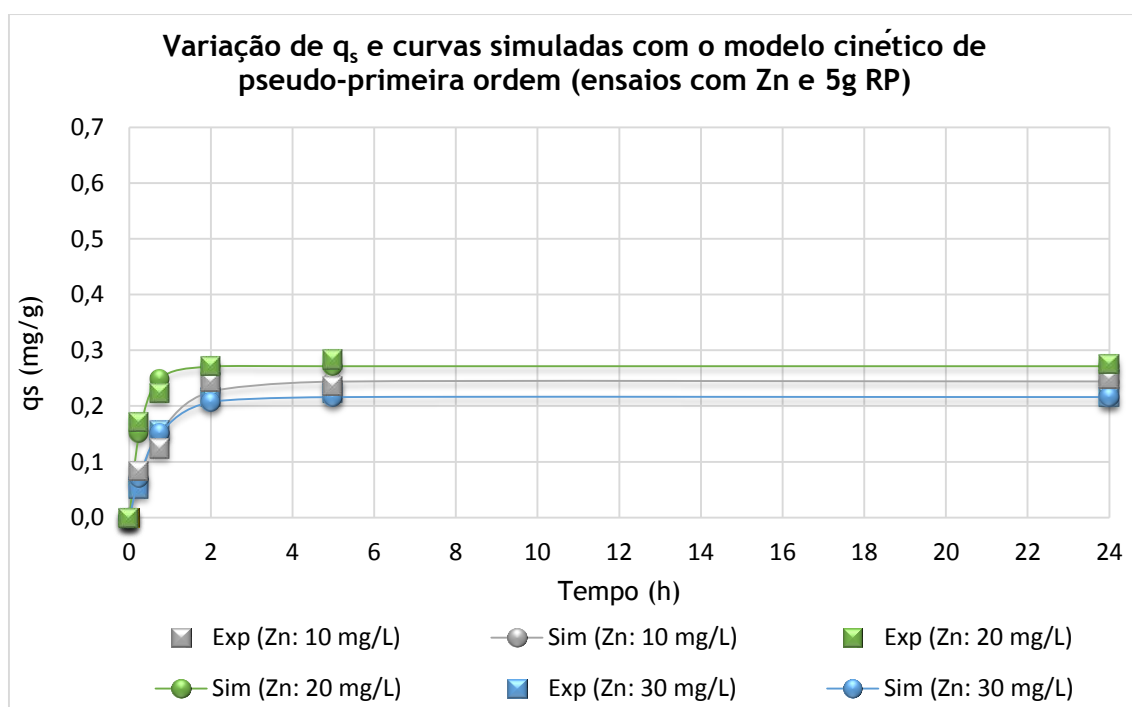


Figura 5.18 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo de pseudo-primeira ordem (ensaios para determinação da cinética de remoção de Zn com adição de 5g de RP)

5.3.2. Estudo das isotérmicas de sorção de zinco

Nas Tabelas 5.11 e 5.12 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados para o estudo das isotérmicas de sorção com o Zn, com e sem adição de RP respetivamente, após um período de agitação de 24 horas.

Tabela 5.11 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Zn (com adição de 5g, 10g e 20g de RP)

Massa de RP (g)	Ci (Teórica) (mg/l)	Tempo (h)							
		0				24			
		Ci (mg/l)	pH	T (°C)	Cond (µS/cm)	Ce (mg/l)	pH	T (°C)	Cond (µS/cm)
5	10	11,5	6,27	19,1	176	5,3	6,81	19,8	197
	20	20,1	6,25	19,1	197	13,2	6,58	19,5	218
	30	32,6	6,21	19,1	262	27,2	6,49	19,7	280
10	10	11,6	6,45	19,7	273	0,9	7,01	19,9	325
	20	19,4	6,58	19,8	335	8,8	6,82	19,7	354
	30	32,2	6,69	19,8	394	20,3	6,62	19,7	413
20	10	11,4	7,04	19,3	466	1,8	7,44	19,6	573
	20	19,1	7,03	19,3	510	5	7,13	19,5	596
	30	30,6	7,03	19,3	521	12,6	6,89	19,6	598

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

Tabela 5.12 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Zn (sem adição de RP, valores médios de 3 medições)

Ci (Teórica) (mg/l)	Ci (Exp) (mg/l)	Tempo (h)					
		0			24		
		pH	T (°C)	Cond (µS/cm)	pH	T (°C)	Cond (µS/cm)
10	11,5	6,24	19,1	51	6,41	19,7	51
20	19,4	6,24	19,1	82	6,16	19,5	82
30	32,6	6,05	19,1	155	5,89	19,5	155

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

Observando os resultados referentes às três quantidades de resíduo utilizadas, 5g, 10g e 20g (Tabela 5.11), verifica-se que o aumento do pH foi ligeiramente superior nos ensaios com a menor Ci (10 mg/l), independentemente da quantidade de resíduo utilizado. Tendo em atenção a faixa de valores de pH dos ensaios (6,2 a 7,4), que foi superior à observada nos ensaios com Cu, esta ocorrência, à semelhança do admitido para os resultados com Cu, terá estado relacionada com a troca catiónica entre o H⁺ e o Zn²⁺ com o Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ e Al³⁺, que terá sido mais favorecida quando a concentração de metal foi mais baixa, e que terá levado à subida do pH da fase líquida naqueles ensaios.

Quando a concentração de metal foi mais elevada, terá ocorrido maior competição, e até repulsão, de iões Zn^{2+} entre si e com o H^+ , o que terá diminuído a remoção por troca iónica e favorecido a remoção por adsorção eletrostática e por complexação/precipitação na forma de hidróxidos.

Observa-se uma subida significativa da CE do início para o final dos ensaios, com maiores diferenças nos ensaios com a concentração de metal mais baixa ($C_i = 10$ mg/l) e quantidade de resíduo mais alta (20g), o que revela a maior permuta entre espécies catiónicas para as concentrações mais baixas, devido a menor competição entre os catiões, em especial quando a quantidade de resíduo foi maior. A variação de temperatura foi inferior a $1^\circ C$ pelo que o seu efeito nos mecanismos de sorção pode ser considerado negligenciável (Santamaria *et al.*, 1999).

A remoção mássica de Zn, para o C_i mais baixo (10 mg/l), aumentou quando foi aumentada a quantidade de resíduo, tendo-se registado remoções de 6,2 mg/l (5g de RP), 10,7 mg/l (10g de RP) e 9,6 mg/l (20g de RP), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de 0,25 mg/g, 0,21 mg/g e 0,1 mg/g, respetivamente. Estes resultados mostram que só metade do Zn foi removido em 5g de resíduo, tendo a sorção ocorrido predominantemente por complexação/precipitação e adsorção eletrostática.

Para concentrações de metal superiores ($C_i = 20$ mg/l e 30 mg/l) a remoção só foi mais elevada quando se triplicou a massa de resíduo (para 20g), mas não triplicou. Para $C_i = 20$ mg/l observaram-se remoções mássicas de 6,9 mg/l (5g de RP), 10,6 mg/l (10g de RP) e 14,1 mg/l (20g de RP), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de 0,28 mg/g, 0,21 mg/g e 0,14 mg/g, respetivamente. Para $C_i = 30$ mg/l observaram-se remoções mássicas de 5,4 mg/l (5g de RP), 11,9 mg/l (10g de RP) e 18 mg/l (20g de RP), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de 0,22 mg/g, 0,24 mg/g e 0,26 mg/g, respetivamente.

Estes resultados mostram que, aumentando a carga de Zn e a quantidade de resíduo, ainda existiam sítios ativos para adsorção e permuta iónica do metal, mas a competição iónica terá sido superior à que terá ocorrido nos ensaios com Cu. A remoção por complexação e precipitação na forma de hidróxidos de zinco e por adsorção eletrostática terá então sido mais relevante nestes ensaios, até porque a faixa de pH em que os ensaios decorreram (6,2 a 7,6), de acordo com Gomes (1998), favorece a complexação/precipitação de metais em materiais aluminosilicatados. No entanto, admita-se que também tenha ocorrido alguma troca catiónica para os valores de Ph mais baixos.

Foram testados os modelos de isotérmicas de Freundlich (Eq.(3.9)) e Langmuir (Eq.(3.10)), tendo sido feito o ajustamento paramétrico dos valores de q_s no equilíbrio e estimados os parâmetros característicos dos modelos, por minimização do somatório do quadrado da

diferença entre os valores de q_s simulados pelos modelos e os valores de q_s calculados a partir dos resultados experimentais, que se traduziu no cálculo do erro de ajustamento ζ_{MD} (Eq. (5.2)).

Na Figuras 5.19 a 5.21 apresentam-se os valores q_s para o Zn, e as curvas simuladas para os dois modelos, para cada valor de C_e . A Tabela 5.13 tem as expressões deduzidas para ambos os modelos, podendo verificar-se que o modelo de Langmuir ajusta melhor para as massas de RP utilizadas. Os resultados globais são apresentados no Anexo II.

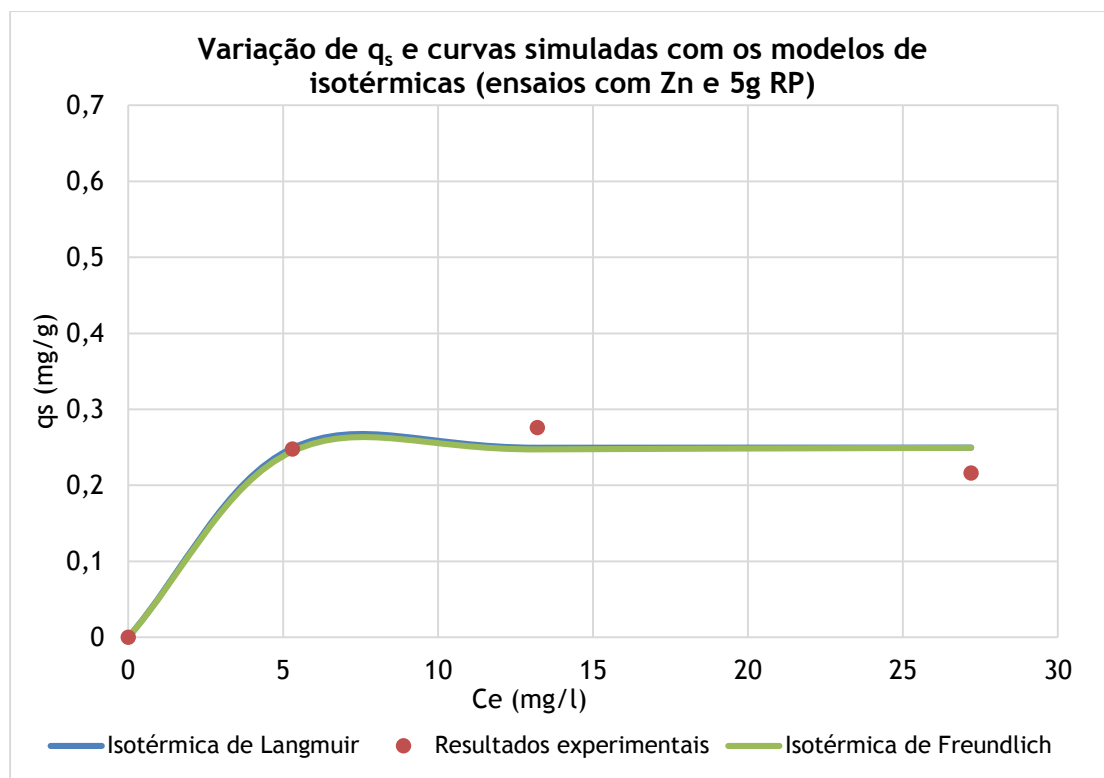


Figura 5.19 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com Zn e adição de 5g de RP)

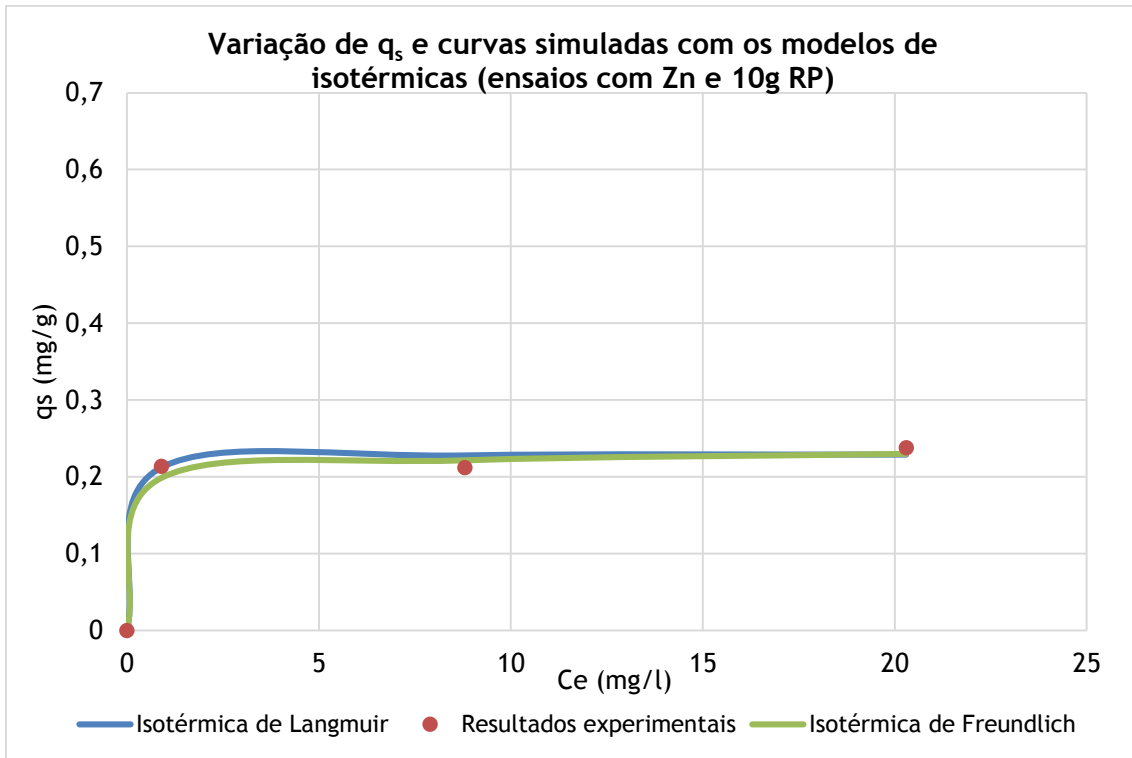


Figura 5.20 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaio com Zn e adição de 10g de RP)

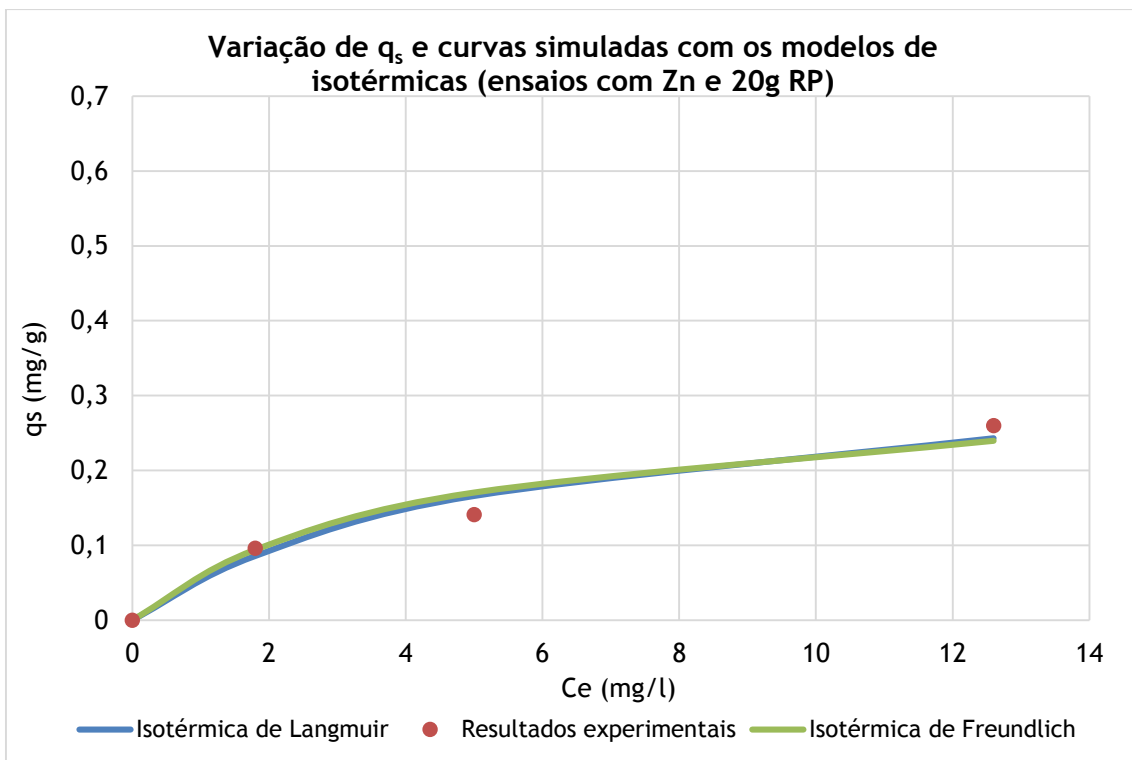


Figura 5.21 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaio com Zn e adição de 20g de RP)

Tabela 5.13 - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o Cu (ensaios com adição de 5g, 10g e 20g de RP)

Modelos para a isotérmica						
Massa	Langmuir			Freundlich		
	$q_e = \frac{X_m \times K_l \times C_e}{1 + K_l \times C_e}$			$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \times \log C_e$		
	Xm	Kl	ζMD	Kf	n	ζMD
5 g	0,25	50	0,100	0,24	150	0,103
10 g	0,23	13,5	0,048	0,2	43,5	0,051
20 g	0,35	0,18	0,102	0,05	5,8	0,115

6. Conclusões e Trabalhos Futuros

6.1. Conclusões

Os resíduos de porcelanato constituem, a nível mundial, um problema ambiental significativo, até porque a maioria é colocada em aterro sanitário ou até depositada no solo e água. A reutilização destes resíduos poderá constituir uma alternativa aos métodos convencionais de deposição.

Este trabalho pretendeu testar uma alternativa de reutilização do resíduo, através da utilização como adsorvente para a remoção dos metais pesados cobre e zinco, que estão presentes em águas de escorrências de estradas.

A caracterização do resíduo aponta para que tenha características reativas para poder atrair cátions de uma fase aquosa, como os metais pesados, e talvez atividade pozolânica.

Os resultados mostram que a sorção de ambos os metais no resíduo terá ocorrido através dos mecanismos de adsorção eletrostática, permuta catiónica (com cátions H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+}) e complexação/precipitação na forma de hidróxidos. A variação das concentrações de H^+ , OH^- , cátions de bases de troca e cátions metálicos na fase aquosa levaram à alteração do seu pH, que pode ter condicionado o grau de ionização do metal e a sua solubilidade, daí tendo resultado a predominância de diferentes mecanismos de sorção.

Estas condições favoreceram mais a remoção de cobre, com taxas de remoção duas a três vezes superiores às do zinco, que teve condições de pH mais favoráveis para a troca catiónica e a adsorção eletrostática. Já o zinco apresentou uma afinidade menor para o resíduo, que terá estado associada aos valores de pH mais elevados, que terão favorecido a sua remoção por adsorção eletrostática e complexação/precipitação na forma de hidróxidos.

Independentemente da quantidade de resíduos utilizada, a remoção de ambos os metais ocorreu nas duas primeiras horas de contato, de acordo com uma cinética de pseudo-primeira ordem. No caso do cobre, o modelo de isotérmicas de Freundlich ajusta melhor para as massas de 5g e 20g, enquanto o de Langmuir ajusta melhor para a massa de 10g. O modelo de Langmuir explica melhor a remoção de zinco no resíduo.

Assim, o resíduo de porcelanato poderá ser utilizado como material adsorvente para a remoção de metais pesados em escoamentos rodoviária, podendo ser utilizado em lagoas de retenção, retenção ou infiltração. O resíduo poderá também ser utilizado para a remoção de metais pesados noutros efluentes (p.e. lixiviados de aterro sanitário e efluentes industriais).

6.2. Perspetivas de trabalhos futuros

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

1) Avaliação da remoção de outros metais pesados constituintes de escoamentos rodoviárias, lixiviados de aterro sanitário e efluentes industriais, utilizando a variação de temperatura, concentração e pH. Neste caso, será interessante utilizar ensaios em descontínuo (batch) e ensaios em contínuo (colunas verticais).

2) Determinação das concentrações de espécies hidratadas e de aniões e catiões em solução após os ensaios, para melhor avaliar os mecanismos de sorção.

3) Avaliação da capacidade reativa do resíduo para a remoção de outros poluentes (micropoluentes, azoto e fósforo) e de microrganismos patogénicos.

64 Estudo da viabilidade económica da utilização deste resíduo em estruturas de tratamento e infiltração.

Referências Bibliográficas

- 1) Albuquerque A. (2009). Monitorização ambiental da A23. *Encontro Nacional sobre A Segurança Rodoviária e Impacto Sócio-Económico da A23 na Região da Beira Interior*, 24 de Setembro de 2009, Cine Teatro Avenida, Castelo Branco, Portugal, 24 slides (não publicado, a convite da SCUTVIAS e do Governo Civil de Castelo Branco).
- 2) Albuquerque M., Barbosa A., Albuquerque A. (2006). Avaliação do funcionamento de sistemas de tratamento da A23 - ligação Covilhã (Norte). *Actas do 12º Encontro Nacional de Saneamento Básico (12ENaSB)*, APESB, 24 a 27 de Outubro de 2006, Cascais, 15 p.
- 3) Albuquerque M. (2006). Estudo do Funcionamento Hidráulico-Sanitário de uma Bacia de Tratamento da Ligação Norte da Autoestrada A23 - Covilhã. Dissertação de Mestrado, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 129 p.
- 4) Albuquerque A., Bialowiec A. e Randerson P. (2013). The influence of evapotranspiration on wastewater constructed wetland treatment efficiency. In Advances in Environmental Research, J. Daniels (Ed.), Nova Science Publishers, Inc., Nova York, EUA, V. 30, 163-200.
- 5) Albuquerque A. (2003). Contribuição para o Estudo da Remoção de Residuais de Carbono em Filtros Biológicos de Leito Imerso e Fluxo Descendente. Tese de Doutoramento, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 469 p.
- 6) Andrietta, A. J. (2002) - Pneus e meio ambiente: um grande problema requer uma grande solução. link < <http://pt.scribd.com/doc/15706935/Pneus-e-Meio-Ambiente> >. Consultado em 04/03/2014.
- 7) Antunes P., Barbosa A. E. (2005) - Effects of atmospheric salt deposition on highway runoff characteristics . Hydraulics and Environment Department. LNEC e EST-IPV.
- 8) APA (2012). Plano Nacional para o Uso Eficiente da Água 2012-2020. Agência Portuguesa do Ambiente, Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território, Lisboa, Portugal, 98 p.
- 9) Araújo F., Scalize P., Cascudo O., Albuquerque A. e Reis H. (2015). Produção de tijolos ecológicos com adição de resíduos das estações de tratamento de água e de efluentes de fábrica de porcelanato. Atas do *Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, ABES, 4 a 8 de outubro de 2015, Rio de Janeiro, Brasil, 8 p.

- 10) Asano T., Burton F., Leverenz H., Tsuchihashi R., Tchobanoglous G. (2007) - Water reuse. McGrawHill, Nova York, EUA.
- 11) ASTM D2937-94 (1994). Standard Test Methods for Density of Soil in Place by the Driv Cylinder Method. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, EUA, 4 p.
- 12) ASTM D1556-90 (1996). Standard Test Methods for Density and Unit Weight of Soil in Place by the Sand-Cone Method. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, EUA, 7 p.
- 13) ASTM D2922-96 (1996). Standard Test Methods for Density of Soil and Soil-Aggregate in Place by Nuclear Methods (Shallow Depth). American Society for Testing and Materials, Philadelphia, EUA, 5 p.
- 14) Barbosa A. E. (2011) - Diretrizes para a gestão integrada das escorrências de estradas em Portugal. Fundação para a Ciência e a Tecnologia. 97 p.
- 15) Barbosa, A. E. Antunes, P. B, (2004) Águas de Escorrência de Estradas. Sistemas para Minimização de Impactes, 2º Relatório, Relatório 128/04-NRE/DHA, Abril de 2004, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 66 p.
- 16) Barbosa, A.E: e Fernandes, J. (2008) Avaliação da Eficácia das Medidas de Minimização de Impactes Ambientais Implementadas em Portugal. Sistemas de Tratamento de Águas de Escorrência. Relatório Final Sectorial. Relatório 187/2008 - NRE, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Maio de 2008, 89 p.
- 17) Barbosa, A. E., Escarameia, M.; Fernandes, J. e Carvalho, C. (2009) Águas de Escorrência de Estradas. Sistemas para Minimização de Impactes. Relatório Síntese. Relatório 330/2009, Outubro de 2009, 29 p.
- 18) Barbosa A. E. (1999) - Highway Runoff Pollution and Design of Infiltration Ponds for Pollutant Retention in Semi-Arid Climates. Tese de doutoramento, Environmental Engineering Laboratory, Aalborg University, Dinamarca.
- 19) Barbosa A. E. (2007) - Establishing a procedure to predict highway runoff quality in Portugal. In: G. M. Morrison and S. Rauch (eds.), Highway and Urban Environment: Proceedings of the 8th Highway and Urban Environment, Springer, 371-383.

- 20) Barbosa A. E. (2003). Modelos para a previsão da qualidade das águas de escorrência de estradas em Portugal. In “Curso sobre características de águas de escorrência de estradas em Portugal e minimização dos seus impactes”. p. 93-107.
- 21) Barbosa, A. E., Hvitved-Jacobsen, T. (2001) - Infiltration pond design for highway runoff treatment in semiarid climates. *Journal of Environmental Engineering*. ASCE. 127 (11). p 1014-1022.
- 22) Barbosa, A. E., Fernandes, J.N. (2008) - *Assessment of treatment systems for highway runoff pollution control*. 11th International Conference on Urban Drainage, Edinburgh, Scotland, UK. 10 p.
- 23) Barrett M. (2003) - Roadside Vegetated Treatment Sites (RVTS) Relatório Técnico CTSW-RT-03-028. California Department of Transportation, (CALTRANS). Sacramento, EUA.
- 24) Bedient, P., Rifai, H. e Newell, C. (1999). Groundwater contamination - transport and remediation, Prentice Hall PTR, New Jersey, EUA.
- 25) Belizário P. (2014). Avaliação da Capacidade de Tratamento de uma Lagoa de Detenção do Acesso Norte Covilhã à Autoestrada A23. Dissertação de Mestrado, UBI, Covilhã, Portugal, 95 p.
- 26) Borges, A. F. (1996). Avaliação dos mecanismos de transporte de Hexaclorociclohexano (HCH) no Solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, RJ. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil - PUC-Rio. 205 p. (citado por Costa, 2002)
- 27) Brás, I., (2005). Utilização da casca de pinheiro como adsorvente para a remoção de pentaclorofenol de águas contaminadas. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- 28) CALLISTER JR, W. D. Materials science and engineering an introduction, 2 nd ed. New York [USA], *John Wiley e Sons Inc*, 1991.
- 29) Camargo, O.A., Moniz, A.C., Jorge, J.A., Valadares, J. (1986). Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos. Instituto Agronômico de Campinas. Campinas: Instituto Agrônômico, Campinas, Brasil, 94p.
- 30) Carneiro, S. (2011). Variação Temporal da Densidade do Solo e do Grau de Compactação de um Latossolo Vermelho sob Plantio Direto Escarificado. Tese de Mestrado, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, S. Paulo, Brasil.

- 31) Carlsson, A, Nordstrom, O & Perby, H. (1992) - Effekter av dubbdäck. Konsekvenser av Andrade bestämmelser. VTI Meddelande 674.
- 32) CECRISA (2014). Banco de Boas Práticas Ambientais - Reaproveitamento de Resíduo Torta de ETE. CECRISA. Revestimentos Cerâmicos S/A , Sta. Luzia, Minas Gerais, Brasil, 6 p.
- 33) Chaari I., Medhioub M. e Jamoussi, F. (2011). Use of clay to remove heavy metals from Jebel Chakir Landfill leachate. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, 6(2), 143-148.
- 34) Costa J. (1999). Caracterização e Constituição do Solo. Fundação Calouste Gulbenkian, 4a ed., Lisboa, Portugal.
- 35) Couto, G., (2009). Utilização da serragem de Eucalyptus sp. na preparação de carvões ativados. Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, Brasil.
- 36) Crini G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97(9), 1061-1085.
- 37) Daniel, C., (2009). Remoção do fenol em solução aquosa por adsorção em carvão ativado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.
- 38) Danish Road Institute - Institute for the Water Environment (DK), Swedish National Road, Transport Research Institute - Linköping University, Swedish Geotechnical Institute (SW), Technical Research Institute of Finland (FL), Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (FR), Laboratorio Nacional de Engenharia Civil (PT): 162 p.
- 39) Decreto-Lei Nº 130/2012. Alteração da Lei da Água. Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território, 22 de junho de 2012, Lisboa, Portugal.
- 40) Decreto-Lei nº 112/2002. Plano Nacional da Água. Ministério do Ambiente e Ordenamento de Território, 17 de abril de 2002, Lisboa, Portugal.
- 41) Decreto-Lei nº 236/1998. Normas de Qualidade da Água para Diferente Usos. Ministério do Ambiente, 1 de agosto de 1998, Lisboa, Portugal.
- 42) Decreto-Lei nº 152/1997. Recolha, Tratamento e Descarga de Águas Residuais Urbanas no Meio Aquático. Ministério do Ambiente e Ordenamento de Território, 19 de junho de 1997, Lisboa, Portugal.

- 43) Decreto-Lei no 178/2006: Regime Geral de Gestão de Resíduos. DR no 171, Série I-A de 5 de Setembro de 2006., Lisboa, Portugal.
- 44) Decreto-Lei 236/98. Normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. DR- I Série A de 1 de Agosto de 1998, Lisboa, Portugal.
- 45) Decreto-Lei 77/2006. Transposição da Diretiva nº 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro, que estabelece um quadro de ação comunitária no domínio da política da água, em desenvolvimento do regime fixado na Lei nº 58/2005, de 29 de Dezembro. DR- I Série A de 30 de Março de 2006, Lisboa, Portugal.
- 46) Decreto-Lei 194/2000. Prevenção e control integrados da poluição proveniente de certas actividades e o estabelecimento de medidas destinadas a evitar, ou, quando tal não for possível, a reduzir as emissões dessas actividades para o ar, a água ou o solo, a prevenção e control do ruído e a produção de resíduos, tendo em vista alcançar um nível elevado de proteção do ambiente no seu todo. DR- I Série A de 21 de Agosto de 2000, Lisboa, Portugal.
- 47) De Vlieger, I., D. De Keukeleere, *et al.* (2000) - Environmental effects of driving behaviour and congestion related to passenger cars. In Atmospheric Environment 34 (27): 4649-4655.
- 48) Dias L. (2014). Avaliação da Capacidade Reativa da Componente Fina dos Solos Residuais para a Remoção de Poluentes. Dissertação de Mestrado, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 131 p.
- 49) Diretiva 2000/90/CE. Diretiva Quadro da Água. Comissão Europeia, 23 de outubro de 2000, Bruxelas, Bélgica.
- 50) Directiva no 2006/12/CE - Gestão de Resíduos. Comissão Europeia, Jornal I - 114 de 27 de Abril de 2006, Bruxelas, Bélgica.
- 51) Directiva no 2000/60/CE. Directiva-quadro da água. Comissão Europeia, Jornal Oficial da União Europeia L- 327 de 22 de Dezembro de 2006, Bruxelas, Bélgica.
- 52) DWW (1995) - Dispersion of PAH and heavy metals along motorways in the Netherlands - An overview Ministry of Transport, Public Works and Water Management; Road and Hydraulic Engineering Division (DWW). Marcel Koeleman, Willem Janssen vd Laak e Hannah Letswaart. Netherlands.

- 53) Erisman J., Mols H. e Koeleman M. (1998). Manual for Measuring Run-off and Total Deposition in the Verges of Motorways. POLMIT: EC-project on Road Pollution of Groundwater and Soil by Road and Traffic Sources: Dispersal Mechanism, Pathways and Mitigation Measures. Relatório ECN-C--98-025 e W-DWW-98-023, Directorate-General of Public Works and Water Management. Road and Hydraulic Engineering Division. Delft, HolandaHolland,. 28 p.
- 54) European Environmental Agency (2001). Land take by transport infrastructure - Indicator Assessment.
- 55) Fernandes, M. (2011). Mecânica dos Solos: Conceitos e Princípios Fundamentais, Volume I, 2ª Edição, FEUP, Porto, 463 p.
- 56) FHWA (1996) - Evaluation and management of highway runoff water quality. *Publicação da Federal Highway Administration* nºFHWA-PD-96-032. U.S. Department of Transportation. Washington. 457 p.
- 57) Fike (2001). Sorption of Cadmium, Copper, Lead, and Zinc as Influenced by pH, Ionic Strength and Selected Soil Components. PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, EUA.
- 58) Fiúza, A., (2002). Limpeza e reabilitação de solos contaminados. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- 59) FRONDEL, C. (1962). The System of Mineralogy: Silica Minerals. vol. 3, 7a edição, John Wiley & Sons. Nova York. 334p.
- 60) Geada, O., (2006). Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- 61) Gomes C. (1988). Argilas. O que São e para que Servem. Fundação C. Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 457 p.
- 62) Gonzaga, A (2009) Produção de Grês Porcelanato, Relatório, Universidade Regional de Blumenau, Brasil, 110 p.
- 63) HARBEN, P. W. (2002). Feldspar. In: The Industrial Minerals HandyBook - A Guide to Markets, Specifications, & Prices, 4th Edition, p.124-129.

- 64) Healy M., Rodgers M., Keating E. (2008) - Constructed wetlands for the treatment of highway runoff, *In: Robert H. Theobald (Ed.) Environmental Management*. Nova Publishers, EUA, Chapter 5. p 139 - 160.
- 65) Hermann, A (2014). Revestimentos em Porcelanatos Relatório, Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil.
- 66) Hvitved-Jacobsen, T. & Yousef, Y. A. (1991) Highway runoff quality, environmental impacts and control. *In: Hamilton, R.S. & Harrison, R.M. (eds.) Highway Pollution. Studies in Environmental Science* 44. Elsevier. Amsterdam. p 165-208. (Citado por Barbosa, 1999).
- 67) Hvitved-Jacobsen (2003) - *Comunicação pessoal sobre os coeficientes de variação das CML*. Outubro.
- 68) ISO 15586 (2003). Water quality. Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace. Norma internacional, International Organization for Standardization, Genebra, Suíça, 7 p.
- 69) ISO 13006 (2012). Defines Terms and Establishes Classifications, Characteristics and Marking Requirements for Ceramic Tiles of the Best Commercial Quality. Norma internacional, International Organization for Standardization, 52 p.
- 70) ISO/TS 17892-2 (2004). Geotechnical Investigation and Testing, Laboratory Testing of Soil, Part 2: Determination of Density of Fine-Grained Soil. International Organization for Standardization, Geneva, Suíça, 11 p.
- 71) James C. (1999). The Impact of Pollutants from Roads and Vehicles on the Local Natural Environment. Relatório do projeto POLMIT, PR/SE/603/99, RO-97-SC. 1027. Transport Research Laboratory, Delft, Holanda, 131 p.
- 72) Johansson, W. (2006) Substrates for phosphorus removal- Potential benefits for on-site wastewater treatment. *Water Research*, 40(1), 23-36.
- 73) Kaasik A., Vohla C., Motlep R., Mander U. Kirsimäe K. (2008). Hydrated calcareous oil shale ash as potential filter media for phosphorus removal in constructed wetlands. *Water Research*, 42(4-5), 1315-1323.
- 74) Knox, R.C., Sabatini, D.A e Canter, L.W. (1993) Subsurface Transport and Fate Processes. Lewis Publishers. Florida, USA, 430 pp.

- 75) Koppelman, M., Emerson, A., Dillard, J. (1980) Adsorbed Cr (III) on Chlorite, Illite and Kaolinite: on X-Ray photoelectron spectroscopic study. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 28, No. 2, pp. 119-124.
- 76) Lambe & Whitman (1979) Capítulo 1 - Características Físicas e de Identificação Solos Arenosos e Argilosos de Origem Sedimentar e Solos Residuais.
- 77) Lei 58/2005. Lei da Água. DR no 249, Série I-A de 29 de Dezembro de 2005, Lisboa, Portugal.
- 78) Leitão T., Barbosa A., Henriques M., Ikävalko V., Menezes J. (2005) - Avaliação e Gestão Ambiental das Águas de Escorrência de Estradas. Relatório Final. Relatório 109/05 - NAS, LNEC, Lisboa, Abril de 2005, 243 p.
- 79) Leitão T. E., Barbosa A.E., Ikävalko, V., Menezes, J.T.M, Zakharova, T. V. (2002). Avaliação e gestão ambiental das águas de escorrências de estradas - 2º Relatório, Proc. 0607/1/14666. Departamento de Hidráulica - Grupo de Investigação de Águas Subterrâneas - Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- 80) LNEC (2008) - Avaliação da Eficácia das Medidas de Minimização de Impactes Ambientais Implementadas em Portugal. Sistemas de tratamento de águas de escorrência. Relatório final sectorial. Lisboa. Maio. 1999 p.
- 81) LNEC E 204 (1967). Especificações LNEC: Determinação da Baridade seca “in situ” pelo Método da Garrafa de Areia. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, Portugal, 4 p.
- 82) Luker, M. and Montague, K. (1994) Control of Pollution from Highway Drainage Discharges. CIRIA, London.
- 83) Lukman S., Essa M., Mu'azu N., Bukhari A., Basheer C. (2013). Adsorption and desorption of heavy metals onto natural clay material: Influence of initial pH. *J. of Environmental Science and Technology*, 6(1), 1-15.
- 84) Martins, M. (2011). Remoção de zinco em solução aquosa por filtração reativa: efeito da constituição do meio do meio filtrante. Tese de Mestrado, Universidade do Minho, Braga, Portugal.
- 85) Mendes C. (2012). Avaliação do potencial de utilização de lamas de ETA para a remoção de metais pesados. Dissertação de Mestrado, UBI, Covilhã, Portugal, 85 p.

- 86) Meunier, A. & Velde, B. (2004), Illite, *Springer*, Germany.
- 87) Moura C. (2013). Avaliação do Efeito da Evapotranspiração no Rendimento de um Leito de Macrófitas de Escoamento Subsuperficial Horizontal. Dissertação de Mestrado, UBI, Covilhã, Portugal, 95 p.
- 88) Muschack, W. (1990) - Pollution of street runoff by traffic and local conditions. *The Science of the Total Environment* 93, 419-431.
- 89) MURRAY, H, H, (1986). Clays. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5. ed. Weinheim: VHC, *Verlagsgesellschaft*, v.A7, p.109-136.
- 90) Neto, N., (2002). Adsorção de Micropoluentes por Casca de Pinheiro. Faculdade de Engenharia Civil da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- 91) Norma Brasileira ABNT NBR 10004: Resíduos Sólidos - Classificação. Segunda edição de 31 de Maio de 2004., Rio de Janeiro, Brasil.
- 92) Oliveira, A (1998) Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos, Relatório, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 40 p.
- 93) Oliveira L., Lemke-de-Castro M., Rodrigues C. e Borges J. (2010). Isotermas de sorção de metais pesados em solos do cerrado de Goiás. *R. Brasileiro de Eng. Agríc. Ambiental*, 14(7), 776-782.
- 94) Opoku B. (2007). Suitability of Different Reactive Filter Media for Onsite Wastewater. Dissertação de Mestrado, KTH Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suécia.
- 95) Pedro. (2013) - A sair da bancarrota queriam que abrissem mais serviços públicos. Link < http://intimista.blogspot.pt/2013_06_01_archive.html >. Consultado 20/04/2015.
- 96) POLMIT (2002) Pollution of Groundwater and Soil by Road and Traffic Sources: Dispersal Mechanisms, Pathways and Mitigation Measures - Final Report and Handbook, Transport Research Laboratory (UK), Directorate General for Public Works and Water Management (NL).
- 97) Prodanoff, J. (2005) - Avaliação da Poluição Difusa Gerada por Enxurradas em Meio Urbano. Tese de doutoramento. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil. 276 p.

- 98) Ramísio, P. (2007) - Retenção de metais pesados de escorrência rodoviárias por filtração reactiva. Tese de doutoramento. Universidade do Minho, Braga.
- 99) Roseiro, C. M. D. (2002) - Poluição causada pelo tráfego rodoviário nos solos e nas águas subterrâneas. Um caso de estudo na EN10 - Recta do Cabo. Tese de Mestrado LNEC.
- 100) Rosso, J., Cunha, E. S. e Rojas-Ramírez, R. A. 2005. Características técnicas e polimento de porcellanatos. 2005, 10.
- 101) Santamaria J., Herguido J., Menéndez M., Monzón A. (1999). Ingeniería de Reactores, Editorial Síntesis SA, Espanha.
- 102) Silva, I. (2013). Desenvolvimento de Agregados Artificiais por Ativação Alcalina de Lamas Residuais para Utilização no Tratamento de Águas Residuais. Tese de Doutoramento, UBI, Covilhã, Portugal, 231 p.
- 103) Silva, F. (2011). Estudo do Potencial de Recarga de Aquíferos com Águas Residuais Tratadas utilizando Sistemas de Informação Geográfica. Dissertação de Mestrado, UBI, Covilhã, Portugal, 87 p.
- 104) Silva G. (2005). Estudo do Comportamento do Concreto de Cimento Portland Produzido com Adição de Resíduo do Polimento de Porcelanato. Dissertação de Mestrado, UBI, Covilhã, Portugal, 87 p.
- 105) Souza R. (2013). Estudo da Retificação com Ponta Única de Grês Porcelanato no Regime Frágil. Tese de Doutoramento, UFSC, Santa Catarina, Brasil, 153 p.
- 106) Steiner L. (2011). Efeito do Rejeito de Polimento do Porcelanato na Fabricação de Blocos de Concreto de Cimento Portland. Monografia para Especialista em Eng. Civil, UESC, Criciúma, Brasil, 43 p.
- 107) Sawyer, N., 1994. Chemistry for environmental engineering, 4th ed.. New York: MacGrawHill.
- 108) Teixeira, A., (2000). Remoção de metais pesados de efluentes industriais mediante técnicas de absorção, utilizando como absorventes argilas nacionais. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.

- 109) Talaat H., El Defrawy N., Abulnour A. e Tawfik, A. (2011). Evaluation of heavy metals removal using some Egyptian clays. *Proc. 2nd International Conference on Environmental Science and Technology*, IPCBEE, V. 6, 37-42.
- 110) Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D. (2003) - Wastewater Engineering Treatment and Reuse. 4ª Edição. McGraw-Hill, Nova York, EUA.
- 111) Vasconcelos, H.,(2008). Equilíbrio de adsorção de iões metálicos em solução aquosa por quitosanas modificadas com corantes reactivos (RA 2 e RL 16) e agente complexante (H2FMBME). Florianópolis, Brasil: Universidade Federal de Santa Catarina.
- 112) Vieira A., Oliveira R., Matos J. S., Barbosa A. (2002) - Controlo da poluição de escorrências pluviais de vias rápidas em Portugal. *Actas do 6.º Congresso da Água*, Porto Março de 2002.
- 113) Young G., Cole P., Stein S., Kammer T., Graziano F., Bank, F. (1996) - Evaluation and management of highway runoff water quality . Federal Highway Administration Nº. FHWA-PD-96-032, U.S. Department of Transportation, Office of Environment and Planning.

Anexos

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

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

Nos Quadros I.1 a I.3 apresentam-se os resultados obtidos com o ajustamento paramétrico do modelo de pseudo-primeira ordem com os dados obtidos nos ensaios experimentais com cobre descritos no ponto 5.2.1. e aplicando a metodologia descrita no ponto 4.3.1.1.

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

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (experimental) (mg/L)	Ce (mg/L)
10	9,6	0,7

t (h)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0
0,25	0,212	0,170	0,0449	0,0018
0,75	0,260	0,305	0,0676	0,0021
2	0,356	0,354	0,1267	0,0000
5	0,360	0,356	0,1295	0,0000
24	0,364	0,356	0,1324	0,0001

EMQ	k1 (h ⁻¹)
0,088	2,6

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,5012	0,0039

exp: experimental; sim: simulado.

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

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (experimental) (mg/L)	Ce (mg/L)
20	18,6	5,1

t (h)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0
0,25	0,356	0,309	0,1267	0,0022
0,75	0,416	0,498	0,1731	0,0067
2	0,540	0,539	0,2916	0,0000
5	0,552	0,540	0,3047	0,0001
24	0,564	0,540	0,3181	0,0006

EMQ	k1 (h-1)
0,089	3,4

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
1,2142	0,0096

exp: experimental; sim: simulado.

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

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (experimental) (mg/L)	Ce (mg/L)
30	28,8	13,2

t (h)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0
0,25	0,312	0,245	0,0970	0,0044
0,75	0,415	0,484	0,1725	0,0047
2	0,623	0,612	0,3881	0,0001
5	0,639	0,623	0,4083	0,0003
24	0,655	0,623	0,4290	0,0010

EMQ	k1 (h-1)
0,084	2,0

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
1,4949	0,0105

exp: experimental; sim: simulado.

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

Nos Quadros I.4 a I.6 apresentam-se os resultados obtidos com o ajustamento paramétrico do modelo de pseudo-primeira ordem com os dados obtidos nos ensaios experimentais com zinco descritos no ponto 5.3.1. e aplicando a metodologia descrita no ponto 4.3.2.1.

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

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (experimental) (mg/L)	Ce (mg/L)
10	11,5	5,4

t (h)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0
0,25	0,084	0,068	0,0071	0,0003
0,75	0,124	0,152	0,0154	0,0008
2	0,244	0,226	0,0595	0,0003
5	0,236	0,244	0,0557	0,0001
24	0,248	0,244	0,0615	0,0000

EMQ	k1 (h ⁻¹)
0,085	1,3

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,1992	0,0015

exp: experimental; sim: simulado.

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

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (experimental) (mg/L)	Ce (mg/L)
20	20,1	13,3

t (h)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0
0,25	0,172	0,153	0,0295	0,0004
0,75	0,224	0,249	0,0501	0,0006
2	0,272	0,271	0,0738	0,0000
5	0,284	0,272	0,0805	0,0001
24	0,276	0,272	0,0760	0,0000

EMQ	k1 (h-1)
0,061	3,3

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,3100	0,0012

exp: experimental; sim: simulado.

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

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (experimental) (mg/L)	Ce (mg/L)
30	32,6	27,2

t (h)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0
0,25	0,052	0,071	0,0027	0,0004
0,75	0,156	0,151	0,0243	0,0000
2	0,216	0,207	0,0466	0,0001
5	0,224	0,216	0,0502	0,0001
24	0,216	0,216	0,0466	0,0000

EMQ	k1 (h-1)
0,056	1,6

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,1705	0,0005

exp: experimental; sim: simulado.

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

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

Nos Quadros II.1 a II.6 apresentam-se os resultados obtidos com o ajustamento paramétrico dos modelos de isotérmica de sorção (Langmuir e Freundlich) com os dados obtidos nos ensaios experimentais com cobre descritos no ponto 5.2.2. e aplicando a metodologia descrita no ponto 4.3.1.2.

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

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	9,6	0,5	0,364	0,358	0,132	0,0000
20	18,6	4,5	0,564	0,596	0,318	0,0010
30	28,8	12,4	0,656	0,629	0,430	0,0007

EMQ	Xm	Kl
0,045	0,65	2,5

$\Sigma (q(\text{exp})^2)$	$\Sigma ((q(\text{sim})-q(\text{exp}))^2)$
0,8809	0,0018

exp: experimental; sim: simulado.

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

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	9,6	0,5	0,364	0,355	0,132	0,0001
20	18,6	4,5	0,564	0,561	0,318	0,0000
30	28,8	12,4	0,656	0,656	0,430	0,0000

EMQ	K	n
0,010	0,42	4,64

$\Sigma (q(\text{exp})^2)$	$\Sigma ((q(\text{sim})-q(\text{exp}))^2)$
0,8809	0,0018

exp: experimental; sim: simulado.

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

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	9,3	0,6	0,174	0,178	0,030	0,0000
20	19,9	2,6	0,346	0,341	0,120	0,0000
30	28,9	7,9	0,42	0,418	0,176	0,0000

EMQ	Xm	Kl
0,012	0,47	1,02

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,3264	0,0000

exp: experimental; sim: simulado.

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

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	9,3	0,6	0,174	0,192	0,030	0,0003
20	19,9	2,6	0,346	0,329	0,120	0,0003
30	28,9	7,9	0,42	0,432	0,176	0,0001

EMQ	K	n
0,049	0,24	4,67

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,3264	0,0008

exp: experimental; sim: simulado.

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

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	8,9	0,4	0,085	0,115	0,007	0,0009
20	20,7	0,7	0,200	0,166	0,040	0,0012
30	28,6	2,2	0,264	0,276	0,070	0,0001

EMQ	Xm	Kl
0,138	0,40	1,01

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,1169	0,0022

exp: experimental; sim: simulado.

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

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	8,9	0,4	0,085	0,110	0,007	0,0006
20	20,7	0,7	0,200	0,165	0,040	0,0012
30	28,6	2,2	0,264	0,278	0,070	0,0002

EMQ	K	n
0,132	0,20	4,4

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,1169	0,0020

exp: experimental; sim: simulado.

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

Nos Quadros II.7 a II.12 apresentam-se os resultados obtidos com o ajustamento paramétrico dos modelos de isotérmica de sorção (Langmuir e Freundlich) com os dados obtidos nos ensaios experimentais com cobre descritos no ponto 5.3.2. e aplicando a metodologia descrita no ponto 4.3.2.2.

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

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	11,5	5,3	0,248	0,249	0,062	0,000
20	20,1	13,2	0,276	0,250	0,076	0,001
30	32,6	27,2	0,216	0,250	0,047	0,001

EMQ	Xm	KI
0,100	0,25	50,0

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,1843	0,0018

exp: experimental; sim: simulado.

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

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	11,5	5,3	0,248	0,245	0,062	0,000
20	20,1	13,2	0,276	0,247	0,076	0,001
30	32,6	27,2	0,216	0,250	0,047	0,001

EMQ	K	n
0,103	0,24	150,0

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,1843	0,0020

exp: experimental; sim: simulado.

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

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	11,6	0,9	0,214	0,213	0,046	0,0000
20	19,4	8,8	0,212	0,228	0,045	0,0003
30	32,2	20,3	0,238	0,229	0,057	0,0001

EMQ	Xm	KI
0,048	0,23	13,5

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,1474	0,0003

exp: experimental; sim: simulado.

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

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	11,6	0,9	0,214	0,199	0,046	0,0002
20	19,4	8,8	0,212	0,222	0,045	0,0001
30	32,2	20,3	0,238	0,230	0,057	0,0001

EMQ	K	n
0,051	0,20	43,5

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,1474	0,0004

exp: experimental; sim: simulado.

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

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	11,4	1,8	0,096	0,086	0,009	0,0001
20	19,1	5	0,141	0,166	0,020	0,0006
30	38,6	12,6	0,26	0,243	0,068	0,0003

EMQ	Xm	Kl
0,102	0,35	0,18

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,0967	0,0010

exp: experimental; sim: simulado.

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

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	11,4	1,8	0,096	0,094	0,009	0,0000
20	19,1	5	0,141	0,171	0,020	0,0009
30	38,6	12,6	0,26	0,240	0,068	0,0004

EMQ	K	n
0,115	0,05	5,8

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,0967	0,0013

exp: experimental; sim: simulado.