



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Engenharia

Utilização de resíduo de polimento de porcelanato para a remoção de chumbo, cromo e níquel

(Versão final após defesa pública)

Alexandre Luís Ferro das Neves

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, julho de 2017

Dedicatória

Dedico esta dissertação à minha mãe Conceição, por ser a maior guerreira que existe no mundo e nunca ter desistido dos seus filhos, independentemente dos obstáculos e das dificuldades que a vida nos presenteou. Obrigado mãe, amo-te!

Ao meu irmão Hugo, por estar sempre presente para mim e por todas as vezes que me ajudou sem sequer perguntar. Obrigado mano, tu és uma força inabalável na minha vida. Amo-te.

À Vasiliki, por me dar e ensinar tanto e acreditar em mim incondicionalmente. Obrigado Vicky, σ' αγαπώ.

Agradecimentos

Agradeço a todos os que me direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão do meu ciclo de estudos integrados de Engenharia Civil e desta dissertação, enumerando alguns seguidamente.

Ao orientador Professor Doutor António Albuquerque, que sempre se mostrou disponível para ajudar, 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.

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

À minha família, pelo incentivo, pela dedicação, pela confiança, pela paciência e carinho demonstrados ao longo destes anos. Por sempre terem acreditado em mim.

Por fim, aos amigos que me acompanharam neste percurso e que me ajudaram a crescer como pessoa e homem. Um muito obrigado a todos vocês!

Resumo

Os resíduos de polimento de porcelanato constituem um foco de poluição, em especial em locais onde ainda são depositados no solo e água, sem controlo adequado. Vários tipos de efluentes líquidos (águas residuais urbanas e industriais, escorrências agrícolas e rodoviárias e lixiviados de aterros sanitários) contêm metais pesados, que constituem risco para a saúde pública e o ambiente quando descarregados no solo e água. Esta dissertação pretendeu avaliar o potencial dos resíduos de porcelanato para a remoção de crómio, níquel e chumbo, três metais pesados que podem estar presentes em elevadas concentrações naqueles efluentes.

Foram realizados ensaios laboratoriais em modo descontínuo, para um tempo máximo de contacto de 24h, com 5g, 10g e 20g de resíduo e concentrações de metais de 10 mg/l, 20 mg/l e 30 mg/l. Os resultados mostram que o resíduo remove entre 72,7% e 82,4% de cobre, entre 50,5% e 72,5% de níquel e entre 13,1% e 24,3% de crómio, i.e., o resíduo é adequado para a remoção de níquel e chumbo.

A remoção quer de chumbo terá ocorrido em simultâneo por mecanismos de adsorção eletrostática, permuta iónica e complexação e precipitação na forma de hidróxidos, enquanto a remoção de níquel e de crómio terá decorrido por adsorção eletrostática e complexação e precipitação na forma de hidróxidos, tendo em atenção a variação pH detetada nos ensaios. As taxas de sorção máximas foram obtidas para uma quantidade de resíduo de 5g, tendo-se cifrado em 0,34 mg/g ($C_i = 10$ mg/l), 0,6 mg/g ($C_i = 20$ mg/l) e 0,84 mg/g ($C_i = 30$ mg/l), para o chumbo, de 0,36 mg/g ($C_i = 10$ mg/l), 0,55 mg/g ($C_i = 20$ mg/l) e 0,58 mg/g ($C_i = 30$ mg/l), para o níquel, e de 0,09 mg/g ($C_i = 10$ mg/l), 0,1 mg/g ($C_i = 20$ mg/l) e 0,18 mg/g ($C_i = 30$ mg/l), para o crómio.

O modelo de pseudo-primeira ordem explica adequadamente a cinética de sorção para a remoção de chumbo e níquel. Quando o estado de equilíbrio de sorção foi atingido, a remoção destes metais foi melhor explicada pelo modelo de isotérmicas de Langmuir. A remoção de crómio não é explicada por nenhum dos modelos cinéticos, ou de isotérmicas, utilizado.

Assim, os resultados mostram que o resíduo de polimento de porcelanato pode ser utilizado para a remoção de chumbo e níquel, podendo constituir uma alternativa aos adsorventes utilizados atualmente na eliminação daqueles metais de efluentes líquidos.

Palavras-chave

Resíduo de porcelanato; metais pesados; sorção; chumbo; níquel; cromo

Abstract

Porcelain polishing residues are a source of pollution, especially when they are still disposed off in the soil and water, without adequate control. Various types of liquid effluents (urban and industrial wastewaters, agricultural and road runoffs and leachate from landfills) contain heavy metals which pose a risk to public health and the environment, when discharged into soil and water. This dissertation aimed to evaluate the potential of the porcelain residue for the removal of chromium, nickel and lead, three heavy metals that may be present in high concentrations in liquid effluents.

Laboratory tests were performed in a discontinuous reactor system for a maximum contact time of 24 hours with 5g, 10g and 20g of residue and metal concentrations of 10 mg/l, 20 mg/l and 30 mg/l. The results show that the residue removes between 72.7% and 82.4% of copper, between 50.5% and 72.5% of nickel and between 13.1% and 24.3% of chromium, i.e. the residue is suitable for the removal of nickel and lead.

The removal of lead occurred simultaneously mechanisms of electrostatic adsorption, ion exchange and complexation and precipitation in the form of hydroxides, while the removal of nickel and chromium occurred by electrostatic adsorption and complexation and precipitation in the form of hydroxides, or taking into account the pH variation detected in the tests, the maximum sorption rates were obtained for a residual amount of 5 g and were: 0.34 mg/g ($C_i = 10$ mg/l), 0.6 mg/g ($C_i = 20$ mg/l) and 0.85 mg/g ($C_i = 30$ mg/l) for lead, 0.36 mg/g ($C_i = 10$ mg/l), 0.55 mg/g ($C_i = 20$ mg/l), 0.1 mg/g ($C_i = 20$ mg/l) for nickel, and 0.09 mg/g ($C_i = 10$ mg/l), 0.1 mg/g ($C_i = 20$ mg/l) and 0.18 mg/g ($C_i = 30$ mg/l) for chromium.

The pseudo-first order model adequately explains the sorption kinetics for the removal of lead and nickel. When the sorption equilibrium state was reached, the removal of these metals was best explained by the Langmuir isothermal model. The removal of chromium could not be explained by any of the kinetic or isothermal models used.

Thus, the results show that the porcelain polishing residue can be used for the removal of lead and nickel, and may be an alternative to the adsorbents currently used for the treatment of such liquid effluents.

Keywords

Porcelain polishing residue; heavy metals; sorption; lead; nickel; chromium.

Índice

| | |
|---|------|
| Dedicatória..... | iii |
| Agradecimentos..... | v |
| Resumo..... | vii |
| Palavras-chave..... | viii |
| Abstract..... | ix |
| Keywords..... | x |
| Lista de Figuras..... | xiii |
| Lista de Tabelas..... | xv |
| Lista de Acrónimos..... | xvii |
| Lista de Símbolos..... | xix |
| 1 Introdução..... | 1 |
| 1.1. Enquadramento e justificação..... | 1 |
| 1.2. Objectivos..... | 2 |
| 1.3. Estrutura da dissertação..... | 2 |
| 2. Resíduos de porcelanato..... | 3 |
| 2.1. Introdução..... | 3 |
| 2.2. Produção e aplicação de materiais cerâmicos..... | 4 |
| 2.2.1. Matérias-primas..... | 5 |
| 2.2.2. Processo de fabrico..... | 9 |
| 2.3. Características dos resíduos de porcelanato..... | 11 |
| 3. Efluentes líquidos com metais pesados..... | 13 |
| 3.1 Tipos de efluentes..... | 13 |
| 3.1.1. Lixiviados de aterro sanitário..... | 14 |
| 3.1.2. Escorrências rodoviária..... | 15 |
| 3.1.3. Efluentes urbanos..... | 17 |
| 3.1.4. Efluentes industriais..... | 19 |
| 3.2. Mecanismos de remoção..... | 20 |
| 3.2.1. Sorção..... | 21 |
| 3.2.1.1. Absorção e adsorção..... | 22 |
| 3.2.1.2. Cinética de sorção..... | 24 |
| 3.2.2. Troca iónica..... | 30 |
| 3.2.3. Complexação e precipitação..... | 31 |
| 4. Materiais e métodos..... | 32 |
| 4.1 Plano experimental..... | 32 |
| 4.2 Caracterização do resíduo de porcelanato..... | 33 |

| | | |
|----------|---|----|
| 4.3 | Ensaio de sorção..... | 34 |
| 4.3.1 | Fase experimental I - Ensaio de sorção para avaliação da remoção de crómio | 34 |
| 4.3.1.1. | Estudo da cinética de remoção de crómio | 34 |
| 4.3.1.2. | Determinação das isotérmicas da remoção de crómio | 36 |
| 4.3.2 | Fase experimental II - Ensaio de sorção para avaliação da remoção de níquel | 36 |
| 4.3.2.1. | Estudo da cinética de remoção de níquel | 37 |
| 4.3.2.2. | Determinação das isotérmicas da remoção de níquel | 37 |
| 4.3.3 | Fase experimental III - Ensaio de sorção para avaliação da remoção de chumbo. | 37 |
| 4.3.3.1. | Estudo da cinética de remoção de chumbo | 37 |
| 4.3.3.2. | Determinação das isotérmicas da remoção de chumbo | 37 |
| 5 | Resultados e discussão..... | 39 |
| 5.1 | Ensaio de sorção para a remoção de crómio | 39 |
| 5.1.1. | Cinética de remoção de crómio..... | 39 |
| 5.1.2 | Determinação das isotérmicas de remoção de crómio | 45 |
| 5.2 | Ensaio de sorção para a remoção de níquel..... | 49 |
| 5.2.1. | Cinética de remoção de níquel..... | 49 |
| 5.2.2. | Determinação das isotérmicas de remoção de níquel | 55 |
| 5.3 | Ensaio de sorção para a remoção de chumbo..... | 59 |
| 5.3.1. | Cinética de remoção de chumbo..... | 60 |
| 5.3.2. | Determinação das isotérmicas de remoção de chumbo..... | 65 |
| 5.4 | Análise comparativa de remoção de metais..... | 70 |
| 6 | Conclusões e Perspetivas de Trabalho Futuro..... | 71 |
| 6.1 | Conclusões..... | 71 |
| 6.2 | Perspetivas de Trabalho Futuro..... | 72 |
| 7 | Referências bibliográficas | 73 |
| Anexos | | 77 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 - Aplicação de porcelanato polido..... | 5 |
| Figura 3.1 - Estação de tratamento de efluentes industriais (Anon, 2017)..... | 19 |
| Figura 3.2 - Curva característica do processo de sorção e dessorção | 23 |
| Figura 3.3 - Isotérmica de Freundlich linearizada (adaptado de Ramísio, 2007)..... | 28 |
| Figura 3.4 - Isotérmica de Langmuir linearizada (adaptado de Ramísio, 2007) | 30 |
| Figura 4.1 - Resíduo de porcelanato utilizado no estudo. | 33 |
| Figura 4.2 - Preparação dos ensaios. | 34 |
| Figura 4.3 - Preparação dos ensaios. | 35 |
| Figura 4.4 - agitador mecânico Flask Shaker SF1 da Stuart Scientific..... | 38 |
| Figura 5.1 - Variação da temperatura e pH nos ensaios com Cr e 5g de resíduo de porcelanato | 40 |
| Figura 5.2 - Variação da temperatura e do pH no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Cr sem adição de resíduo de porcelanato) | 41 |
| Figura 5.3 - Variação da condutividade no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Cr com adição de 5g de resíduo de porcelanato e sem adição de resíduo de porcelanato) | 41 |
| Figura 5.4 - Variação da concentração de Cr no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Cr com adição de 5g de resíduo de porcelanato) | 42 |
| Figura 5.5 - Variação da eficiência de remoção acumulada (ensaios para determinação da cinética de remoção de Cr com adição de 5g de resíduo de porcelanato) | 42 |
| Figura 5.6 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo de pseudo-primeira ordem (ensaios para determinação da cinética de remoção de crómio com adição de 5g de RP) | 45 |
| Figura 5.7 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com Cr e adição de 5g de RP) | 47 |
| Figura 5.8 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com Cr e adição de 10g de RP) | 48 |
| Figura 5.9 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com Cr e adição de 20g de RP) | 48 |
| Figura 5.10 - Variação da temperatura e do pH no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Ni com adição de 5g de RP)..... | 51 |
| Figura 5.11 - Variação da temperatura e do pH no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Ni sem adição de RP)..... | 51 |
| Figura 5.12 - Variação da condutividade no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Ni com adição de 5g de RP e sem adição de RP) | 52 |
| Figura 5.13 - Variação da concentração de Cu no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Ni com adição de 5g de RP)..... | 52 |
| Figura 5.14 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo de pseudo-primeira ordem (ensaios para determinação da cinética de remoção de níquel com adição de 5g de RP) | 53 |
| Figura 5.15 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo de pseudo-primeira ordem (ensaios para determinação da cinética de remoção de níquel com adição de 5g de RP) | 55 |
| Figura 5.16 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com Ni e adição de 5g de RP) | 57 |
| Figura 5.17 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com Ni e adição de 10g de RP) | 58 |
| Figura 5.18 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com Ni e adição de 20g de RP) | 59 |
| Figura 5.19 - Variação da temperatura e do pH no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Pb com adição de 5g de RP) | 61 |
| Figura 5.20 - Variação da temperatura e do pH no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Pb sem adição de RP) | 62 |
| Figura 5.21 - Variação da concentração de Pb no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Pb com adição de 5g de RP) | 62 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.22 - Variação da eficiência de remoção acumulada (ensaios para determinação da cinética de remoção de Pb com adição de 5g de RP) | 63 |
| Figura 5.23 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo de pseudo-primeira ordem (ensaios para determinação da cinética de remoção de chumbo com adição de 5g de RP)..... | 65 |
| Figura 5.24 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com Pb e adição de 5g de RP) | 68 |
| Figura 5.25 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com Pb e adição de 10g de RP) | 68 |
| Figura 5.26 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com Pb e adição de 20g de RP) | 69 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1- Composição química típica de diferentes tipos de feldspatos (sódico e potássico) (adaptado de Harben, 2002) | 7 |
| Tabela 2.2 - Especificações para o porcelanato segundo a Norma Internacional ISO 13006 (Heck, 1996) | 11 |
| Tabela 3.1 - Origens de iões encontrados nos lixiviados (adaptado de Segato e Silva, 2000). 14 | |
| Tabela 3.2 - Origens de iões encontrados no lixiviado (adaptado de Segato e Silva, 2000).... | 15 |
| Tabela 3.3 - Síntese de poluentes do ambiente rodoviário e respetivas origens (Leitão et al., 2002) | 16 |
| Tabela 3.4 - Objetivos ambientais de qualidade mínima para as águas superficiais (Decreto-Lei nº 236/98) | 18 |
| Tabela 3.5 - Normas de descarga para efluentes industriais em redes de drenagem de águas residuais no município de Torres Vedras | 20 |
| Tabela 5.1 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de crómio (com adição de 5g de resíduo de porcelanato | 39 |
| Tabela 5.2 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Cr, sem adição de RP | 40 |
| Tabela 5.3 - Expressões para a cinética de reação do Cr (ensaio com adição de 5g de RP) para o modelo de pseudo primeira ordem | 44 |
| Tabela 5.4 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Cr (com adição de 5g, 10g e 20g de RP) | 45 |
| Tabela 5.5 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Cu (sem adição de RP, valores médios de 3 medições) | 46 |
| Tabela 5.6 - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o Cr (ensaio com adição de 5g, 10g e 20g de RP) | 49 |
| Tabela 5.7 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Ni (com adição de 5g RP) | 49 |
| Tabela 5.8 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Ni (sem adição de RP) | 50 |
| Tabela 5.9 - Expressões para a cinética de reação do Ni (ensaio com adição de 5g de RP) para o modelo de pseudo primeira ordem | 54 |
| Tabela 5.10 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Ni (com adição de 5g, 10g e 20g de RP) | 55 |
| Tabela 5.11 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Ni (sem adição de RP, valores médios de 3 medições) | 56 |
| Tabela 5.12 - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o Ni (ensaio com adição de 5g, 10g e 20g de RP) | 59 |
| Tabela 5.13 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Pb (com adição de 5g RP) | 60 |
| Tabela 5.14 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Pb (sem adição de RP) | 61 |
| Tabela 5.15 - Expressões para a cinética de reação do Pb (ensaio com adição de 5g de RP) para o modelo de pseudo primeira ordem | 64 |
| Tabela 5.16 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Pb (com adição de 5g, 10g e 20g de RP) | 65 |
| Tabela 5.17 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Pb (sem adição de RP, valores médios de 3 medições) | 66 |
| Tabela 5.18 - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o Pb (ensaio com adição de 5g, 10g e 20g de RP) | 69 |
| Tabela 5.19 - Taxa de sorção para Cr, Ni, Pb, Zn e Cu, para 5g de porcelanato..... | 70 |

Lista de Acrónimos

| | |
|------|--|
| AEE | Águas de Escorrência de Estradas |
| CE | Condutividade Elétrica |
| CTA | Capacidade de Troca Aniónica |
| CTC | Capacidade de Troca Catiónica |
| DECA | Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura |
| ER | Eficiência de Remoção |
| NP | Norma Portuguesa |
| RP | Resíduo de Porcelanato |
| RPM | Rotações por Minuto |
| UBI | Universidade da Beira Interior |

Lista de 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 oxigénio 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 oxigénio | 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 Hidrogénio | 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} |
| kl | Coeficiente de Langmuir | L ³ /M |
| Mn | Manganês | M/L ³ |
| Mg ⁺ | Ião de Magnésio | M/L ³ |
| Na ⁺ | Ião de Sódio | M/L ³ |

| | | |
|-------------------|---|------------------|
| Na ₂ O | Óxido de Sódio | M/L ³ |
| Ni | Níquel | 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 |
| Zn | Zinco | M/L ³ |
| Zn ²⁺ | Ião de Zinco | M/L ³ |
| ZnCl ₂ | Cloreto de Zinco | M/L |

1 Introdução

1.1. Enquadramento e justificação

Os metais pesados são uma família de compostos que têm origem no ambiente ou em atividades antropogénicas e, quando descarregados no ambiente, mesmo em pequenas concentrações, podem originar impactos ambientais negativos e problemas de saúde pública. Os metais pesados de maior preocupação para o ambiente e saúde pública são o alumínio (Al), arsénio (As), chumbo (Pb), cobre (Cu), crómio (Cr), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e zinco (Zn), podendo ser transportados para o solo e massas de águas através das escorrências agrícolas e rodoviárias, águas residuais urbanas, efluentes industriais e lixiviados de aterros sanitários.

Estes efluentes devem ser tratados e reutilizados 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 remoção de metais pesados é normalmente feita através de processos de coagulação-floculação, precipitação química, eletrocoagulação, permuta iónica e sorção, entre outros. Na maioria dos casos, os processos envolvem a utilização de reagentes, com consequente produção de lamas químicas, ou de eletricidade, que torna a sua remoção cara. No processo de sorção tem sido utilizado carvão ativado ou zeólitos naturais e artificiais, que são normalmente de custo elevado. A utilização de materiais naturais e de resíduos para a remoção de metais pesados de efluentes líquidos tem sido objeto de investigação nos últimos tempos como comprovam os estudos Crini (2006), Opoku (2007) e Kaasik et al. (2008).

Na última década, no Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura (DECA) da Universidade da Beira Interior (UBI), vários estudos têm sido desenvolvidos para encontrar materiais alternativos para a remoção de metais pesados de águas e efluentes líquidos, tais como solos residuais (Dias, 2014; Silva, 2015), agregados geopoliméricos (Silva, 2010; Silva, 2013), lamas de ETA (Mendes, 2012; Coelho, 2016) e resíduos de queima de biomassa vegetal (Carapito, 2016). Ribeiro (2015), realizou uma primeira dissertação de mestrado, utilizando resíduos de porcelanato para a remoção de cobre e zinco, tendo obtido resultados muito satisfatórios. Assim, esta dissertação vai dar

continuidade ao trabalho de Ribeiro (2015) através de uma caracterização adicional do resíduo e a realização de ensaios experimentais de sorção para avaliar a sua eficácia na remoção de outros três metais pesados: chumbo, crómio e níquel, que estão presentes em vários tipos de efluentes líquidos.

1.2. Objectivos

O objetivo deste trabalho consistiu no estudo da remoção de chumbo, crómio e níquel através do resíduo do polimento do porcelanato, utilizando ensaios experimentais descontínuos em laboratório, com diferentes concentrações de metal, massa de resíduo de porcelanato e tempos de contacto.

Os objetivos específicos do estudo compreenderam os seguintes aspetos:

- 1) Avaliação de 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 está estruturada em 7 capítulos e 2 anexos.

O Capítulo 1 inclui o enquadramento e justificação do tema, objetivos gerais e específicos da dissertação e a sua estrutura. No Capítulo 2 faz-se uma breve caracterização dos resíduos de porcelanato e como podem valorizados, bem como a descrição dos mecanismos de sorção, cinética de sorção e isotérmicas, enquanto o Capítulo 3 trata da caracterização de efluentes com presença de metais pesados e seus impactos no ambiente. No Capítulo 4 apresenta-se o Plano Experimental e os materiais e métodos utilizados nos ensaios laboratoriais. O capítulo 5 apresenta os resultados dos ensaios e sua discussão, enquanto no Capítulo 6 se apresentam 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.

2. Resíduos de porcelanato

2.1. Introdução

A cerâmica e os produtos cerâmicos baseiam-se na produção de objetos usando a argila como principal matéria-prima. Os seus primeiros registos remontam o período neolítico, e têm acompanhado o homem durante todas as eras como forma de arte ou na produção de utensílios, nomeadamente, peças de barro. As técnicas utilizadas na sua produção, naturalmente, acompanharam esta evolução.

A argila possui a capacidade de ser moldada facilmente, quando a proporção de água misturada é a correta, e oferece alguma resistência após a sua queima. Isto levou a que esta se tornasse num acessório fundamental no armazenamento de líquidos ou grãos e no seu respetivo transporte. Peças no início rudimentares, refinaram-se e tornaram-se peças de ornamentação.

A primeira referência que temos da cerâmica utilizada como ladrilhos, remonta o século VI a.C. Com a civilização Babilónica, onde eram decoradas em azul esmaltado, cinza azulado e creme. Esta utilização foi acompanhando as civilizações, sendo sempre sinónimo de luxo e requinte. Com o final da segunda Guerra Mundial é que este se tornou num produto industrial, devido ao aparecimento de novas técnicas de produção, tornando-se numa mercadoria muito mais acessível (Hermann, 2014).

Hoje em dia, é um tipo de material comumente utilizado, pois a tecnologia desenvolveu uma grande variedade de opções nos tipos de revestimentos disponíveis, podendo ser encontrado maioritariamente em cozinhas e casas de banho. De entre todos os materiais produzidos, temos os porcelanatos, onde iremos incidir os nossos estudos neste trabalho (Hermann, 2014).

A expressão máxima da cerâmica em Portugal é o azulejo, sendo uma peça por norma quadrada, com pouca espessura e em que uma das faces é vidrada (esmaltada), que a torna impermeável e brilhante. Foi o rei D. Manuel I que introduziu o azulejo em Portugal, no Palácio Nacional de Sintra (Século XVI), sendo este hoje em dia, um dos melhores e mais originais exemplares desse azulejo. Com a natural evolução de técnicas, este ornamento

assumiu-se em Portugal como uma fundamental forma de ornamento e mais do que isso, uma forma única de arte.

2.2. Produção e aplicação de materiais cerâmicos

O porcelanato teve os seus primeiros desenvolvimentos em Espanha e Itália, através dos desenvolvimentos da indústria cerâmica, assim como a melhoria dos equipamentos, surgiram novas peças de maquinaria que permitiram uma maior qualidade nos produtos fabricados e inovação de outros novos. (Hermann, 2014)

Este é um material, de base cerâmica (Figura 2.1), utilizado para revestimentos, exteriores ou interiores, em diferentes topologias de edifícios, industriais ou residenciais, dominando atualmente o mercado mundial de revestimentos cerâmicos. O porcelanato diferencia-se dos restantes materiais cerâmicos, pois o seu processo de fabrico é bastante rigoroso, tanto pela utilização de matérias-primas selecionadas de grande pureza, como pela sujeição do material a pressões de compactação superiores às praticadas noutros materiais cerâmicos e a utilização de um tratamento térmico a temperaturas elevadas (> 1200°C).

Numa fase inicial, o porcelanato apresentava a desvantagem de necessitar de longos períodos de produção, sendo necessárias entre 40 a 50 horas. Mas na década de 70, com o desenvolvimento e inovação na metodologia de produção, alcançou-se uma redução desses ciclos de queima, para valores muito mais competitivos, entre os 35 a 90 minutos (Oliveira, 1998).



Figura 2.1 - Aplicação de porcelanato polido (Servicosdeportaria.com.br.s187919.gridserver.com, 2017)

Atualmente, as condições de fabricação possibilitam obter um produto com características mais vantajosas, nomeadamente (Hermann, 2014):

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

2.2.1. Matérias-primas

No processo de produção do porcelanato, são necessárias diversas matérias-primas que permitam uma boa estabilidade dimensional e uma boa capacidade de fundir. Estas matérias-primas dividem-se em dois grupos: os materiais plásticos, onde estão inseridos os materiais argilosos, e os materiais não plásticos, onde se inserem os materiais fundentes, inertes e talcos (Gonzaga, 2009).

No fabrico do porcelanato, as matérias-primas utilizadas são constituídas, usualmente, por cerca de 30% a 50% do peso total da sua composição por caulino/argilas e por proporção idêntica de feldspato sódico/potássico, sendo ainda adicionadas em quantidades inferiores, outros materiais, como areia (fonte de quartzo), argila bentonítica e talco. Esta configuração de materiais, permita atingir determinadas propriedades do produto ou facilitar o processamento da composição (Gonzaga, 2009).

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

- Argilas

Na produção de porcelanato, esta é a principal matéria-prima utilizada. Mineralogicamente, são compostos por minerais de argilas ou de argilominerais, apresentando outros minerais associados com um carácter secundário, tais como, o quartzo, micas, óxidos, feldspatos e hidróxidos de alumínio e ferro, matéria orgânica, entre outros (Gonzaga, 2009).

Os argilominerais repartem-se em três principais grupos: Caulinite, ilite e esmetite, sendo o tipo estrutural a diferença entre eles. O primeiro grupo é constituído fundamentalmente por sílica (SiO_2) e o óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3). A alumina apresenta capacidade refrataria, ao contrário dos restantes que, por terem maiores quantidades de potássio e ferro, apresentam uma capacidade refrataria inferior. Por deter estes minerais, o porcelanato adquire as seguintes propriedades: ligantes, adquirindo plasticidade; reológicas, adquirindo maior fluidez; mecânicas, auxiliando na queima e concedendo boa densidade ao produto (Gonzaga, 2009).

- Feldspatos

os feldspatos podem ser definidos como silico-aluminatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Estes são os principais constituintes de muitas rochas ígneas. Em relação à sua composição química, podemos dividir este mineral em quatro grupos: feldspatos potássicos, sódicos, bários e cálcicos. No fabrico de porcelanatos são os bários e cálcicos os mais utilizados (Gonzaga, 2009).

Os feldspatos são introduzidos na massa de fabrico de porcelanatos com a finalidade de agirem como fundentes, isto é, diminuírem a temperatura no processo de queima

proporcionando assim, as primeiras fases líquidas. Estas fases líquidas, aproximam as partículas mais refratárias através de forças de tensão superficial originadas nos poros mais finos, levando à contração da peça.

Os óxidos de metais alcalinos, Na₂O e K₂O e alcalinos terrosos, CaO e MgO, são os elementos mais eficientes para promover essa fase líquida. No entanto, durante a fase líquida um ponto importante é a viscosidade, que pode ser controlado com a proporção dos óxidos modificadores de rede, Na₂O e K₂O, e dos óxidos formadores de vidros, SiO₂ e Al₂O₃. Pode-se assim, admitir que os feldspatos são os principais agentes pelo processo de densificação das peças de porcelanato, tendo como resultado um produto com maior resistência mecânica e com menor absorção de água (Gonzaga,2009).

Na indústria, a composição química usualmente verificada nos feldspatos é: SiO₂ (65-70%); Al₂O₃ (15-19%); Fe₂O₃ (0.05-0.10%); K₂O (0.2-12%); Na₂O (0.3-5%); CaO (<1%). Na Tabela 2.1, apresenta-se um exemplo da composição química dos dois tipos de feldspatos mais utilizados no fabrico de porcelanatos (sódico e potássico):

Tabela 2.1- Composição química típica 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 |

- Quartzo

O quartzo é um mineral que se encontra na composição de rochas sedimentares, magmáticas e metamórficas. O quartzo alfa, é a designação da fase estável da sílica, quando em condições de temperatura ambiente, sendo que este é um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre. Variando com a temperatura a que se encontra, o mineral sofre alterações

no seu estado (e.g. 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) (Frontel, 1962).

Devido às suas características, a inserção de quartzo nas massas de peças de porcelanato, apresenta-se como fundamental. Não só este componente é fundamental no controlo da dilatação, mas também atua como agente regularizador da viscosidade da fase líquida, formada durante o processo de queima. Possibilita ainda, a secagem rápida do produto e atua como um estabilizador da correta conexão entre SiO_2 e Al_2O_3 . Quando misturada nas massas de peças de porcelanatos, com argilas que possuem calcário, esta mistura torna-se muito importante, pois em temperaturas acima dos 900 °C reagem com o CaO, originando o silicato de cálcio, otimizando desta forma a resistência mecânica (Gonzaga, 2009).

- Caulino

O caulino é uma rocha que apresenta granulometria fina, sendo que a sua composição, maioritariamente, é composta por material argiloso (caulinite). A sua coloração é branca ou quase branca, e a sua utilização como matéria-prima engloba principalmente a indústria do papel e da cerâmica, devido às suas propriedades físicas e químicas, continuando, no entanto, presente noutras indústrias, como na produção de fibra de vidro, tintas, plástico, betão de alto desempenho e borracha (IMA,2004).

Segundo Murray (1986), o motivo pelo qual a aplicação do caulino é tão abrangente e em tantas áreas, deriva das suas características específicas, que se seguem:

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

O caulino é usualmente constituído pelos seguintes minerais, caulinita, haloisita, diquite e nacrite, mas o mais abundante e importante é a caulinite. Na produção de porcelanato, o caulino utilizado deve apresentar um teor de caulinite entre os 75% e 85% e esta apresentar um teor entre 10% a 15% do total de peso na massa do porcelanato, e não possuir minerais como a hematite (Fe_2O_3), pois estes afetam a cor da massa no processo de queima.

Resumidamente, a adição de caulino na massa de porcelanato é fundamental, pois por conter uma grande quantidade de dióxido de alumínio, é um agente regularizador do equilíbrio nas reações durante a fase devitrificação da peça. Contribuiu também, na atribuição de uma coloração clara ao porcelanato. No entanto, a temperaturas superiores a 1000 °C, o caulino transforma-se em mulita ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$). Esta alteração de estado funciona como uma espécie de esqueleto dos materiais cerâmicos obtidos, aumentando a resistência mecânica das peças, sendo assim predominante durante o processo de queima. (Gonzaga,2009).

- Talcos

O talco é um silicato de magnésio hidratado ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$), sendo este mineral muito utilizado atualmente em diversas indústrias. A sua utilização na indústria cerâmica depende da sua composição química e mineralógica, pois este é utilizado apenas por ser uma fonte de magnésio. Após a adição deste mineral, são adquiridas algumas características específicas, tais como, uma 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 (Callister, 1991).

2.2.2. Processo de fabrico

A produção de porcelanato requer uma criteriosa escolha inicial de matérias-primas, sendo este, o aspeto diferenciador dos demais revestimentos cerâmicos. Todos os restantes processos para o fabrico do porcelanato são similares. O cumprimento de determinadas especificações de fabrico é fundamental, de forma a manter a homogeneidade do lote e de modo a evitar diferentes tonalidades e variações no processo de fusão de massa.

Todo este processo, hoje em dia, é na sua maioria automatizado, sendo que a intervenção humana é remetida para as atividades de controlo, inspeção de qualidade, armazenamento e distribuição do produto final (Steiner, 2011).

A fabricação do porcelanato, segundo (Rosso, 2005), desenvolve-se de acordo com as seguintes fases: Seleção e extração de matéria-prima; Moagem; Atomização; Prensagem; Secagem; Queima; Polimento.

- Seleção e extração da matéria-prima: Este é um ponto de extrema importância no processo de fabrico, pois para a obtenção de um produto final que apresente e respeite as exigências de qualidade e características do mercado de consumo, é necessária uma matéria-prima de excelente qualidade e que possua as diversas características favoráveis para o seu fabrico.
- Moagem: A resultante desta etapa denomina-se de barbotina, sendo a primeira fase iniciada com a extração das matérias-primas do local de armazenamento, sendo estas pesadas mediante uma formulação pré-determinada, para de seguida serem moídas e homogeneizadas em moinhos, em meio aquoso. Durante esta fase, procede-se à coloração da barbotina. De forma ao processo de moagem ser eficiente, é necessário criar as condições perfeitas, sendo que a massa deve apresentar uma elevada finura, elevada gresificação e exibir um valor praticamente nulo de absorção de água (Rosso, 2005).
- Atomização: neste estágio, a barbotina é colocada num atomizador para ser retirada a água em excesso, resultando um pó com teores de humidade e granulometria ideais para a prensagem. Estas características afetam a fluidez do pó, levando ao mau preenchimento do molde da prensa, que leva à perda de resistência mecânica e a problemas de dimensionamento da peça no processo de queima (Steiner,2011).
- Prensagem: nesta etapa, o pó é introduzido numa prensa onde é sujeito a uma pressão específica, que varia entre 400 kgf/cm^2 a 500 kgf/cm^2 , segundo Rosso (2005). É nesta etapa que a peça adquire o ser formato definitivo.
- Secagem: é nesta fase que é retirada quase na totalidade a água restante nas peças.
- Queima: O propósito deste estágio é reduzir ao máximo a porosidade das peças, sendo que o controlo da quantidade e viscosidade da fase líquida fundamental para a

manutenção das condições de contração linear e da porosidade. Deve-se garantir a temperatura de queima ideal, entre 1200 a 1250 °C, de forma a oferecer as condições ideais para a máxima densificação da massa, sendo a queima efetuada em ciclos de 60 a 70 minutos, em fornos de rolo (Steiner, 2011).

- Polimento: Este processo é realizado através de um equipamento dotado de várias cabeças polidoras, constituídas de materiais abrasivos, que em velocidade controlada em presença de água e com as peças em alta rotação, efetuam o polimento. Os abrasivos utilizados vão gradualmente diminuindo para uma granulometria mais fina, de forma a obter o brilho desejado, eliminando os riscos e fazendo o nivelamento da superfície (Rosso, 2005).

A classificação das peças é realizada em máquinas semiautomáticas onde o operador avalia apenas os defeitos estéticos e a tonalidade. Relativamente aos defeitos referentes à planaridade e à dimensão, são avaliados por sensores eletrônicos, sendo todos os ensaios de qualidade obrigatórios realizados de forma a garantir que são respeitadas as especificações exigidas e implementadas pela norma ISSO 13006 (2012), tal como apresentadas Tabela 2.3.

Tabela 1.2 - Especificações para o porcelanato segundo a Norma Internacional ISO 13006 (Heck, 1996)

| 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 |

2.3. Características dos resíduos de porcelanato

São várias as características que fazem do porcelanato, um produto de eleição hoje em dia no mercado da Construção. São as seguintes características, as que mais se destacam:

- Maior resistência química: esta característica, torna o porcelanato ideal para o uso em laboratórios e indústrias;
- baixa absorção de água: o porcelanato é praticamente impermeável, sendo que irá apresentar desta forma uma maior resistência a manchas e uma limpeza facilitada. Quanto maior for a sua impermeabilidade, maior será a resistência do material, sendo que o porcelanato apresenta níveis baixos de absorção de água, entre 0.1% e 0.5%, destacando-se dos demais (Steiner, 2011);
- resistência a abrasão profundo: esta característica, torna-o aconselhável para áreas de altíssimo tráfego. E influenciada pela composição inicial da massa e da fase de prensagem, que permite a compactação da peça, alterando então dessa forma a sua porosidade (Steiner, 2011);
- Resistência à flexão: do ponto de vista de engenharia, esta é uma característica que diferencia um produto de alta qualidade. A definição da temperatura máxima de densificação da massa, durante o processo de queima, permite a obtenção de valores em torno de 2.36 g/cm^3 e 2.46 g/cm^3 , que são muito vantajosos. O controle da temperatura, permite também uma melhoria na incidência de poros na peça, levando assim à diminuição do aparecimento de manchas (Rosso, 2005).
- uniformidade de cores entre as peças;
- menor peso e menor espessura: apesar de apresentar estas características tem maior resistência mecânica que materiais com similares dimensões;
- brilho: devido ao equipamento utilizado e à uniformidade da peça, possíveis através dos avanços tecnológicos existentes, o porcelanato diferencia-se dos restantes produtos cerâmicos ao apresentar um elevado brilho (Rosso, 2005).

3. Efluentes líquidos com metais pesados

3.1 Tipos de efluentes

A atividade humana tem como consequência a produção de efluentes, que apresentam na sua composição diversos poluentes, sendo uma possível causa para impactos ambientais significativos no meio ambiente e suas aplicações.

Estes efluentes podem ser provenientes de

- lixiviados de aterro sanitário;
- escorrências rodoviárias;
- urbanos;
- agrícolas;
- atividades industriais.

Os metais pesados que trazem maior preocupação para o ambiente e saúde pública são o alumínio (Al), arsênio (As), chumbo (Pb), cobre (Cu), crômio (Cr), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e zinco (Zn).

O tratamento deste tipo de efluentes é regulado pelo Decreto-Lei nº 152/97 (recolha, tratamento e descarga de águas residuais urbanas no meio aquático) de 19 de junho, que transpõe a Diretiva n.º 91/271/CEE de 21 de maio, e pelo Decreto-Lei nº 236/98 (Normas, critérios e objetivos de qualidade da água para diferentes usos) de 1 de agosto. Sendo o primeiro diploma respetivo a águas residuais urbanas, e o segundo a todos os tipos de águas residuais. Este é um mecanismo para que estes efluentes sejam tratados de forma adequada, sendo assim eliminada ou minorada a carga de metais, reduzindo assim o impacto ambiental e os seus nocivos riscos para a saúde pública, derivados das descargas destes no meio ambiente.

3.1.1. Lixiviados de aterro sanitário

Os lixiviados são produzidos em aterros sanitários, devido à introdução e escorrência de águas pluviais em aterros sanitários, bem como de subprodutos líquidos produzidos devido à degradação de resíduos. Estes são caracterizados por altas concentrações de matéria orgânica e quantidades consideráveis de metais pesados que desta forma, lhe confere uma complexidade de tratabilidade elevada. Na Tabela 3.1 pode observar-se verificar o tipo de iões e a sua origem num lixiviado.

Tabela 3.1 - Origens de iões encontrados nos lixiviados (Segato e Silva, 2000)

| Iões | Origem |
|--|--|
| Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} | Material orgânico, entulhos de construção, cascas de ovos |
| PO_4^{-3} , NO_3^- ; CO_3^{-2} | Material orgânico |
| Cu^{2+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} | Material eletrónico, latas, tampas de garrafas |
| Hg^{2+} , Mn^{2+} | Pilhas comuns e alcalinas, lâmpadas fluorescentes |
| Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} | Baterias recarregáveis (telemóveis, telefone sem fio, automóveis) |
| Al^{3+} | Latas descartáveis, utensílios domésticos, cosméticos, embalagens laminadas em geral |
| Cl^- , Br^- , Ag^+ | Tubos de PVC, negativos de filmes e raios-X |
| As^{+3} , Sb^{3+} , Cr^{3+} | Embalagens de tintas, vernizes, solventes orgânicos |

Devido às suas características, é necessário serem eficazmente contidos, recolhidos, tratados e monitorizados. A sua contenção faz-se através da impermeabilização do fundo e da lateral, sendo que a recolha é feita mediante a colocação no fundo de uma tubagem apropriada, perfurada a meia secção. A monitorização realiza-se através de análises periódicas para os lixiviados, às águas subterrâneas através de piezómetros e as águas superficiais.

Quanto ao tratamento, deve ser realizado antes da sua descarga no meio natural, garantindo assim que se obtêm as concentrações impostas na legislação em vigor relativamente à qualidade da água. Requerem por norma, processos físico-químicos para o seu tratamento, como a coagulação/floculação, os processos oxidativos avançados e a adsorção em carvão ativado.

Tabela 3.2 - Origens de iões encontrados no lixiviado (adaptado de Segato e Silva, 2000)

| Parâmetros | Expressão dos resultados | Faixa de Variação |
|----------------------|--------------------------|-------------------|
| pH | Escala de Sorensen | 3,5 - 9,0 |
| Alcalinidade | mg CaCO ₃ /l | 850 - 17500 |
| DBO ₅ | mg/l | 15000 - 50000 |
| DQO | mg/l | 21000 - 78000 |
| Sólidos Suspensos | mg/l | 600 - 5000 |
| Nitrogénio amoniacal | mg/l | 50 - 5000 |
| Nitrato | mg/l | 0,1 - 250 |
| Nitrito | mg/l | 0,1 - 40 |
| Arsénio | mg/l | 0 - 200 |
| Cádmio | mg/l | 0 - 2 |
| Cianetos | mg/l | 0 - 10 |
| Zinco | mg/l | 0 - 25 |
| Cloretos | mg/l | 100 - 12400 |
| Cobre | mg/l | 0 - 8 |
| Crómio total | mg/l | 0 - 300 |
| Ferro | mg/l | 2 - 2100 |
| Manganês | mg/l | 0 - 35 |
| Mercúrio | mg/l | 0 - 0,05 |
| Níquel | mg/l | 0 - 5 |
| Chumbo | mg/l | 0 - 2 |
| Sulfato | mg/l | 18 - 2000 |
| Fósforo total | mg/l | 0,1 - 31 |

3.1.2. Escorrências rodoviária

Durante a vida útil e desde a construção de uma estrada são produzidos, tanto pela circulação de veículos como pelos próprios materiais da estrada, compostos passíveis de contaminar o meio ambiente. Estes compostos resultam do desgaste dos componentes dos veículos, do desgaste de acessórios da estrada (e.g. barreiras laterais), utilização do combustível, da degradação da superfície da estrada, da aplicação de químicos em operações de manutenção da estrada e de fugas e derrames de substâncias poluentes.

Através da água da chuva, estes composto acumulados na camada superficial da via, são arrastados para as bermas, sendo transportados na forma dissolvida ou particulada, e formando assim desta forma as águas de escorrências rodoviárias. Esta é uma das formas mais

predominantes para a dispersão de metais pesados para o ambiente envolvente (Barbosa, 2011).

Tabela 3.3 - Síntese de poluentes do ambiente rodoviário e respectivas origens (Leitão et al., 2002)

| 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 | | | | | | | | | |
| Microorganismos | | | | | | | | | |
| Sais | | | | | | | | | |

Os metais pesados são considerados poluentes de difícil biodegradação, pelo que a sua dispersão no meio ambiente pode provocar impactos ambientais muito significativos, que a curto-medio prazo podem ser irreversíveis. Com a contaminação da água ou do solo, os seus usos ficam comprometidos, sendo a sua reutilização apenas possível após a sua reabilitação (Albuquerque, 2006; Ramísio, 2007).

A drenagem destes metais para meios hídricos recetores poderá levar a aumentos da turvação da água, alteração no sabor e cor, modificação na qualidade e diversidade da fauna aquática, na acumulação de sedimentos com carência de oxigénio e na bioacumulação de substâncias tóxicas nos organismos bentónicos.

A melhor forma de evitar estes incidentes no meio ambiente passa por incluir eficientes infraestruturas de recolha, armazenamento e tratamento das águas de escorrências rodoviárias.

Na recolha e transporte de águas de escorrências rodoviárias, os sistemas de drenagem para águas pluviais de estradas são formados por valetas, coletores e órgãos acessórios, tais como sumidouros ou caixas de visita ou sarjetas, podendo quaisquer instalações complementares serem incluídas, de forma a segurar o seu transporte para os sistemas de armazenamento e tratamento.

Na retenção e tratamento, existem, na maioria, sistemas de tratamento físico, que através da decantação/sedimentação e a filtração, removem a generalidade dos poluentes (Barbosa, 1999, Barbosa e Hvitved-Jacobsen, 2001). Em Portugal, são utilizadas maioritariamente, lagoas de retenção, detenção e infiltração, com a finalidade de remover metais pesados, azoto, fósforo e hidrocarbonatos, e utilizam, normalmente de um material reativo comercial, como a caulinite, o carvão ativado ou até agregados artificiais.

Após tratadas, as águas de escorrências rodoviárias podem ser reutilizadas como opção à sua descarga em massas de água. Podem ter utilizações urbanas não potáveis (p.e. lavagem de pavimentos e passeios, rega de espaços verdes, lavagem de viaturas e recarga de autoclismos,), utilizações na indústria, na recarga de aquíferos, e para rega agrícola ou paisagística.

Em regiões onde a escassez de recursos hídricos é um fator predominante, a reutilização destes efluentes é fundamental e benéfica. No entanto a sua utilização está sempre dependente a uma avaliação previa da sua qualidade, pois poderão não ser compatíveis com todos os usos, nomeadamente no que se refere à carga patogénica.

3.1.3. Efluentes urbanos

Em Portugal, consideram-se resíduos urbanos, segundo o Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de junho, como sendo todo o resíduo proveniente de habitações, bem como outro resíduo que, pela sua natureza ou composição, seja semelhante ao resíduo proveniente de habitações domésticas.

As águas residuais urbanas são produzidas por atividades comerciais, serviços e pequenas indústrias localizadas em centros urbanos e atividades domésticas, entre elas, instalações sanitárias, cozinhas e lavandarias das habitações. Posteriormente, a sua recolha é feita pelos

sistemas de drenagem dos aglomerados urbanos e de seguida conduzidos para as Estações de Tratamento de águas Residuais (ETAR).

Cerca de 60 a 80% das águas residuais é composta por matéria orgânica de fácil biodegradabilidade, como nitrogenados (proteínas e ureia), hidratos de carbono (açúcares e amido) e gorduras, enquanto que 20% a 40% são de difícil biodegradabilidade (p.e. óleos, detergentes, celulose e hidrocarbonetos, matéria inerte, metais pesados e sais) (Asano et al., 2007). Encontram-se ainda nas águas residuais domésticas, características biológicas associadas à evacuação de excreta (e.g. bactérias, vírus, fungos, protozoários e helmintas), sendo responsáveis estes microrganismos por doenças com a hepatite A, a cólera ou gastroenterites, entre outras.

Na Tabela 3.4 apresentam-se, os valores máximos admissíveis e os valores limite de emissão presentes no decreto lei e que definem os limites admissíveis de concentração para estes metais.

Tabela 3.4 - Objetivos ambientais de qualidade mínima para as águas superficiais (Decreto-Lei nº 236/98)

| Parâmetros | Expressão dos resultados | VMA (valores máximos admissíveis) | VLE (valores limite de emissão) |
|----------------|--------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| pH | Escala de Sorensen | 5.0 - 9.0 | 6.0 - 9.0 |
| Arsénio total | As mg/l | 0.1 | 1.0 |
| Cádmio Total | Cd mg/l | 0.01 | 0.2 |
| Chumbo total | Pb mg/l | 0.05 | 1.0 |
| Crómio total | Cr mg/l | 0.05 | 2.0 |
| Cobre total | Cu mg/l | 0.1 | 1.0 |
| Mercúrio total | Hg mg/l | 0.001 | 0.05 |
| Níquel total | Ni mg/l | 0.05 | 2.0 |
| Zinco total | Zn mg/l | 0.5 | 5 |

3.1.4. Efluentes industriais

São várias as indústrias a produzir efluentes líquidos, como a indústria de curtumes, metalomecânica, de extração de minério, eletrônica, de fundição, têxteis, pesticidas e fertilizantes. Assim, os efluentes líquidos acabam por ter diferentes tipos de metais pesados e com concentrações diversas, podendo variar de microgramas a centenas de miligramas. Os mais predominantes são Zn, Pb, Cr, As, Cd, Cu, Hg, Ni e Mn. A acumulação de descargas ao longo de vários anos no meio ambiente, destes tipos de efluentes, é perigoso para o meio ambiente devido ao efeito cumulativo. Na figura 3.1, pudemos verificar o aspeto de uma estação de tratamento de efluentes industriais.



Figura 3.1 - Estação de tratamento de efluentes industriais (Anon, 2017)

De forma a minorar estes efeitos cumulativos, alguns municipais dispõem de normas próprios para impedir e/ou regular as descargas destes compostos na rede de drenagem, sendo um exemplo o disposto na tabela 3.6, referente ao município de Torres Vedras.

Tabela 3.5 - Normas de descarga para efluentes industriais em redes de drenagem de águas residuais no município de Torres Vedras

| Parâmetros | Expressão dos resultados | VLE |
|---|---------------------------------------|-------|
| pH | Escala de Sorensen | 6 – 9 |
| Temperatura | °C | 30 |
| CBO ₅ (20° C) | mg/l O ₂ | 400 |
| CQO | mg/l O ₂ | 700 |
| SST | mg/l | 500 |
| Ferro total | mg/l Fe | 2,5 |
| Cloro residual disponível total | mg/l Cl ₂ | 1,0 |
| Fenóis | mg/l C ₆ H ₅ OH | 15 |
| Óleos e gorduras | mg/l | 30 |
| Sulfuretos | mg/l S | 1,0 |
| Sulfatos | mg/l SO ₄ | 1500 |
| Fósforo total | mg/l P | 15 |
| Azoto amoniacal | mg/l NH ₄ | 50 |
| Nitratos | mg/l NO ₃ | 50 |
| Arsénio total | mg/l As | 1,0 |
| Chumbo total | mg/l Pb | 1,0 |
| Cádmio total | mg/l Cd | 0,2 |
| Crómio total | mg/l Cr | 2,0 |
| Crómio hexavalente | mg/l Cr (VI) | 0,1 |
| Zinco total | mg/l Zn | 5,0 |
| Cobre total | mg/l Cu | 1,0 |
| Níquel total | mg/l Ni | 2,0 |
| Mercúrio total | mg/l Hg | 0,05 |
| Cianetos totais | mg/l CN | 0,5 |
| Óleos minerais | mg/l | 15 |
| Detergentes (sulfato de lauril e sódio) | mg/l | 15 |

De forma a garantir que estes valores são respeitados, todo o processo é acompanhado por uma entidade reguladora, podendo ser necessário que a própria indústria realize um pré-tratamento dos seus efluentes antes da descarga, de forma a garantir que depois de tratadas, satisfaçam os parâmetros indicados na tabela anterior.

3.2. Mecanismos de remoção

Os efluentes com metais pesados, mesmo após tratamento, podem ainda descarregar concentrações elevadas daqueles compostos, que podem acumular-se nos organismos vivos por diversas maneiras, podendo provocar a contaminação nas cadeias alimentares ou até tornar os solos inférteis para exploração agrícola.

Existem vários mecanismos para a remoção dos metais pesados de efluentes líquidos, quer físico-químicos (p.e por sorção, filtração em membrana ou eletrocoagulação), quer biológicos (p.e. por absorção ou biosorção). Não sendo compostos biodegradáveis, será sempre necessária uma etapa física ou química para a sua remoção final.

Na remoção não biológica dos poluentes, os metais pesados podem ser removidos por vários mecanismos (p.e. absorção, adsorção, biosorção, troca iônica, complexação/precipitação ou filtração). Devido a alguns ocorrerem simultaneamente, não é possível identificar ou diferenciar qual o mecanismo predominante, sendo assim designada por sorção, a remoção não biológica de metais pesados na água, englobando todos os mecanismos aqui apresentados. (Ramísio, 2007; Silva, 2013).

A ligação entre a superfície de um aluminossilicato e os cátions está dependente da configuração molecular do cátion, do raio hidratado e da carga elétrica. Por regra, os cátions de maior valência são adsorvidos preferencialmente e os cátions de menor raio tendem a substituir os de maior raio. Contudo, no caso de soluções de alta concentração de determinado cátion, o mesmo pode substituir um cátion de maior preferência para a adsorção (Oliveira et al., 2010).

3.2.1. Sorção

A sorção, segundo Martins (2011) engloba o seguinte conjunto de mecanismos,

- Adsorção;
- Absorção;
- permuta iónica;
- complexação;
- precipitação.

No entanto, a identificação de quais são os mecanismos que atuam na remoção de poluentes na fase líquida, é complexa, pois alguns podem ocorrer em simultâneo, optando-se frequentemente por usar o termo *sorção* para fundamentar a remoção não biológica de compostos poluentes. Contudo, nos casos em que se opta por sistemas de tratamento por filtração com enchimento reativo, a adsorção é geralmente o mecanismo dominante (Martins, 2011).

Segundo Fiúza (2002), a sorção, é definida como um conjunto de processos através dos quais um composto se liga a outro por mecanismos físicos ou químicos. De forma a que o mecanismo de sorção se desencadeie é necessário a interação de três elementos distintos, que são:

- sorvente (meio sólido utilizado para remover poluentes);
- sorvido ou sorvato (poluente a remover);
- solvente (por exemplo água).

3.2.1.1. Absorção e adsorção

De uma forma genérica, a absorção consiste no transporte de solutos para o interior de uma matriz absorvente por ação de forças de natureza química ou física (Albuquerque, 2003), ou seja, o sorvato é capturado pelo sorvente, existindo assim a partilha ou divisão de um contaminante entre o sorvente e o solvente (Ramísio, 2007).

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

Podem ser considerados três tipos de sorção:

- Física;
- Química;
- Por troca.

A sorção física é devida às forças de Van de Waals entre as moléculas (sendo o mecanismo mais comum a adsorção eletrostática), levando à formação de uma ou várias camadas de compostos adsorvidos na superfície do adsorvente. Quando se observa a saturação do adsorvente ou após se atingir o ponto de equilíbrio, é um indicador que ocorreu a dessorção, pois este tipo de sorção pode ser reversível, como se pode observar verificar na Figura 3.2 Na

sorção química, é formada um novo composto derivado de um rearranjo dos átomos das moléculas sorvidas (Martins, 2011; Dias, 2014).

A diferença de concentrações entre a superfície do adsorvente e a fase líquida leva a que exista a movimentação de iões entre fases, sendo maior quanto maior for a superfície do adsorvente (Silva (2013), isto é, quanto mais porosos forem os adsorventes, maior será a sua capacidade de adsorção (Dias, 2014).

As propriedades principais do sorvido que influenciam o processo de sorção são, segundo Fiúza (2002), as seguintes:

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

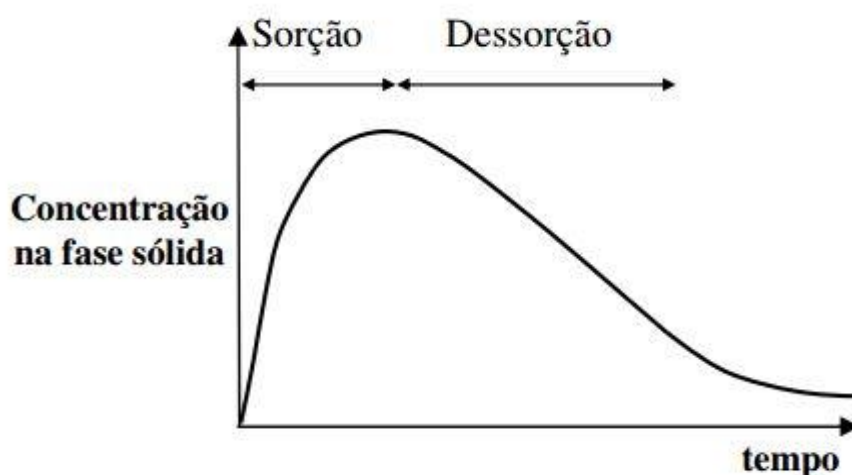


Figura 3.2 - Curva característica do processo de sorção e dessorção (adaptado de Ramísio, 2007)

3.2.1.2. Cinética de sorção

Num sistema em equilíbrio, o soluto da fase líquida permanece em equilíbrio dinâmico com o soluto da fase sólida, encontrando-se bem definida a distribuição entre ambas as fases. Contudo, como o equilíbrio não é atingido no imediato, existe a necessidade de realização de estudos cinéticos para a determinação da distribuição do soluto e do tempo necessário para que se atinja o equilíbrio.

Segundo Geada (2006) e Teixeira (2000), o processo de sorção está repartido em quatro etapas para caracterizar a transferência e a fixação do soluto no sorvente:

- Advecção - movimento do soluto no seio da solução até ao filme superficial que envolve a partícula sorvente (este filme consiste numa camada de transição que se acomoda entre as fases sólida e líquida, designado comumente como *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.

A influência da primeira e última etapas, segundo Geada (2006), por serem extremamente rápidas no processo da cinética de sorção, podem ser desprezadas. A cinética de reações de sorção pode ser extremamente rápida, atingindo o equilíbrio em menos de 48 horas, ou pode ser extremamente lenta, levando vários dias para atingir o equilíbrio, sendo que por vezes poderá levar anos a ser atingido. (Ramísio, 2007).

De seguida são descritas as leis matemáticas para explicar a cinética de sorção, sendo as mais utilizadas, o modelo de *pseudo-primeira ordem* e o modelo *pseudo-segunda ordem*.

- Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren, foi formulado em 1898, e desde então tem sido amplamente utilizado em estudos de cinética de remoção de metais (Ribeiro, 2015; Carapito, 2016). Tendo sido o primeiro modelo desenvolvido para a determinação da adsorção em misturas líquido-sólido, baseado na capacidade adsortiva do sólido (Geadá, 2006), como podemos verificar 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)

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

Desenvolvido por Ho, em 1995 (citado em Martins, 2011), o modelo de cinética de pseudo-segunda ordem 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. No entanto, sabemos através de Geadá (2006), que a concentração dos produtos da reação na lei que expressa a velocidade da reação considera que esta é reversível e não contribui para a velocidade global da reação.

Este modelo determina que a velocidade da reação depende da capacidade de sorção no equilíbrio e não da concentração de soluto. É possível estimar, portanto, a velocidade de

sorção em qualquer instante, desde que sejam conhecidas a velocidade de sorção no equilíbrio e a constante de velocidade, isto porque, sabemos que a velocidade de reação depende do tempo de reação.

Na Eq. (3.3), podemos ver descrito o modelo formulado por Ho (1995) (Martins,2011)

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

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

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h_0^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.5)$$

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);

k_2 - é a constante de pseudo-segunda ordem (min⁻¹).

h_0 - é a velocidade inicial de sorção (g/(g.min)).

- Isotérmicas de sorção

Segundo Neto (2002) e Vasconcelos (2008), a relação entre a concentração de soluto na fase sólida com a massa de soluto retida no sorvente no equilíbrio, a temperatura constante, é uma isotérmica de sorção. A forma mais favorável de representar o equilíbrio de sorção é através das isotérmicas (Couto, 2009). 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)

M_s - é a massa de sorvente (g).

Inicialmente, o estudo das isotérmicas de sorção foi desenvolvido, para substâncias gasosas onde a influência da temperatura é muito significativa, relativamente às suas propriedades físicas e químicas. Segundo Brás (2005), em meios líquidos, particularmente em aquosos, a diferença de temperatura dos ensaios pode não ser condicionante para a obtenção de resultados significativamente diferentes. Os modelos preferencialmente utilizados na representação das isotérmicas de sorção de metais são o de Freundlich e de Langmuir (Daniel, 2009; Bedient et al. 1999; Opoku 2007), que serão descritos seguidamente.

- Isotérmica de Freundlich

Apesar de Freundlich ter formulado este modelo (Eq.3.7) sem qualquer fundamento teórico, este modelo é considerado o mais antigo e é o mais utilizado para descrever a sorção em sistemas sólido-líquido. Um amplo numero de investigadores refere-se à constante de Freundlich para fazer a relação de 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);

$\frac{1}{n}$ - 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.

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

De seguida apresenta-se a Figura 3.3, que apresenta o gráfico da isotérmica de Freundlich linearizada:

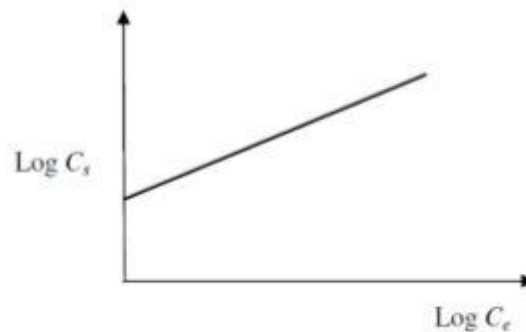


Figura 3.3 - Isotérmica de Freundlich linearizada (adaptado de Ramísio, 2007)

No caso de o coeficiente $1/n$ for igual a um, a relação também é linear num gráfico com escala aritmética (Ramísio, 2007). Nesse caso a isotérmica reduz-se a uma isotérmica linear e, o coeficiente K_f é substituído por K_d , como verificamos na Eq. (3.9).

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

- Isotérmica de Langmuir

Formulado em 1918, o modelo de Langmuir 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 homogénea e a energia de sorção distribui-se uniformemente por essa superfície;
- A sorção é localizada não havendo mobilidade do soluto na superfície do sorvente;
- Cada sítio de sorção pode acomodar apenas uma molécula ou átomo;
- A sorção máxima corresponde à saturação da monocamada;
- A sorção é um processo reversível;
- A velocidade de dessorção depende apenas da quantidade de material sorvido.

A Eq. (3.10) descreve a isotérmica de Langmuir (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)

C_e - é a concentração de equilíbrio de soluto em solução (mg/l).

Interpretando a representação gráfica da Eq. (3.10), na Figura 3.4, 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 ($1/X_m \cdot K_L$).

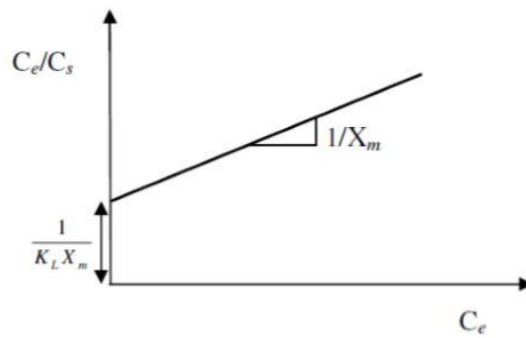


Figura 3.4 - Isotérmica de Langmuir linearizada (adaptado de Ramísio, 2007)

3.2.2. Troca Iônica

A troca adsorvidos à superfície da matriz sólida por iões presentes na solução aquosa, é definida como troca iônica. Esta ocorre, por norma, quando uma deficiência de carga no adsorvente pode ser neutralizada de forma mais eficaz pelos iões em solução do que pelos iões adsorvidos. Tanto a adsorção, como a troca iônica, envolvem a remoção de metais, mas a adsorção pode também estar associada à remoção de compostos orgânicos e nutrientes (Knox et al, 1993)

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC), segundo Fiúza (2002) tem uma influência enorme na remoção por troca iônica, pois a fração argilosa assume geralmente um papel relevante nessa troca. A CTC da argila apresenta-se como muito superior às restantes partículas inorgânicas, devido à sua elevada área superficial, em abundância nestes locais carregados negativamente, conhecidos como sítios ativos.

A influência do pH na troca iônica é inegável. Quando o pH é inferior a 7, os iões de hidrogénio (H⁺) podem substituir os catiões metálicos, havendo competição que pode influenciar negativamente a remoção de metais. Por outro lado, a existência de permuta de iões H⁺ da estrutura aluminossilicatada com metais, embora o mais comum seja a troca com as chamadas, bases de troca (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ e Al³⁺) (Costa, 1999).

De acordo com Fiúza (2002), quando o pH aumenta, verifica-se que os iões de hidrogénio são deslocados mais facilmente, aumentando assim a capacidade de troca iônica. No entanto, este processo é reversível, isto é, por consequência das alterações do valor de pH o aluminossilicato pode libertar catiões que estavam adsorvidos para a água.

3.2.3. Complexação e precipitação

Segundo Leitão (2002), a complexação consiste na criação de uma ligação coordenada entre um cátion metálico e um ligando, envolvendo a formação de complexos solúveis, com carga ou neutros, entre os íons metálicos e os ânions inorgânicos ou orgânicos dissolvidos. Os ligandos podem ser orgânicos, 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, ou inorgânicos (hidróxido ou o carbonato) (Ramísio, 2007).

A complexação de compostos solubilizados leva à criação de compostos de maior dimensão que acabam por precipitar, sendo estes removidos da fase líquida. A complexação e precipitação de compostos estão dependentes 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, logo depende da concentração do poluente e de outras substâncias na solução, ficando também influenciada pela temperatura, e ocorre mais facilmente a valores de pH acima de 7. Segundo Yong (1992) e Borges (1996), a precipitação pode ocorrer na superfície dos grãos sólidos tal como na água dos poros, onde as substâncias precipitadas ficam em suspensão. Nos mecanismos de transporte e poluentes, atribui-se que a precipitação ocorre quando há transferência do soluto para a interface líquido-sólido, tendo como resultado a acumulação de uma nova substância que forma uma nova fase sólida solúvel.

4. Materiais e métodos

4.1 Plano experimental

O Plano Experimental incluiu 3 fases experimentais de ensaios descontínuos em laboratório, para a avaliação da capacidade do resíduo de porcelanato de remover, respetivamente, Crómio (Cr), o Níquel (Ni) e o Chumbo (Pb), que representam três dos poluentes mais frequentes nos efluentes descritos no Capítulo 3.

O plano experimental dividiu-se em 3 séries. A Série 1, que teve o objetivo de determinar a cinética de remoção dos metais, sendo avaliada a remoção de três concentrações de cada metal (10,20,30 mg/L) em diferentes períodos de tempo (ao final de 0,25, 0,75, 2, 5 e 24 horas), possibilitando assim o cálculo das eficiências de remoção e a remoção mássica de metal por massa de resíduo utilizado. Estes ensaios permitiram também avaliar o tempo que a sorção de metais demora até atingir o estado de equilíbrio, a partir do qual deixa de ser significativa, sendo mantida aproximadamente constante a temperatura da solução (podendo variar 1°C). A velocidade com que é atingido o equilíbrio pode ser descrito através das expressões cinéticas de primeira e segunda ordem, como as apresentadas nas Eq. (3.2) e Eq. (3.5).

A Série 2 e Série 3, envolveu a realização de ensaios com as mesmas concentrações de metais, períodos de contacto de 24h e diferentes massas de RP (10g para a Série 2 e 20g para a Série 3), para determinação das isotérmicas de sorção, isto é, para avaliar a melhor relação entre a quantidade de metal removido pelo RP e a quantidade remanescente no equilíbrio, através do ajustamento das isotérmicas de equilíbrio de Freundlich e Langmuir, apresentadas nas equações (3.8) e (3.10).

Realizaram-se ensaios em paralelo, só com metal e água destilada, de forma a avaliar o efeito do metal na variação do pH e da condutividade elétrica (CE) da solução aquosa, após a introdução do resíduo.

4.2 Caracterização do resíduo de porcelanato

O resíduo de porcelanato (Figura 4.1) foi facultado pelo Prof. Flávio Araújo (SANEAGO e PUC). A recolha foi efetuada pela empresa Cecrisa Revestimentos Cerâmicos S/A de Anápolis (Goiás, Brasil).

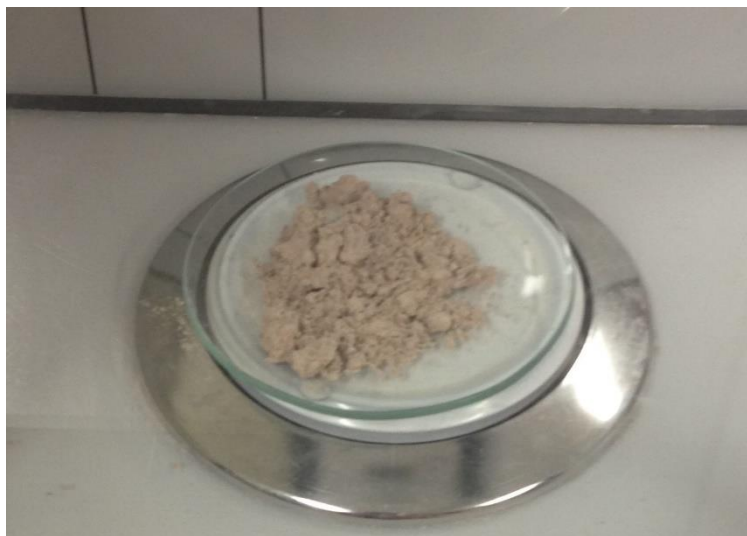


Figura 4.1 - Resíduo de porcelanato utilizado no estudo.

Ribeiro (2015) caracterizou o resíduo aqui utilizado, tendo determinado as seguintes características:

- Densidade das partículas (Gs), utilizando o método do picnómetro;
- Análise granulométrica através do método de sedimentação;
- 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);
- Superfície especificadas partículas do resíduo de porcelanato através do equipamento Beckman Coulter (modelo LS200, EUA).

Adicionalmente, determinou-se a CTC pelo método do acetato de amónio tamponizado a pH 7, descrito em Houba et al. (1995).

4.3 Ensaios de sorção

4.3.1 Fase experimental I - Ensaios de sorção para avaliação da remoção de crómio

Foram realizados dois conjuntos de ensaios, sendo o primeiro para determinar a 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 3.2.1.2), e o segundo para o ajustamento paramétrico dos resultados a modelos de isotérmica de sorção (ponto 3.2.1.3). Na realização destas experiências foi utilizada água destilada ($CE = 2 \mu S/cm$), solução concentrada de Crómio (Cr) a 1g/L e 5g de RP.

4.3.1.1. Estudo da cinética de remoção de crómio

- Execução dos ensaios:

Foram colocados 200 mL de água destilada em sete recipientes de vidro com a capacidade para 500 mL e mediu-se a temperatura, pH e CE em cada um deles (valores no tempo 0 (t_0) para a água destilada);



Figura 4.2 - Preparação dos ensaios.

Acrescentaram-se 2, 4 e 6 mL de solução concentrada de Crômio, a cada 2 frascos, garantindo assim uma concentração de Cr de aproximadamente 10, 20 e 30 mg/L. Assim, um recipiente ficou apenas com água destilada e RP, três recipientes foram utilizados para ensaios com metal e RP (com concentrações de 10, 20 e 30mg/L), enquanto os restantes três foram utilizados como controlo, contendo apenas água destilada e metal nas mesmas concentrações (10, 20 e 30 mg/L). Mediu-se o pH, a temperatura e CE nos recipientes de controlo e guardou-se uma amostra de 5 mL para análise, tendo assim os valores iniciais de pH, CE e concentração de metal;

Pesaram-se 4 porções de 5 g de RP. Misturaram-se as porções de porcelanato em quatro recipientes com água destilada e solução de metal (0, 10, 20 e 30 mg/L). Mediu-se o pH, temperatura e CE nos quatro recipientes;

Os recipientes foram então agitados a aproximadamente 120 rpm. Interrompeu-se o processo aos tempos de contacto de 0,25, 0,45, 2, 5 e 24 horas e mediu-se o pH, temperatura e CE para os sete recipientes. Retirou-se uma amostra de 5 mL de amostra líquida dos três recipientes com água destilada, concentração de metal e RP para determinar a concentração de metal (C_i) no tempo. Foram usados tubos de ensaio para guardar as amostras e armazenaram-se no congelador para posterior determinação da concentração de metal.



Figura 4.3 - Preparação dos ensaios.

4.3.1.2. Determinação das isotérmicas da remoção de crómio

Foram colocados 200 mL de água destilada em sete recipientes de vidro com a capacidade para 500 mL e mediu-se a temperatura, pH e CE em cada um deles (valores no tempo 0 (t_0) para a água destilada).

Acrescentaram-se 2, 4 e 6 mL de solução concentrada de Crómio, a cada 2 frascos, garantindo assim uma concentração de Cr de 10, 20 e 30 mg/L. Assim, um recipiente ficou apenas com água destilada e RP, três recipientes foram utilizados para ensaios com metal e RP (com concentrações de 10, 20 e 30mg/L), enquanto os restantes três foram utilizados como controlo, contendo apenas água destilada e metal nas mesmas concentrações (10, 20 e 30 mg/L). Mediu-se o pH, a temperatura e CE nos recipientes de controlo e guardou-se uma amostra de 5 mL para análise, tendo assim os valores iniciais de pH, CE e concentração de metal;

Pesaram-se 4 porções de 10 g de RP. Misturaram-se as porções de porcelanato em quatro recipientes com água destilada e solução de metal (0, 10, 20 e 30 mg/L). Mediu-se o pH, temperatura e CE nos quatro recipientes.

Os recipientes foram então agitados a aproximadamente 120 rpm por um período de 24 horas, tendo sido retirados 5 mL de amostra líquida no final e registados os valores de pH, temperatura, e CE. A amostra líquida foi utilizada para determinar a concentração de crómio.

Repetiu-se o procedimento para 20 g de RP.

4.3.2 Fase experimental II - Ensaios de sorção para avaliação da remoção de níquel

Foram realizados dois conjuntos de ensaios, sendo o primeiro para determinar a 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 3.2.1.2), e o segundo para o ajustamento paramétrico dos resultados a modelos de isotérmica de sorção (ponto 3.2.1.3), Na realização destas experiências, foi utilizada água destilada ($CE = 2 \mu S/cm$), solução concentrada de Níquel (Ni) a 1g/L a 5g de RP.

4.3.2.1. Estudo da cinética de remoção de níquel

O procedimento laboratorial foi idêntico ao apresentado no ponto 4.3.1.1, tendo apenas sido substituída a solução de crómio pelo níquel.

4.3.2.2. Determinação das isotérmicas da remoção de níquel

O procedimento laboratorial foi idêntico ao apresentado no ponto 4.3.1.2, tendo apenas sido substituída a solução de crómio pelo níquel.

4.3.3 Fase experimental III - Ensaio de sorção para avaliação da remoção de chumbo.

Foram realizados dois conjuntos de ensaios, sendo o primeiro para determinar a 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 3.2.1.2), e o segundo para o ajustamento paramétrico dos resultados a modelos de isotérmica de sorção (ponto 3.2.1.3). Na realização destas experiências, foi utilizada água destilada ($CE = 2 \mu S/cm$), solução concentrada de chumbo(Pb) a 1g/L a 5g de RP.

4.3.3.1. Estudo da cinética de remoção de chumbo

O procedimento laboratorial foi idêntico ao apresentado no ponto 4.3.1.1, tendo apenas sido substituída a solução de crómio pelo chumbo.

4.3.3.2. Determinação das isotérmicas da remoção de chumbo

O procedimento laboratorial foi idêntico ao apresentado no ponto 4.3.1.2, tendo apenas sido substituída a solução de crómio pelo chumbo.

4.4 Equipamentos e métodos analíticos

Os testes foram realizados num agitador mecânico Flask Shaker SF1 da Stuart Scientific (Inglaterra), apresentado na Figura 4.4, a aproximadamente 100 rpm.



Figura 4.4 - agitador mecânico Flask Shaker SF1 da Stuart Scientific

A medição de valores de pH e temperatura foi realizada com uma sonda Sem Tix 41, ligada a um medidor multiparamétrico Multi 340i, pertencendo ambos os aparelhos à marca WTW (Alemanha). A medição dos valores de condutividade foi realizada com uma sonda Tetracon 325 da mesma marca.

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

5 Resultados e discussão

5.1 Ensaio de sorção para a remoção de crómio

5.1.1. Cinética de remoção de crómio

A análise à CTC deu um valor global de 7 cmol/kg, valor que pode ser considerado baixo, para os seguintes catiões: Ca^{2+} (2,19 cmol/kg), Mg^{2+} (0,95 cmol/kg), K^+ (0,44 cmol/kg) e Na^+ (3,31 cmol/kg). Os catiões Ca^{2+} e Na^+ são os mais favorecidos numa eventual troca catiónica.

Nas Tabelas 5.1 e 5.2 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados no estudo de remoção de crómio, na presença e ausência de resíduo de porcelanato, respetivamente.

Tabela 5.1 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de crómio (com adição de 5g de resíduo de porcelanato)

| Parâmetro | Conc. | Tempo (h) | | | | | |
|---------------|----------------|-----------|------|------|------|------|------|
| | teórica (mg/L) | 0 | 0,25 | 0,75 | 2 | 5 | 24 |
| Cr (mg/l) | 0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| pH | | 7,49 | 7,35 | 7,22 | 7,27 | 7,31 | 7,71 |
| T (°C) | | 19,7 | 20,2 | 20,4 | 20,7 | 21 | 20,3 |
| Cond. (µS/cm) | | 121 | 147 | 152 | 154 | 159 | 183 |
| Cr (mg/l) | 10 | 10,3 | 9,4 | 8,5 | 8,5 | 7,8 | 8,0 |
| pH | | 7,72 | 7,77 | 7,15 | 7,23 | 7,02 | 7,45 |
| T (°C) | | 19,9 | 20,2 | 20,6 | 20,9 | 21 | 20,5 |
| Cond. (µS/cm) | | 162 | 198 | 201 | 204 | 207 | 216 |
| Cr (mg/l) | 20 | 19,8 | 18,3 | 18,5 | 17,8 | 17,5 | 17,4 |
| pH | | 7,74 | 7,27 | 7,26 | 7,29 | 7,03 | 7,63 |
| T (°C) | | 19,9 | 20,3 | 20,4 | 20,9 | 20,8 | 20,4 |
| Cond. (µS/cm) | | 205 | 243 | 251 | 254 | 263 | 270 |
| Cr (mg/l) | 30 | 28,9 | 25,6 | 25,0 | 24,8 | 24,8 | 24,5 |
| pH | | 7,81 | 7,52 | 7,35 | 7,27 | 7,07 | 7,6 |
| T (°C) | | 19,8 | 20,2 | 20,6 | 20,8 | 20,9 | 20,3 |
| Cond. (µS/cm) | | 268 | 288 | 289 | 293 | 297 | 302 |

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

Tabela 5.2 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Cr, sem adição de RP

| Parâmetro | Conc. | Tempo (h) | | | | | |
|---------------|----------------|-----------|------|------|------|------|------|
| | teórica (mg/L) | 0 | 0,25 | 0,75 | 2 | 5 | 24 |
| Cr (mg/l) | 10 | 10,3 | 10,3 | 10,3 | 10,3 | 10,3 | 10,3 |
| pH | | 7,05 | 6,7 | 6,81 | 6,59 | 6,75 | 6,88 |
| T (°C) | | 19,7 | 20,2 | 20,5 | 20,6 | 20,7 | 20,3 |
| Cond. (µS/cm) | | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 58 |
| Cr (mg/l) | 20 | 19,8 | 19,8 | 19,8 | 19,8 | 19,8 | 19,8 |
| pH | | 7,33 | 6,98 | 6,85 | 6,76 | 6,85 | 6,99 |
| T (°C) | | 19,7 | 20,2 | 20,4 | 20,7 | 20,8 | 20,2 |
| Cond. (µS/cm) | | 109 | 108 | 107 | 107 | 107 | 107 |
| Cr (mg/l) | 30 | 28,9 | 28,9 | 28,9 | 28,9 | 28,9 | 28,9 |
| pH | | 7,5 | 7,16 | 7 | 6,95 | 6,94 | 6,99 |
| T (°C) | | 19,7 | 20,1 | 20,4 | 20,6 | 20,8 | 20,1 |
| Cond. (µS/cm) | | 160 | 159 | 158 | 158 | 157 | 157 |

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

Nas Figuras 5.1 a 5.2 é apresentada a variação de temperatura e do pH e da concentração de Cr ao longo das 24 horas em que o ensaio decorreu, para os ensaios com adição de 5g de resíduo de porcelanato. Na Figura 5.3 apresenta-se a variação de temperatura e do pH, para os ensaios sem adição de resíduo de porcelanato. Na Figura 5.4 apresenta-se a variação da condutividade ao longo do tempo para os ensaios com e sem resíduo de porcelanato. A Eficiência de Remoção (ER) acumulada é apresentada na Figura 5.5.

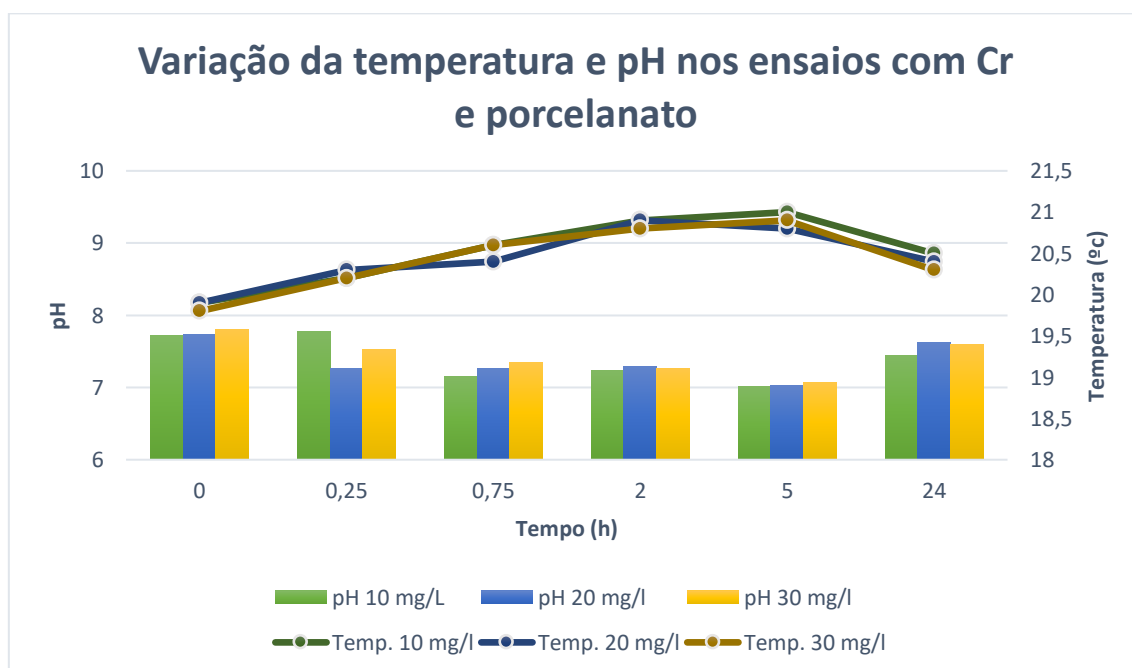


Figura 5.1 - Variação da temperatura e pH nos ensaios com Cr e 5g de resíduo de porcelanato

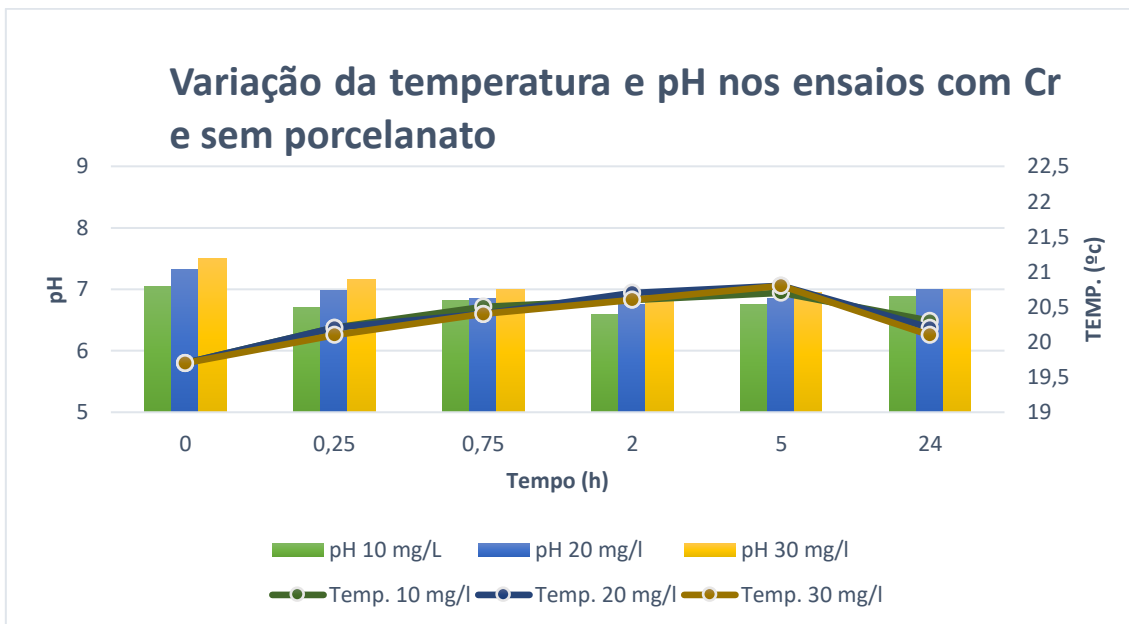


Figura 5.2 - Variação da temperatura e do pH no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Cr sem adição de resíduo de porcelanato)

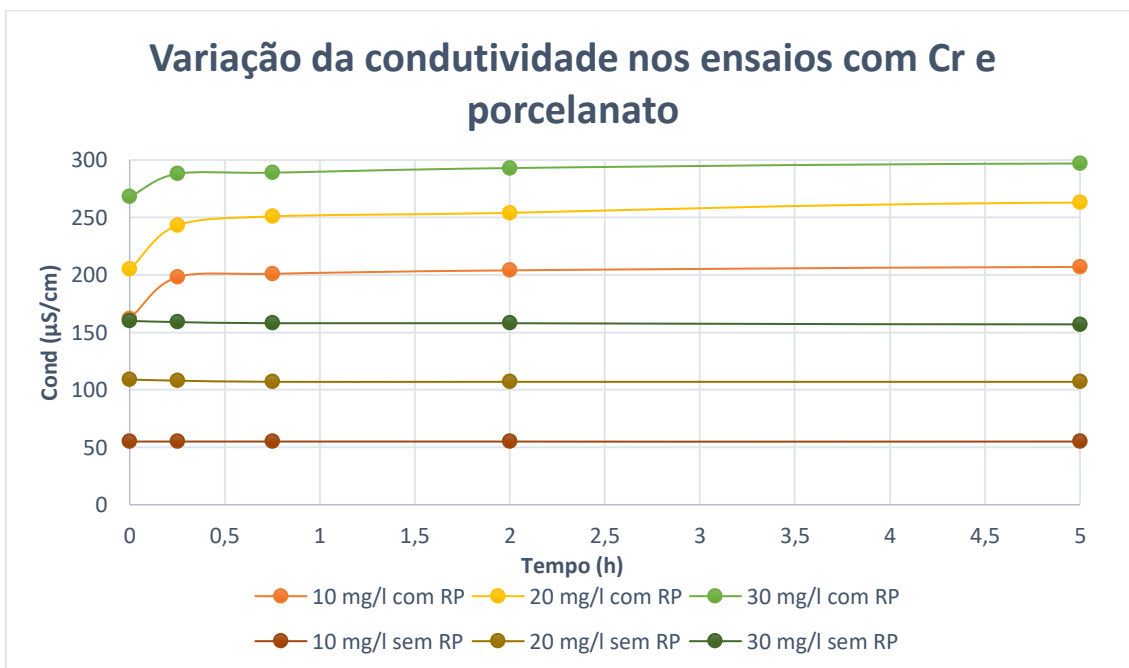


Figura 5.3 - Variação da condutividade no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Cr com adição de 5g de resíduo de porcelanato e sem adição de resíduo de porcelanato)

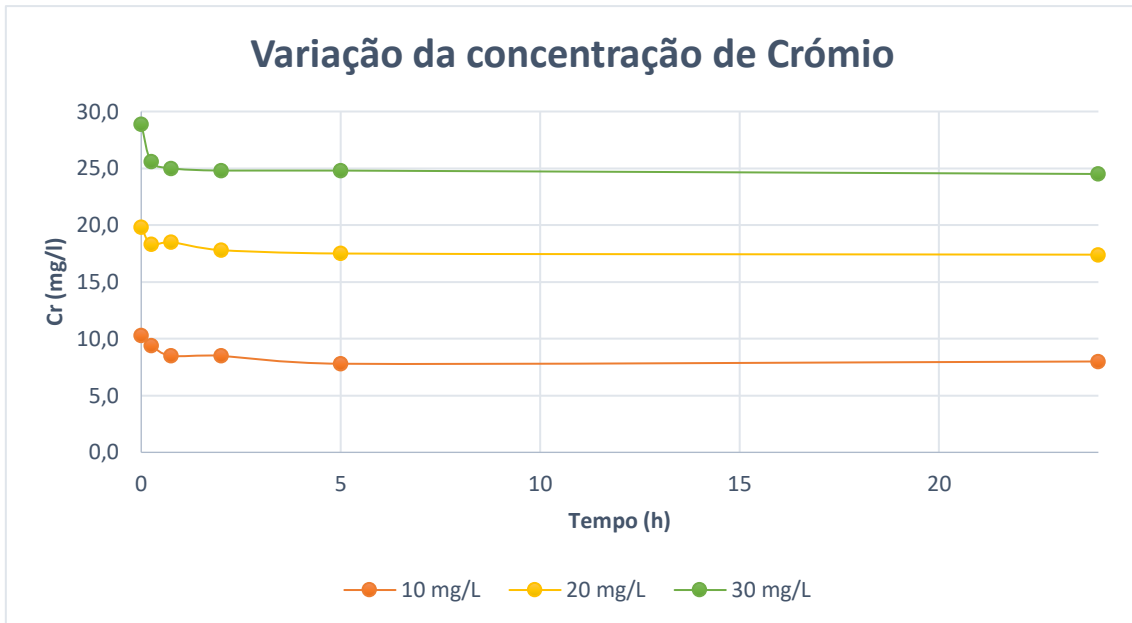


Figura 5.4 - Variação da concentração de Cr no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Cr com adição de 5g de resíduo de porcelanato)

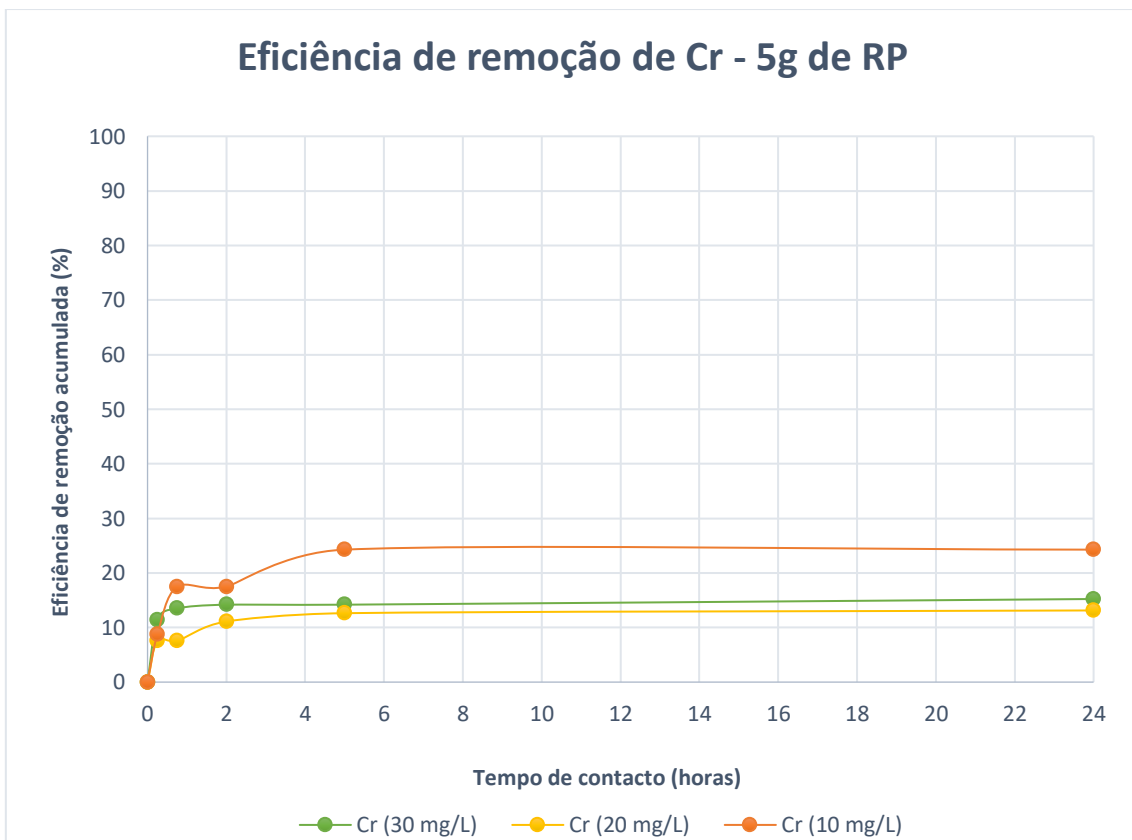


Figura 5.5 - Variação da eficiência de remoção acumulada (ensaios para determinação da cinética de remoção de Cr com adição de 5g de resíduo de porcelanato)

Verificou-se para as três concentrações iniciais de crómio, uma descida da sua concentração nas duas primeiras horas de ensaio, sendo atingido um equilíbrio por volta das 5 horas de ensaio, mantendo a mesma concentração durante as restantes 19 horas de ensaio.

Os resultados mostram uma descida no valor o pH, com uma maior evidência no ensaio com 20 mg/L.

A eficiência de remoção (ER) de Cr ao longo do ensaio foi calculada recorrendo à Eq. (5.1), sendo os valores acumulados ao longo do tempo de amostragem apresentados na Figura 5.5

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

Onde,

C_0 - é a concentração inicial do metal (mg/l) e C_N é a concentração do metal no instante n (mg/l)

Nas duas primeiras horas verificou-se a maior variação da ER acumulada de Cr, para as três concentrações de Cr, acabando por estabilizar quando foi atingido o equilíbrio, às 5 horas de contacto. Globalmente, as ER para 5g foram:

- 24,3% para Cr= 10 mg/L;
- 13,1% para Cr= 20 mg/L;
- 15,2% para Cr= 30 mg/L;

A ER mais elevada ocorreu para a concentração de C_i mais baixa, mas a remoção pode ser considerada baixa.

A partir dos resultados experimentais da variação de Cr, foi realizado um ajustamento paramétrico aos resultados com os modelos de pseudo-primeira ordem Eq (3.2) e pseudo-segunda ordem Eq. (3.5), de forma a determinar a cinética de remoção do Cr, tendo sido calculado o erro médio quadrático Eq. (5.2) como medida de avaliação do ajustamento (Albuquerque, 2003).

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

Onde,

EMQ - é o erro médio quadrático;

q_{exp} - é o valor de calculado a partir dos resultados experimentais (mg/g);

q_{sim} - é o valor de simulado pelo modelo (mg/g).

Os valores de q_s foram calculados através da Eq. (3.6). Os resultados do ajustamento paramétrico indicam que o modelo de pseudo-primeira ordem é o que melhor se ajusta aos resultados experimentais (Tabela 5.3), indicando que a velocidade da remoção de Cr ocorre de acordo com a expressão da Eq. (3.1).

Tabela 5.3 - Expressões para a cinética de reação do Cr (ensaios com adição de 5g de RP) para o modelo de pseudo primeira ordem

| Ci (teórica mg/l) | Ci (exp mg/l) | Ce (mg/l) | qe (mg/g) | k₁ | EMQ |
|------------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------|
| 10 | 10,3 | 7,8 | 0,10 | 1,44 | 0,145 |
| 20 | 19,8 | 17,5 | 0,09 | 1,99 | 0,187 |
| 30 | 28,9 | 24,8 | 0,16 | 6,44 | 0,039 |

Ci: Concentração inicial; Ce: Concentração de equilíbrio; exp: experimental; qe: Valor de q_s no equilíbrio.

A Figura 5.6 mostra os resultados experimentais e no equilíbrio de q_s , de acordo com a Eq. (3.2).

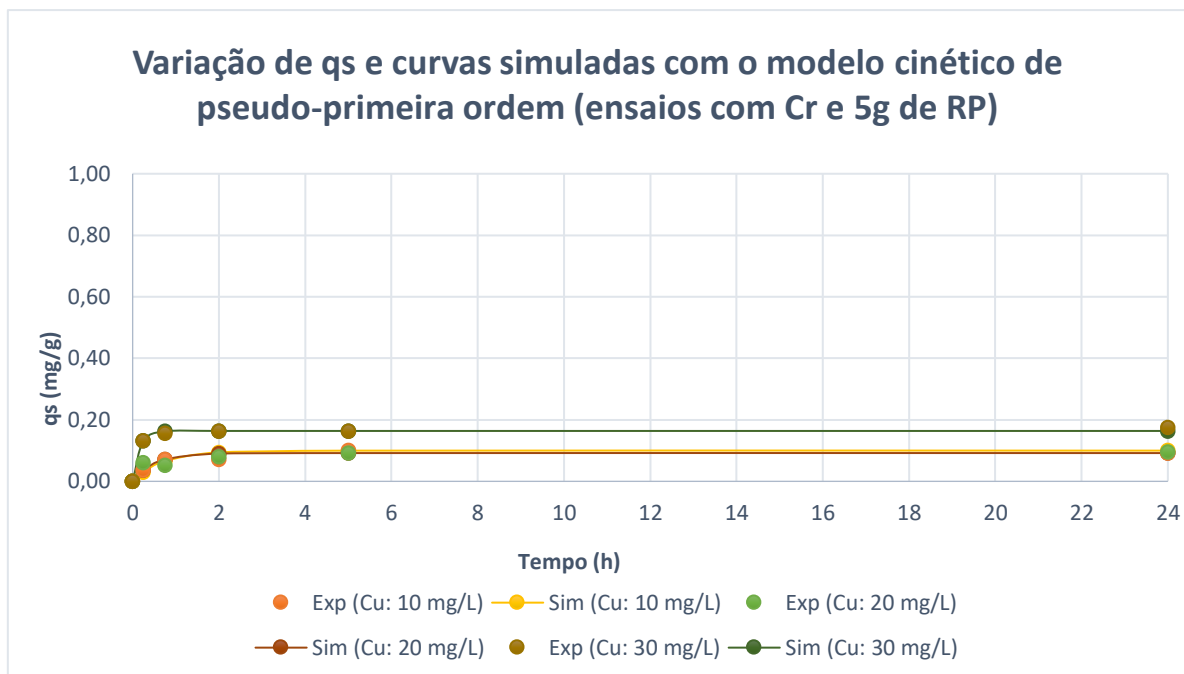


Figura 5.6 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo de pseudo-primeira ordem (ensaios para determinação da cinética de remoção de crómio com adição de 5g de RP)

5.1.2 Determinação das isotérmicas de remoção de crómio

Os resultados dos ensaios realizados para o estudo das isotérmicas de sorção com crómio, são apresentados nas Tabela 5.4 e Tabela 5.5, respetivamente com e sem adição de RP, após um período de 24 horas de agitação.

Tabela 5.4 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Cr (com adição de 5g, 10g e 20g de RP)

| Massa de RP (g) | Ci (teórico, mg/l) | Tempo de ensaio | | | | | | | |
|-----------------|--------------------|-----------------|------|--------|---------------|-----------|------|--------|---------------|
| | | 0 horas | | | | 24 horas | | | |
| | | Ci (mg/l) | pH | T (°C) | Cond. (µS/cm) | Ce (mg/l) | pH | T (°C) | Cond. (µS/cm) |
| 5 | 10 | 10,3 | 7,72 | 19,9 | 162 | 8 | 7,45 | 20,5 | 216 |
| | 20 | 19,8 | 7,74 | 19,9 | 205 | 17,4 | 7,63 | 20,4 | 270 |
| | 30 | 28,9 | 7,81 | 19,8 | 268 | 24,5 | 7,6 | 20,3 | 302 |
| 10 | 10 | 10,9 | 7,82 | 21,6 | 329 | 10,3 | 7,57 | 23 | 360 |
| | 20 | 20,9 | 7,82 | 21,6 | 365 | 19,7 | 8,11 | 22,7 | 401 |
| | 30 | 31 | 7,81 | 21,5 | 393 | 30,6 | 8,79 | 22,6 | 551 |
| 20 | 10 | 10,5 | 7,99 | 22,4 | 396 | 9,6 | 7,98 | 21,9 | 615 |
| | 20 | 19,5 | 8,04 | 22,2 | 503 | 18,8 | 7,86 | 21,7 | 688 |
| | 30 | 31,1 | 8,04 | 22,2 | 503 | 30,9 | 7,86 | 21,7 | 688 |

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

Tabela 5.5 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Cr (sem adição de RP, valores médios de 3 medições)

| Ci teórico (mg/L) | Ci (exp)(mg/L) | Tempo (h) | | | | | |
|-------------------|----------------|-----------|--------|---------------|----------|--------|---------------|
| | | 0 horas | | | 24 horas | | |
| | | pH | T (°C) | Cond. (µS/cm) | pH | T (°C) | Cond. (µS/cm) |
| 10 | 10,3 | 7,05 | 19,7 | 55 | 6,88 | 20,3 | 58 |
| 20 | 19,8 | 7,33 | 19,7 | 109 | 6,99 | 20,2 | 107 |
| 30 | 28,9 | 7,5 | 19,7 | 160 | 6,99 | 20,1 | 157 |
| 10 | 10,9 | 7,01 | 21,6 | 56 | 7,18 | 22,7 | 54 |
| 20 | 20,9 | 7,3 | 21,6 | 109 | 7,06 | 22,5 | 107 |
| 30 | 31 | 7,33 | 21,5 | 163 | 7,11 | 22,4 | 157 |
| 10 | 10,5 | 7,18 | 22,3 | 55 | 7,05 | 21,6 | 55 |
| 20 | 19,5 | 7,38 | 22,3 | 109 | 7,03 | 21,6 | 108 |
| 30 | 31,1 | 7,53 | 22,3 | 168 | 7,17 | 21,5 | 162 |

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

Segundo Gomes (1998), para valores de pH abaixo de 6, torna-se mais significativa a troca iónica entre o ião 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 Cr³⁺, onde os valores de pH se situaram entre 7 e 8, é de admitir que a troca catiónica foi fraca, tendo a sua remoção ocorrido essencialmente por adsorção eletrostática e talvez alguma precipitação devido à complexação do metal com o ião hidróxido presente na solução aquosa.

A variação de temperatura também pode influenciar os mecanismos de sorção, mas, na generalidade dos ensaios, a sua variação foi inferior a 2°C pelo que o seu efeito se considera negligenciável (Santamaria et al., 1999).

A remoção mássica do Cr, para o Ci mais baixo (10 mg/L), diminuiu quando foi aumentada a quantidade de resíduo, tendo-se registado remoções de 2,3 mg/l (5g de RP), 0,6 mg/l (10g de RP) e 0,9 mg/l (20g de RP), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de 0,09 mg/g, 0,1 mg/g e 0,18 mg/g, respetivamente. Estes resultados mostram que praticamente nenhum Cr foi removido em 5g de resíduo.

Para concentrações de metal superiores (Ci = 20 mg/l e 30 mg/l) a remoção foi praticamente nula. Para Ci = 20 mg/l observaram-se remoções mássicas de 2,4 mg/l (5g de RP), 1,2 mg/l (10g de RP) e 0,7 mg/l (20g de RP), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de 0,01 mg/g, 0,02 mg/g e 0,01 mg/g, respetivamente. Já para Ci = 30 mg/l observaram-se remoções mássicas de 4,4 mg/l (5g de RP), 0,4 mg/l (10g de RP) e 0,2 mg/l (20g de RP), a que

corresponderam valores de q_s no equilíbrio de 0,01 mg/g, 0,01 mg/g e 0,01 mg/g, respetivamente.

Foram testados dois modelos de isotérmicas, Freundlich (Eq.(3.8)) 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 EMQ (Eq.(5.2)), tal como sugerido por Dias (2013).

Nas Figuras 5.7, 5.8 e 5.9 apresentam-se os valores q_s para o Cr, e as curvas simuladas para os dois modelos, para cada valor de C_e . A Tabela 5.6 mostra as expressões deduzidas para ambos os modelos, podendo verificar-se que o modelo de Freundlich ajusta melhor para as massas de 10g, enquanto o de Langmuir ajusta melhor para a massa de 5g. No entanto, os valores obtidos para as variáveis características, que resultaram do processo de otimização no ajustamento paramétrico, não são realísticos, porque a remoção foi baixa. Assim, será prudente afirmar que a remoção de crómio não segue nenhuma dos modelos de isotérmicas testados.



Figura 5.7 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaio com Cr e adição de 5g de RP)

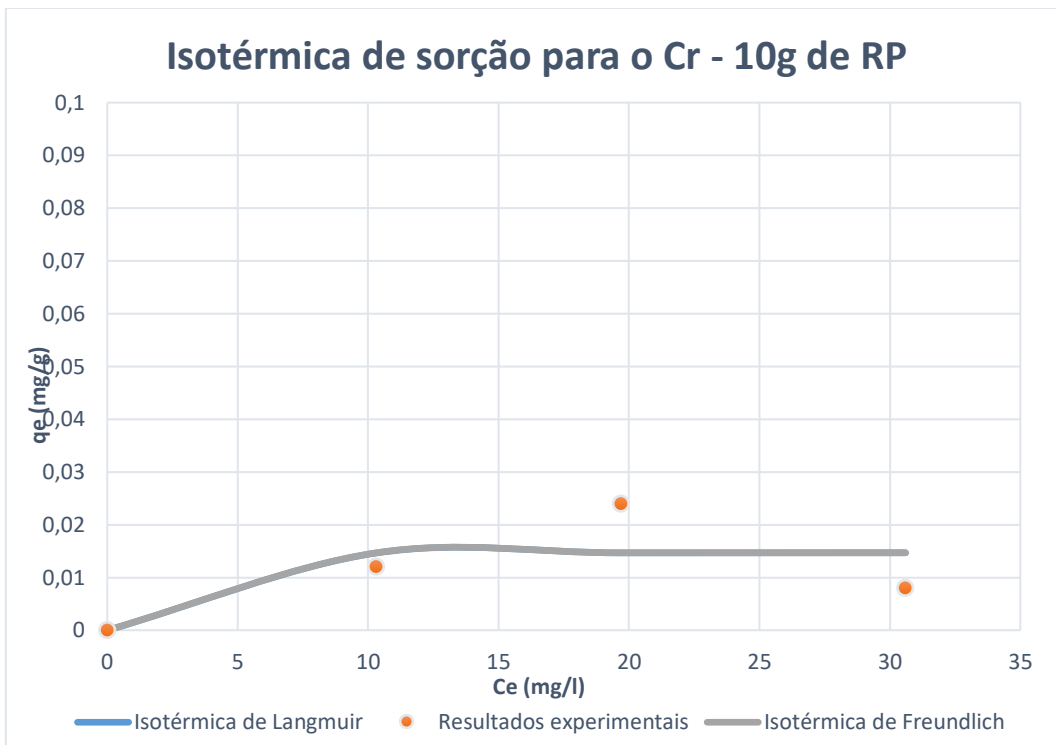


Figura 5.8 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com Cr e adição de 10g de RP)

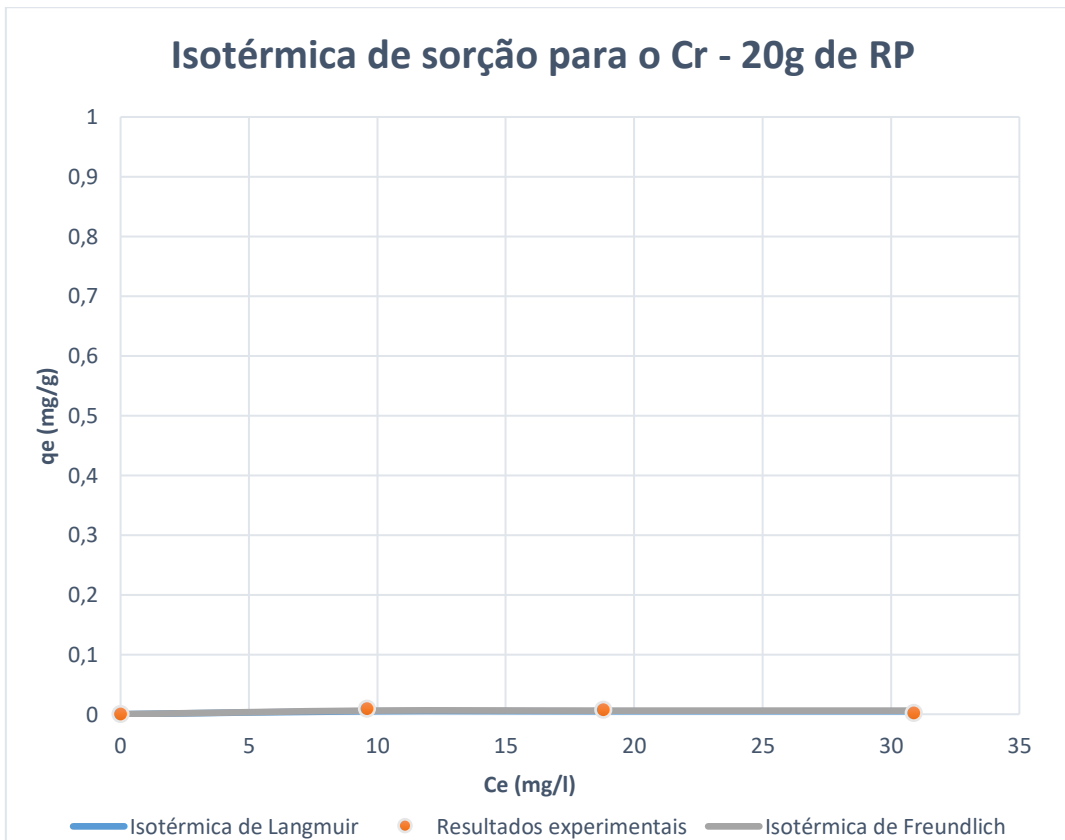


Figura 5.9 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com Cr e adição de 20g de RP)

Tabela 5.6 - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o Cr (ensaio com adição de 5g, 10g e 20g de RP)

| Modelos para a isotérmica (Crômio) | | | | | | |
|------------------------------------|--|---------|-------|---|--------------|-------|
| 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 | EMD | Kf | n | EMD |
| 5 g | 0,392 | 0,028 | 0,189 | 0,005 | 10,000 | 0,209 |
| 10 g | 0,015 | 15,981 | 0,421 | 0,015 | 59025546,327 | 0,421 |
| 20 g | 0,005 | 500,000 | 0,465 | 0,006 | 73232183,002 | 0,440 |

5.2 Ensaio de sorção para a remoção de níquel

5.2.1. Cinética de remoção de níquel

Nas Tabelas 5.7 e 5.8 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados no estudo de remoção de níquel, na presença e ausência de resíduo de porcelanato, respetivamente.

Tabela 5.7 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Ni (com adição de 5g RP)

| Parâmetro | Conc. | Tempo (h) | | | | | |
|---------------|----------------|-----------|------|------|------|------|------|
| | teórica (mg/L) | 0 | 0,25 | 0,75 | 2 | 5 | 24 |
| Ni (mg/l) | 0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| pH | | 7,26 | 7,45 | 6,77 | 7,06 | 6,98 | 6,91 |
| T (°C) | | 21,2 | 21,3 | 21,5 | 21,9 | 22,3 | 20,2 |
| Cond. (µS/cm) | | 141 | 153 | 155 | 159 | 165 | 172 |
| Ni (mg/l) | 10 | 10,2 | 7,7 | 6,6 | 4,5 | 3,0 | 2,8 |
| pH | | 7,03 | 7,33 | 6,84 | 6,51 | 6,68 | 7,08 |
| T (°C) | | 21,3 | 21,3 | 21,5 | 21,8 | 22,7 | 20,5 |
| Cond. (µS/cm) | | 167 | 176 | 181 | 182 | 189 | 192 |
| Ni (mg/l) | 20 | 20,3 | 12,2 | 9,6 | 7,2 | 6,7 | 6,5 |
| pH | | 7,23 | 7,14 | 6,88 | 6,59 | 6,86 | 7,04 |
| T (°C) | | 21,4 | 21,4 | 21,5 | 22 | 22,7 | 20,1 |
| Cond. (µS/cm) | | 179 | 183 | 189 | 190 | 192 | 193 |
| Ni (mg/l) | 30 | 30,1 | 22,4 | 18,4 | 16,0 | 15,7 | 15,5 |
| pH | | 7,05 | 7,07 | 6,85 | 6,82 | 6,95 | 6,98 |
| T (°C) | | 21,5 | 21,5 | 21,6 | 21,9 | 22,5 | 20,5 |
| Cond. (µS/cm) | | 204 | 208 | 213 | 214 | 217 | 219 |

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

Tabela 5.8 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Ni (sem adição de RP)

| Parâmetro | Conc. | Tempo (h) | | | | | |
|---------------|----------------|-----------|------|------|------|------|------|
| | teórica (mg/L) | 0 | 0,25 | 0,75 | 2 | 5 | 24 |
| Ni (mg/l) | 10 | 10,3 | 10,3 | 10,3 | 10,3 | 10,3 | 10,3 |
| pH | | 6,72 | 6,22 | 6,1 | 5,94 | 6,16 | 6,24 |
| T (°C) | | 21,2 | 21,1 | 21,5 | 22 | 22,2 | 20,5 |
| Cond. (µS/cm) | | 46 | 82 | 82 | 82 | 83 | 83 |
| Ni (mg/l) | 20 | 19,8 | 19,8 | 19,8 | 19,8 | 19,8 | 19,8 |
| pH | | 6,12 | 6,1 | 6,29 | 6 | 6,08 | 5,92 |
| T (°C) | | 21,1 | 21,1 | 21,4 | 21,8 | 22,2 | 20,3 |
| Cond. (µS/cm) | | 46 | 47 | 47 | 48 | 54 | 54 |
| Ni (mg/l) | 30 | 28,9 | 28,9 | 28,9 | 28,9 | 28,9 | 28,9 |
| pH | | 5,73 | 5,95 | 5,88 | 5,74 | 5,84 | 5,85 |
| T (°C) | | 20,8 | 20,9 | 21,3 | 21,9 | 22,1 | 20,4 |
| Cond. (µS/cm) | | 70 | 70 | 71 | 72 | 73 | 73 |

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

Nas Figuras 5.10 e 5.11 é apresentada a variação de temperatura e do pH e da concentração de Ni ao longo das 24 horas em que o ensaio decorreu, para os ensaios com adição de 5g de resíduo de porcelanato. Na Figura 5.12 apresenta-se a variação de temperatura e do pH, para os ensaios sem adição de resíduo de porcelanato. Na Figura 5.13 apresenta-se a variação da condutividade ao longo do tempo para os ensaios com e sem resíduo de porcelanato. A ER acumulada de Ni é apresentada na Figura 5.14.

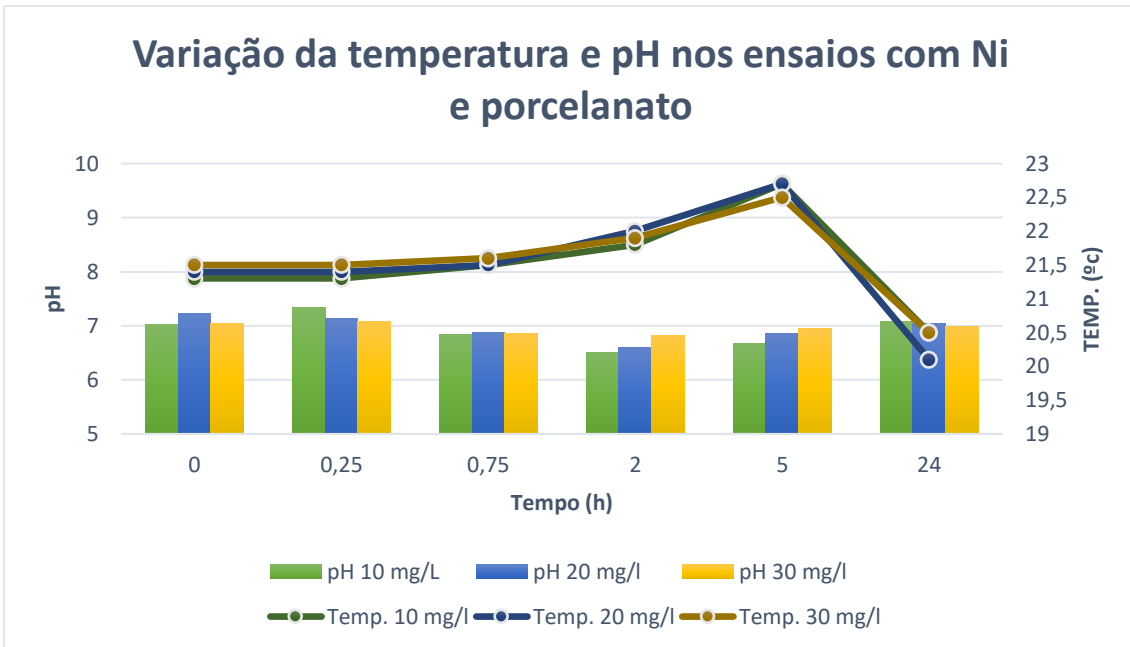


Figura 5.10 - Variação da temperatura e do pH no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Ni com adição de 5g de RP)

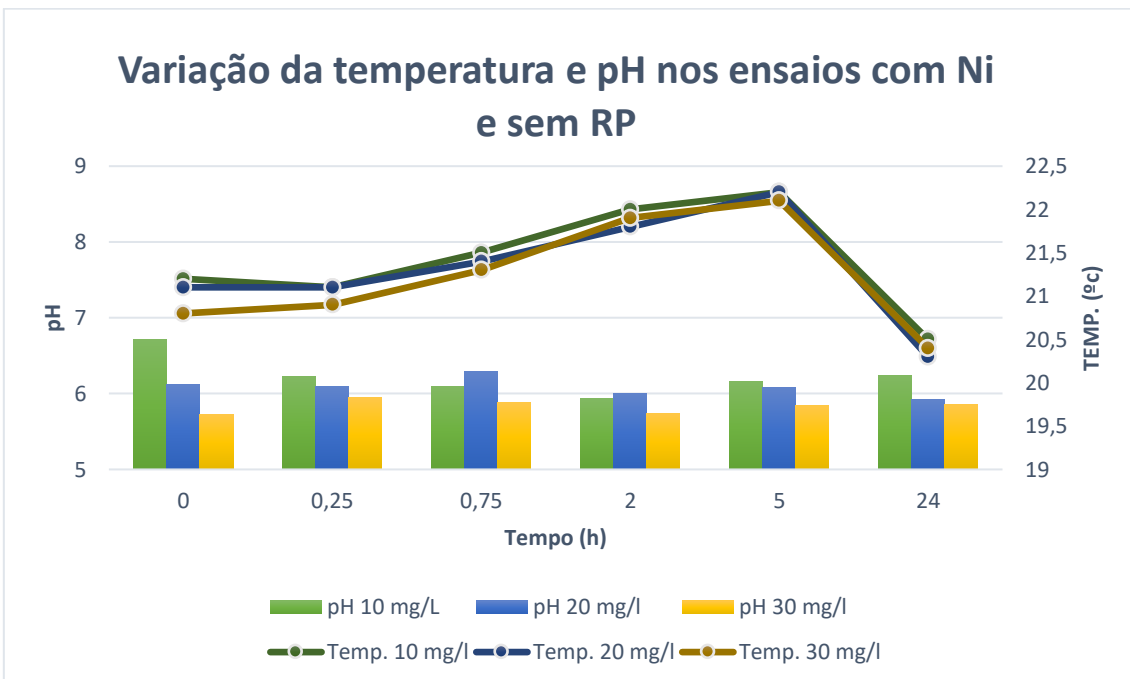


Figura 5.11 - Variação da temperatura e do pH no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Ni sem adição de RP)

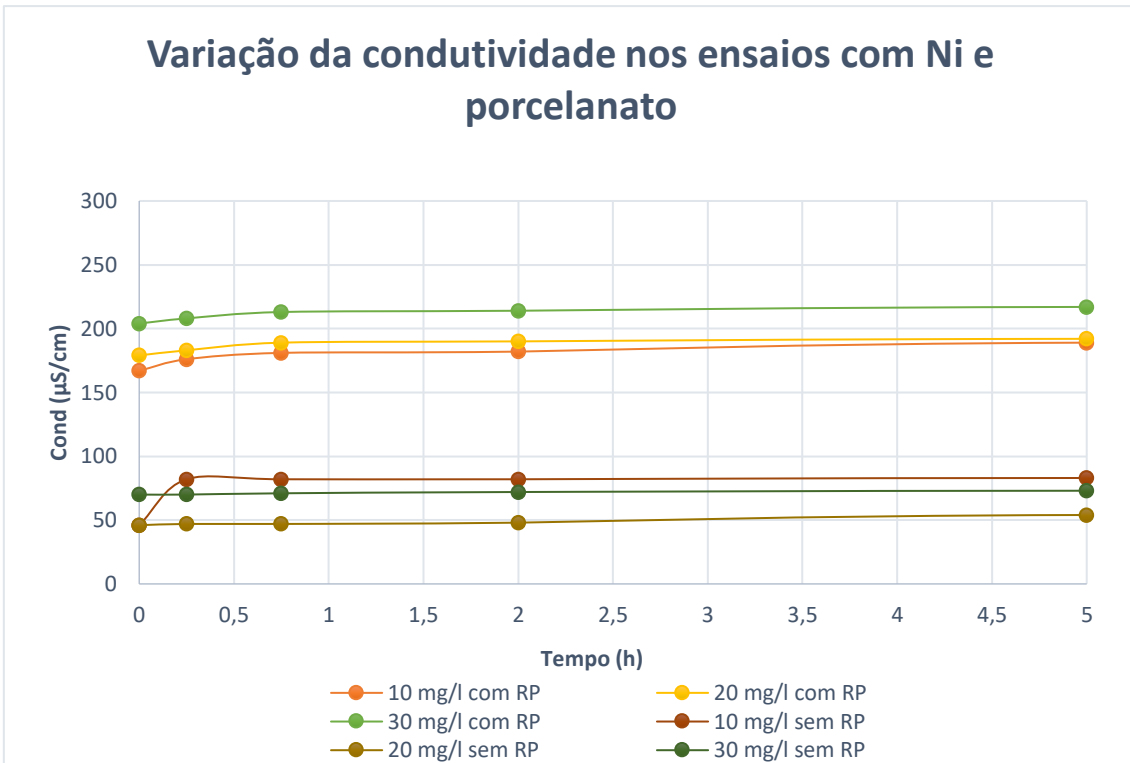


Figura 5.12 - Variação da condutividade no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Ni com adição de 5g de RP e sem adição de RP)

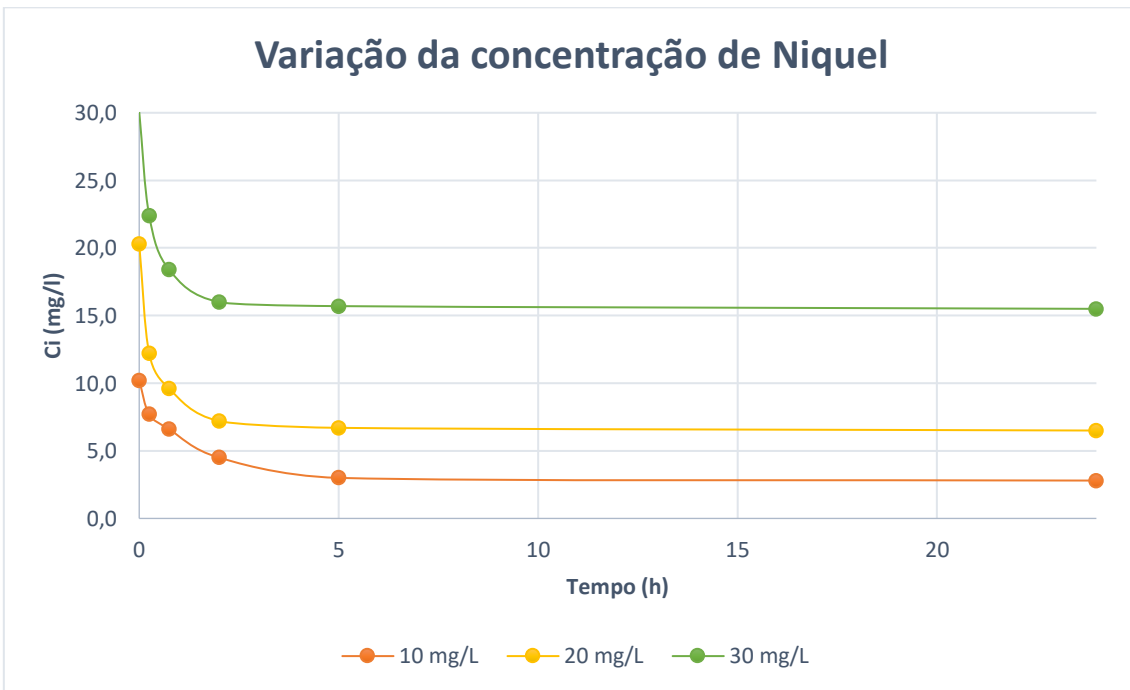


Figura 5.13 - Variação da concentração de Cu no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Ni com adição de 5g de RP)

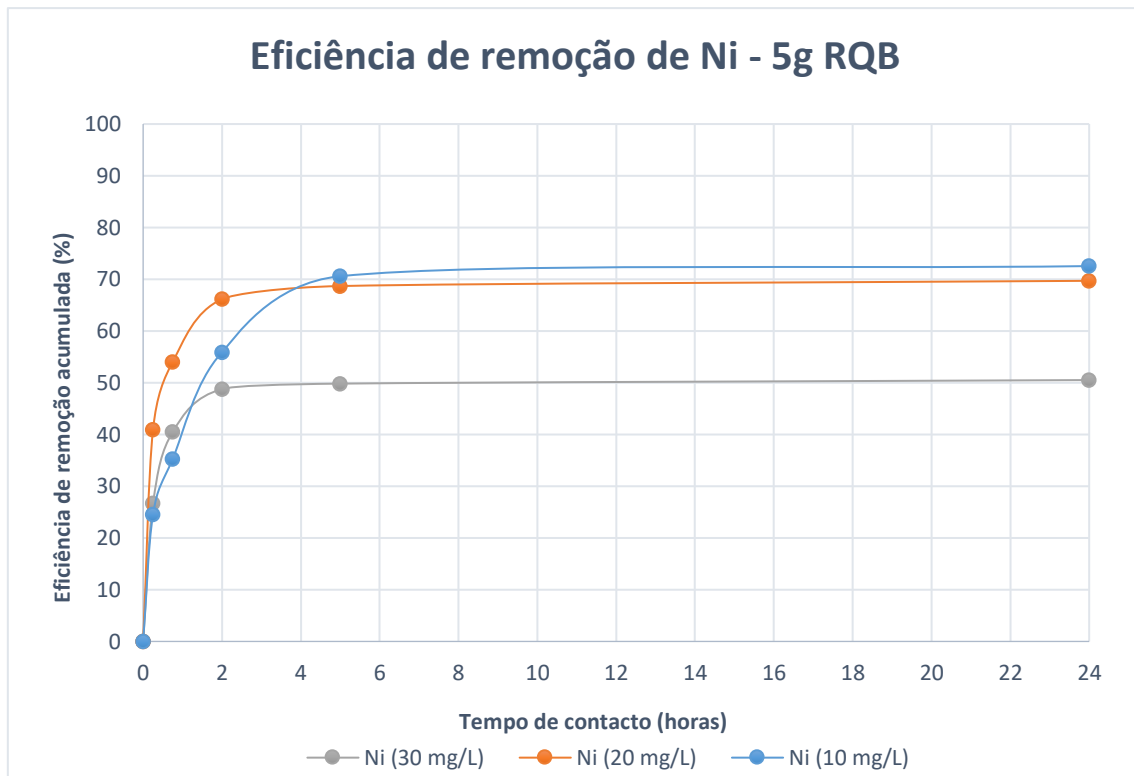


Figura 5.14 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo de pseudo-primeira ordem (ensaios para determinação da cinética de remoção de níquel com adição de 5g de RP)

Tal como no crómio, verificou-se uma descida no valor do pH, com os valores a descerem até entre 6,5 e 6,8, com uma maior evidência na concentração de 10mg/L.

Verificou-se também que, para as três concentrações iniciais de níquel, ocorreu uma descida significativa da sua concentração nas primeiras duas horas, atingindo, perto das 5 horas um equilíbrio, mantendo a concentração praticamente inalterada durante as restantes 19 horas de ensaio. Estes resultados são bastante melhores que os resultados obtidos com o crómio, havendo maior remoção de metal.

A ER de Ni 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 5.14.

A ER mais elevada corresponde à concentração de C_i mais baixa. De uma forma global, as ER foram muito maiores do que nos ensaios com crómio, com os seguintes valores:

- 72,5% para $C_i=10$ mg/L;
- 69,7% para $C_i=20$ mg/L;
- 50,5% para $C_i=30$ mg/L

Com os resultados experimentais da variação de Ni, foi realizado um ajustamento paramétrico dos resultados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem (Eq. (3.2)) e pseudo-segunda ordem (Eq. (3.5)), para determinar a cinética de remoção deste metal, tendo sido calculado o erro médio quadrático (Eq. (5.2)) como medida de avaliação do ajustamento (Albuquerque, 2003).

Os resultados do ajustamento paramétrico indicam que o modelo de pseudo-primeira ordem é o que melhor se ajusta aos resultados experimentais (Tabela 5.9), indicando que a velocidade da remoção de Ni ocorre de acordo com a expressão da Eq. (3.1).

Tabela 5.9 - Expressões para a cinética de reação do Ni (ensaios com adição de 5g de RP) para o modelo de pseudo primeira ordem

| Ci (teórica mg/l) | Ci (exp mg/l) | Ce (mg/l) | qe (mg/g) | k₁ | EMQ |
|------------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------|
| 10 | 10,2 | 3 | 0,29 | 0,977 | 0,086179 |
| 20 | 20,3 | 6,7 | 0,54 | 2,958 | 0,066929 |
| 30 | 30,1 | 15,7 | 0,57 | 2,698 | 0,037278 |

Ci: Concentração inicial; Ce: Concentração de equilíbrio; exp: experimental; qe: Valor de q_s no equilíbrio.

A Figura 5.15 mostra os resultados experimentais e simulados de q_s, de acordo com a Eq. (3.2).

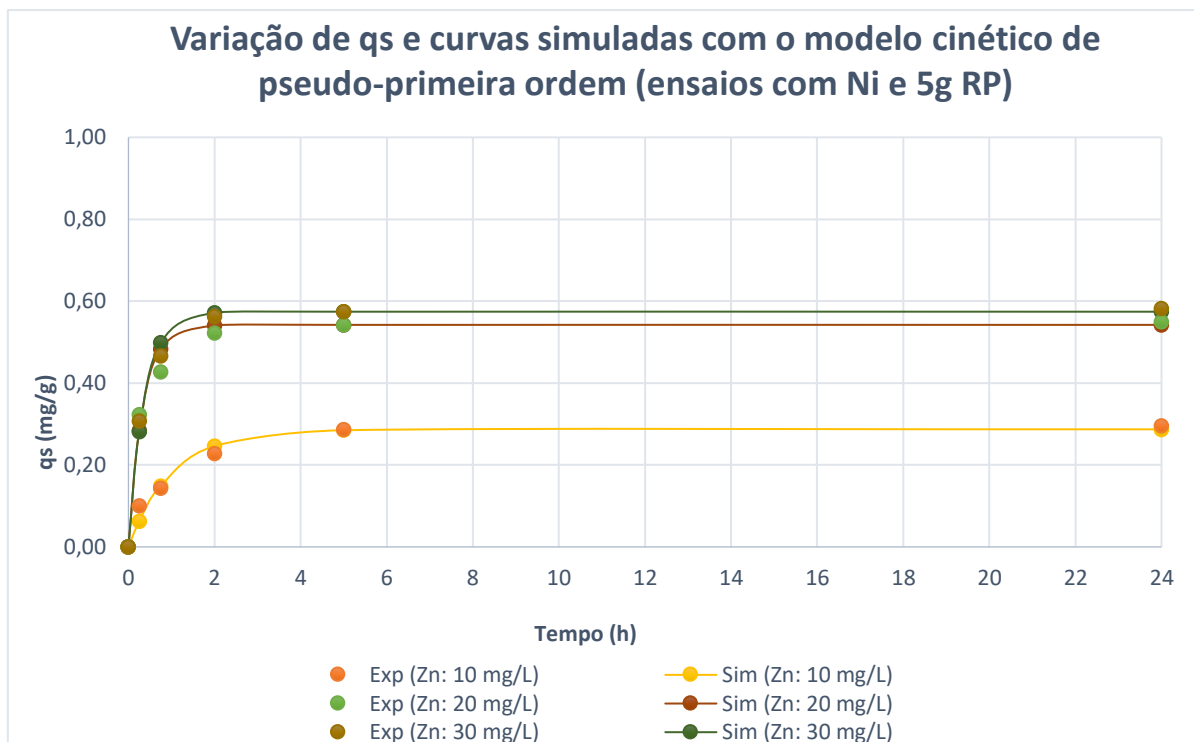


Figura 5.15 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo de pseudo-primeira ordem (ensaios para determinação da cinética de remoção de níquel com adição de 5g de RP)

5.2.2. Determinação das isotérmicas de remoção de níquel

Nas Tabelas 5.10 e 5.11 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados para o estudo das isotérmicas de sorção com o Ni, com e sem adição de RP respetivamente, após um período de agitação de 24 horas.

Tabela 5.10 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Ni (com adição de 5g, 10g e 20g de RP)

| Massa de RP (g) | Ci (teórico, mg/l) | Tempo de ensaio | | | | | | | |
|-----------------|--------------------|-----------------|------|--------|-------------|-----------|------|--------|-------------|
| | | 0 horas | | | | 24 horas | | | |
| | | Ci (mg/l) | pH | T (°C) | Con (µS/cm) | Ce (mg/l) | pH | T (°C) | Con (µS/cm) |
| 5 | 10 | 10,2 | 7,03 | 21,3 | 167 | 2,8 | 7,08 | 20,5 | 192 |
| | 20 | 20,3 | 7,23 | 21,4 | 179 | 6,5 | 7,04 | 20,1 | 193 |
| | 30 | 30,1 | 7,05 | 21,5 | 204 | 15,5 | 6,98 | 20,5 | 219 |
| 10 | 10 | 10,2 | 7,04 | 22,4 | 290 | 1,6 | 7,24 | 22,8 | 310 |
| | 20 | 20,5 | 7,06 | 22,3 | 294 | 4,3 | 7,17 | 22,6 | 319 |
| | 30 | 30,8 | 7,05 | 22,4 | 310 | 7,5 | 7,1 | 22,6 | 333 |
| 20 | 10 | 10,9 | 6,8 | 22,5 | 408 | 1,9 | 7,68 | 23 | 583 |
| | 20 | 21 | 7,73 | 22,4 | 436 | 3,6 | 7,54 | 22,7 | 578 |
| | 30 | 30,6 | 7,93 | 22,4 | 246 | 6,6 | 9,01 | 22,7 | 313 |

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

Relativamente ao pH verifica-se que este tem uma ligeira subida, mantendo-se na faixa do 7 quando foi adicionado metal, baixando depois para valores no intervalo entre 6,5 e 6,8. Esta circunstância terá estado relacionada com adsorção eletrostatica e alguma precipitação por complexação do metal na forma de hidróxido. A troca catiónica entre o H⁺ e o Ni²⁺, ou entre este metal com outros catiões em solução (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ e Al³⁺), não terá sido muito relevante, uma vez que ocorre essencialmente para valores de pH inferiores a 6.

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 alta (Ci = 30 mg/l) e (Ci = 20g), o que podem atestar a formação de hidróxidos.

Tabela 5.11 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Ni (sem adição de RP, valores médios de 3 medições)

| Ci teórico (mg/L) | Ci (exp)(mg/L) | Tempo (h) | | | | | |
|-------------------|----------------|-----------|--------|---------------|----------|--------|---------------|
| | | 0 horas | | | 24 horas | | |
| | | pH | T (°C) | Cond. (µS/cm) | pH | T (°C) | Cond. (µS/cm) |
| 10 | 10,2 | 6,72 | 21,2 | 46 | 6,24 | 20,5 | 83 |
| 20 | 20,3 | 6,12 | 21,1 | 46 | 5,92 | 20,3 | 54 |
| 30 | 30,1 | 5,73 | 20,8 | 70 | 5,85 | 20,4 | 73 |
| 10 | 10,2 | 6,08 | 22,2 | 24 | 6,88 | 22,6 | 24 |
| 20 | 20,5 | 5,58 | 22,1 | 45 | 6,33 | 22,3 | 45 |
| 30 | 30,8 | 5,82 | 22,4 | 67 | 6,22 | 22,3 | 67 |
| 10 | 10,9 | 5,81 | 22,4 | 22 | 7,13 | 22,6 | 22 |
| 20 | 21 | 5,47 | 22,4 | 40 | 6,53 | 22,4 | 39 |
| 30 | 30,6 | 5,38 | 22,4 | 57 | 6,3 | 22,5 | 57 |

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

A remoção mássica de Ni, para o Ci mais baixo (10 mg/l), aumentou quando foi aumentada a quantidade de resíduo, tendo-se registado remoções de 7,4 mg/l (5g de RP), 8,6 mg/l (10g de RP) e 9 mg/l (20g de RP), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de 0,3 mg/g, 0,55 mg/g e 0,58 mg/g, respetivamente. Estes resultados mostram que foi removido mais de 70% do Ni em 5g de resíduo, tendo a sorção ocorrido predominantemente por complexação/precipitação e adsorção eletrostática.

Para Ci = 20 mg/l observaram-se remoções mássicas de 13,8 mg/l (5g de RP), 16,2 mg/l (10g de RP) e 17,4 mg/l (20g de RP), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de 0,17 mg/g, 0,32 mg/g e 0,47 mg/g, respetivamente. Para Ci = 30 mg/l observaram-se remoções mássicas de 14,6 mg/l (5g de RP), 23,3 mg/l (10g de RP) e 24 mg/l (20g de RP), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de 0,1 mg/g, 0,17 mg/g e 0,24 mg/g, respetivamente.

Estes resultados mostram que, após se ter aumentado a carga de Ni e a quantidade de resíduo, ainda existiam sítios ativos para adsorção de metal, mas terá ocorrido uma competição iônica entre espécies em solução que travou a adsorção de mais metal.

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 EMQ (Eq.(5.2)).

Na Figuras 5.16, 5.17 e 5.18 apresentam-se os valores q_s para o Ni, e as curvas simuladas para os dois modelos, para cada valor de C_e . A Tabela 5.12 tem as expressões deduzidas para ambos os modelos, podendo verificar-se que o modelo de Freundlich ajusta melhor para as massas de 10g, enquanto o de Langmuir e Freundlich ajustam melhor para as massas de 5g e 20g.

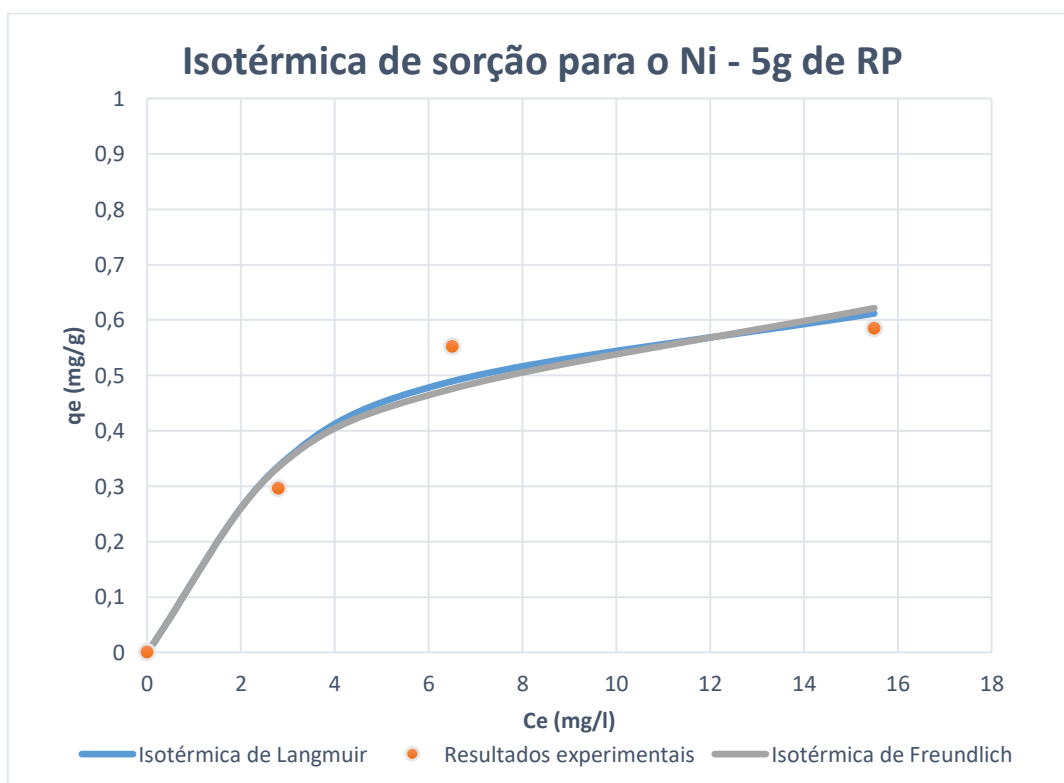


Figura 5.16 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com Ni e adição de 5g de RP)

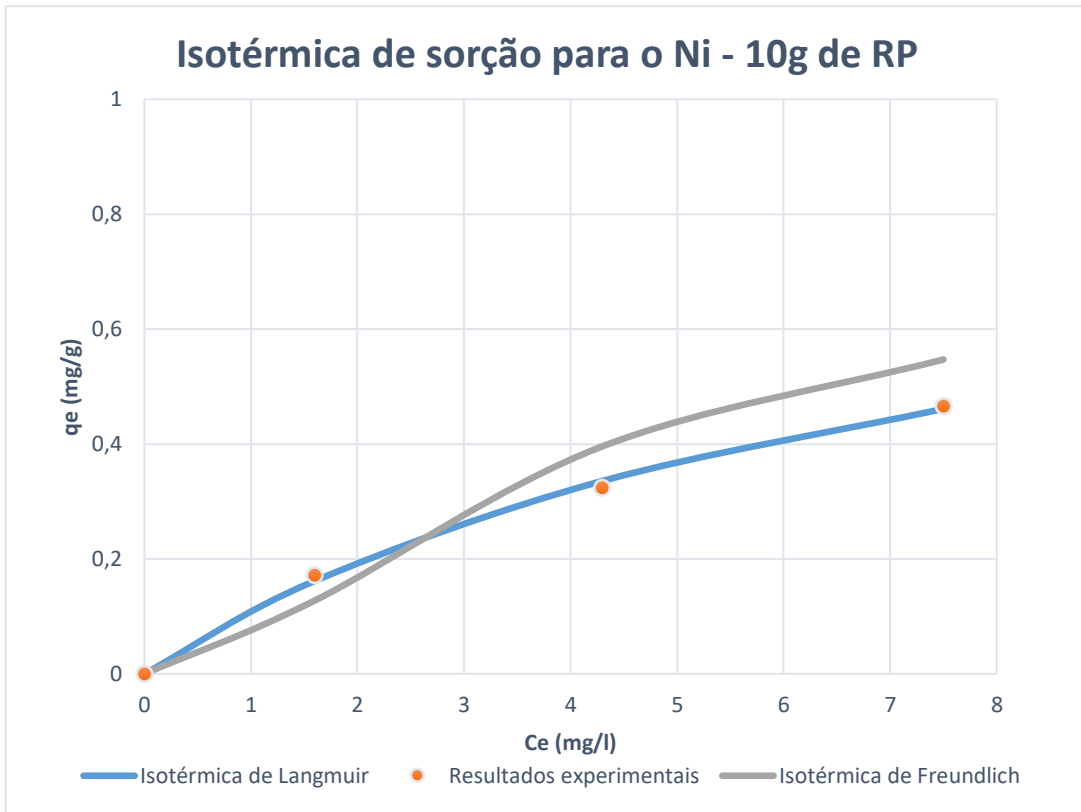


Figura 5.17 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com Ni e adição de 10g de RP)

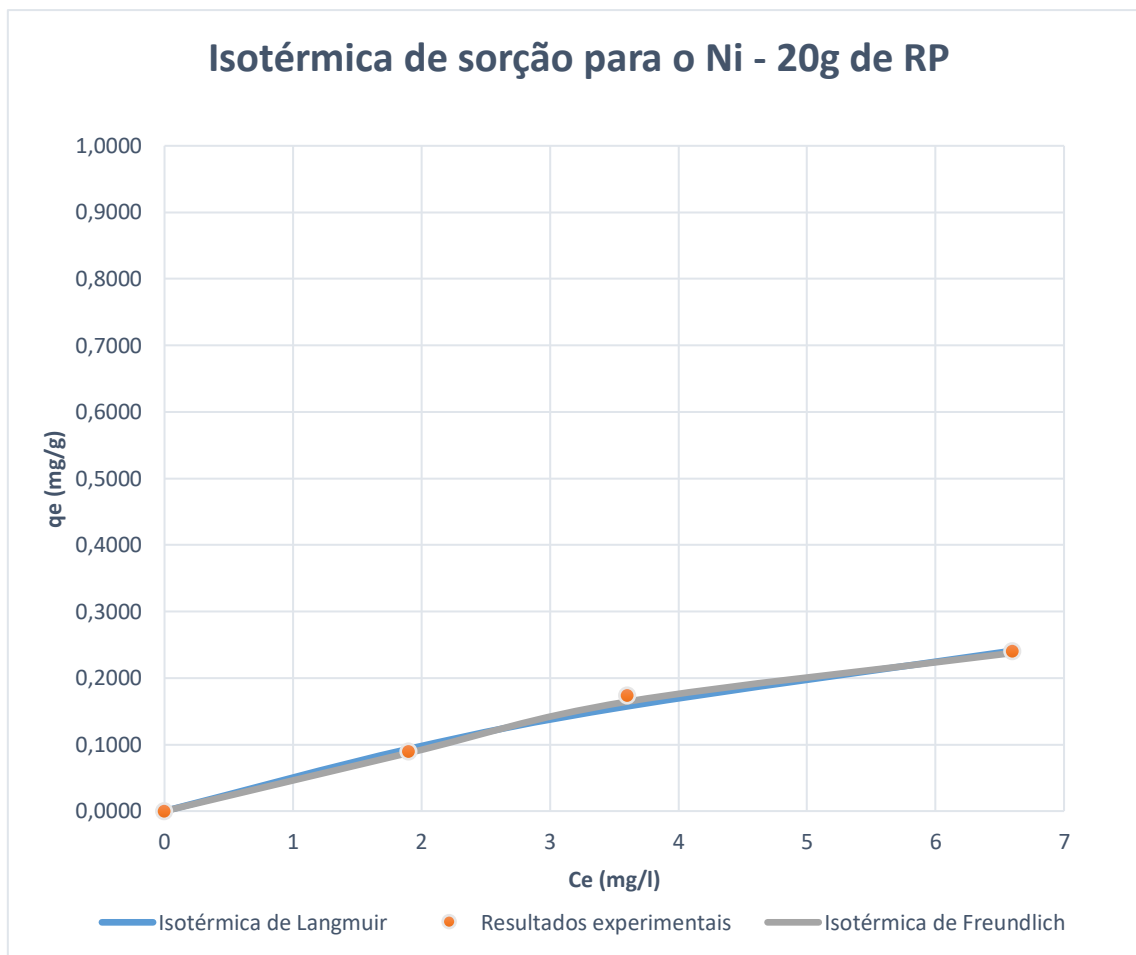


Figura 5.18 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaio com Ni e adição de 20g de RP)

Tabela 5.12 - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o Ni (ensaio com adição de 5g, 10g e 20g de RP)

| Modelos para a isotérmica | | | | | | |
|---------------------------|---|-------------|-------|---|-------------|-------|
| Massa | Langmuir | | | Freundlich | | |
| | $\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \times \log C_e$ | | | $\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \times \log C_e$ | | |
| | Xm | Kl | EMD | Kf | n | EMD |
| 5 g | 0,746545256 | 0,292937681 | 0,093 | 0,16211448 | 2,591218838 | 0,109 |
| 10 g | 0,924854678 | 0,132532025 | 0,028 | 0,0001 | 1,6 | 0,197 |
| 20 g | 0,666008858 | 0,08593291 | 0,017 | 0,01 | 3,6 | 0,016 |

5.3 Ensaio de sorção para a remoção de chumbo

5.3.1. Cinética de remoção de chumbo

Nas Tabelas 5.13 e 5.14 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados no estudo de remoção de chumbo, na presença e ausência de resíduo de porcelanato, respetivamente.

Tabela 5.13 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Pb (com adição de 5g RP)

| Parâmetro | Conc. | Tempo (h) | | | | | |
|---------------|----------------|-----------|------|------|------|------|------|
| | teórica (mg/L) | 0 | 0,25 | 0,75 | 2 | 5 | 24 |
| Pb (mg/l) | 0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| pH | | 6,93 | 6,98 | 6,84 | 6,88 | 6,47 | 7,26 |
| T (°C) | | 21,9 | 21,5 | 21,2 | 20,3 | 20,7 | 21,7 |
| Cond. (µS/cm) | | - | - | - | - | - | - |
| Pb (mg/l) | 10 | 10,4 | 4,9 | 3,1 | 2,2 | 2,1 | 2,0 |
| pH | | 6,93 | 6,98 | 6,84 | 6,88 | 6,47 | 7,26 |
| T (°C) | | 21,9 | 21,5 | 21,2 | 20,3 | 20,7 | 21,7 |
| Cond. (µS/cm) | | - | - | - | - | - | - |
| Pb (mg/l) | 20 | 20,3 | 8,8 | 6,1 | 5,6 | 5,4 | 5,2 |
| pH | | 6,3 | 6,8 | 6,81 | 6,82 | 6,92 | 7,16 |
| T (°C) | | 21,8 | 21,5 | 21,1 | 20,7 | 20,5 | 21,8 |
| Cond. (µS/cm) | | - | - | - | - | - | - |
| Pb (mg/l) | 30 | 30,2 | 15,6 | 11,6 | 9,8 | 9,3 | 9,2 |
| pH | | 5,95 | 6,37 | 6,51 | 6,64 | 6,75 | 7,02 |
| T (°C) | | 21,5 | 21,1 | 21 | 20,4 | 20,5 | 21,9 |
| Cond. (µS/cm) | | - | - | - | - | - | - |

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

Tabela 5.14 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de Pb (sem adição de RP)

| Parâmetro | Conc. | Tempo (h) | | | | | |
|---------------|----------------|-----------|------|------|------|------|------|
| | teórica (mg/L) | 0 | 0,25 | 0,75 | 2 | 5 | 24 |
| Pb (mg/l) | 10 | 10,3 | 10,3 | 10,3 | 10,3 | 10,3 | 10,3 |
| pH | | 5,48 | 5,75 | 5,71 | 5,74 | 5,81 | 5,82 |
| T (°C) | | 22,2 | 21,4 | 21,1 | 20,4 | 20,4 | 21,6 |
| Cond. (µS/cm) | | - | - | - | - | - | - |
| Pb (mg/l) | 20 | 19,8 | 19,8 | 19,8 | 19,8 | 19,8 | 19,8 |
| pH | | 5,19 | 5,53 | 5,51 | 5,52 | 5,6 | 5,39 |
| T (°C) | | 22,3 | 21,5 | 21 | 20,3 | 20,6 | 21,4 |
| Cond. (µS/cm) | | - | - | - | - | - | - |
| Pb (mg/l) | 30 | 28,9 | 28,9 | 28,9 | 28,9 | 28,9 | 28,9 |
| pH | | 5,19 | 5,43 | 5,43 | 5,39 | 5,45 | 5,33 |
| T (°C) | | 22,2 | 21,4 | 21 | 20,3 | 20,4 | 21,4 |
| Cond. (µS/cm) | | - | - | - | - | - | - |

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

Nas Figuras 5.18 e 5.19 é apresentada a variação de temperatura e do pH e da concentração de Pb ao longo das 24 horas em que o ensaio decorreu, para os ensaios com adição de 5g de resíduo de porcelanato. Na Figura 5.20 apresenta-se a variação de temperatura e do pH, para os ensaios sem adição de resíduo de porcelanato. Na Figura 5.21 apresenta-se a variação da condutividade ao longo do tempo para os ensaios com e sem resíduo de porcelanato. A ER acumulada de Pb é apresentada na Figura 5.22.

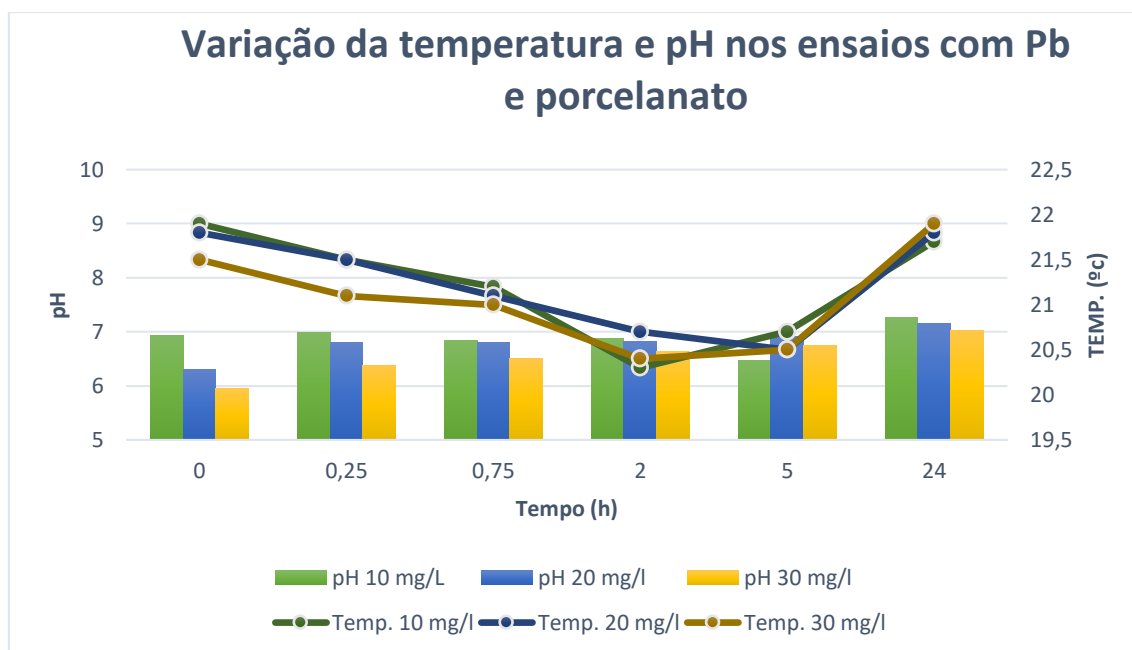


Figura 5.19 - Variação da temperatura e do pH no tempo (ensaio para determinação da cinética de remoção de Pb com adição de 5g de RP)

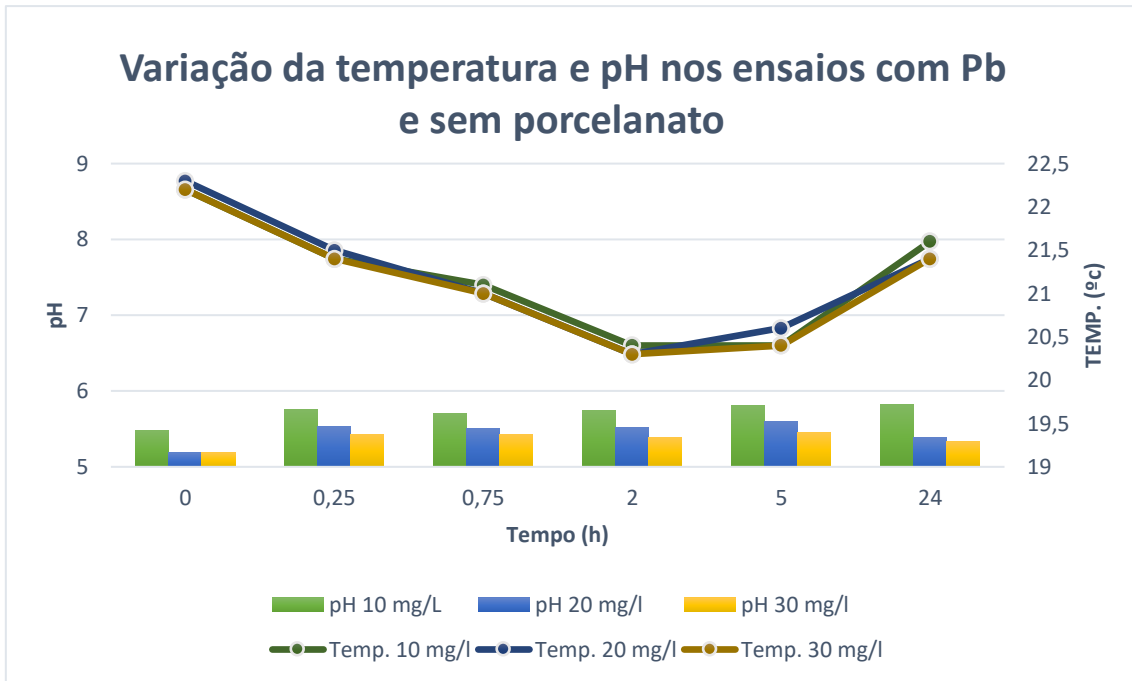


Figura 5.20 - Variação da temperatura e do pH no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Pb sem adição de RP)

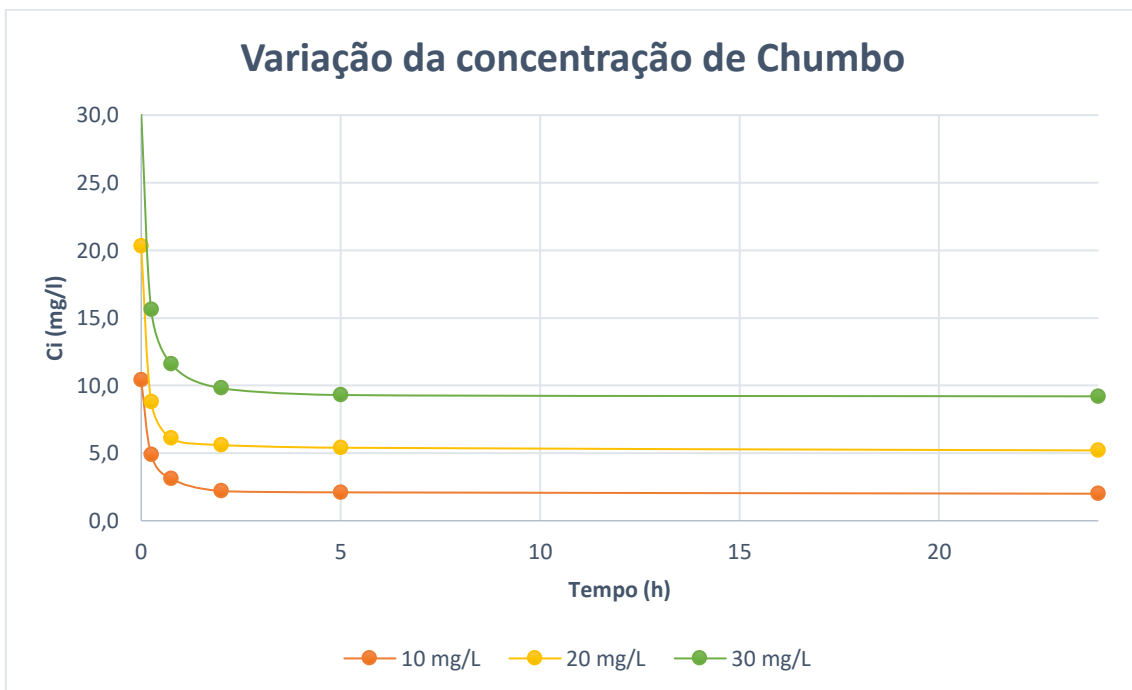


Figura 5.21 - Variação da concentração de Pb no tempo (ensaios para determinação da cinética de remoção de Pb com adição de 5g de RP)

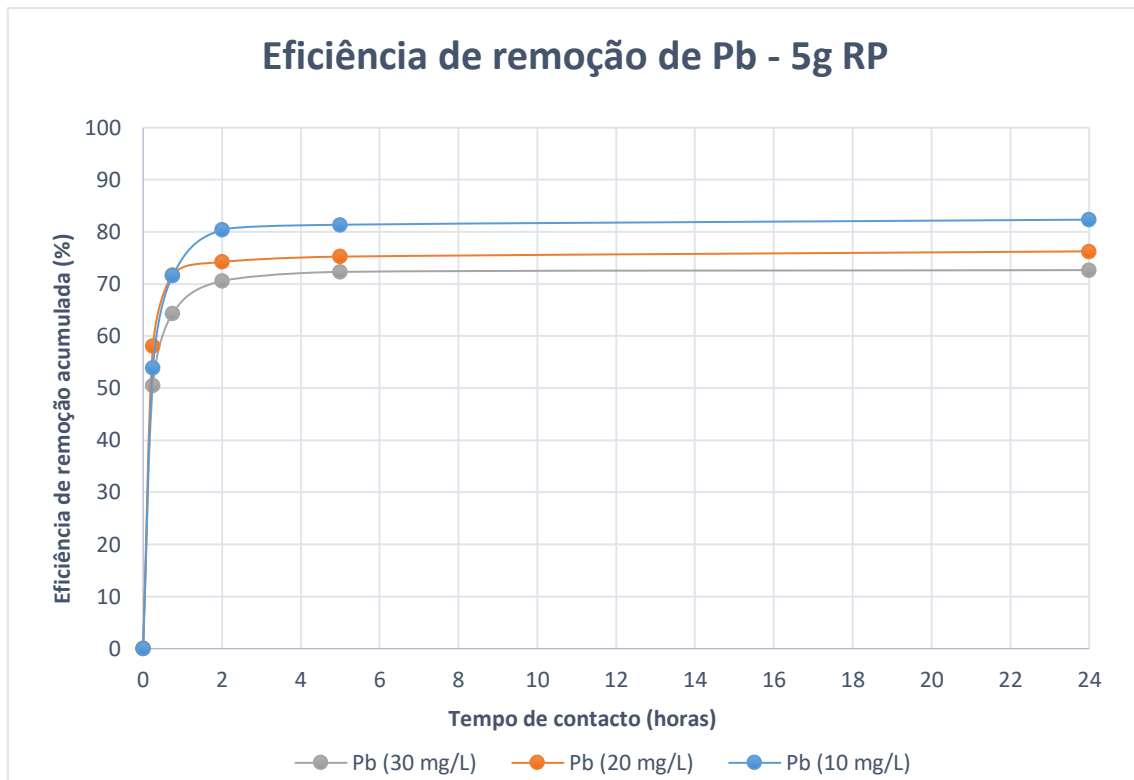


Figura 5.22 - Variação da eficiência de remoção acumulada (ensaios para determinação da cinética de remoção de Pb com adição de 5g de RP)

Nestes ensaios, verificou-se uma descida inicial do pH, para valores na faixa de 6,5-6,9, em alguns casos até às 5h de contacto, subindo de seguida para valores entre 7 e 7,2, às 24h, com uma maior evidência na concentração de 30mg/L.

Para as três concentrações iniciais de Pb, verifica-se uma descida muito significativa da sua concentração nas primeiras duas horas, atingindo o equilíbrio até às 5h de contacto, mantendo-se depois a concentração praticamente inalterada durante as restantes 22 horas de ensaio. Estes são os resultados mais promissores dos 3 metais ensaiados.

A ER de Pb 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 5.15. De uma forma global, as ER foram as melhores obtidas dos três metais, com os seguintes valores:

- 82,4% para $C_i=10$ mg/L;
- 76.3% para $C_i=20$ mg/L;
- 72,7% para $C_i=30$ mg/L.

A partir dos resultados experimentais da variação de Pb, foi realizado ajustamento paramétrico dos resultados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem (Eq. (3.2)) e pseudo-segunda ordem (Eq. (3.5)), para determinar a cinética de remoção do Pb, tendo sido calculado o erro médio quadrático (Eq. (5.2)) como medida de avaliação do ajustamento (Albuquerque, 2003).

Os resultados do ajustamento paramétrico indicam que o modelo de pseudo-primeira ordem é o que melhor se ajusta aos resultados experimentais (Tabela 5.9), indicando que a velocidade da remoção de Pb ocorre de acordo com a expressão da Eq. (3.1). Na Figura 5.16 apresentam-se os resultados experimentais e simulados de q_s , de acordo com a Eq. (3.1).

A Figura 5.22 mostra os resultados experimentais e simulados de q_s , de acordo com a Eq. (3.2).

Tabela 5.15 - Expressões para a cinética de reação do Pb (ensaios com adição de 5g de RP) para o modelo de pseudo primeira ordem

| Ci (teórica mg/l) | Ci (exp mg/l) | Ce (mg/l) | qe (mg/g) | k1 | EMQ |
|------------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|-----------|------------|
| 10 | 10,4 | 2,1 | 0,33 | 4,020 | 0,038 |
| 20 | 20,3 | 5,4 | 0,59 | 5,814 | 0,019 |
| 30 | 30,2 | 9,3 | 0,83 | 4,490 | 0,040 |

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

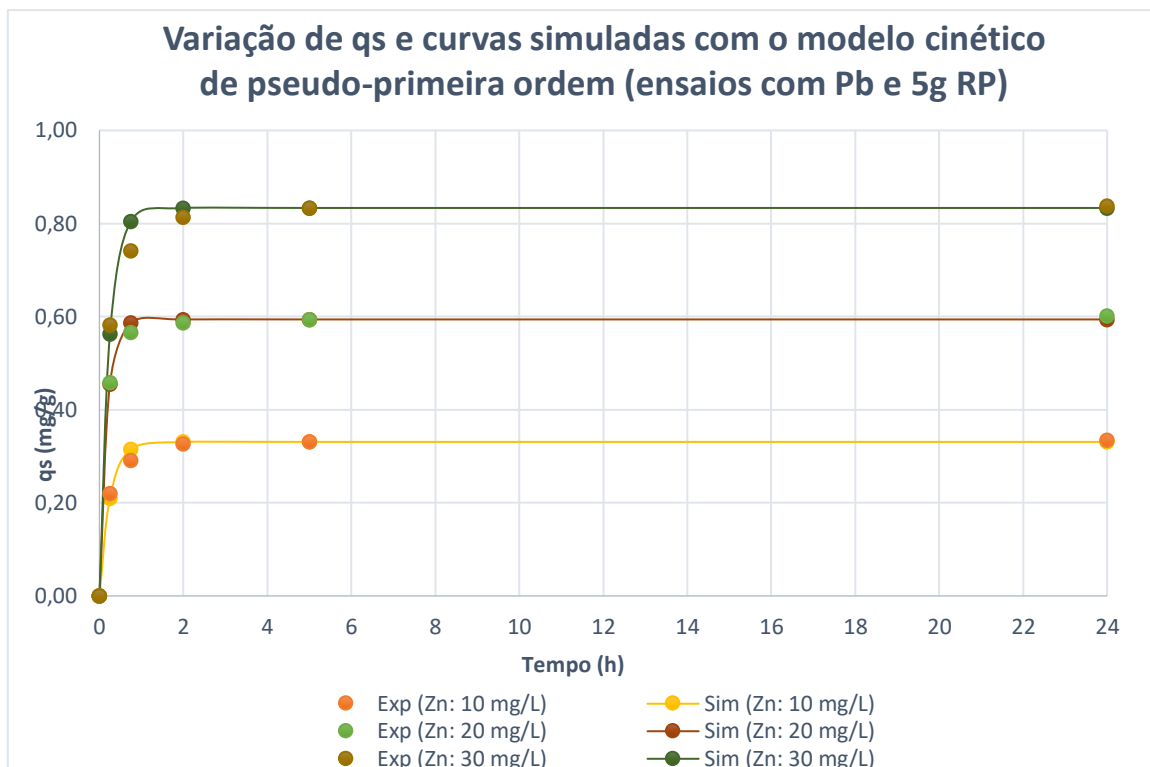


Figura 5.23 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo de pseudo-primeira ordem (ensaios para determinação da cinética de remoção de chumbo com adição de 5g de RP)

5.3.2. Determinação das isotérmicas de remoção de chumbo

Nas Tabelas 5.16 e 5.17 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados para o estudo das isotérmicas de sorção com o Pb, com e sem adição de RP respectivamente, após um período de agitação de 24 horas.

Tabela 5.16 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Pb (com adição de 5g, 10g e 20g de RP)

| Massa de RP (g) | Ci (teórico, mg/l) | Tempo de ensaio | | | | | | | |
|-----------------|--------------------|-----------------|------|--------|--------------------------|-----------|------|--------|--------------------------|
| | | 0 horas | | | | 24 horas | | | |
| | | Ci (mg/l) | pH | T (°C) | Con ($\mu\text{S/cm}$) | Ce (mg/l) | pH | T (°C) | Con ($\mu\text{S/cm}$) |
| 5 | 10 | 10,4 | 6,75 | 22 | 0 | 2 | 7,24 | 21,7 | 0 |
| | 20 | 20,3 | 6,3 | 21,8 | 0 | 5,2 | 7,16 | 21,8 | 0 |
| | 30 | 30,2 | 5,95 | 21,5 | 0 | 9,2 | 7,02 | 21,09 | 0 |
| 10 | 10 | 10,4 | 7,16 | 22,1 | 258 | 1,3 | 7,59 | 21,5 | 331 |
| | 20 | 21 | 6,98 | 22 | 273 | 2,8 | 7,6 | 21,7 | 335 |
| | 30 | 30,6 | 6,44 | 22 | 263 | 4,6 | 7,66 | 21,7 | 329 |
| 20 | 10 | 10,6 | 9,31 | 21,6 | 133 | 0,5 | 9,37 | 20,4 | 231 |
| | 20 | 19,4 | 8,73 | 21,6 | 157 | 1 | 9,39 | 20,4 | 262 |
| | 30 | 29,2 | 8,32 | 21,6 | 160 | 1,6 | 9,39 | 20,4 | 265 |

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

Tabela 5.17 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Pb (sem adição de RP, valores médios de 3 medições)

| Ci teórico (mg/L) | Ci (exp)(mg/L) | Tempo (h) | | | | | |
|-------------------|----------------|-----------|--------|---------------|----------|--------|---------------|
| | | 0 horas | | | 24 horas | | |
| | | pH | T (°C) | Cond. (µS/cm) | pH | T (°C) | Cond. (µS/cm) |
| 10 | 10,4 | 5,48 | 22,2 | 0 | 8,18 | 22,4 | 0 |
| 20 | 20,3 | 5,19 | 22,3 | 0 | 5,39 | 21,4 | 0 |
| 30 | 30,2 | 5,19 | 22,2 | 0 | 5,33 | 21,4 | 0 |
| 10 | 10,4 | 5,28 | 22 | 14 | 6,16 | 21,3 | 14 |
| 20 | 21 | 4,99 | 22,1 | 26 | 5,37 | 21,1 | 27 |
| 30 | 30,6 | 5,02 | 22 | 41 | 5,23 | 21,2 | 41 |
| 10 | 10,6 | 6,02 | 21,8 | 10 | 7,61 | 20,4 | 10 |
| 20 | 19,4 | 5,23 | 21,7 | 16 | 6,25 | 20,4 | 27 |
| 30 | 29,2 | 5,06 | 21,5 | 27 | 5,77 | 20,3 | 17 |

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

Observando os resultados referentes às três quantidades de resíduo utilizadas, 5g, 10g e 20g, verifica-se que o aumento do pH foi ligeiramente superior nos ensaios com a menor Ci (10 mg/l). Tendo em atenção a faixa de valores de pH dos ensaios (5 a 8), esta circunstância terá estado relacionada com a troca catiónica entre o H⁺ e o Pb²⁺, bem como com outros catiões em solução, nomeadamente com o Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ e Al³⁺.

Assim, tendo em atenção os resultados observados nos ensaios com Pb²⁺, é de admitir que a troca catiónica, em simultâneo com a adsorção eletrostática e a precipitação na forma de hidróxidos, terão sido os mecanismos responsáveis pela remoção de Pb, que apresenta os melhores resultados dos três metais testados.

Quando a concentração de metal foi mais elevada, terá ocorrido maior competição, e até repulsão, de iões Pb²⁺ 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

A remoção mássica de Pb, para o Ci mais baixo (10 mg/l), aumentou quando foi aumentada a quantidade de resíduo, tendo-se registado remoções de 8,4 mg/l (5g de RP), 9,1 mg/l (10g de RP) e 10,1 mg/l (20g de RP), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de 0,34 mg/g, 0,6 mg/g e 0,84 mg/g, respetivamente. Estes resultados mostram que foi removido mais de 80% do Pb em 5g de resíduo, tendo a sorção ocorrido predominantemente por complexação/precipitação e adsorção eletrostática.

Para $C_i = 20$ mg/l observaram-se remoções mássicas de 15,1 mg/l (5g de RP), 18,2 mg/l (10g de RP) e 18.4 mg/l (20g de RP), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de 0,18 mg/g, 0,36 mg/g e 0,52 mg/g, respetivamente. Para $C_i = 30$ mg/l observaram-se remoções mássicas de 21 mg/l (5g de RP), 26 mg/l (10g de RP) e 27.6 mg/l (20g de RP), a que corresponderam valores de q_s no equilíbrio de 0,1 mg/g, 0,18 mg/g e 0,28 mg/g, respetivamente.

Estes resultados mostram também que, aumentando a carga de Pb 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 Cr.

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 calculo do erro de ajustamento EMQ (Eq.(5.2)).

Nas Figuras 5.23, 5.24 e 5.25 apresentam-se os valores q_s para o Pb, e as curvas simuladas para os dois modelos, para cada valor de C_e . A Tabela 5.18 tem as expressões deduzidas para ambos os modelos, podendo verificar-se que o modelo de Langmuir ajusta melhor para as massas de 5g, enquanto o de Langmuir e Freundlich ajustam melhor para as massas de 10g e 20g.

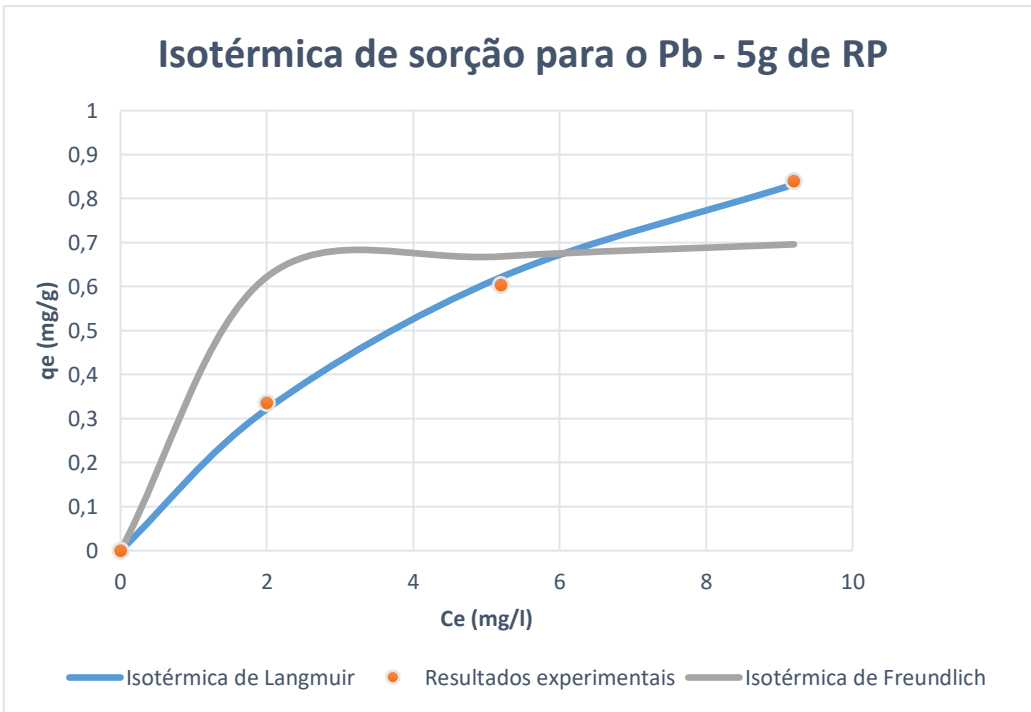


Figura 5.24 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaio com Pb e adição de 5g de RP)

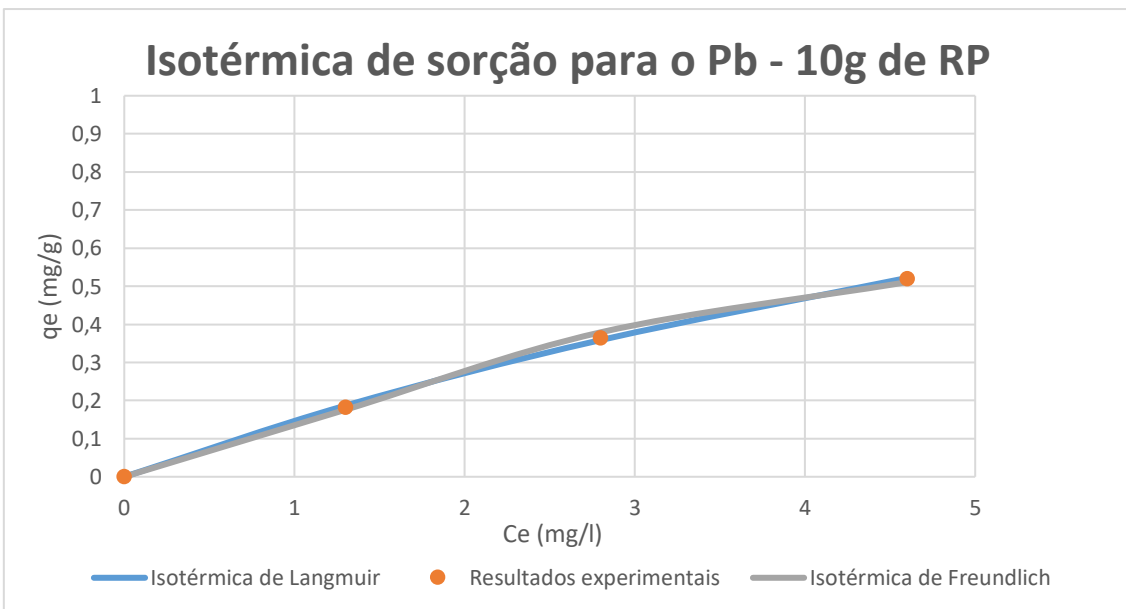


Figura 5.25 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaio com Pb e adição de 10g de RP)

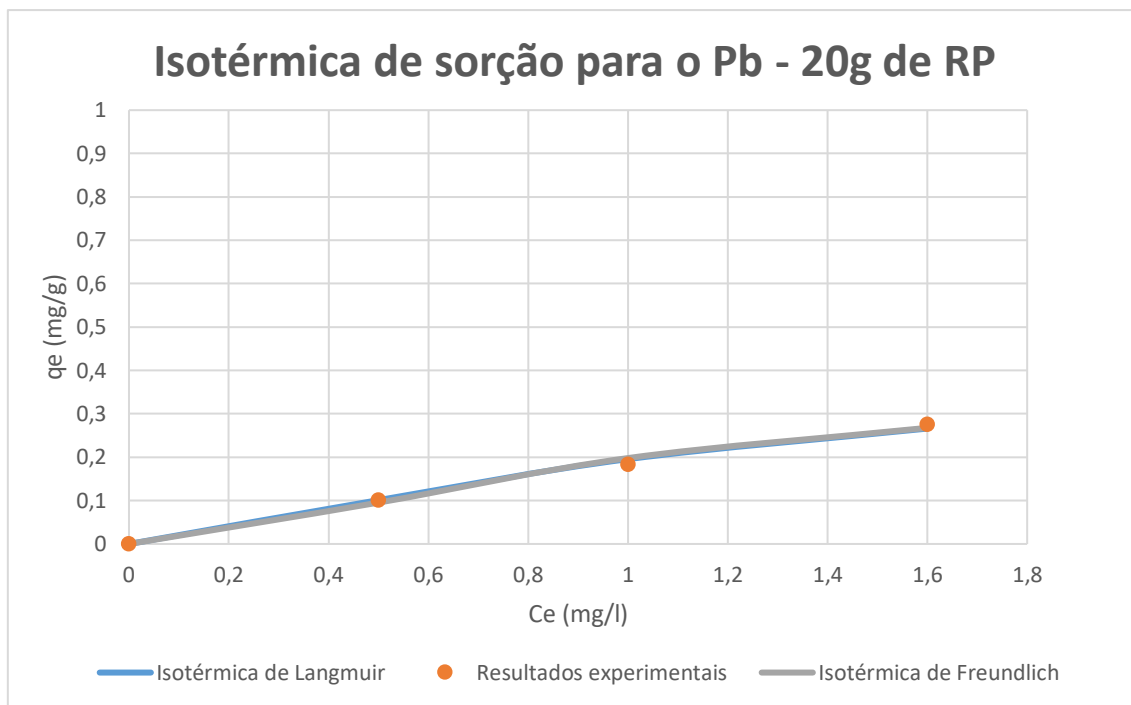


Figura 5.26 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaio com Pb e adição de 20g de RP)

Tabela 5.18 - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o Pb (ensaio 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 | EMD | Kf | n | EMD |
| 5 g | 1,487 | 0,138 | 0,022 | 0,589 | 9 | 0,301 |
| 10 g | 1,777 | 0,090 | 0,011 | 0,106 | 1,639 | 0,028 |
| 20 g | 0,373 | 0,740 | 0,044 | 0,198 | 2,931 | 0,050 |

5.4 Análise comparativa de remoção de metais

Na Tabela 5.20 apresem-se os valores de q_s para os três metais testados neste trabalho (Cr, Ni e Pb) e os testados por Ribeiro (2015) (Zn e Cu), para pos ensaios com 5g de porcelanato.

Tabela 5.19 - Taxa de sorção para Cr, Ni, Pb, Zn e Cu, para 5g de porcelanato

| Metal | Ci teórica (mg/L) | $q_s(e)$ (mg/g) |
|----------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| Crómio | 10 | 0,09 |
| | 20 | 0,10 |
| | 30 | 0,18 |
| Níquel | 10 | 0,36 |
| | 20 | 0,55 |
| | 30 | 0,58 |
| Chumbo | 10 | 0,34 |
| | 20 | 0,60 |
| | 30 | 0,84 |
| Zinco ¹⁾ | 10 | 0,24 |
| | 20 | 0,27 |
| | 30 | 0,22 |
| Cobre ¹⁾ | 10 | 0,36 |
| | 20 | 0,54 |
| | 30 | 0,62 |

¹⁾Valores retirados de Ribeiro (2015)

Pode verificar-se que os resíduos de polimento de porcelanato é eficaz na remoção de Pb, Ni, Cu e Zn, por ordem de importância, podendo ser um material alternativo para ser utilizado em estruturas de tratamento de efluentes com a presença destes metais.

6 Conclusões e Perspetivas de Trabalho Futuro

6.1 Conclusões

A maior parte dos resíduos de porcelanato produzidos a nível mundial é depositada em aterro sanitário ou até no solo e água, podendo causar problemas de saúde pública e pôdo em causa os usos da água e solo. A reutilização e valorização destes resíduos poderá constituir uma alternativa aos métodos convencionais de deposição.

Este trabalho pretendeu estudar uma alternativa para valorizar este resíduo, através da sua utilização como adsorvente para a remoção de crómio, níquel e chumbo, três metais presentes em vários efluentes produzidos por atividades antropogénicas.

Foram realizados ensaios laboratoriais em descontinuo com três concentrações de cada metal, cinco tempos de contacto e três massas de resíduo. Os resultados mostram que a remoção de chumbo foi superior à de níquel e esta muito superior à de crómio, independentemente da concentração de metal utilizada ou da massa de resíduo testada. A remoção de chumbo terá ocorrido por adsorção, permuta iónica e precipitação na forma de hidróxidos, enquanto as remoções de níquel e crómio terão ocorrido maioritariamente por adsorção e precipitação na forma de hidróxidos, tendo em atenção a variação d e pH detetada nos experimentos,

Independentemente da quantidade de resíduo utilizada, a remoção de todos os metais ocorreu maioritariamente nas duas primeiras horas de contato, tendo o equilíbrio sido atingido às cinco horas contacto, de acordo com uma cinética de pseudo-primeira ordem. No caso do chumbo, o modelo de isotérmicas de Langmuir ajusta melhor para as massas de 10g e 20g, enquanto o de Freundlich ajusta melhor para a massa de 5g. No caso do níquel, o modelo de Langmuir explica melhor a sua remoção para as massas de 5g e 10g, enquanto o do Freundlich explica melhor a remoção de níquel para 20g de resíduo. A remoção de crómio, que foi baixa, não segue nenhum dos modelos testado.

O resíduo de porcelanato poderá ser considerado como material adsorvente para a remoção de níquel e chumbo em efluentes com concentrações elevadas destes metais.

6.2 Perspetivas de Trabalho Futuro

Este trabalho pode ter mais desenvolvimento futuro, antevendo-se que poderão ser estudados os seguintes tópicos:

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

7 Referências bibliográficas

1. 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.
2. 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.
3. Anon, (2017). [online] Available at: (http://www.solucoesindustriais.com.br/images/produtos/imagens_10036/p_estacao-de-tratamento-de-efluentes-industriais-4.jpg) [Accessed 23 May 2017].
4. Asano T., Burton F., Leverenz H., Tsuchihashi R., Tchobanoglous G. (2007) - Water reuse. McGrawHill, Nova York, EUA.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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).
9. CALLISTER JR, W. D. Materials science and engineering an introduction, 2 nd ed. New York [USA], John Wiley e Sons Inc, 1991.
10. Costa J. (1999). Caracterização e Constituição do Solo. Fundação Calouste Gulbenkian, 4a ed., Lisboa, Portugal.
11. Couto, G., (2009). Utilização da serragem de Eucalyptus sp. na preparação de carvões ativados. Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, Brasil.
12. Crini G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. Bioresource Technology, 97(9), 1061-1085.
13. 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.

14. Decreto-Lei nº 236/1998. Normas de Qualidade da Água para Diferente Usos. Ministério do Ambiente, 1 de agosto de 1998, Lisboa, Portugal.
15. 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.
16. Fiúza, A., (2002). Limpeza e reabilitação de solos contaminados. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
17. Frontel, C. (1962). The System of Mineralogy: Silica Minerals. vol. 3, 7a edição, John Wiley & Sons. Nova York. 334p.
18. Gomes C. (1988). Argilas. O que São e para que Servem. Fundação C. Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 457 p.
19. Geada, O., (2006). Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
20. Gonzaga, A (2009) Produção de Grês Porcelanato, Relatório, Universidade Regional de Blumenau, Brasil, 110 p.
21. Harben, P. W. (2002). Feldspar. In: The Industrial Minerals HandyBook - A Guide to Markets, Specifications, & Prices, 4th Edition, p.124-129.
22. Hermann, A (2014). Revestimentos em Porcelanatos Relatório, Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil.
23. 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).
24. 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.
25. ima-eu.org. (2017). ima-eu.org - This website is for sale! - ima-eu Resources and Information.. [online] Available at: <http://www.ima-eu.org> [Accessed 12 Apr. 2017].
26. Kaasik A., Vohla C., Motlep R., Mander U. Kirsimae K. (2008). Hydrated calcareous oilshale ash as potential filter media for phosphorus removal in constructed wetlands. Water Research, 42(4-5), 1315-1323.
27. Knox, R.C., Sabatini, D.A e Canter, L.W. (1993) Subsurface Transport and Fate Processes. Lewis Publishers. Florida, USA, 430 pp.
28. 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.
29. Oliveira, A (1998) Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos, Relatório, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 40 p.

30. 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.
31. Opoku B. (2007). Suitability of Different Reactive Filter Media for Onsite Wastewater. Dissertação de Mestrado, KTH Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suécia.
32. Pt.wikipedia.org. (2017). Cerâmica. [online] Available at: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Cer%C3%A2mica> [Accessed 23 Jun. 2017].
33. 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.
34. Murray, H, H, (1986). Clays. In: Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5. ed. Weinheim: VHC, Verlagsgesellschaft, v.A7, p.109-136
35. Neto, N., (2002). Adsorção de Micropoluentes por Casca de Pinheiro. Faculdade de Engenharia Civil da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
36. Ramísio, P. (2007) - Retenção de metais pesados de escorrência rodoviárias por filtração reactiva. Tese de doutoramento. Universidade do Minho, Braga.
37. Ribeiro S. (2015). Utilização de resíduo de polimento de porcelanato para remoção de cobre e zinco de escorrências rodoviárias. Dissertação de Mestrado, UBI, Covilhã, Portugal, 129 p.
38. Rosso, J., Cunha, E. S. e Rojas-Ramírez, R. A. 2005. Características técnicas e polimento de porcelanatos. 2005, 10.
39. Santamaria J., Herguido J., Menéndez M., Monzón A. (1999). Ingeniería de Reactores, Editorial Síntesis SA, Espanha.
40. Servicosdeportaria.com.br.s187919.gridserver.com. (2017). Citar un sitio web - Cite This For Me. [online] Available at: <http://servicosdeportaria.com.br.s187919.gridserver.com/wp-content/uploads/2015/10/porcelanato.jpg> [Accessed 23 Jun. 2017].
41. Silva I. (2013). Desenvolvimento de Agregados Artificiais por Ativação Alcalina de Lamas Residuais para Utilização no Tratamento de Águas Residuais. Tese de Doutoramento, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 231 p.
42. Silva J. (2010). Avaliação da capacidade de tratamento de um biofiltro com utilização de agregados geopoliméricos artificiais, Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 96 p.
43. 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.
44. Rosso, J., Cunha, E. S. e Rojas-Ramírez, R. A. 2005. Características técnicas e polimento de porcelanatos. 2005, 10.

45. 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.
46. 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.
47. Young G., Cole P., Stein S., Kammer T., Graziano F., Bank, F. (1996) - Evaluation and management of highway runoff water quality . Federal Highway Administration N°. 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 crómio.

Nas Tabelas 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 crómio descritos no ponto 5.1.1. 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 - crómio (10 mg/L) e 5g de RP.

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

| Ci (teórico) (mg/L) | Ci (experimental) (mg/L) | Ce (mg/L) |
|------------------------|-----------------------------|--------------|
| 10 | 10,3 | 7,8 |

| 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 | 0,036 | 0,030 | 0,0013 | 0,0000 |
| 0,75 | 0,072 | 0,066 | 0,0052 | 0,0000 |
| 2 | 0,072 | 0,094 | 0,0052 | 0,0005 |
| 5 | 0,100 | 0,100 | 0,0100 | 0,0000 |
| 24 | 0,092 | 0,100 | 0,0084 | 0,0001 |

| EMQ | k1 (h ⁻¹) |
|-------|-----------------------|
| 0,145 | 1,4 |

| Σ (q(exp) ²) | Σ ((q(sim)-q(exp)) ²) |
|--------------------------|-----------------------------------|
| 0,0300 | 0,0006 |

exp: experimental; sim: simulado.

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

| Ci (teórico) (mg/L) | Ci (experimental) (mg/L) | Ce (mg/L) |
|------------------------|-----------------------------|--------------|
| 20 | 19,8 | 17,5 |

| 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 | 0,060 | 0,036 | 0,0036 | 0,0006 |
| 0,75 | 0,052 | 0,071 | 0,0027 | 0,0004 |
| 2 | 0,080 | 0,090 | 0,0064 | 0,0001 |
| 5 | 0,092 | 0,092 | 0,0084 | 0,0000 |
| 24 | 0,096 | 0,092 | 0,0092 | 0,0000 |

| EMQ | k1 (h-1) |
|-------|----------|
| 0,187 | 2,0 |

| $\Sigma (q(\text{exp})^2)$ | $\Sigma ((q(\text{sim})-q(\text{exp}))^2)$ |
|----------------------------|--|
| 0,0303 | 0,0011 |

exp: experimental; sim: simulado.

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

| Ci (teórico) (mg/L) | Ci (experimental) (mg/L) | Ce (mg/L) |
|------------------------|-----------------------------|--------------|
| 30 | 28,9 | 24,8 |

| 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 | 0,132 | 0,131 | 0,0174 | 0,0000 |
| 0,75 | 0,156 | 0,163 | 0,0243 | 0,0000 |
| 2 | 0,164 | 0,164 | 0,0268 | 0,0000 |
| 5 | 0,164 | 0,164 | 0,0268 | 0,0000 |
| 24 | 0,176 | 0,164 | 0,0309 | 0,0001 |

| EMQ | k1 (h-1) |
|-------|----------|
| 0,039 | 6,4 |

| $\Sigma (q(\text{exp})^2)$ | $\Sigma ((q(\text{sim})-q(\text{exp}))^2)$ |
|----------------------------|--|
| 0,1263 | 0,0002 |

exp: experimental; sim: simulado.

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

Nas Tabelas 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 níquel descritos no ponto 5.2.1 e aplicando a metodologia descrita no ponto 4.3.2.1.

Tabela 1.4 - Resultados para o ajustamento paramétrico do modelo cinético de pseudo-primeira ordem - níquel (10 mg/L) e 5g de RP

| Ci (teórico) (mg/L) | Ci (experimental) (mg/L) | Ce (mg/L) |
|------------------------|-----------------------------|--------------|
| 10 | 10,2 | 3,0 |

| 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 | 0,100 | 0,062 | 0,0099 | 0,0014 |
| 0,75 | 0,144 | 0,149 | 0,0206 | 0,0000 |
| 2 | 0,227 | 0,246 | 0,0516 | 0,0004 |
| 5 | 0,287 | 0,285 | 0,0824 | 0,0000 |
| 24 | 0,295 | 0,287 | 0,0870 | 0,0001 |

| EMQ | k1 (h ⁻¹) |
|-------|-----------------------|
| 0,086 | 1,0 |

| Σ (q(exp) ²) | Σ ((q(sim)-q(exp)) ²) |
|--------------------------|-----------------------------------|
| 0,2516 | 0,0019 |

exp: experimental; sim: simulado.

Tabela 1.5 - Resultados para o ajustamento paramétrico do modelo cinético de pseudo-primeira ordem - níquel (20 mg/L) e 5g de RP

| Ci (teórico) (mg/L) | Ci (experimental) (mg/L) | Ce (mg/L) |
|------------------------|-----------------------------|--------------|
| 20 | 20,3 | 6,7 |

| 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 | 0,323 | 0,283 | 0,1043 | 0,0016 |
| 0,75 | 0,427 | 0,483 | 0,1819 | 0,0032 |
| 2 | 0,522 | 0,541 | 0,2727 | 0,0003 |
| 5 | 0,542 | 0,542 | 0,2939 | 0,0000 |
| 24 | 0,550 | 0,542 | 0,3026 | 0,0001 |

| EMQ | k1 (h ⁻¹) |
|-------|-----------------------|
| 0,067 | 3,0 |

| Σ (q(exp) ²) | Σ ((q(sim)-q(exp)) ²) |
|--------------------------|-----------------------------------|
| 1,1554 | 0,0052 |

exp: experimental; sim: simulado.

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

| Ci (teórico) (mg/L) | Ci (experimental) (mg/L) | Ce (mg/L) |
|------------------------|-----------------------------|--------------|
| 30 | 30,1 | 15,7 |

| 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 | 0,307 | 0,282 | 0,0943 | 0,0006 |
| 0,75 | 0,467 | 0,498 | 0,2177 | 0,0010 |
| 2 | 0,562 | 0,572 | 0,3162 | 0,0001 |
| 5 | 0,574 | 0,574 | 0,3298 | 0,0000 |
| 24 | 0,582 | 0,574 | 0,3390 | 0,0001 |

| EMQ | k1 (h-1) |
|-------|----------|
| 0,037 | 2,7 |

| Σ (q(exp)^2) | Σ ((q(sim)-q(exp))^2) |
|---------------------|------------------------------|
| 1,2969 | 0,0018 |

exp: experimental; sim: simulado.

I.3 - Resultados do ajustamento paramétrico para determinação da cinética de remoção do chumbo.

Nas Tabelas I.7 a I.9 apresentam-se os resultados obtidos com o ajustamento paramétrico do modelo de pseudo-primeira ordem com os dados obtidos nos ensaios experimentais com chumbo descritas no ponto 5.3.1 e aplicando a metodologia descrita no ponto 4.3.3.2.

Tabela I.7 - Resultados para o ajustamento paramétrico do modelo cinético de pseudo-primeira ordem - chumbo (10 mg/L) e 5g de RP

| Ci (teórico) (mg/L) | Ci (experimental) (mg/L) | Ce (mg/L) |
|------------------------|-----------------------------|--------------|
| 10 | 10,4 | 2,1 |

| t (h) | q(exp) (mg/g) | q(sim) (mg/g) | q(exp)^2 | (q(sim)-q(exp))^2 |
|-------|---------------|---------------|----------|-------------------|
| 0 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| 0,25 | 0,219 | 0,210 | 0,048 | 0,000 |
| 0,75 | 0,291 | 0,315 | 0,085 | 0,001 |
| 2,00 | 0,327 | 0,331 | 0,107 | 0,000 |
| 5,00 | 0,331 | 0,331 | 0,110 | 0,000 |
| 24,00 | 0,335 | 0,331 | 0,112 | 0,000 |

| EMQ | k1 (h-1) |
|-------|----------|
| 0,038 | 4,0 |

| Σ (q(exp)^2) | Σ ((q(sim)-q(exp))^2) |
|---------------------|------------------------------|
| 0,4613 | 0,0007 |

exp: experimental; sim: simulado.

Tabela I.8 - Resultados para o ajustamento paramétrico do modelo cinético de pseudo-primeira ordem - chumbo (20 mg/L) e 5g de RP

| Ci (teórico) (mg/L) | Ci (experimental) (mg/L) | Ce (mg/L) |
|------------------------|-----------------------------|--------------|
| 20 | 20,3 | 5,4 |

| t (h) | q(exp) (mg/g) | q(sim) (mg/g) | q(exp)^2 | (q(sim)-q(exp))^2 |
|-------|---------------|---------------|----------|-------------------|
| 0 | 0,000 | 0,000 | 0,0000 | 0,00 |
| 0,25 | 0,458 | 0,455 | 0,2102 | 0,0000 |
| 0,75 | 0,566 | 0,586 | 0,3204 | 0,0004 |
| 2 | 0,586 | 0,594 | 0,3434 | 0,0001 |
| 5 | 0,594 | 0,594 | 0,3528 | 0,0000 |
| 24 | 0,602 | 0,594 | 0,3623 | 0,0001 |

| EMQ | k1 (h-1) |
|-------|----------|
| 0,019 | 5,8 |

| Σ (q(exp)^2) | Σ ((q(sim)-q(exp))^2) |
|---------------------|------------------------------|
| 1,5890 | 0,0006 |

exp: experimental; sim: simulado.

Tabela I.9 - Resultados para o ajustamento paramétrico do modelo cinético de pseudo-primeira ordem - chumbo (30 mg/L) e 5g de RP

| Ci (teórico) (mg/L) | Ci (experimental) (mg/L) | Ce (mg/L) |
|------------------------|-----------------------------|--------------|
| 30 | 30,2 | 9,3 |

| t (h) | q(exp) (mg/g) | q(sim) (mg/g) | q(exp)^2 | (q(sim)-q(exp))^2 |
|-------|---------------|---------------|----------|-------------------|
| 0 | 0,000 | 0,000 | 0,0000 | 0,000 |
| 0,25 | 0,582 | 0,562 | 0,3390 | 0,0004 |
| 0,75 | 0,742 | 0,805 | 0,5502 | 0,0040 |
| 2 | 0,814 | 0,833 | 0,6618 | 0,0004 |
| 5 | 0,833 | 0,833 | 0,6947 | 0,0000 |
| 24 | 0,837 | 0,833 | 0,7013 | 0,0000 |

| EMQ | k1 (h-1) |
|-------|----------|
| 0,040 | 4,5 |

| Σ (q(exp)^2) | Σ ((q(sim)-q(exp))^2) |
|---------------------|------------------------------|
| 2,9470 | 0,0048 |

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 crómio

Nos Quadros II.1 e 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 crómio descritos no ponto 5.1.2 e aplicando a metodologia descrita no ponto 4.3.1.2.

Tabela II.1 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Langmuir - crómio e 5g de RQB

Tabela II.1 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Langmuir – crómio 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 | 10,3 | 8 | 0,092 | 0,072 | 0,008 | 0,0004 |
| 20 | 19,8 | 17,4 | 0,096 | 0,128 | 0,009 | 0,0010 |
| 30 | 28,9 | 24,5 | 0,176 | 0,159 | 0,031 | 0,0003 |

| EMQ | Xm | Kl |
|-------|------|------|
| 0,189 | 0,39 | 0,03 |

| Σ (q(exp) ²) | Σ ((q(sim)-q(exp)) ²) |
|---------------------------------|--|
| 0,0487 | 0,0017 |

exp: experimental; sim: simulado.

Tabela II.2 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo isotérmico de Freundlich - crómio 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 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,0000 |
| 10 | 10,3 | 8 | 0,092 | 0,095 | 0,008 | 0,0000 |
| 20 | 19,8 | 17,4 | 0,096 | 0,129 | 0,009 | 0,0011 |
| 30 | 28,9 | 24,5 | 0,176 | 0,144 | 0,031 | 0,0010 |

| EMQ | K | n |
|-------|------|-------|
| 0,209 | 0,01 | 10,00 |

| Σ (q(exp) ²) | Σ ((q(sim)-q(exp)) ²) |
|---------------------------------|--|
| 0,0487 | 0,0017 |

exp: experimental; sim: simulado.

Tabela II.3 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Langmuir - crómio 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 | 10,9 | 10,3 | 0,012 | 0,015 | 0,000 | 0,0000 |
| 20 | 20,9 | 19,7 | 0,024 | 0,015 | 0,001 | 0,0001 |
| 30 | 31 | 30,6 | 0,008 | 0,015 | 0,000 | 0,0000 |

| EMQ | Xm | Kl |
|-------|------|-------|
| 0,421 | 0,01 | 15,98 |

| Σ (q(exp)^2) | Σ ((q(sim)-q(exp))^2) |
|---------------------|------------------------------|
| 0,0008 | 0,0001 |

exp: experimental; sim: simulado.

Tabela II.4 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Freundlich - crómio 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 | 10,9 | 10,3 | 0,012 | 0,015 | 0,000 | 0,0000 |
| 20 | 20,9 | 19,7 | 0,024 | 0,015 | 0,001 | 0,0001 |
| 30 | 31 | 30,6 | 0,008 | 0,015 | 0,000 | 0,0000 |

| EMQ | K | n |
|-------|------|-------------|
| 0,421 | 0,01 | 59025546,33 |

| Σ (q(exp)^2) | Σ ((q(sim)-q(exp))^2) |
|---------------------|------------------------------|
| 0,0008 | 0,0001 |

exp: experimental; sim: simulado.

Tabela II.5 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Langmuir - crómio 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 | 10,5 | 9,6 | 0,009 | 0,005 | 0,000 | 0,0000 |
| 20 | 19,5 | 18,8 | 0,007 | 0,005 | 0,000 | 0,0000 |
| 30 | 31,1 | 30,9 | 0,002 | 0,005 | 0,000 | 0,0000 |

| EMQ | Xm | Kl |
|-------|------|--------|
| 0,465 | 0,01 | 500,00 |

| Σ (q(exp)^2) | Σ ((q(sim)-q(exp))^2) |
|---------------------|------------------------------|
| 0,0001 | 0,0000 |

exp: experimental; sim: simulado.

Tabela II.6 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Freundlich - crómio 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 | 10,5 | 9,6 | 0,009 | 0,006 | 0,000 | 0,0000 |
| 20 | 19,5 | 18,8 | 0,007 | 0,006 | 0,000 | 0,0000 |
| 30 | 31,1 | 30,9 | 0,002 | 0,006 | 0,000 | 0,0000 |

| EMQ | K | n |
|-------|------|------------|
| 0,440 | 0,01 | 73232183,0 |

| Σ (q(exp) ²) | Σ ((q(sim)-q(exp)) ²) |
|---------------------------------|--|
| 0,0001 | 0,0000 |

exp: experimental; sim: simulado.

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

Nos Tabelas II.7 e 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 níquel descritos no ponto 5.2.2. e aplicando a metodologia descrita no ponto 4.3.2.2.

Tabela II.7 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Langmuir - níquel 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 | 10,2 | 2,8 | 0,296 | 0,336 | 0,088 | 0,002 |
| 20 | 20,3 | 6,5 | 0,552 | 0,489 | 0,305 | 0,004 |
| 30 | 30,1 | 15,5 | 0,584 | 0,612 | 0,341 | 0,001 |

| EMQ | Xm | Kl |
|-------|------|-----|
| 0,093 | 0,75 | 0,3 |

| Σ (q(exp) ²) | Σ ((q(sim)-q(exp)) ²) |
|---------------------------------|--|
| 0,7334 | 0,0063 |

exp: experimental; sim: simulado.

Tabela II.8 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Freundlich - níquel 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 |
|------------------------|--------------------|--------------|------------------|------------------|----------|-------------------|
| 22,4 | 39 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,0000 |
| 10 | 10,2 | 2,8 | 0,296 | 0,335 | 0,088 | 0,001 |
| 20 | 20,3 | 6,5 | 0,552 | 0,476 | 0,305 | 0,006 |
| 30 | 30,1 | 15,5 | 0,584 | 0,621 | 0,341 | 0,001 |

| EMQ | K | n |
|-------|------|-----|
| 0,109 | 0,16 | 2,6 |

| $\Sigma (q(\text{exp})^2)$ | $\Sigma ((q(\text{sim})-q(\text{exp}))^2)$ |
|----------------------------|--|
| 0,7334 | 0,0087 |

exp: experimental; sim: simulado.

Tabela II.9 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Langmuir - níquel 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 | 10,2 | 1,6 | 0,172 | 0,162 | 0,030 | 0,0001 |
| 20 | 20,5 | 4,3 | 0,324 | 0,336 | 0,105 | 0,0001 |
| 30 | 30,8 | 7,5 | 0,466 | 0,461 | 0,217 | 0,0000 |

| EMQ | Xm | Kl |
|-------|------|-----|
| 0,028 | 0,92 | 0,1 |

| $\Sigma (q(\text{exp})^2)$ | $\Sigma ((q(\text{sim})-q(\text{exp}))^2)$ |
|----------------------------|--|
| 0,3517 | 0,0003 |

exp: experimental; sim: simulado.

Tabela II.10 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Freundlich - níquel 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 | 10,2 | 1,6 | 0,172 | 0,128 | 0,030 | 0,0020 |
| 20 | 20,5 | 4,3 | 0,324 | 0,396 | 0,105 | 0,0052 |
| 30 | 30,8 | 7,5 | 0,466 | 0,547 | 0,217 | 0,0066 |

| EMQ | K | n |
|-------|------|-----|
| 0,197 | 0,00 | 1,6 |

| $\Sigma (q(\text{exp})^2)$ | $\Sigma ((q(\text{sim})-q(\text{exp}))^2)$ |
|----------------------------|--|
| 0,3517 | 0,0137 |

exp: experimental; sim: simulado.

Tabela II.11 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Langmuir - níquel 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 | 2,7 | 0 | 0 | 0,295805 | 0 | 0,0000 |
| 10 | 10,9 | 1,9 | 0,09 | 0,093 | 0,008 | 0,0000 |
| 20 | 21 | 3,6 | 0,174 | 0,157 | 0,030 | 0,0003 |
| 30 | 30,6 | 6,6 | 0,24 | 0,241 | 0,058 | 0,0000 |

| EMQ | Xm | Kl |
|-------|------|------|
| 0,055 | 0,67 | 0,09 |

| $\Sigma (q(\text{exp})^2)$ | $\Sigma ((q(\text{sim})-q(\text{exp}))^2)$ |
|----------------------------|--|
| 0,0960 | 0,0003 |

exp: experimental; sim: simulado.

Tabela II.12 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Freundlich - níquel 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 | 10,9 | 1,9 | 0,09 | 0,087 | 0,008 | 0,0000 |
| 20 | 21 | 3,6 | 0,174 | 0,165 | 0,030 | 0,0001 |
| 30 | 30,6 | 6,6 | 0,24 | 0,238 | 0,058 | 0,0000 |

| EMQ | K | n |
|-------|------|-----|
| 0,033 | 0,01 | 3,6 |

| $\Sigma (q(\text{exp})^2)$ | $\Sigma ((q(\text{sim})-q(\text{exp}))^2)$ |
|----------------------------|--|
| 0,0960 | 0,0001 |

exp: experimental; sim: simulado.

II.3 - Resultados do ajustamento paramétrico para determinação das isotérmicas de sorção do chumbo.

Nos Quadros II.13 e II.18 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 chumbo descritos no ponto 5.3.2 e aplicando a metodologia descrita no ponto 4.3.3.2.

Tabela II.13 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Langmuir - chumbo 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 | 10,4 | 2 | 0,336 | 0,322 | 0,113 | 0,000 |
| 20 | 20,3 | 5,2 | 0,604 | 0,622 | 0,365 | 0,000 |
| 30 | 30,2 | 9,2 | 0,840 | 0,832 | 0,706 | 0,000 |

| EMQ | Xm | Kl |
|-------|------|-----|
| 0,022 | 1,49 | 0,1 |

| Σ q(exp) ² | Σ ((q(sim)-q(exp)) ²) |
|------------------------------|--|
| 1,1833 | 0,0006 |

exp: experimental; sim: simulado.

Tabela II.14 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Freundlich - chumbo 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 |
|------------------------|--------------------|--------------|------------------|------------------|---------------------|------------------------------|
| 20,4 | 27 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,0000 |
| 10 | 10,4 | 2 | 0,336 | 0,622 | 0,113 | 0,082 |
| 20 | 20,3 | 5,2 | 0,604 | 0,669 | 0,365 | 0,004 |
| 30 | 30,2 | 9,2 | 0,84 | 0,696 | 0,706 | 0,021 |

| EMQ | K | n |
|-------|------|-----|
| 0,301 | 0,59 | 9,0 |

| Σ q(exp) ² | Σ ((q(sim)-q(exp)) ²) |
|------------------------------|--|
| 1,1833 | 0,1069 |

exp: experimental; sim: simulado.

Tabela II.15 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Langmuir - chumbo 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 | 10,4 | 1,3 | 0,182 | 0,187 | 0,033 | 0,0000 |
| 20 | 21 | 2,8 | 0,364 | 0,359 | 0,132 | 0,0000 |
| 30 | 30,6 | 4,6 | 0,52 | 0,522 | 0,270 | 0,0000 |

| EMQ | Xm | Kl |
|-------|------|-----|
| 0,011 | 1,78 | 0,1 |

| Σ q(exp) ² | Σ ((q(sim)-q(exp)) ²) |
|------------------------------|--|
| 0,4360 | 0,0001 |

exp: experimental; sim: simulado.

Tabela II.16 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Freundlich - chumbo 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 | 10,4 | 1,3 | 0,182 | 0,176 | 0,033 | 0,0000 |
| 20 | 21 | 2,8 | 0,364 | 0,379 | 0,132 | 0,0002 |
| 30 | 30,6 | 4,6 | 0,52 | 0,511 | 0,270 | 0,0001 |

| EMQ | K | n |
|-------|------|-----|
| 0,028 | 0,11 | 1,6 |

| $\Sigma (q(\text{exp})^2)$ | $\Sigma ((q(\text{sim})-q(\text{exp}))^2)$ |
|----------------------------|--|
| 0,4360 | 0,0004 |

exp: experimental; sim: simulado.

Tabela II.17 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Langmuir - chumbo 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 | 10,6 | 0,5 | 0,101 | 0,101 | 0,010 | 0,0000 |
| 20 | 19,4 | 1 | 0,184 | 0,196 | 0,034 | 0,0001 |
| 30 | 29,2 | 1,6 | 0,276 | 0,266 | 0,076 | 0,0001 |

| EMQ | Xm | Kl |
|-------|------|------|
| 0,044 | 0,37 | 0,74 |

| $\Sigma (q(\text{exp})^2)$ | $\Sigma ((q(\text{sim})-q(\text{exp}))^2)$ |
|----------------------------|--|
| 0,1202 | 0,0002 |

exp: experimental; sim: simulado.

Tabela II.18 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Freundlich - chumbo 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 | 10,6 | 0,5 | 0,101 | 0,095 | 0,010 | 0,0000 |
| 20 | 19,4 | 1 | 0,184 | 0,198 | 0,034 | 0,0002 |
| 30 | 29,2 | 1,6 | 0,276 | 0,268 | 0,076 | 0,0001 |

| EMQ | K | n |
|-------|------|-----|
| 0,050 | 0,20 | 2,9 |

| $\Sigma (q(\text{exp})^2)$ | $\Sigma ((q(\text{sim})-q(\text{exp}))^2)$ |
|----------------------------|--|
| 0,1202 | 0,0003 |

exp: experimental; sim: simulado.