



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Engenharia

Desenvolvimento de Agregados Artificiais por Ativação Alcalina de Lamas Residuais para Utilização no Tratamento de Águas Residuais

Isabel Cristina Castanheira e Silva

Tese para obtenção do Grau de Doutor em
Engenharia Civil
(3º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutor António Albuquerque
Co-orientador: Prof. Doutor João Castro-Gomes

Covilhã, março de 2013

À Ana e ao João

Agradecimentos

A autora deste trabalho agradece a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram de alguma forma para a sua realização e, em particular:

Ao Sr. Professor António Albuquerque, pela sua orientação científica, pelo contínuo apoio e estímulo, pelos ensinamentos, conselhos e boa disposição em todos os momentos.

Ao Sr. Professor João Castro-Gomes, pela sua co-orientação e disponibilidade demonstrada e pelos ensinamentos.

À ESA (IPCB) e à UBI pelos meios disponibilizados.

Aos meus amigos, pelo carinho e apoio demonstrados

À minha família, pelo importante e constante apoio e encorajamento, e pela compreensão nos momentos mais difíceis.

Ao Luís pela dedicação, colaboração e companheirismo

Resumo

Os geopolímeros são materiais artificiais obtidos por ativação alcalina de materiais aluminossilicatados. No presente trabalho, desenvolveram-se inicialmente vários agregados geopoliméricos artificiais (AGA), utilizando lamas residuais das minas da Panasqueira e diferentes razões R(P/S) e R(S/H), tendo sido selecionada uma mistura mais estável em água para ser utilizada como meio de enchimento de sistemas de tratamento de águas residuais.

O AGA foi posteriormente testado em termos de resistência à compressão, ataque ácido e desgaste, para diferentes condições de cura a seco e em água, e as suas propriedades físicas e químicas foram analisadas, tendo sido observado que a densidade, superfície específica, resistência e durabilidade eram próximas das de outros materiais comumente utilizados como meio de enchimento e, portanto, adequadas para utilização em sistemas de tratamento.

Verificou-se que a desintegração de amostras produzidas em determinadas condições de cura, o aumento do pH da água e o decréscimo na resistência em água estariam associados a uma reação de geopolimerização incompleta, que poderá ser explicada por uma insuficiente concentração da solução de ativação, tendo resultando numa baixa dissolução de Si e Al.

Os AGA foram posteriormente utilizados num filtro vertical de escoamento descendente para avaliar a sua eficácia na remoção de poluentes característicos das águas residuais urbanas, tendo sido observado que, independentemente das condições de operação, a remoção de fósforo ocorreu essencialmente por sorção e a de matéria orgânica, amónio e nitrato ocorreu através de mecanismos de biodegradação, a taxas e eficiências próximas das observadas em estudos onde foram utilizados outros agregados.

Os ensaios em descontínuo permitiram uma remoção de matéria orgânica e amónio muito mais elevada do que os ensaios em contínuo, o que terá estado relacionado com a ocorrência de um tempo de retenção muito superior que favoreceu o contacto entre compostos poluentes e o biofilme.

Assim, o desenvolvimento de materiais artificiais por ativação alcalina de lamas residuais para utilização como meio de enchimento de sistemas de tratamento por filtração, apresenta-se como uma solução viável para competir com os materiais tradicionalmente utilizados.

Palavras-chave

Agregados geopoliméricos artificiais, lamas residuais, sistemas de tratamento, sorção, biodegradação

Abstract

Geopolymeric binders are artificial materials obtained by alkaline activation of alumino-silicate materials. In this work, several geopolymeric artificial aggregates (AGA) were initially developed, using waste mud from Panasqueira's mines and various ratios R(P/S) and R(S/H). The mixture that present itself as the most stable in water was selected to be used as a fix-film wastewater treatment processes.

After that, the AGA's compression strength was tested, as well as its resistance to acid attack and abrasion, for different dry conditions and water immersion conditions. Also, its physical and chemical proprieties were analyzed, and it was observed that the density, the specific surface area, the resistance and the durability were close to the ones existent in another materials, commonly used as fix-film wastewater treatment processes. Therefore, those proprieties are adequate for that.

It was verified that the disintegration of samples produced under certain curing conditions, the rise of the water pH and decrease of the water resistance would be associated to an incomplete geopolymerization reaction, that might be explained by an insufficient concentration of the activation solution, which resulted in a low Si and Al dissolution rate.

Following that, the AGA were put on a biological filter, that filtrates through submerged packed bed, in order to evaluate its efficiency in removing specific pollutants of urban residual waters. It was observed that, independently of the operating conditions, the phosphor removal occurred essentially through sorption and that the organic matter, ammonia and nitrate removal occurred through biodegradation mechanisms. The rates and efficiency of those processes were close to the ones observed in studies where other aggregates were used.

The fed-batch assays allowed a much higher organic matter and ammonia removal than the ones operated in continuous. This may have been related to a much elevated retention time, which favored the contact between pollutants and the biofilm.

Hence, the development of artificial materials through alkaline activation of waste mud in order to be used as fix film in waste water treatment by filtration presents itself as viable solution to compete with the traditionally used materials.

Keywords

Geopolymeric artificial aggregates, waste mud, wastewater treatment, sorption, biodegradation

Índice

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Enquadramento e justificação.....	1
1.2. Objetivos	4
1.3. Estrutura da tese.....	5
2. TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS	7
2.1. Características das águas residuais domésticas	7
2.2. Sistemas de tratamento de águas residuais	8
2.3. Sistemas de tratamento por filtração	11
2.3.1. Descrição e funcionamento	11
2.3.2. Materiais de enchimento	13
2.3.3. Biofilme	16
2.3.4. Parâmetros de operação	17
2.4. Hidrodinâmica em sistemas de tratamento por filtração.....	19
2.4.1. Ensaio de traçagem	19
2.4.2. Utilização de modelos matemáticos para estimar parâmetros caracterizadores da hidrodinâmica.....	22
2.5. Mecanismos de remoção.....	25
2.5.1. Sorção	26
2.5.2. Remoção biológica	29
3. MATERIAIS OBTIDOS POR ATIVAÇÃO ALCALINA	35
3.1. Descrição	35
3.2. Processo de ativação alcalina	37
3.3. Aplicação de geopolímeros.....	39
3.4. Benefícios ambientais.....	40
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
4.1. Plano experimental.....	43
4.2. Descrição	44
4.2.1. Desenvolvimento e caracterização do geopolímero.....	44
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
5.1. Desenvolvimento e caracterização do geopolímero	49
5.1.1. Materiais	49
5.1.2. Fase experimental I - Ensaio preliminares.....	52
5.1.3. Fase experimental II - Ensaio de caracterização do material geopolimérico.....	61
5.1.3.1. Ensaio de resistência à compressão	61
5.1.3.2. Ensaio de resistência aos ácidos	62

5.1.3.3. Densidade, índice de vazios, absorção de água e microporosidade	63
5.1.3.4. Teste de durabilidade Slake	64
5.1.3.5. Caracterização mineralógica e estrutural	65
5.2. Aplicação do geopolímero	67
5.2.1. Descrição do filtro e do meio de enchimento	67
5.2.2. Operação do filtro.....	69
5.2.2.1. Fase experimental III - Ensaios de traçagem.....	69
5.2.2.2. Fase Experimental IV - Ensaios de sorção	70
5.2.2.3. Fase Experimental V - Ensaios de biodegradação	71
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
6.1. Fase Experimental II - Caracterização do geopolímero	77
6.1.1. Ensaios de resistência à força de compressão.....	77
6.1.2. Ensaios de resistência aos ácidos.....	79
6.1.3. Densidade, índice de vazios, absorção de água e microporosidade.....	83
6.1.4. Teste de durabilidade Slake	84
6.1.5. Caracterização mineralógica e estrutural.....	85
6.2. Aplicação do geopolímero	90
6.2.1. Fase Experimental III - Ensaios de traçagem	90
6.2.2. Fase Experimental IV - Ensaios de sorção.....	98
6.2.3. Fase Experimental V - Ensaios de biodegradação	104
7. CONCLUSÕES	127
7.1. Conclusões	127
7.2. Perspetivas de trabalhos futuros.....	129
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	130
LISTA DE PUBLICAÇÕES REALIZADAS NO ÂMBITO DA TESE	147
ANEXOS	149
ANEXO I - Resultados dos ensaios preliminares.....	151
ANEXO II - Resultados dos ensaios de caracterização do material geopolimérico	161
ANEXO III - Expressões para cálculo de momentos de distribuição nas curvas DTR e soluções analíticas para o modelo ADR	167
ANEXO IV - Resultados dos ensaios de sorção para o sistema sólido líquido e curva de calibração para o cloreto de sódio	173
ANEXO V - Resultados dos ensaios de traçagem.....	177
ANEXO VI - Resultados dos ensaios de sorção.....	191
ANEXO VII - Resultados dos ensaios de biodegradação.....	201

Lista de Figuras

Figura 2.1. Sistemas de tratamento por filtração	12
Figura 2.2. Representação esquemática da formação de um biofilme.....	17
Figura 2.3. Curva típica de saturação de adsorvente em leito fixo	29
Figura 3.1. Tetraedros de SiO ₄ e AlO ₄	37
Figura 3.2. Tipos de poli (sialato)	38
Figura 3.3. Lamas residuais das minas da Panasqueira	40
Figura 5.1. Aspeto das lamas	49
Figura 5.2. Espectros XRD da lama residual das Minas da Panasqueira	50
Figura 5.3. Curva de distribuição granulométrica diferencial da lama residual das Minas da Panasqueira	51
Figura 5.4. Ensaio de imersão em água de amostras de material geopolimérico	54
Figura 5.5. Medição do pH da água após imersão de amostras.....	54
Figura 5.6. Variação do pH da água de imersão das amostras em função do tempo de imersão....	60
Figura 5.7. Condições de ensaio de resistência à compressão.....	62
Figura 5.8. Tipos de agregados.....	63
Figura 5.9. Microporosímetro de mercúrio	64
Figura 5.10. Equipamento para ensaio de durabilidade	65
Figura 5.11. Representação esquemática do filtro	67
Figura 5.12. Filtro na fase de enchimento	68
Figura 5.13. Meio de enchimento (AGA com 2 cm)	69
Figura 5.14. AGA em processo de colonização no biofiltro	74
Figura 5.15. Filtro na fase de operação	75
Figura 6.1. Variação da resistência à compressão de provetes após de imersão em água	77
Figura 6.2. Aspeto de um provete antes da imersão em solução ácida.....	79
Figura 6.3. Aspeto de um provete depois da imersão em solução de ácido sulfúrico durante 3 meses	79
Figura 6.4. Médias das massas dos provetes antes e depois do contacto com a solução de ácido acético, para diferentes períodos de imersão	80
Figura 6.5. Médias das massas dos provetes antes e depois do contacto com a solução de ácido sulfúrico, para diferentes períodos de imersão	80
Figura 6.6. Perda de peso em massa para amostras expostas a solução ácidas 5%	81
Figura 6.7. Evolução ao longo do tempo da resistência à compressão após contacto com soluções ácidas.....	82
Figura 6.8. Aspeto do material após Teste de Slake	85
Figura 6.9. Espectros da análise de difração de raios-X (XRD) de diferentes materiais	86
Figura 6.10. Espectros FTIR de diferentes materiais	88
Figura 6.11. Curvas DTR experimentais e calculadas para o caudal de 1 L/h	95
Figura 6.12. Curvas DTR experimentais e calculadas para o caudal de 2 L/h	96

Figura 6.13. Curvas DTR experimentais e calculadas para o caudal de 3 L/h	97
Figura 6.14. Variação da concentração de afluente e efluente dos quatro solutos ao longo do tempo de ensaio - Fase IV	99
Figura 6.15. Variação do pH ao longo do tempo de ensaio - Fase IV	99
Figura 6.16. Variação da remoção dos quatro iões ao longo do tempo do ensaio - Fase IV	100
Figura 6.17. Variação da massa sorvida para os quatro iões ao longo do tempo do ensaio - Fase IV	101
Figura 6.18. Variação do CQO ao longo do tempo - Séries V.1	106
Figura 6.19. Cargas orgânica aplicada e removida de CQO (a) e eficiência de remoção (b)- Séries V.1	107
Figura 6.20. Variação de CQO ao longo do tempo - Séries V.2	108
Figura 6.20. (cont.) Variação de CQO ao longo do tempo - Séries V.2	109
Figura 6.21. Cargas orgânica aplicada e removida de CQO (a) e eficiência de remoção (b) - Séries V.2	111
Figura 6.22. Variação da amónia ao longo do tempo - Séries V.1	113
Figura 6.23. Cargas aplicada e removida de amónia (a) e eficiência de remoção (b) - Séries V.1.	114
Figura 6.24. Variação da amónia ao longo do tempo - Séries V.2	115
Figura 6.24. (cont.) Variação da amónia ao longo do tempo - Séries V.2.	116
Figura 6.25. Carga aplicada e removida de amónio (a) e eficiência de remoção (b) Séries V.2. ...	117
Figura 6.26. Variação do fosfato ao longo do tempo - Séries V.1.	120
Figura 6.27. Variação do fosfato ao longo do tempo - Séries V.2.	121
Figura 6.28. Variação do OD ao longo do biofiltro em todas as Séries	122
Figura 6.29. Relação entre a carga orgânica aplicada e carga orgânica removida Séries V.1.1 e V.2.1 e Séries V.1.2 e V.2.2	124
Figura 6.30. Relação entre a carga orgânica aplicada e carga orgânica removida Séries V.1.3 e V.2.3 e Séries V.1.4 e V.2.4	125

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Valores limite de emissão de acordo com legislação vigente	8
Tabela 2.2. Eficiências de remoção de poluentes característicos de águas residuais domésticas em algumas operações e processos de tratamento.....	9
Tabela 2.3. Níveis de tratamento mais comuns em ETAR	10
Tabela 2.4. Variação de alguns parâmetros característicos para diferentes tipos de águas residuais domésticas	10
Tabela 2.5 - Características de alguns tipos de material de enchimento utilizados em biofiltros ..	15
Tabela 2.6 - Relações para o cálculo das características das curvas DTR	21
Tabela 2.7. Variação do número de dispersão para diferentes graus de dispersão.....	24
Tabela 2.8. Principais mecanismos de remoção de contaminantes em biofiltros.....	25
Tabela 4.1. Plano experimental e objetivos	43
Tabela 4.2. Descrição sumária dos ensaios preliminares - Fase I	44
Tabela 4.3. Ensaios de caracterização do material geopolimérico - Fase II	45
Tabela 4.4. Ensaios de traçagem - Fase III (Série III.1 e Série III.2)	46
Tabela 4.5. Ensaios de sorção - Fase IV (Série IV)	46
Tabela 4.6. Ensaios de biodegradação - Fase V (Série V.1 e Série V.2).....	47
Tabela 5.1. Composição química da lama residual das Minas da Panasqueira	50
Tabela 5.2. Composição química da mistura geopolimérica e razões em massa (R(S/H) e R(P/S))	53
Tabela 5.3. Amostras desintegradas (a sombreado) após imersão em água	56
Tabela 5.4. Número de dias necessários para obter o pH da água inferior a 8 - Series I.1 e I.2	58
Tabela 5.5. Resultados do teste de Scheffé: influência de R(P/S) no tempo para se atingir um $\text{pH} \leq 8$	59
Tabela 5.6. Resultados do teste de Scheffé: influência de R(S/H) no tempo para se atingir um $\text{pH} \leq 8$	59
Tabela 5.7. Parâmetros do modelo de decaimento exponencial simples	60
Tabela 5.8. Classificação baseada num ciclo de desgaste em meio húmido Id1	65
Tabela 5.9. Soluções-mãe para preparar a solução de alimentação nos ensaios de sorção	71
Tabela 5.10. Soluções usadas para preparar a solução de alimentação	73
Tabela 6.1. Propriedades físicas do material	83
Tabela 6.2. Características internas do material	83
Tabela 6.3. Índice do teste de Slake baseado num ciclo de desgaste.....	85
Tabela 6.4. Composição química em óxidos do precursor e dos materiais ativados alcalinamente por espectroscopia de energia dispersiva (% massa)	87
Tabela 6.5. Bandas vibracionais (IR) características de materiais ativados alcalinamente	88
Tabela 6.6. Características das curvas DTR para a Série III.1 (sem biomassa)	90
Tabela 6.7. Características das curvas DTR para a Séries III.2 (com biomassa)	91
Tabela 6.8. Resultados do ajustamento do modelo ADR para os ensaios de traçagem	94

Tabela 6.9. Variação de CQO nos ensaios em contínuo - Série V.1	104
Tabela 6.10. Variação de CQO nas Séries V.2	108
Tabela 6.11. Variação de amónio nos ensaios em contínuo - Série V.1.	112
Tabela 6.12. Variação de amónio nos ensaios em descontínuo - Séries V.2	115
Tabela 6.13. Variação de fosfato nos ensaios em contínuo - Séries V.1	119
Tabela 6.14. Variação de fosfato nos ensaios em descontínuo - Séries V.2	119

Nomenclatura

Abreviaturas

ADR - Advecção-Dispersão-Reação

AGA - Agregado Geopolimérico Artificial

ASTM - American Society for Testing Materials

BL - Base do Leito

C/N - Razão entre o Carbono orgânico e o azoto total

CEN - Comittée Europeén de Normalization

C-MADE - Centre of Materials and Building Technologies

DECA - Departamento de Engenharia Civil e Arquitectura

DIN - Deutsches Institut fur Normung

DRX - Análise de Difraccção de Raios-X

DTR - Distribuição dos Tempos de Residência

e.p. - equivalentes-populacionais

EG - Entidade Gestora

ER - Eficiência de Remoção

ERSAR - Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos

ETAR - Estação de Tratamento de Águas Residuais

FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

INE - Instituto Nacional de Estatística

LECA - Agregados de Argila Expandida

LNEC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil

LSA - Laboratório Saneamento Ambiental

N/P - Razão entre o azoto e o fósforo total

NP - Norma Portuguesa

PEAASAR - Plano Estratégico de Abastecimento de Água e de Saneamento de Águas Residuais

PEAD - Polietileno de Alta Densidade

PGRH - Planos de Gestão de Região Hidrográfica

PNA - Plano Nacional da Água

PNUEA - Plano Nacional para o Uso Eficiente da Água

SEM/EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

TL - Topo do Leito

UBI - Universidade da Beira Interior

Símbolos

As - Área superficial	L^2
Au - Área útil	L^2
C ou C(t) - Concentração de soluto no instante t	M/L^3
CBO ₅ - Carência bioquímica de oxigênio a cinco dias	M/L^3
C _f - Concentração final de soluto	M/L^3
CH - Carga hidráulica	L/T
C _i - Concentração inicial de soluto	M/L^3
CNA - Carga de azoto aplicada	$M/(L^3 T)$
CNH ₄ A - Carga de azoto amoniacal aplicada	$M/(L^3 T)$
CNO ₃ A - Carga de azoto nítrico aplicada	-
COA - Carga orgânica aplicada	$M/(L^3 T)$
COA(CBO ₅) - Carga orgânica aplicada (em termos de CBO ₅)	$M/(L^3 T)$
COA(CQO) - Carga orgânica aplicada (em termos de CQO)	$M/(L^3 T)$
COT - Carbono Orgânico Total	M/L^3
CQO - Carência química de oxigênio	M/L^3
CQO: Carência Química de Oxigênio	M/L^3
CSSA - Carga de sólidos suspensos aplicada	M/L^3
CTP - Carga total de fósforo	M/L^3
CTPA - Carga de fósforo amoniacal aplicada	$M/(L^3 T)$
d _p - Diâmetro da partícula	L
E(t) - Função distribuição externa de idades	1/T
E(θ) - Função adimensional de distribuição externa de idades	-
he - Altura do enchimento	L
hLL - Altura da lâmina líquida	L
hLLe - Altura da lâmina líquida acima do topo de enchimento	L/T
M - Massa de soluto no sistema	M
M ₀ - Massa de soluto inicial à entrada do sistema	M
M _s - Massa de soluto à saída do sistema	M
N _d - Número de dispersão ou módulo de dispersão	-
NH ₄ ⁺ - Ião amônio	M/L^3
N-NH ₄ - Azoto amoniacal	M/L^3
N-NO ₂ - Azoto nitroso	M/L^3
N-NO ₃ - Azoto nítrico	M/L^3

NO_2^- - Ião nitrito	M/L^3
NO_3^- - Ião nitrato	M/L^3
NT - Azoto total	M/L^3
OD - Oxigénio dissolvido	M/L^3
PT - Fósforo total	M/L^3
Q - Caudal médio afluente	L^3/T
q_s - Massa de soluto adsorvido por unidade de massa de meio de enchimento	M/M
R(P/S) - Razão precursor/silicato	-
R(S/H) - Razão silicato/hidróxido	-
R_e - Número de Reynolds	-
s^2 - Variância	T^2
SST - Sólidos suspensos totais	M/L^3
SSV - Sólidos suspensos voláteis	M/L^3
s_θ^2 - Variância adimensional	-
t - Intervalo de tempo	T
τ - Tempo de retenção hidráulico teórico	T
$t_{(m,\theta)}$ - Tempo médio de residência adimensional	-
t_m - Tempo médio de residência	T
TRH - Tempo de retenção hidráulico	T
U - Velocidade média aparente de escoamento	L/T
v - Velocidade média intersticial ou velocidade média efectiva	L/T
V - Volume total	L^3
V_e - Volume de enchimento	L^3
V_u - Volume útil no enchimento	L^3
V_{ut} - Volume útil total (enchimento e volume líquido acima do topo de enchimento)	L^3
ξ_{MD} - Erro médio padrão	-

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento e justificação

A água é um recurso natural imprescindível a qualquer forma de vida, desempenhando um papel fundamental no seu desenvolvimento e de todo o seu meio envolvente. É, assim, um elemento de primordial importância na regulação do funcionamento dos ecossistemas constituindo um fator determinante para a qualidade ambiental.

O clima e a eventual afluência de água proveniente de bacias hidrográficas são fatores determinantes na disponibilidade de recursos hídricos existentes numa região, não sendo esta constante ao longo do ano. As necessidades de água para a atividade humana também não são constantes e dependem do crescimento populacional, da crescente urbanização, do desenvolvimento industrial, agrícola e turístico. As limitações ao aproveitamento de alguns recursos hídricos decorrentes da degradação da qualidade das águas naturais, resultado do insuficiente controlo da poluição de origem antropogénica acentuam os desequilíbrios entre a procura e a disponibilidade de água.

As políticas internacionais em matéria de prevenção da poluição da água e do solo, centram-se na busca de soluções que sejam eficientes e duráveis e que envolvam a minimização do impacto ambiental, diminuição do consumo de energia, redução da emissão de gases com efeito de estufa e proteção da saúde pública (UNESCO (2012); CE (2012)). As soluções mais recentemente preconizadas, envolvem o tratamento e reutilização de águas residuais e o tratamento e reutilização de resíduos, minimizando a sua descarga no ambiente, de preferência utilizando soluções sustentáveis e de baixo custo. A União Europeia tem uma política de gestão de resíduos assente no princípio da prevenção, com metas específicas para a reutilização e valorização de resíduos em detrimento da sua eliminação ou confinamento no solo (Regime Geral da Gestão de Resíduos (2006) e Diretiva-Gestão de Resíduos (2006)).

No que respeita à gestão eficiente da água, as recomendações da Diretiva-Quadro da Água (2000) e do Programa Mundial para a Água (UNESCO 2009) apontam para a implementação de soluções para a gestão integrada da água, que incluam, por exemplo, o tratamento e reutilização de águas residuais, utilizando soluções de baixo custo em área de baixa densidade populacional.

De acordo com o Plano Nacional para o Uso Eficiente da Água (PNUEA), em Portugal, cerca de 87% da água captada é utilizada para atividades agrícolas, 8% para atividades urbanas e 5% para uso na indústria (APA, 2012), sendo necessário implementar rapidamente medidas que promovam a redução das perdas de água e a otimização do uso da água (Resolução do Conselho de Ministros 113/2005). Do volume total captado para atividades urbanas e industriais, cerca de 40% perde-se

por evaporação ou fugas nos sistemas de transporte, tratamento, armazenamento e distribuição, o que se reflete num acréscimo de custos de 28%, 46% e 26% para a gestão deste recurso nos sectores agrícola, urbano e industrial, respetivamente (Mendes, 2008). O PNUEA está em articulação com a Diretiva-Quadro da Água, o Plano Nacional da Água (PNA) e os Planos de Gestão de Região Hidrográfica (PGRH), definindo 23, 50 e 14 medidas para o uso eficiente da água nos sectores agrícola, urbano e industrial, respetivamente. Propõe, ainda, a criação de sinergias positivas, nomeadamente nas vertentes da eficiência energética e da eficiência hídrica, perspetivando-se um aumento dos benefícios sociais, económicos e ambientais até 2020.

Na última década, Portugal registou um avanço significativo na infraestruturização do sector de serviços de águas, com um aumento significativo no que respeita à população servida com redes de drenagem e com Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR). De acordo com o último relatório da Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos (ERSAR, 2011), em 2009, cerca de 81% e 71% da população era servida por redes de drenagem e sistemas de tratamento de águas residuais, respetivamente, o que reflete um salto qualitativo face aos valores registados em 1998, 64% e 42%. Esta transformação é fruto do desenvolvimento dos Planos Estratégicos de Abastecimento de Água e Saneamento de Águas Residuais, que foram implementados nos períodos 2000-2006 (PEAASAR I) e 2007-2013 (PEAASAR II), e que previam também o desenvolvimento de soluções de tratamento sustentáveis, de preferência de baixo custo para zonas de baixa densidade populacional ou com pequenos aglomerados populacionais.

Em áreas de baixa densidade populacional e com aglomerados abaixo dos 5000 habitantes, os sistemas de tratamento têm privilegiado soluções como os leitos percoladores, biofiltros, leitos filtrantes e leitos de macrófitas, que em comum apresentam a utilização de um meio de enchimento (sistemas de tratamento de filme-fixo ou por filtração). O meio de enchimento clássico contempla material natural (*e.g.* brita, seixo rolado, areão grosso ou areia), cuja superfície específica não é muito elevada e que tem apresentado problemas de colmatação. Existe no mercado material sintético (*e.g.* poliestireno e PEAD) e agregados artificiais (*e.g.* LECA) que constituem uma alternativa ao material natural, porque apresentam uma superfície específica muito elevada e têm demonstrado poder prolongar a vida útil do enchimento, mas que é mais caro. A elevada superfície específica do material pode levar à diminuição da dimensão das estruturas de tratamento, o que se traduz na diminuição dos custos de investimentos. Para as entidades gestoras de serviços de saneamento (EG) interessa utilizar materiais de elevada superfície específica e durabilidade, e com um índice de vazios apropriado para minimizar a colmatação e de baixo custo.

A colmatação é normal aparecer nos sistemas de tratamento por filtração, uma vez que está associada à conjugação dos seguintes principais fatores (Tchobanoglous *et al.* (2003), Albuquerque (2003), Ha *et al.* (2010)): características da água residual, características do material de enchimento (diâmetro efetivo da partícula, capacidade de absorção de água, resistência à compressão, porosidade intrínseca, superfície específica e índice de vazios), crescimento

excessivo de biomassa, acumulação de matéria sólida, formação de precipitados e desenvolvimento de rizomas e de raízes. Assim, a procura de materiais de enchimento alternativos, que promovam condições para uma elevada remoção de poluentes e cuja produção envolva custos reduzidos, baixo consumo energético e reduzida emissão de gases de estufa, é um dos desafios para a investigação neste sector.

O desenvolvimento de novos materiais para meio de enchimento de sistemas de tratamento, é uma área de investigação em grande desenvolvimento, se bem que, na maioria dos estudos encontrados, visa a utilização direta de novos zeólitos (naturais ou sintéticos) ou de subprodutos de atividades industriais e agrícolas (Adam *et al.* (2006), Crini (2006), Johansson (2006), Opoku (2007), Afridi (2008), Kaasik et al. (2008),). O Centro de Investigação C-MADE do Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura (DECA) da Universidade da Beira Interior (UBI) tem desenvolvido um material artificial (designado comumente por *geopolímero*), que resulta da ativação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira, para aplicações na construção (Pacheco-Torgal (2006)), que parece apresentar propriedades adequadas para utilização em contacto com a água. A utilização de geopolímeros para o tratamento de efluentes, além de poder acrescentar inovação neste tipo de tecnologias, permitiria a preservação de materiais naturais e a reutilização e reciclagem de resíduos (lamas), sendo, no entanto, necessário avaliar o seu comportamento em contacto com a água e verificar se conduz a eficiências de remoção de poluentes comparáveis com as verificadas em sistemas onde são utilizados materiais de enchimento convencionais.

A possibilidade de aplicação de geopolímeros em sistemas de tratamento de águas residuais esteve na base da realização deste trabalho, tendo sido equacionado o desenvolvimento de novos agregados geopoliméricos artificiais (AGA) com propriedades para a remoção de poluentes (e.g. metais pesados, azoto, fósforo e matéria orgânica), que deve também constituir uma boa opção em termos de custo-benefício em comparação com os materiais convencionais, representando, ainda, uma valorização económica de resíduos da atividade mineira.

Parte deste estudo foi desenvolvido no âmbito do projeto EVAWET (Avaliação do funcionamento hidrodinâmico e ambiental de leitos de macrófitas para tratamento e reutilização de águas residuais, PTDC/AMB/73081/2006), financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), desenvolvido no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) DECA-UBI, que previa o desenvolvimento de AGA para utilização em leitos de macrófitas. No âmbito deste projeto foram concluídas algumas teses de mestrado, cujos resultados foram importantes para o desenvolvimento deste trabalho, nomeadamente a de Silva (2010), que estudou a capacidade de sorção de um geopolímero similar ao desenvolvido neste estudo, bem como a de Bandeiras (2009), que estudou a hidrodinâmica num sistema de leitos de macrófitas com LECA.

1.2. Objetivos

O objetivo deste trabalho centrou-se no desenvolvimento de AGA, estudo das suas propriedades físicas e químicas e da sua estabilidade em água ao longo do tempo e em diferentes condições de cura e avaliação da sua capacidade para a remoção de azoto, fósforo e matéria orgânica, poluentes típicos das águas residuais urbanas, utilizando para o efeito um filtro biológico de fluxo vertical e descendente.

Assim, os objetivos específicos do estudo compreenderam os seguintes aspetos:

- 1) Desenvolvimento de várias misturas geopoliméricas (materiais artificiais obtidos por ativação alcalina de lamas residuais) e avaliação do seu comportamento em água para seleção de uma mistura para produzir um AGA final;
- 2) Caracterização física e química da mistura selecionada e produção do AGA final;
- 3) Avaliação do comportamento do AGA sob diferentes condições de cura em água ao longo do tempo e na presença de ácidos;
- 4) Estudo das características hidrodinâmicas de um filtro biológico de fluxo vertical e descendente com enchimento à base de AGA (antes e após colonização);
- 5) Avaliação da capacidade de sorção do AGA na presença de amónio, nitrito, nitrato e fosfato, através de ensaios em descontínuo num filtro de fluxo vertical e descendente não colonizado;
- 6) Avaliação da capacidade do AGA para a remoção microbiológica de matéria orgânica, amónio, nitrato e fósforo, num filtro biológico de fluxo vertical e descendente utilizando um efluente sintético com características semelhantes à de uma água residual urbana.

1.3. Estrutura da tese

A tese encontra-se estruturada em 7 Capítulos e 7 Anexos. No Capítulo 1 apresenta-se o enquadramento do tema, objetivos, e a estrutura da tese. Os capítulos 2 e 3 constituem a parte de revisão bibliográfica deste trabalho.

O Capítulo 2 descreve as características das águas residuais domésticas, as operações e processos de tratamento de águas residuais, os sistemas de tratamento por filtração (biomassa fixa), os mecanismos que caracterizam a hidrodinâmica em sistemas de tratamento por filtração e os principais mecanismos de remoção (sorção e remoção biológica).

Os aspetos gerais e específicos sobre o desenvolvimento de materiais obtidos por ativação alcalina (*geopolímeros*), sua aplicação e benefícios técnicos e ambientais decorrentes da sua utilização são apresentados no Capítulo 3.

No Capítulo 4 apresenta-se e descreve-se o plano experimental. A metodologia seguida para a execução dos ensaios experimentais, as técnicas de amostragem, equipamentos e os métodos analíticos utilizados são descritos no Capítulo 5.

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

Os Anexos I e II apresentam os resultados dos ensaios preliminares para produção e caracterização do material geopolimérico, respetivamente. O Anexo III apresenta as expressões de cálculo de momentos de distribuição nas curvas DTR, leis de resposta de modelos teóricos e erros de ajustamento. O Anexo IV apresenta os resultados dos ensaios de sorção para o sistema sólido-líquido e curva de calibração para o cloreto de sódio. Os resultados dos ensaios de traçagem e de sorção são apresentados nos Anexos V e VI, respetivamente, e por último os resultados dos ensaios de biodegradação são apresentados no Anexo VII.

2. TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS

2.1. Características das águas residuais domésticas

As águas residuais podem ser de origem doméstica, industrial, pluvial ou de escorrências agrícolas, ou de vias, tendo por isso características diferentes. As águas residuais industriais podem incorporar uma grande variedade de compostos, como matéria orgânica biodegradável, matéria orgânica de difícil biodegradabilidade, nutrientes, metais pesados e desinfectantes, por provirem de atividades industriais diversas (e.g. agro-pecuária, agro-alimentar, indústria química, petroquímica, farmacêutica e electromecânica). As águas residuais produzidas em zonas urbanas, que incluem uma mistura de efluentes domésticos, industriais e até pluviais, são designadas por *águas residuais urbanas*.

As *águas residuais domésticas* são produzidas nas casas de banho, lavandarias e cozinhas. As águas residuais produzidas nas cozinhas, máquinas de lavar roupa e loiça, lavatórios, banheiras e bidés são também designadas por *águas cinzentas*, enquanto as que são produzidas nas sanitas são designadas por *águas pretas*. Os principais componentes das águas residuais domésticas são os carboidratos, compostos azotados e gorduras, que constituem a fracção de matéria orgânica (60% - 80%) de fácil biodegradabilidade (Tchobanoglous *et al.* (2003)), óleos, detergentes, hidrocarbonetos (que são compostos de difícil biodegradabilidade), matéria inerte, metais pesados, sais e microrganismos patogénicos (bactérias, vírus, fungos e protozoários).

As *águas pluviais* contêm normalmente uma carga poluente inferior à das outras águas residuais, com exceção das que resultam de escorrências de campos agrícolas e vias de comunicação. Estas últimas apresentam a sua carga poluente aumentada em termos de nutrientes (azoto e fósforo) e metais pesados.

O tratamento de águas residuais tem como principal objetivo a remoção de carga poluente de forma a produzir um efluente final capaz de ser descarregado em meios recetores sem causar impactes ambientais negativos e problemas de saúde pública.

As normas de descarga em vigor em Portugal para os efluentes tratados incluem valores limite de emissão para determinados parâmetros de qualidade, que estão definidas no Decreto-Lei nº 152/97 de 19 de Junho (Tratamento de águas residuais urbanas (1997)) e no Decreto-Lei nº. 236/98 de 1 de Agosto (Normas, critérios e objetivos de qualidade da água para diferentes usos (1998)). Os principais parâmetros que devem ser controlados (Tabela 2.1) são a carência bioquímica de oxigénio a cinco dias (CBO₅), carência química de oxigénio (CQO), azoto total (NT), amónio (NH₄⁺) ou azoto amoniacal (N-NH₄), nitrito (NO₂⁻) ou azoto nitroso (N-NO₂), nitrato (NO₃⁻) ou azoto nítrico (N-NO₃), fósforo total (PT) e sólidos suspensos totais (SST). No caso do meio

recetor ser considerado zona sensível à poluição por nitratos, prevalecem os limites definidos no Decreto-Lei nº 152/97.

Tabela 2.1 - Valores limite de emissão de acordo com legislação vigente

Legislação	Parâmetros						
	CQO (mg/L)	CBO ₅ (mg/L)	SST (mg/L)	NT (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	PT (mg/L)
Decreto-Lei nº 152/97	125	25	35	10; 15 ¹⁾	--	--	1; 2 ²⁾
Decreto-Lei nº 236/98	150	40	60	15	50	10	0,5; 3; 10 ³⁾

¹⁾ 15 mg/L entre 10 000 e 100 000 habitantes-equivalente; 10 mg/L para mais de 100 000 habitantes-equivalente

²⁾ 2 mg/L entre 10 000 e 100 000 habitantes-equivalente; 1 mg/L para mais de 100 000 habitantes-equivalente

³⁾ 10 mg/L (geral); 3 mg/L (aguas que alimentam lagoas ou albufeiras); 0,5 mg/L (lagoas ou albufeiras)

2.2. Sistemas de tratamento de águas residuais

As tecnologias de tratamento de águas residuais têm vindo a ser aperfeiçoadas, com o objetivo de aumentar a sua eficiência através da utilização de processos que consumam menos energia e materiais. Neste contexto, o tratamento biológico é aquele que, tecnicamente ou economicamente, tem produzido melhores resultados para o tratamento de efluentes urbanos com uma componente importante de matéria biodegradável produzida (Tchobanoglous *et al.* (2003)).

A remoção ou a redução significativa da carga poluente das águas residuais numa ETAR envolve a combinação de operações e processos unitários, que se distribuem por diferentes níveis de tratamento (preliminar, primário, secundário, terciário e de afinação para a fase líquida; e de lamas), e que constituem os sistemas de tratamento.

A remoção de sólidos grosseiros e sedimentáveis é conseguida através de processos físicos de separação, como a gradagem, desarenação, tamisação e decantação. A remoção da carga orgânica na forma solúvel e coloidal é efetuada por operações de natureza biológica, quer por biomassa fixa (ou filme-fixado ou processos por filtração), quer em suspensão. Os tratamentos biológicos mais utilizados para a remoção de carga orgânica, nutrientes e sólidos em suspensão são as lamas ativadas, leitos percoladores, lagunagem, leitos de macrófitas, biofiltros, fossas sépticas e discos biológicos.

A avaliação do desempenho de processos e operações de tratamento do tratamento é, normalmente, avaliada em função das eficiências de remoção de determinados parâmetros, apresentando-se na Tabela 2.2. os intervalos de valores aconselhados na bibliografia consultada

(Tchobanoglous *et al.* (2003), Asano *et al.* (2007), Kadlec e Wallace (2008)). O pH também é controlado a fim de se controlarem as condições de acidez e alcalinidade do meio, o oxigênio dissolvido (OD) para verificar as condições de oxidação-redução e a temperatura.

Tabela 2.2. Eficiências de remoção de poluentes característicos de águas residuais domésticas em algumas operações e processos de tratamento

Tipos de tratamento		Eficiência de remoção (%)					
		CBO ₅	CQO	SST	PT	NT	NH ₄ ⁺ -N
Processos	Gradagem e desarenação	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 1	0	0	0
	Decantação primária	20 - 40	30 - 40	50 - 60	10 - 20	10 - 20	0
Operações	Lamas ativadas (sistema convencional)	80 - 95	80 - 90	85 - 90	10 - 30	15 - 50	10 - 15
	Leitos percoladores (alta carga, enchimento de brita)	60 - 90	60 - 80	60 - 90	10 - 15	15 - 20	8 - 15
	Leitos percoladores (alta carga, enchimento sintético)	65 - 85	65 - 85	65 - 85	10 - 15	20 - 40	15 - 20
	Discos biológicos	80 - 90	80 - 85	80 - 85	10 - 25	15 - 50	8 - 15
	Leitos de escoamento horizontal	50 - 95	60 - 90	60 - 90	10 - 35	50 - 90	40 - 70
	Leitos de escoamento vertical	25 - 99	50 - 90	30 - 85	30 - 90	30 - 90	45 - 95

As operações e processos de tratamento dividem-se por níveis de tratamento (preliminar, primário, secundário, terciário e de afinação), como descrito na Tabela 2.3. A maioria das ETAR está dimensionada apenas para tratamento secundário, sendo orientadas para a remoção de carga orgânica e de sólidos. Nos meios receptores classificados por sensíveis, os limites de descarga impostos para o azoto e fósforo (definidos no Decreto-Lei nº 152/97) obrigam à inclusão de um tratamento terciário, que pode incluir apenas um melhoramento nos órgãos que funcionam como operações biológicas, ou a adição de reagentes ou inclusão de tecnologias de membranas (ultrafiltração, nano-filtração e osmose inversa). Quando se pretende reutilizar os efluentes, ou descarregá-los em meios receptores com outras sensibilidades (p.e. existência de uma zona balnear a jusante ou captação da água para tratamento e consumo humano), pode ser necessário uma etapa de afinação do efluente final para remoção de residuais ou de patogénicos (p.e. tecnologias de membranas ou sistemas de desinfecção).

Tabela 2.3. Níveis de tratamento mais comuns em ETAR (Tchobanoglous et al. (2003))

Nível de tratamento	Descrição
Preliminar	Incorpora operações como a gradagem e desarenação. Remoção de material grosseiro, inertes e óleos e gorduras
Primário	Incorpora operações como a decantação e a flotação. Remoção de sólidos sedimentáveis e alguma matéria orgânica.
Secundário	Incorpora processos de biomassa fixa (e.g. leitos percoladores, leitos de macrófitas e biofiltros) e biomassa em suspensão (e.g. lagoas de estabilização e lamas ativadas). Remoção de matéria orgânica coloidal e solúvel.
Terciário	Incorpora processos de biomassa fixa e em suspensão, podendo utilizar reagentes químicos para precipitação de nutrientes. Remoção de nutrientes (azoto e fósforo)
Afinação	Incorpora processos físico-químicos (e.g. coagulação-floculação, filtração e desinfecção). Remoção de residuais, elementos traço e microrganismos.

Independentemente dos níveis de tratamento utilizados, o tratamento de águas residuais não remove a totalidade dos seus poluentes. A carga residual não removida, e que é considerada nos valores definidos como limites de descarga, é constituída por compostos de mais difícil biodegradação, como por exemplo matéria orgânica refrataria, produtos resultantes da atividade microbiológica, pesticidas, fármacos, metais pesados e compostos inorgânicos solúveis, além dos patogénicos. Na Tabela 2.4. apresentam-se os intervalos de variação observados por Tchobanoglous *et al.* (2003) e Asano *et al.* (2007) para alguns tipos de água residual.

Tabela 2.4. Variação de alguns parâmetros característicos para diferentes tipos de águas residuais domésticas (adaptado de Tchobanoglous et al. (2003), Albuquerque (2003))

Tipo de água residual	CBO ₅ (mg/L)	CQO (mg/L)	NT (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	PT (mg/L)	SST (mg/L)	C/N ¹
Não tratada	140-400	350-1000	20-80	10-50	5-12	100-350	3-3,4
Após tratamento primário	80-250	200-500	20-60	10-40	5-10	80-140	3,5-4
Após tratamento secundário	20-40	80-150	5-10	5-10	1-3	10-50	3,5-4,8

¹ razão entre o carbono orgânico total e o azoto total

Os sistemas de tratamento por filtração (ou por biomassa fixa) são muito utilizados como tratamento secundário, terciário ou de afinação para vários tipos de efluentes (*e.g.* águas residuais domésticas, efluentes industriais, escoamentos de rodovias e lixiviados de aterros sanitários). Normalmente, apresentam um enchimento constituído por brita, seixo rolado, material sintético ou mais usado recentemente a argila expandida (LECA), ocorrendo a remoção de poluentes maioritariamente por contacto da água residual com o filme biológico (*biofilme*) que se desenvolve na superfície do meio de enchimento.

2.3. Sistemas de tratamento por filtração

2.3.1. Descrição e funcionamento

Os sistemas de tratamento por filtração (ou de biomassa fixa) incluem, normalmente, a utilização de um meio de enchimento (*e.g.* agregados ou placas) por onde ocorre a percolação da fase líquida, quer em modo de escoamento descendente (gravítico), quer ascendente (normalmente utilizando um sistema elevatório). Os sistemas de tratamento mais conhecidos são os leitos percoladores, leitos fluidizados, biofiltros, leitos de macrófitas e discos biológicos (Tchobanoglous *et al.* (2003), Grady *et al.* (1999)). Os leitos percoladores, filtros biológicos e leitos de macrófitas tem sido objeto de estudo nas últimas duas décadas, para remoção de matéria orgânica, nutrientes (azoto e fósforo), metais pesados e até patogénicos (Mano (1996), Shanableh *et al.* (1997), Martins (1998), Albuquerque (2003), Opoku (2007), Oliveira (2008), Farabegoli *et al.* (2009), Koenig e Liu (2001)). Na Figura 2.1. apresentam-se fotografias de alguns sistemas de tratamento em operação em Portugal.

Os estudos de Mano (1996), Martins (1998), Albuquerque (2003), Chaudhary *et al.* (2003), Verma *et al.* (2006), Opoku (2007) e Jenssen *et al.* (2010) mostram que os filtros biológicos são uma tecnologia versátil que utiliza a filtração reativa para a remoção de carbono, azoto, fósforo, metais pesados e microrganismos. Além dos materiais de enchimento mais comuns (areia, brita, seixo rolado, LECA ou material termoplástico), têm sido testados materiais de baixo custo (resíduos e subprodutos da indústria extrativa e de atividades agrícolas) para a remoção de corantes (Crini (2006)) e de metais pesados de escoamentos de vias (Hatt *et al.* (2009)). Lei *et al.* (2009) utilizaram argilas calcinadas para a remoção simultânea de matéria orgânica e azoto num filtro arejado (BAF). Albuquerque *et al.* (2012) utilizaram pozolana para a remoção de residuais de carbono e azoto em BAF parcialmente arejado.

Estes sistemas estão associados à permanência de elevada concentração de biomassa, quer fixa ao meio de enchimento, quer em suspensão, em menores volumes de reação e apresentam menores tempos de retenção hidráulico (TRH) e idênticos tempos de residência celular comparativamente

com os sistemas de biomassa em suspensão (e.g. lamas ativadas) (Grady *et al.* (1999), Tchobanoglous *et al.* (2003)). O sistema de tratamento normalmente inclui uma unidade de filtração reativa/biológica (de fluxo ascendente/descendente, parcialmente/totalmente preenchida com um material de enchimento, com o leito imerso/submerso, e de altura entre 0,5 m e 3 m) podendo incluir um decantador primário e outro secundário, ou um sistema de membranas para a remoção da carga residual. O filtro pode ainda incluir um sistema de lavagem, geralmente em contracorrente, para a remoção material retido, e uma recirculação do efluente final para montante do filtro.



Figura 2.1. Sistemas de tratamento por filtração: a) Superfície de leito percolador (enchimento com seixo rolado); b) Entrada de leito de macrófitas (enchimento com brita); c) Superfície de um biofiltro de leito submerso (enchimento com areia); d) Discos biológicos (enchimento com poliestireno)

A remoção de matéria orgânica e azoto amoniacal podem ser aumentados se for introduzido um arejamento natural/artificial, como observado em Mendoza-Espinosa e Stephenson (1999), Liu *et al.* (2010) e Albuquerque *et al.* (2012). O arejamento artificial normalmente inclui um sistema mecânico (normalmente um compressor associado a difusores), colocado na base (filtro totalmente arejado) ou entre um e dois terços do topo do enchimento (filtro parcialmente arejado). A aplicação de biofiltros como tratamento terciário ou de afinação, tem apresentado bons resultados para a remoção de residuais de carbono e azoto (Albuquerque (2003)), mas fraco resultados no que respeita à remoção de microrganismos, havendo sempre necessidade de uma desinfecção a jusante (Hatt *et al.* (2007)). A exceção existe quando se utiliza um solo ou areia muito fina como meio de enchimento, correndo-se, neste caso, o risco de a colmatção aparecer mas cedo.

As principais vantagens destes sistemas são (Tchobanoglous *et al.* (2003), Crini (2006), Asano *et al.* (2007), Hatt *et al.* (2009)): possibilidade de funcionar eficientemente a baixas temperaturas, poderem alternar as condições de arejamento (sem arejamento, com arejamento total do leito e com arejamento parcial do filtro), custos de operação e manutenção comparáveis, e por vezes mais baixos, aos observados em sistemas de biomassa em suspensão (*e.g.* lamas ativadas), para a mesma dimensão de equivalentes-populacionais (*e.p.*), implantação favorável em terrenos com inclinação acentuada e de pequena área, boa capacidade para absorver caudais de ponta e cargas poluentes de grande variabilidade, exploração simples em comparação com outros sistemas por filtração ou por biomassa em suspensão e elevada remoção de matéria orgânica, azoto, fósforo e sólidos.

Estes sistemas apresentam as desvantagens de só admitirem velocidades de escoamento baixas quando o meio de enchimento é muito fino e de a colmatção progressiva do meio poder provocar um aumento da perda de carga no sistema, obrigando a lavagens periódicas.

2.3.2. Materiais de enchimento

O meio de enchimento dos sistemas de tratamento por filtração tem um papel muito importante pois, promove a adesão e desenvolvimento de biofilme com capacidade para a remoção de poluentes. É, normalmente, constituído por camadas de material natural (*e.g.* brita, areia, solo, areão grosso ou seixo rolado), reciclado (*e.g.* agregados de argila expandida (LECA) e de lamas residuais) ou sintético (*e.g.* poliestireno e PEAD), de profundidade tipicamente inferior a 3 m.

Os principais problemas do meio de enchimento não sintético são a desfragmentação do material, que provoca a libertação de finos em excesso, e a colmatção, estando ambos relacionados com as

características do material, crescimento excessivo de biomassa, acumulação de matéria sólida em suspensão e formação de precipitados.

Os leitos mais finos permitem uma maior eliminação de microrganismos e uma melhor sorção de nutrientes, contudo, exigem áreas mais extensas e o risco de colmatação é maior mas por outro lado os leitos mais permeáveis, à base de gravilha e areão, não são tão eficazes na remoção de poluentes e microrganismos, mas permitem a aplicação de cargas hidráulicas mais elevadas e oferecem menores riscos de colmatação, aspeto particularmente importante nos dois primeiros anos de funcionamento (Asano *et al.* 2007).

O leito pode incluir camadas de granulometria crescente, normalmente no sentido ascendente, até camadas homogéneas do mesmo tipo de material devendo, contudo, apresentar uniformidade, índice de vazios e condutividade hidráulica adequadas, pois estas características podem afetar o escoamento e o desempenho do sistema ((Grady *et al.* (1999), Tchobanoglous *et al.* (2003), Vymazal e Kropfelova (2008)).

É importante manter a uniformidade das partículas. Se as dimensões das partículas forem muito diferentes, as mais pequenas acabam por obstruir os poros, diminuindo assim o volume disponível para o escoamento e transporte de materiais, além de contribuírem para uma mais rápida colmatação do leito. A condutividade hidráulica deve ser suficientemente elevada para evitar a formação de caminhos preferenciais no interior do leito, susceptíveis de provocar a diminuição do rendimento do sistema. A condutividade hidráulica vai sendo alterada ao longo do tempo de operação, devido à retenção de material e à formação de precipitados.

O tratamento é favorecido pela utilização de materiais de reduzidas dimensões, com elevada superfície específica, diâmetro médio (d_p) entre 2 mm e 10 mm e índice de vazios adequado (Tchobanoglous *et al.* (2002)). Principalmente, para uma elevada remoção de sólidos em suspensão e de microrganismos patogénicos, a granulometria deve ser reduzida, e o material deve apresentar uma área específica superficial elevada, de forma a, por um lado, permitir o desenvolvimento do biofilme e, por outro lado, evitar a colmatação rápida do meio.

O desenvolvimento de materiais reciclados para enchimento de biofiltros tem sido objeto de estudo nos últimos anos. As características de alguns materiais são apresentadas na Tabela 2.5. Crini (2006) apresenta uma série de materiais provenientes da indústria extrativa, lamas residuais e resíduos de atividades agrícolas que podem se utilizados para este fim. Silva (2010) estudou a sorção de azoto e fósforo num biofiltro com AGA. Estudos realizados por Gupta e Ali (2000), Gupta e Ali (2004), Bhattacharya *et al.* 2008), Hernandez-Ramirez e Holmes (2008) e Kocaoba (2009) demonstram que resíduos de casca de arroz, fibras de coco e cana-de-açúcar, cinzas volantes, lamas de estações termoelétricas, casca de noz, conchas de crustáceos, resíduos borra de café, bagaço de azeitona, casca de pinha, palha, casca de cacto, e casca de eucalipto apresentam porosidade, superfície específica e capacidade de sorção comparável ou até superior à do carvão

ativado comercial. Estes materiais mostraram boa capacidade para remover arsênio (As), cádmio (Cd), crômio (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb), zinco (Zn), hidrocarbonetos e corantes a taxas elevadas.

Tabela 2.5 - Características de alguns tipos de material de enchimento utilizados em biofiltros

Material	Diâmetro de partícula (mm)	Superfície específica		Índice de vazios	Fonte
		(m ² /m ³)	(m ² /g)		
Absol	2-4	1000-1500	30,3	0,4-0,55	Afridi (2008)
Areia	2-3	700-1000		0,38-0,50	Grady Jr. <i>et al.</i> (1999)
Anéis de Kaldnes	9	500			Lekang e Kleppe (2000)
Brita	5-20	700-1000		0,39-0,42	Tchobanoglous <i>et al.</i> (2003)
Cinzas volantes	0,08-2		0,17-1		Ahmaruzzaman (2009)
Esferas de biolite	2-3	494		0,55	Tchobanoglous <i>et al.</i> (2003)
Filtralite (argila expandida)	2-10	1000-1500	5	0,4-0,55	Lekang e Kleppe(2000) Anderson <i>et al.</i> (2008)
Pozolana	3-6	1300-1640		0,42-0,52	Mano (1996), Martins (1998), Albuquerque (2003)

Nota: tabela adaptada de Silva (2010)

O carvão ativado e a argila expandida são compostos muito utilizados para a remoção de colóides poluentes em sistemas de filtração de água. São materiais com superfície específica e porosidade elevada e conseqüentemente com elevado potencial. A maior desvantagem do carvão ativado produzido industrialmente é o seu custo elevado, o que o torna uma opção proibitiva para o tratamento de volumes elevados de efluentes (Hernandez-Ramirez e Holmes (2008), Kocaoba (2009)), além dos custos ambientais associados à sua produção. O elevado consumo de energia na produção da argila expandida pode constituir uma desvantagem para além do facto de ser demasiado leve saindo dos sistemas na altura do enchimento dos filtros.

Os materiais de enchimento mais utilizados apresentam resistências mecânicas que variam entre 1 MPa (LECA) a mais de 100 MPa (brita granítica), sendo importante não apresentarem grande desfragmentação em água, para evitar a colmatação precoce do leito. Assim, qualquer novo material produzido para utilização em sistemas por filtração, deverá mostra boa resistência em água, baixa desfragmentação e uma alta durabilidade.

2.3.3. Biofilme

Os microrganismos estão presentes nos filtros biológicos, quer aderidos à superfície do material de enchimento, quer em suspensão, sendo essencialmente algas, fungos, protozoários, vírus e essencialmente bactérias. Estas últimas são as reesposáveis pela maioria das alterações bioquímicas, pois segregam as enzimas reesposáveis pela conversão de compostos orgânicos e nutrientes (também designados por *substratos*) em compostos inorgânicos, gases e água. A adesão e crescimento de microrganismos na superfície do material de enchimento leva à formação de aglomerados complexos de biomassa, polímeros, compostos e subprodutos da reação, que se designa comumente por *biofilme*. O material biológico que se desprende da superfície do enchimento ou que cresce na fase líquida é normalmente designado por *biomassa em suspensão*.

O biofilme, a biomassa em suspensão, os compostos presentes na água residual, os subprodutos libertados em reações no biofilme ou na fase líquida, e o material fino que se desagrega do material de enchimento interferem nos processos que determinam as condições de escoamento e o transporte e alteração de compostos no filtro. De acordo com Tchobanoglous *et al.* (2003), podem-se, também constituir aglomerados de biomassa nos espaços intersticiais do meio, que se podem deslocar, ou não, em função das forças de pressão devidas ao escoamento.

Nos sistemas de tratamento por filtração, quando em estado quase estacionário, cria-se um equilíbrio entre o biofilme que cresce e o que se vai desprendendo (biofilme “velho”) até ao ponto em que o material filtrado começa a bloquear áreas significativas do escoamento. Nestas condições, a viscosidade do líquido altera-se, o volume disponível para escoamento e reação diminui e aumenta a perda de carga do escoamento, seguindo-se, normalmente, uma diminuição na remoção de poluentes.

De acordo com Grady *et al.* (1999), o biofilme é constituído por um conjunto de células e produtos celulares (na maioria polímeros extracelulares), cuja formação se deve a mecanismos de transporte por advecção e difusão, seguidos de adesão e consolidação através de ligações físico-químicas, como representado esquematicamente na Figura 2.2. A espessura do biofilme maduro depende, entre outros fatores, do tipo de material sólido utilizado, do volume disponível para crescimento, das condições do escoamento, do tipo e concentração de compostos no afluente e do ambiente bioquímico, podendo variar entre 0,05 mm e 2 cm (Criddle *et al.* (1991), Tchobanoglous *et al.* (2003))

A fricção provocada pelo escoamento promove a remoção do biofilme maduro, que se vai desprendendo à medida que novo biofilme cresce, contribuindo para a colmatação do leito, especialmente em áreas onde a velocidade de escoamento é baixa. Os aglomerados de material que vão bloqueando os poros devem ser removidos para que haja um restabelecimento das

condições de escoamento, e de transporte e reação de compostos, sendo normalmente utilizada uma lavagem do leito com água e/ou ar.

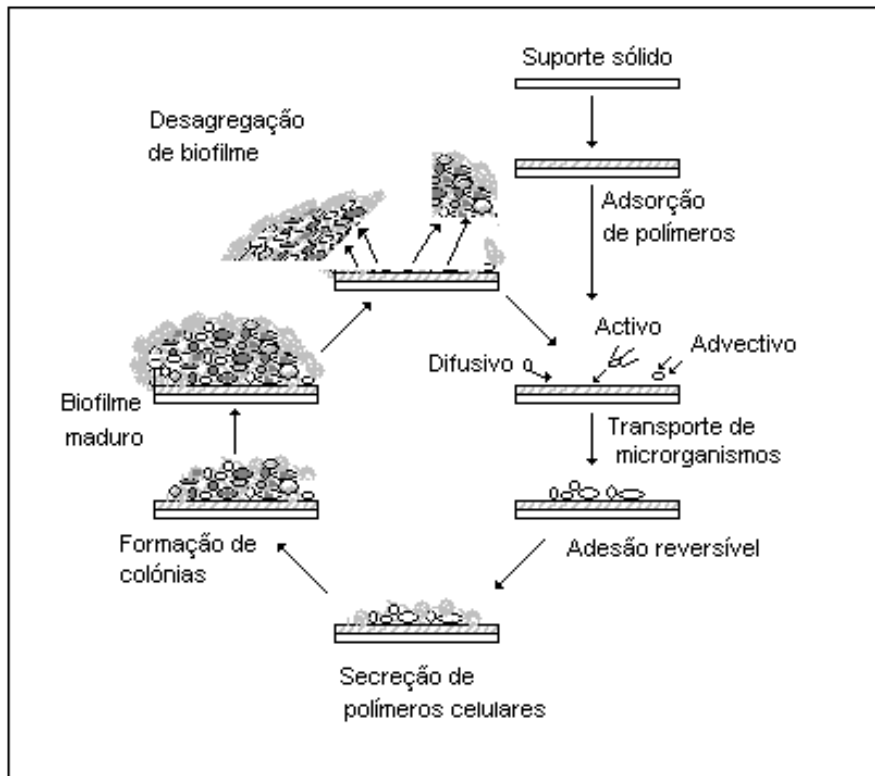


Figura 2.2. Representação esquemática da formação de um biofilme (adaptada de Criddle *et al.* (1991))

2.3.4. Parâmetros de operação

Diversos fatores como as características da água residual, volume disponível para reação, características do leito (*e.g.* propriedades do enchimento, altura e durabilidade) e do biofilme (*e.g.* tipo de colonização e espessura), velocidade de escoamento (CH), cargas orgânica, de sólidos e de nutrientes aplicadas, temperatura, pH e o OD fazem variar o desempenho de biofiltros. Estes fatores influenciam diretamente a distribuição de poluentes, a sua remoção no biofilme e a eliminação de subprodutos da reação.

A carga hidráulica (CH), a carga orgânica aplicada (COA), em termos de CBO_5 ($COA(CBO_5)$) ou de CQO ($COA(CQO)$) e ainda o tempo de retenção hidráulico (TRH) e a carga de sólidos aplicada (CSSA) são os principais parâmetros hidráulico-sanitários utilizados para o dimensionamento e controlo dos sistemas por filtração (Tchobanoglous *et al.* (2003), Albuquerque (2003), Vymazal e Kropfelova (2008)). As cargas de azoto aplicadas (CNA), em termos de NH_4 (CNH_4A), NO_3 (CNO_3A) ou NT (CNTA) e de fósforo (CPTA) podem ser também utilizadas para se avaliar o funcionamento dos filtros durante a sua exploração. É medido o pH, a fim de se controlarem as condições de

acidez e alcalinidade do meio, e são também avaliados o OD e o potencial redox (ORP), que dão indicações das condições de oxidação-redução, e SSV, que representam a concentração de biomassa na fase aquosa do biofiltro.

A carga mássica consiste na carga aplicada (e.g., matéria orgânica (como CBO₅ ou CQO), sólidos (como SST) e nutrientes (TN e TP)) por unidade de área superficial, área útil ou de volume útil e por unidade de tempo. O caudal escoado por unidade de área (aqui designado por CH) é, no caso dos sistemas por filtração, numericamente igual à velocidade média aparente de escoamento utilizada em sistemas por meio poroso (e.g. solos).

A carga orgânica mássica aplicada, em termos de CBO ou CQO, é um dos parâmetros mais utilizados, quer para o dimensionamento, quer para a avaliação de funcionamento de sistemas biológicos por filtração. Pode ser utilizado o critério por unidade de área ou por unidade de volume e por unidade de tempo (no caso de apenas se considerar a porosidade do leito, o critério será por área útil ou volume útil de escoamento). É comum utilizar-se o critério de carga orgânica volúmica, calculada em função do caudal médio diário, da concentração média diária de matéria orgânica (expressa em termos de CBO ou CQO) e do volume, para o horizonte de projeto, com verificação das condições de funcionamento para o caudal de ponta horário. As cargas mais utilizadas variam entre 65 e 780 g CQO/(m³.h) (Grady *et al.* (1999), Tchobanoglous *et al.* (2003), Mano (1996), Albuquerque (2003), Crini (2006)), embora tenham sido encontrados estudos onde se utilizaram cargas inferiores a 30 g CQO/(m³.h) (Martins (1998), Silva *et al.* (2003), Silva (2010)).

Os biofiltros podem classificar-se em sistemas de baixa carga, carga intermédia e alta carga de acordo com as cargas hidráulica e orgânica aplicadas (Tchobanoglous *et al.* (2003)). Esta classificação aparece, em algumas referências (e.g. Grady *et al.* (1999), Asano *et al.* (2007)), em função do objetivo de tratamento (e.g. remoção de matéria orgânica, nitrificação ou nitrificação/desnitrificação). Valores de CH próximos de 20 m/h, para o caudal de ponta, foram utilizados em filtros biológicos de leito imerso operados por Mendoza-Espinosa e Stephenson (1999) e Tchobanoglous *et al.* (2003), sendo, no entanto, mais comum a utilização de valores entre 1 e 30 m/h, para a remoção carbonada e nitrificação/desnitrificação (Grady *et al.* (1999), Garzón-Zúñiga *et al.* (2007)). Alguns autores utilizaram com sucesso CH inferiores a 0,2 m/h (Mano (1996), Martins (1998), Mendoza-Espinosa e Stephenson (1999), Silva *et al.* (2003), Hatt *et al.* (2007), Silva (2010)) para aumentar a remoção de azoto. Para a remoção adicional de matéria em suspensão ou de precipitados de fósforo, as velocidades utilizadas em sistemas de filtração por areia variam entre 5 e 20 m/h para filtros rápidos convencionais, e entre 0,05 e 3,5 m/h para filtros lentos (Tchobanoglous *et al.* (2003), Asano *et al.* (2007)).

A colmatação progressiva do meio leva ao aumento da pressão hidrostática no seu interior e ao aumento da perda de carga. Este fenómeno resulta da perda de energia do líquido, quer para o suporte sólido, por atrito, quer para zonas que criam resistência ao escoamento (e.g. zonas de

volume morto, zonas pouco irrigadas, curto-circuito hidráulico, recirculações internas e dispersão). Esta situação pode levar a um aumento de custos de operação, nomeadamente para a limpeza ou a substituição do meio de enchimento. Assim, a identificação precoce da colmatação do leito, bem como da instalação de zonas de volume morto, zonas pouco irrigadas, curto-circuito hidráulico, recirculações internas e das condições da dispersão, são importantes para conter aquele problema. Um das formas de avaliar estes problemas, e de antecipar respostas, consiste na realização de ensaios de traçagem para conhecer as condições hidrodinâmicas no leito, como observados noutros estudos com sistemas de tratamento por filtração (Mano(1996), Albuquerque (2003), Bandeiras (2009)).

2.4. Hidrodinâmica em sistemas de tratamento por filtração

2.4.1. Ensaios de traçagem

As condições de escoamento hidráulico e os mecanismos associados ao transporte de compostos podem influenciar o rendimento dos sistemas de filtração. A ação conjunta de mecanismos como o transporte de massa por advecção, dispersão ou difusão, a sorção (adsorção e absorção) e alterações químicas e bioquímicas (*e.g.* biodegradação) determinam o movimento das partículas num meio poroso, quer do líquido, quer dos compostos presentes em solução. O movimento, transporte e transformação de compostos podem ser afectados pelas características intrínsecas do meio de enchimento (*e.g.* porosidade, tipo de material e superfície específica), pela quantidade, tipo e forma de crescimento da biomassa, pelas condições de funcionamento do filtro (*e.g.* velocidade de escoamento e carga orgânica aplicada) e pelas suas características físicas (*e.g.* geometria, relação comprimento/largura ou altura/diâmetro, direção do escoamento e sistema de ventilação) como referido em Mendoza-Espinosa e Stephenson (1999), Tchobanoglous *et al.* (2003) e Kadlec e Wallace (2008).

Nos sistemas de tratamento por filtração o escoamento é considerado laminar (por vezes também designado de fluxo pistão), com o número de Reynolds (R_e) inferior a 10, assumindo-se que cada elemento de volume abandona o meio nas mesmas condições que entrou (*i.e.* cada elemento está exposto à mistura reacional durante o mesmo período de tempo), de forma uniforme e sem se verificar mistura (Santamaria *et al.* (1999), Kadlec e Wallace (2008)). Este tipo de escoamento assume que o perfil de velocidades é uniforme (van Genuchten (1980), van Genuchten e Alves (1982), Santamaria *et al.* (1999)), ou seja, a velocidade é independente da posição radial, pressupondo ainda que não existe gradiente na direção radial e ausência de dispersão na direção axial (*i.e.* o transporte é essencialmente advectivo).

O transporte de massa por advecção é caracterizado por movimentos descritos pela velocidade das partículas do fluido, assumindo que todas se movem com a mesma velocidade, não havendo, no caso do regime laminar, flutuações em torno do valor médio temporal (Albuquerque (2003)). Em sistemas de filtração, o escoamento dá-se, em geral, no plano xy, sendo comum utilizar-se uma velocidade média aparente (U) e uma velocidade média intersticial (v), na direção longitudinal.

Na prática, contudo, tal não acontece já que a velocidade de cada partícula pode diferir de v. As principais razões para esta ocorrência relacionam-se com o transporte de massa por dispersão, difusão e com reação. O transporte de compostos em solução é afectado por gradientes de concentração, pela tortuosidade do meio e pela heterogeneidade dos poros. A velocidade média das partículas que se deslocam no centro dos poros é, geralmente, superior à das que se deslocam próximo dos grãos e, por outro lado, a tortuosidade do meio obriga-as a mudar frequentemente de direção (Bear e Verruijt (1998)). Durante o transporte de massa processam-se reações químicas e bioquímicas mais ou menos rápidas, reversíveis ou irreversíveis, entre a matriz aquosa, o meio poroso sólido e os solutos, podendo retardar ou acelerar os processos envolvidos, sendo este mecanismo designado por transporte reativo.

O mecanismo de difusão molecular ao longo de um gradiente de concentração é normalmente explicado pela primeira lei de Fick (Bedient *et al.* (1999)), que assume que a quantidade de compostos que atravessa uma secção, por unidade de tempo, é proporcional à diferença de concentração que se verifica na vizinhança dessa secção e inversamente proporcional à distância que as separa. Nestes termos, pode considerar-se que o transporte dispersivo, à escala microscópica, resulta da combinação dos mesmos fatores que influenciam o transporte difusivo, admitindo-se proporcional ao gradiente de concentrações, acrescido das condições hidrodinâmicas.

A quebra de rendimento num filtro biológico está associada à ocorrência de mecanismos que provocam uma irregular distribuição quer dos compostos poluentes, quer dos subprodutos libertados durante o tratamento tornando-se assim, a avaliação das características hidrodinâmicas no meio poroso fundamental para a deteção de problemas de funcionamento e o estabelecimento de procedimentos de operação adequados.

Os ensaios de traçagem são um dos métodos mais utilizados para a deteção e avaliação de desvios ao escoamento ideal através da interpretação da distribuição dos elementos de volume à saída do sistema, utilizando ferramentas como o método dos momentos ((Chazarenc *et al.* (2003), Albuquerque e Bandejas (2007)). Um dos procedimentos mais utilizadas consiste na injeção de um reagente não reativo (traçador) é a de *estímulo-resposta* (Santamaria *et al.* (1999), Chazarenc *et al.* (2003), Albuquerque e Bandejas (2007)), que permite determinar as funções de idade interna e de distribuição dos tempos de residência (DTR), também denominadas por curvas DTR. O traçador é introduzido à entrada do leito (com uma concentração conhecida), de preferência

abaixo do topo do leito, sendo a resposta medida através da construção de uma curva de concentrações no tempo (curva C(t)) em vários pontos do leito. As partículas do traçador tomam diferentes percursos ao longo do leito e no tempo, em função dos obstáculos ou das condições de escoamento que encontra, o que lhes confere diferentes tempos de residência no interior do mesmo. A distribuição desses tempos é que define a curva DTR e permite identificar alguns mecanismos que provocam resistência ao escoamento.

A distribuição das concentrações de traçador à saída, para um ensaio de injeção discreta de traçador (cujo volume e concentração é conhecida), é uma função densidade de probabilidades, com unidades de T⁻¹, definida pela fracção dos elementos de volume à saída do filtro, com tempos de residência entre t e t+dt, designada por E(t) (Sanatamaria *et al.* (1999), Lemos *et al.* (2002)). Esta curva reflete o quociente entre a curva C(t) e a sua área (Eq. (2.1) da Tabela 2.6).

As curvas DTR permitem avaliara algumas características da distribuição, através da estimativa de momentos de distribuição, como o tempo médio de residência (t_m) e a variância (s²). O t_m é o primeiro momento da curva E(t), com unidades T, e representa o centróide da área definida pela curva, podendo ser estimado através da Eq.(2.2) (Tabela 2.6). A s² (unidades T²) é o segundo momento da curva E(t), reflete a dispersão da distribuição e pode ser estimada através da Eq.(2.3 (Tabela 2.6). A maior ou menor dispersão dos pontos numa curva resposta permite avaliar se o escoamento se aproxima ou se afasta do ideal fluxo pistão. As expressões numéricas para o cálculo dos momentos são apresentadas no Anexo III.

Tabela 2.6 - Relações para o cálculo das características das curvas DTR

Variável	Equação
$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt}$	(2.1)
$t_m = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt$	(2.2)
$s^2 = \int_0^{\infty} (t - t_m)^2 \cdot E(t) dt$	(2.3)
$t_{(m,\theta)} = t_m / \tau$	(2.4)
$s_{\theta}^2 = s^2 / t_m^2$	(2.5)
$M_s = \int_0^{\infty} Q C(t) dt$	(2.6)

τ: tempo de retenção hidráulico teórico (dado pelo quociente entre o volume do meio poroso (V_p) e o caudal médio afluyente)

Para mais facilmente se compararem os resultados de vários ensaios, é usual estimar o tempo médio de residência adimensional $t_{(m/\theta)}$ (Eq. (2.4)) e a variância adimensional (s_{θ}^2) (Eq. (2.5)), tal como apresentado na Tabela 2.6.

Se o $t_{(m/\theta)}$ for superior à unidade, significa que o centro de massa do impulso está atrasado relativamente ao esperado e, conseqüentemente, indica a retenção de traçador no sistema. No caso contrário, significa que a maior parte do traçador saiu do leito mais depressa do que teoricamente é esperado e, logo, indica a ocorrência de, por exemplo, zonas de volume morto eventualmente percursoras da ocorrência de curto-circuito hidráulico.

Entre os principais mecanismos que causam resistência ao escoamento e obstrução ao transporte e reação de compostos, encontram-se recirculações internas, zonas pouco irrigadas, zonas de volume morto e curto-circuito hidráulico, que podem ser facilmente detetados através da análise dos resultados obtidos pelas Eq. (2.1) a Eq. (2.5) e do cálculo da taxa de recuperação de traçador (Eq. (2.6)). Este último reflete a razão entre a massa total de traçador detetada no efluente (M_s) e a massa inicialmente introduzida (M_0) tal como se pode observar nos estudos de Chazarenc *et al.* (2003) e Albuquerque (2003). Valores baixos de M_s/M_0 podem indicar a ocorrência de mecanismos de retenção no meio poroso se, simultaneamente, se observarem longas caudas nas curvas $C(t)$ ou $E(t)$. A massa de traçador que entrou no sistema (M_0) pode ser estimada através do produto entre a sua concentração inicial e o volume de traçador injetado (V_i).

Se a extensão das recirculações internas e das zonas pouco irrigadas for elevada, a saída do traçador dá-se lentamente, que é identificado nas curvas DTR através da observação de uma cauda longa que demora muito tempo a atingir o zero. Para minimizar este efeito, além da seleção de um traçador não reativo, o tempo de ensaio deve ter uma duração entre quatro a dez vezes o tempo de retenção hidráulico teórico (τ), para permitir a recolha da totalidade do traçador à saída e amostragens a intervalos de tempo regulares (Arceivala 1981). Quando a deteção da resposta é efetuada a meio do leito, é normal não recolher-se apenas entre 10-20% do traçador. Nestas condições, este valor será suficiente para se ter uma ideia dos mecanismos dominantes no leito.

2.4.2. Utilização de modelos matemáticos para estimar parâmetros caracterizadores da hidrodinâmica

O recurso à modelação matemática pode ajudar a simular os mecanismos detetados e a estimar os parâmetros caracterizadores da dispersão. As condições iniciais e de fronteira para o sistema dependem, essencialmente, da forma como se produz a distribuição dos elementos de volume a entrada, e se determina a resposta a saída, e do tipo de estímulo utilizado. A definição das

condições de fronteiras incluem, normalmente, abordagem ao fenómeno dispersivo e ao gradiente de concentrações no limite a montante ou a jusante, como demonstram os resultados dos estudos de van Genuchten e Alves (1982), Albuquerque (2003), Albuquerque e Bandeiras (2007), Araújo *et al.* (2008) e Bandeiras (2009).

A dispersão longitudinal pode ser quantificada através do ajustamento paramétrico de soluções analíticas de modelos como a equação de Advecção-Dispersão-Reação (ADR) (van Genuchten e Alves (1982), Chazarenc *et al.* (2003), Albuquerque e Santana (2004), Albuquerque e Bandeiras (2007), Kadlec e Wallace (2008)), ou o modelo de N Tanques em Série (NTS) (Chazarenc *et al.* 2003), (Albuquerque and Bandeiras 2007), (Kadlec and Wallace 2008), utilizando técnicas como os métodos dos momentos ou não linear dos mínimos quadrados (Albuquerque e Bandeiras (2005)).

O recurso a métodos não lineares dos mínimos quadrados tem-se revelado mais fiável para a estimativa de parâmetros caracterizadores do regime de escoamento, em especial quando as interferências são de natureza complexa, como demonstram os resultados de vários estudos (van Genuchten e Alves (1982), Chazarenc *et al.* (2003), Martinez e Wise (2003), Araújo *et al.* (2008)).

Estimativa de parâmetros característicos através de ajustamento paramétrico

No ajustamento dos modelos teóricos a dados experimentais é comum utilizar-se as concentrações ($\psi_i = C_i/C_0$), o tempo ($\theta_i = t_i/\tau$) e as distâncias ($\zeta = z_i/L$) em valores adimensionais para mais facilmente comparar resultados de vários ensaios à mesma escala (Rangaiah e Krishnaswamy (1990), Albuquerque (2003)). Obtém-se, desta forma, uma curva resposta normalizada $E(\theta)$, dada pela Eq. (2.7), que mais não é que a função $E(t)$ expressa em unidades adimensionais, sendo θ o tempo de residência adimensional.

$$E(\theta) = t_m E(t) \quad (2.7)$$

A curva resposta $E(\theta)$ de um determinado ensaio pode ser, então, numericamente comparada com as de outros, bem como com as $E(\theta)$ características de vários modelos teóricos. As curvas $E(t)$ e $E(\theta)$ constituem as curvas DTR na forma dimensional e adimensional, respetivamente.

Modelo de Advecção-Dispersão-Reação (ADR)

Uma das formulações matemáticas que combina os mecanismos de advecção, dispersão mecânica e difusão e a equação ADR que traduz o transporte advectivo-dispersivo em meios porosos (Bear e Verruijt (1998), Bedient *et al.* (1999)):

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.8)$$

onde R é o fator de retardamento e D o coeficiente de difusão molecular. R é adimensional e exprime a variação da massa de compostos devido a ocorrência de reações químicas como a sorção, assumindo valores superiores a unidade sempre que esta ocorre e iguais à unidade no caso contrário.

De acordo com Bedient *et al.* (1999), se o transporte for maioritariamente advectivo, o movimento de compostos aproxima-se do ideal fluxo pistão. Se o transporte for maioritariamente difusivo, o escoamento pode afastar-se do ideal do fluxo pistão. A contribuição do termo difusivo na Eq. (2.6) está incluída no termo que caracteriza a dispersão (D). Na maioria dos casos, o segundo termo é muito superior ao primeiro e negligencia-se este último.

Em colunas laboratoriais de fluxo vertical com meio poroso homogéneo, isotrópico, onde a lei de Darcy é válida, saturado e com espessura conhecida, os efeitos do movimento do líquido na direção horizontal são desprezáveis em relação ao movimento vertical (Bedient *et al.* (1999), Albuquerque (2003)) e o escoamento é considerado próximo do fluxo pistão. Considerando as unidades adimensionais $\theta_i = t_i/\tau$, que representa o tempo de retenção hidráulico, ou de residência, e $\zeta_i = z_i/L$ que representa a direção na vertical adimensional, o modelo de advecção-dispersão-reação (Eq. (2.8)) transforma-se na seguinte forma:

$$R \frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{D}{vL} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial \zeta^2} - \frac{\partial C}{\partial \zeta} \quad (2.9)$$

onde (D/vL) é o número ou módulo de dispersão (N_d), que permite avaliar a extensão deste parâmetro e que é igual ao inverso do número de Peclet (P_e) (van Genuchten (1980), (van Genuchten e Alves (1982), Kadlec e Wallace (2008))). Na Tabela 2.7. apresenta-se a relação de N_d com a intensidade da dispersão.

Tabela 2.7. Variação do número de dispersão para diferentes graus de dispersão (adaptada de Santamaria et al. (1999))

Grau de dispersão	Valores típicos de N_d
Fluxo pistão ideal	0
Pequena dispersão	0,000 - 0,002
Média dispersão	0,002 - 0,025
Forte dispersão	0,025 - 0,200
Muito forte dispersão	> 0,200
Mistura completa	∞

Existem várias soluções analíticas para a equação anterior (Eq.(2.9)), de acordo com diferentes condições de fronteira, aplicáveis a ensaios em colunas laboratoriais, com introdução discreta de um volume conhecido de traçador, à entrada, e a avaliação da resposta à saída (Anexo III).

2.5. Mecanismos de remoção

Os compostos poluentes são utilizados por uma grande variedade de microrganismos, nomeadamente bactérias, fungos, algas e protozoários que coabitam na matriz de material de enchimento e biomassa, para obterem carbono, nutrientes e energia que utilizam para as suas atividades de crescimento e manutenção. No biofilme que se desenvolve nas raízes e rizomas das plantas ou nas partículas de meio de enchimento encontra-se a maior parte dos microrganismos responsáveis pela alteração de poluentes. A remoção via sorção pode ser aumentada através da utilização de material de elevada superfície específica e/ou reativo (e.g. LECA e esferas de poliestireno).

Tal como se apresenta na Tabela 2.8, a remoção de poluentes ocorre através de mecanismos como a filtração e a sedimentação (mecanismos físicos) e sorção e biodegradação (mecanismos químicos e bioquímicos).

Tabela 2.8. Principais mecanismos de remoção de contaminantes em biofiltros (adaptado de Tchobanoglous et al. (2003), Albuquerque (2003), Asano et al. (2007))

Parâmetro	Mecanismos de remoção
Sólidos suspensos	Sedimentação, floculação e filtração/interceção.
Matéria orgânica	Matéria orgânica particulada removida com os sólidos suspensos. Adsorção/absorção de matéria orgânica solúvel. Adsorção em material reativo. Conversão bioquímica da matéria orgânica. Volatilização de compostos voláteis.
Azoto	Nitrificação / desnitrificação. Nitrificação parcial. Oxidação anaeróbia de amónia. Remoção heterotrófica de amónia. Remoção autotrófica de NOx. Adsorção em material reativo. Volatilização.
Fósforo	Sedimentação e adsorção/absorção da matéria particulada orgânica ou inorgânica no biofilme. Adsorção em material reativo. Precipitação de fosfatos.
Microrganismos patogénicos	Remoção conjunta com os sólidos suspensos. Retenção no biofilme. Morte celular natural ou devida a substâncias tóxicas presentes no meio.

2.5.1. Sorção

A *sorção* inclui um conjunto de processos através dos quais um composto se liga a outro através de ligações físicas ou químicas. Como num meio filtrante, é muito difícil distinguir que mecanismos (adsorção, complexação, precipitação, filtração, absorção física/química ou biosorção) são responsáveis pela remoção de poluentes da fase líquida, opta-se frequentemente por usar o termo *sorção* para justificar a remoção não biológica de poluentes. Em sistemas de tratamento por filtração com enchimento reativo, a adsorção é normalmente o mecanismo mais dominante, embora possa ocorrer absorção para o interior do biofilme (biosorção).

A transferência de um composto (molécula ou ião, designados tecnicamente por adsorvato ou soluto) de uma fase gasosa ou líquida para a superfície sólida de um adsorvente é designada por *adsorção*. Trata-se de um processo baseado na velocidade de transferência de massa, na presença ou não de reação física ou química, envolvendo o contacto entre duas fases (sólido-líquido ou sólido-gás). A concentração dos compostos, propriedades do material, pH e temperatura são fatores que influencia a forma e velocidade de adsorção.

As reações físicas que ocorrem na adsorção envolvem a atração eletrostática entre partículas sólidas (soluto-adsorvente), por forças de Van der Waals, podendo formar-se uma ou várias camadas de compostos adsorvidos sobre o suporte sólido. Este processo pode ser reversível, ocorrendo então desorção para a fase líquida, que é comum quando se observa a saturação do adsorvente ou após se atingir um ponto de equilíbrio (i.e. um período de tempo de contato, após o qual a concentração do composto na fase líquida aumenta). Quando a adsorção é química, normalmente envolve a troca de eletrões entre o suporte sólido e as moléculas adsorvidas e a formação de um novo composto numa única camada sobre a superfície sólida.

O transporte de compostos entre fases ocorre porque existe uma diferença de concentrações entre a fase líquida e a superfície do material adsorvente. Quanto maior for a superfície do material, maior será o número de moléculas e iões que sofrerão transporte e reação para a sua superfície, daí que materiais com elevada porosidade apresentam maior capacidade de sorção. Se o material de enchimento também for reativo (i.e. promove a troca iónica com determinados iões), a taxa de adsorção é mais elevada. De acordo com Hans-Jürgen *et al.* (2003), um material com boas propriedades para adsorção deve apresentar elevada superfície específica e porosidade e ter características reativas. Hernandez-Ramirez e Holmes (2008) referem que as moléculas/iões de pequena dimensão oferecem uma maior área superficial, sendo mais fácil serem transportadas para o interior dos poros.

Os compostos que são adsorvidos, permanecem na superfície dos materiais devido à ação de mecanismos como as *interações dipolo-dipolo*, *ligações de hidrogénio* e *forças de Van der Waals*. Quando as moléculas de um composto se aproxima da superfície do adsorvente, a força resultante

do desequilíbrio das forças de *Van der Waals* que agem na superfície da fase sólida, origina um campo de forças que atrai e aprisiona as moléculas ou iões. O tempo que estes compostos podem permanecer ligados à superfície do adsorvente depende diretamente da energia utilizada na ligação, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre as moléculas/iões e as forças de campo das outras moléculas/iões vizinhas (Hans-Jürgen *et al.* (2003)).

No processo de adsorção podem distinguir-se 4 etapas sucessivas de transferência de massa, cada uma com capacidade para controlar o fenómeno global dentro de determinadas condições (Santamaria *et al.* (1999), Hans-Jürgen *et al.* (2003)): transporte de massa da fase líquida até a vizinhança da superfície externa do adsorvente por difusão molecular; transporte de moléculas/iões do exterior do adsorvente para o seu interior (poros), que resulta de um processo de difusão e de transporte mecânico dispersivo; fixação de moléculas/iões na superfície do adsorvente por mecanismos de transporte e transporte do adsorvido ao longo da superfície do adsorvente, migrando de zonas de concentração elevada para as de concentração baixa, através de difusão molecular.

Quando o processo de sorção atinge um equilíbrio, normalmente comandado pelo equilíbrio de fases da adsorção, mantendo-se constante a temperatura, é possível estabelecer uma relação entre a concentração de compostos adsorvido (q_s) e a que se encontra na fase aquosa (C), que se designa por *isotérmica* (Bedient *et al.* (1999), Santamaria *et al.* (1999)). Esta relação mostra a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, para uma temperatura constante.

A massa de composto adsorvido por massa de adsorvente (q_s) utilizada é usualmente designada por taxa de sorção, ou por taxa de adsorção, quando este mecanismo é o dominante no processo sortivo. Num sistema de tratamento por filtração pode obter-se experimentalmente uma relação entre C e q_s através da realização de ensaios com diferentes concentrações de compostos e diferentes massas de adsorvente ao longo do tempo ou por ciclos de enchimento-reação-esvaziamento até se observar a saturação do adsorvente. A Eq. (2.10) permite determinar a quantidade de soluto adsorvido (Bedient *et al.* (1999), Opoku (2007)).

$$q_s = \frac{C_i - C_f}{M_s} \times V \quad (2.10)$$

onde q_s é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente (M/M), C_i a concentração inicial do composto (M/L³), C_f a concentração final ou de equilíbrio do composto (M/L³), M_s a massa do material adsorvente (M) e V o volume da solução (L³).

Os ensaios laboratoriais de adsorção consistem na medição da relação entre massa de composto removida por massa de adsorvente utilizada (q_s), normalmente em g/mg, quando se atinge a

concentração de equilíbrio do composto na fase líquida (C_f), mantendo a temperatura constante. O pH deve ser monitorizado, pois pode sofrer alterações em função da alteração da concentração de compostos na fase líquida.

Os resultados são normalmente utilizados para avaliar a cinética da sorção (i.e. a velocidade de ligação dos compostos ao material) ou para ajustar uma função característica para a *isotérmica*. As isotérmicas mais utilizadas em processo de transporte de solutos são a linear, não linear de Langmuir e de Freundlich (Bedient *et al.* (1999)).

Quer para efeitos de dimensionamento de sistemas de tratamento, quer para seleção do material filtrante, é importante conhecer a cinética e a isotérmica de equilíbrio para os compostos que se pretendem remover por sorção. Estudos realizados em filtros verticais laboratoriais (Benjamin (1992), Jarog *et al.* (1992), Dermatas e Meng (2004)) demonstraram que um meio de enchimento à base de areia e carvão ativado, enriquecido com óxido de ferro, foi eficaz para a remoção de Cd, Cu, Pb e Zn, tendo o carvão ativado contribuído para a adsorção de metais, enquanto o óxido de ferro permitiu a complexação e precipitação de metais. Gupta e Ali (2000) estudaram a remoção de Cu e Zn em filtros verticais de leito fixo e ensaios em batch (descontínuo), utilizando um meio de enchimento à base de resíduos de cana-de-açúcar (bagaço), tendo observado eficiências de remoção destes metais acima dos 90% nos ensaios em coluna, muito superiores às observadas nos ensaios em batch. Afridi (2008) utilizou Absol num filtro de escoamento vertical para remover fósforo.

A utilização de ensaios em batch, realizados com diferentes concentrações de compostos e massas de material, permitem estimar a cinética e a isotérmica de equilíbrio, mas não a saturação do material quando colocado num sistema de filtração e exposto aos compostos no tempo. Para estes efeitos, deve-se construir uma curva de saturação ("*breakthrough curve*") do adsorvente no tempo, que esquematicamente se apresenta na Figura 2.3. O ponto de ruptura (chamado de "*breakpoint*", t_{bp}) é definido como o instante em que o composto aumenta no ponto de deteção ($C \approx 5\% C_i$), ocorrendo um tempo de exaustão (t_E) quando a concentração C_d corresponde a 95% da concentração inicial. Na situação ideal (i.e. na ausência de resistências à transferência de massa), a resposta seria um degrau posicionado em $t = t_{ST}$ (tempo estequiométrico).

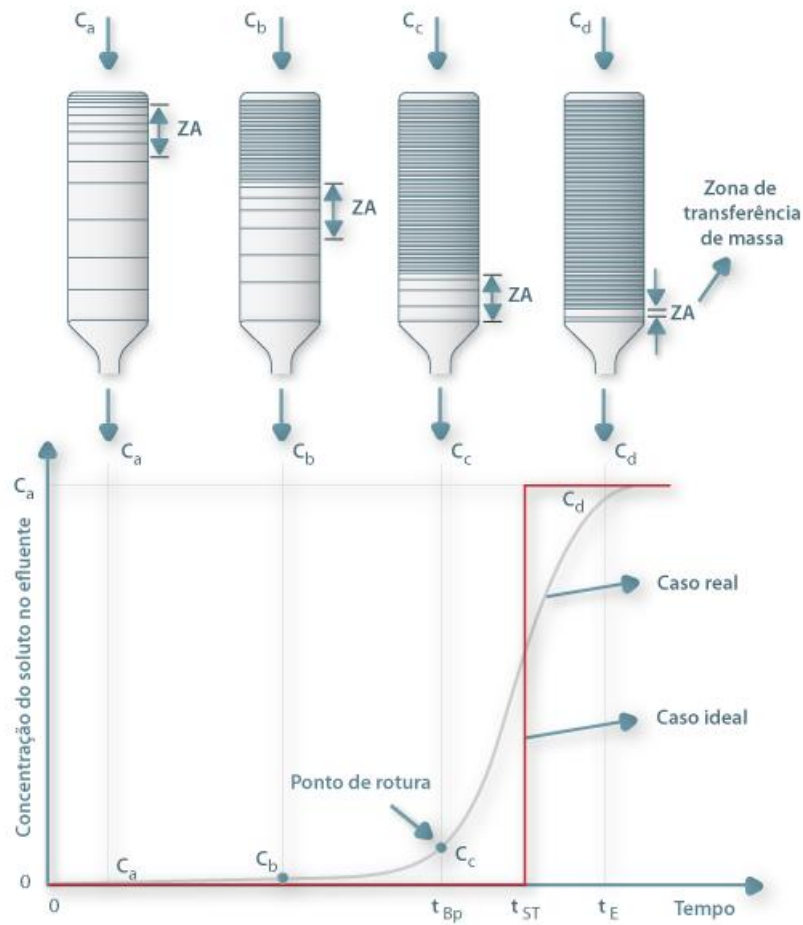


Figura 2.3. Curva típica de saturação de adsorvente em leito fixo (adaptada de Ruthven, (1984))

2.5.2. Remoção biológica

Os microrganismos responsáveis pela remoção de compostos poluentes necessitam de condições estáveis para o seu crescimento e manutenção, pois estas condicionam a taxa de crescimento celular que é diretamente proporcional à taxa de consumo do composto. Estas condições podem ser alcançadas mantendo-se o controlo do pH, regulação da temperatura, adição de micro e macronutrientes, adição/eliminação de oxigénio e da manutenção de condições de escoamento e de tempos de residência que favoreçam o contacto entre a biomassa e os compostos.

O rendimento de um sistema de tratamento por filtração e a remoção de compostos podem, em condições de estabilidade, ser controlados através do controlo da taxa de crescimento dos microrganismos. Estas condições de estabilidade são definidas como um estado *quase estacionário* em que, em cada ponto do filtro, a remoção de compostos e o crescimento celular são assumidos como não variáveis no tempo, podendo, contudo, variar no espaço.

As reações no interior do biofilme são precedidas do transporte de compostos da fase líquida para a sua superfície, como também descrito para o processo adsortivo. De acordo com Criddle *et al.* (1991), Grady *et al.* (1999) e Vanhooren (2002), existem quatro etapas principais associadas ao transporte de compostos e de gases:

- i) Transporte de gases da fase gasosa para a fase líquida e vice-versa (*e.g.* o oxigénio é transportado para a fase líquida, sendo utilizado como recetor de eletrões em processos degradativos aeróbios, enquanto que o CO₂, formado naqueles processos, é removido em sentido contrário);
- ii) Difusão de gases e de compostos na fase líquida (de zonas de maior concentração, para as de menor concentração);
- iii) Difusão de gases e de compostos numa camada exterior do biofilme;
- iv) Difusão de gases e de compostos para o interior do biofilme, seguida de reação e de libertação dos subprodutos formados.

As alterações ao nível dos compostos envolvem processos bioquímicos complexos, catalizados por inúmeras enzimas, que utilizam vários produtos intermediários em reações metabólicas específicas, até à obtenção dos produtos metabólicos finais. Algumas dessas enzimas (são continuamente produzidas pelos microrganismos, podendo catalizar várias cadeias metabólicas, envolvendo compostos diferentes (Grady *et al.* (1999)). As várias espécies/géneros de bactérias presentes no meio transformam, através de processos catabólicos, os compostos orgânicos e inorgânicos em produtos finais mais simples (*e.g.* água e dióxido de carbono), de forma a obterem nutrientes e energia para as suas atividades (crescimento, mobilidade e síntese de novas células). Por intermédio de processos anabólicos asseguram, por outro lado, a síntese de nova biomassa.

Os principais processos responsáveis pela remoção de compostos em sistemas de tratamento por filtração são a oxidação de compostos orgânicos (em ambiente aeróbio, anaeróbio e anóxico) e a remoção de formas de azoto (*e.g.* processos de nitrificação e desnitrificação), de fósforo e de enxofre (Criddle *et al.* (1991), Grady *et al.* (1999)).

A atividade microbiológica num sistema de filtração biológica depende de fatores como as características das águas residuais (fontes de carbono orgânico e de nutrientes, presença de compostos inibidores e patogénicos), volume disponível para reação, características do leito (*e.g.* tipo de material e suas propriedades, altura do leito e índice de vazios) e da biomassa, velocidade de escoamento, carga hidráulica, temperatura, pH e oxigénio dissolvido (OD). Estes fatores influenciam o transporte e reação de compostos presentes em solução e, conseqüentemente, a capacidade de tratamento dos sistema.

O carbono pode ser metabolizado, quer na forma inorgânica, quer na forma orgânica. O carbono inorgânico (essencialmente dióxido de carbono dissolvido, carbonatos e bicarbonatos) podem ser convertidas a materiais celulares orgânicos por ação, essencialmente, de microrganismos quimioautotróficos. A maior parte dos microrganismos presentes em sistemas de filtração biológica são, contudo, quimioheterotróficos e utilizam o carbono orgânico mais energético que o inorgânico para as seguintes funções principais (Grady *et al.* (1999)):

- i) Fonte de carbono e energia para a respiração em ambiente aeróbio, utilizando o oxigénio molecular como recetor final de eletrões;
- ii) Fonte de carbono e de energia para a fermentação, utilizando compostos orgânicos como recetores finais de eletrões;
- iii) Fonte de carbono e energia para a redução de compostos oxidados (e.g. nitratos e sulfatos) em ambiente anóxico;
- iv) Produção de biomassa (novas células).

Os compostos orgânicos e inorgânicos presentes na água residual contem compostos variados, uns mais fáceis de biodegradar que outros, que são atacados em simultâneo por microrganismos heterotróficos e autotróficos. Os primeiros são mais abundantes e apresentam velocidades de crescimento superiores aos seguintes, sendo mais competitivos, quer na remoção de compostos orgânicos, quer na utilização dos compostos recetores de eletrões (oxigénio e compostos orgânicos). Ao nível das células, ocorrem essencialmente dois tipos de metabolismos (Cridde *et al.* (1991)): um exógeno, que engloba a metabolização de compostos e fontes de carbono externas presentes nas águas residuais, ou polímeros orgânicos sintetizados pelos próprios microrganismos; e outro endógeno que ocorre, em geral, quando as fontes exteriores de compostos são limitadas (e.g. na presença de baixas concentrações de carbono), em que os microrganismos, para não cessarem as suas atividades, iniciam a metabolização dos compostos orgânicos armazenados no interior das células.

A remoção de carbono em sistemas biológicos por filtração tem sido estudada, quer utilizando orgânicos simples (e.g. acetato e glucose) (Gupta e Gupta (2001), Nogueira *et al.* (2002), Mano (1996), Martins (1996), Albuquerque (2003), Albuquerque *et al.* (2012)), quer água residual real (Albuquerque (2003), Afridi (2008), Ahmaruzzaman (2009), Jenssen *et al.* (2010), Liu *et al.* (2010)). Gupta e Gupta (2001) utilizaram efluentes sintéticos à base de glucose e acetato de sódio, por, para avaliar a desnitrificação em ambiente aeróbio. Mano utilizou um filtro vertical, à escala laboratorial e semi-industrial, para avaliar a remoção de matéria orgânica e azoto de efluentes sintéticos. Já Albuquerque (2003) utilizou um biofiltro para avaliar a remoção de residuais de carbono e azoto em efluentes sintéticos e reais.

A maior parte da remoção de carbono orgânico ocorre por via aeróbia no biofilme, sendo o oxigênio necessário para degradar aerobiamente os compostos orgânicos fornecido através do ar atmosférico que entra no filtro por difusão, bem como fornecido com o afluente e no ponto de alimentação (arejamento do afluente através de oxigênio atmosférico). Nas zonas mais afastadas da entrada, os sistemas de filtração são normalmente anaeróbios ou anóxicos, a não ser que exista alguma entrada de oxigênio fornecida por meios mecânicos como observado em Mendoza-Espinosa e Stephenson (1999), Garzón-Zúñiga *et al.* (2007), Farabegoli *et al.* (2009), Lei *et al.* (2009), Ha *et al.* (2010), Liu *et al.* (2010) e Albuquerque *et al.* (2012). Assim, sempre que a concentração de OD for superior a 2 mg/L (Grady *et al.* (1999)), prevalecem mecanismos de remoção aeróbia como a respiração aeróbia e a nitrificação. Nas camadas dos sistemas filtrantes onde o OD é baixo prevalecem mecanismos de remoção anaeróbios como a respiração anaeróbia e a desnitrificação. Alguns estudos com biofiltros observaram OD superior a 2 mg/L apenas nos primeiros 5 cm dos leitos, a contar do ponto de alimentação (Albuquerque (2003), Hatt *et al.* (2007), Albuquerque *et al.* (2012)).

A remoção de matéria orgânica envolve reações que podem produzir ou consumir alcalinidade, de acordo com o predomínio de reações químicas que produzam ou consumam, fundamentalmente, iões hidrogênio carbonato (HCO_3^-) e hidroxilo (OH^-), provocando o aumento ou a diminuição do pH. A variação de pH pode afetar a atividade dos microrganismos visto que estes apresentam taxas de crescimento mais elevadas no intervalo 6 a 8 (Tchobanoglous *et al.* (2003)).

Em efluentes urbanos, o azoto pode apresentar-se nas formas de azoto orgânico, N-NH_4 , N-NO_2 , N-NO_3 e azoto gasoso ($\text{N-N}_2\text{O}$ e N_2), que podem alterar a qualidade da água para determinados usos, por exemplo sendo percussores de eutrofização. Assim, a sua remoção é fundamental para evitar impactes ambientais na qualidade da água ou no solo. Todas aquelas formas de azoto fazem parte do seu ciclo. O azoto orgânico pode aparecer sob a forma particulada e ou solúvel, e é principalmente constituído por ureia e aminoácidos. Esta forma de azoto é normalmente hidrolisada a amónio, que pode ser removido por volatilização ou nitrificação, neste último caso se ocorrerem condições de anaerobiose. A nitrificação converte o amónio em nitrito e nitrato, que por sua vez podem ser convertidos a azoto gasoso por desnitrificação, se ocorrerem condições de anaerobiose. Estes mecanismos podem ocorrer em simultâneo em sistemas de tratamento por filtração, embora alguns sejam mais predominantes em determinadas zonas dos filtros (Koenig e Liu 2001), Nogueira *et al.* (2002), Albuquerque (2002), Vymazal e Kropfelova (2008), Albuquerque *et al.* (2012)).

A nitrificação é realizado por bactérias quimioautotróficas, estritamente aeróbias, que oxidam o azoto amoniacal a nitrato em duas etapas consecutivas (Tchobanoglous *et al.* (2003)): a nitritação (oxidação do azoto amoniacal a ião nitrito, essencialmente por bactérias dos géneros *Nitrosomonas spp.*, *Nitrosococcus spp.*, *Nitrosopira spp.*, *Nitrosovibrio spp.* e *Nitrosolobus spp.*) e a nitratação (oxidação do ião nitrito a ião nitrato, essencialmente por bactérias do género

Nitrobacter spp.). Este mecanismo necessita de concentrações de oxigênio superiores a 2 mg/L e por consumir alcalinidade que, de acordo com Grady *et al.* (1999), se traduz em cerca de 7,2 mg CaCO₃ por mg de azoto amoniacal oxidado.

De acordo com Tchobanoglous *et al.* (2003), para evitar que o pH baixe a níveis que inibam a ação dos microrganismos nitrificantes, a alcalinidade do meio deve ser superior a 50 mg CaCO₃/L. Caso contrário, será necessário adicionar-se um alcalinizante para baixar o pH do meio. No entanto, o abaixamento de pH pode diminuir consideravelmente as taxas de crescimento de espécies nitrificantes, como as pertencentes aos gêneros *Nitrosomonas spp.* e *Nitrobacter spp.*, que são sensíveis a valores no intervalo 6,5 a 9. As taxas de crescimento mais elevadas são observadas para a faixa de pH entre 7,5 e 9,0 (Tchobanoglous *et al.* (2003)).

A maior parte dos microrganismos autotróficos nitrificantes apresentam taxas de crescimento específicas mais elevadas para temperaturas no intervalo entre 18°C e 35°C, podendo a sua adaptação e crescimento demorar mais de 3 dias. As taxas de crescimento reduzem-se significativamente para temperaturas inferiores a 10°C e superiores a 35°C (Tchobanoglous *et al.* (2003)), podendo ser necessários 8 dias até se observar atividade nitrificante significativa. As espécies nitrificantes são, comparativamente com as espécies heterotróficas, mais sensíveis a variações de temperatura, pH e concentração de compostos, bem como à presença de elementos tóxicos.

A *desnitrificação* pode ser dissimilativa biológica (também designada por redução dissimilativa do nitrato ou respiração anóxica), sendo caracterizada pela redução do ião nitrato em etapas consecutivas que passam pela produção de ião nitrito (NO₂⁻), óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N₂O) até à formação de azoto gasoso (N₂). Trata-se de mecanismos de respiração em ambiente anóxico onde a concentração ideal de oxigênio é de 0,2 mg/L (Rittmann e Langeland (1985)). As principais espécies/gêneros heterotróficos responsáveis pela desnitrificação são (Martins (1998)): *Achromobacter spp.*, *Alcaligenes spp.*, *Bacillus spp.*, *Flavobacterium spp.*, *Neisseria spp.*, *Pseudomonas spp.*, *Rhizobium spp.*, *Spirillum spp.*, *Thiobacillus spp.* e *Vibrio spp.* Este processo produz alcalinidade para o meio (cerca de 3 mg CaCO₃ por mg de azoto associado ao ião nitrato reduzido, de acordo com Grady *et al.* (1999)), por necessitar de carbono orgânico (fonte de energia e de carbono para as bactérias heterotróficas desnitrificantes), o que se traduz num aumento do pH. As espécies/gêneros desnitrificantes são sendo suscetíveis a variações de temperatura e pH.

A predominância de mecanismos que consomem alcalinidade, como a nitrificação, ou que a produzem, como a desnitrificação, provoca a variação de pH. Estes mecanismos dependem da variação de fatores como o tipo de composto presente no meio, temperatura, OD, bem como a presença de substâncias inibitórias. O consumo de alcalinidade verifica-se em meios onde a concentração de oxigênio é superior a 2 mg/L, por ser mais significativo a nitrificação. Da

combinação dos efeitos dos vários mecanismos resulta, em geral, a tamponização do meio que, ao manter o pH próximo de 7, favorece o rendimento global do sistema (Albuquerque (2003)).

Nos últimos anos, a descoberta de novos mecanismos, como a oxidação autotrófica anaeróbia de amónio ou redução heterotrófica aeróbia de nitrato, tem tido mais relevância. Utilizando um biofiltro de leito submerso anaeróbio, Paredes *et al.* (2007) e Albuquerque *et al.* (2009a) observaram uma remoção elevada de amónio e nitrato que não pode ser explicada estequiometricamente pelos mecanismos convencionas de nitrificação e desnitrificação.

A utilização de instalações laboratoriais para simular o tratamento em sistemas por filtração, tem revelado grande utilidade, pois consegue-se um maior controlo das variáveis que influenciam os mecanismos de remoção de poluentes, permitido o estudo individualizado ou integrado transporte de compostos, dos mecanismos que causam resistência ao escoamento e transporte/reacção dos compostos e do comportamento do biofilme.

3. MATERIAIS OBTIDOS POR ATIVAÇÃO ALCALINA

3.1. Descrição

Geopolímero é a designação geralmente utilizada para um material alumino-silicatado sólido e estável formado a partir da ativação alcalina do *precursor*, material de origem mineral rico em alumina e silicato como sejam materiais de origem geológica natural e de resíduos industriais. O termo geopolímero foi introduzido pelo francês, cientista e engenheiro, Prof. Joseph Davidovits, nos anos 70 (Davidovits (1991)). Ocorrem outras designações na literatura como “*mineral polymers*”, “*inorganic polymers*”, “*inorganic polymers glasses*”, “*alkali-bonded ceramics*”, “*alkali ash material*”, “*soil cements*”, “*hydroceramics*”, “*alkali-activated binders*” e outras, mas todas elas se referem a materiais que são obtidos por um complexo sistema de reações de dissolução e precipitação em meio alcalino (Duxson *et al.* (2007a), Provis e van Deventer (2009)). Os geopolímeros apresentam uma constituição química semelhante à dos zeólitos e uma microestrutura amorfa.

Os zeólitos são um conjunto de alumino-silicatos perfeitamente cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, principalmente sódio, potássio, magnésio ou cálcio (Dyer (1988), Teixeira Pinto (2004)) cuja estrutura química é formada por tetraedros de sílica $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e alumina $[\text{AlO}_4]^{5-}$, sob a forma de iões, fortemente ligados pelos vértices, compartilhando todos os oxigénios. A estrutura do alumino-silicato tem carga negativa e para a sua compensação atrai catiões, por exemplo Na^+ ou K^+ , com os quais se liga facilmente.

Estes minerais encontram-se na natureza e grande parte deles devem-se à deposição de cinzas vulcânicas em ambientes lacustres de carácter alcalino (águas com elevado teor de sódio sob a forma carbonato/bicarbonato com pH próximo de 9,5) ou o contrário por inundação de depósitos espessos destas cinzas por águas salgadas. As características de um depósito zeolítico são decididas pela génese da sua formação, que está relacionada com fatores como a temperatura, a alcalinidade das águas, o tipo de catião dominante, a razão águas/cinzas ou até a sua localização geográfica. São reprodutíveis em laboratório e estão identificados mais de 150 tipos estruturais diferentes dos quais apenas 39 existem livremente na Natureza por uma boa parte dos zeólitos sintéticos não atingirem uma verdadeira fase de equilíbrio estável num período de tempo curto (Dyer (1988)). Assim, pode existir uma diferença considerável entre as propriedades dos zeólitos naturais e as dos seus equivalentes sintéticos por serem fabricados num lapso de tempo incomparavelmente mais curto (Teixeira Pinto (2004)).

Os geopolímeros, *ligantes geopoliméricos* ou *ligantes obtidos por ativação alcalina* remontam à década de 40, com os trabalhos de Purdon (1940) na Bélgica, que utilizou escórias ativadas alcalinamente com hidróxido de sódio. Contudo, foi Glukhovskiy (1959) o primeiro investigador a

analisar os ligantes utilizados em construções históricas, como nas pirâmides egípcias e nos templos romanos, concluindo serem os mesmos compostos por aluminossilicatos cálcicos hidratados, à semelhança dos que ocorrem no cimento Portland e fases cristalinas do tipo analcite, uma rocha natural existente na crosta terrestre e que explicaria a durabilidade daquele tipo de ligantes. Assim, com base nestas investigações Glukhovsky (1959) desenvolve o já referido “*soil cement*” ou seja o “solo-cimento”; “solo” pelo facto de se assemelhar a uma rocha natural e “cimento” pela sua capacidade ligante. Joseph Davidovits (1979) desenvolveu e patenteou ligantes obtidos por ativação alcalina de caulino e metacaulino o que esteve na base da criação do termo geopolímero.

Xu e Van Deventer (2000) descobriram que os minerais aluminossilicatados naturais podem ser uma fonte originária para geopolímeros. No entanto, concluíram que os mecanismos de reação envolvidos na dissolução, na formação de gel, nas fases de configuração e endurecimento são extremamente complexos e requerem muita investigação não sendo ainda possível prever quantitativamente se um mineral aluminossilicato específico é ou não realmente adequado para a geopolimerização.

Entre os materiais ricos em alumina e silicato o metacaulino e as cinzas volantes são os mais favoráveis para a produção de geopolímeros. O metacaulino foi utilizado no desenvolvimento precoce destes materiais (Davidovits (1991)) e continuou a ser usado como matéria-prima devido ao seu teor de alumínio puro (Barbosa e MacKenzie (2003), Barbosa *et al.* (2000), Duxson *et al.* (2007a), Duxson *et al.* (2006), Duxson *et al.* (2007b), Fernandez-Jimenez *et al.* (2008), Grutzeck e Kwan (2002), Palomo *et al.* (1999), Okada *et al.* (2009), Wang *et al.* (2005a), Wang *et al.* (2005b), Wang *et al.* (2005c), Yip *et al.* (2008a)). No entanto, a sua disponibilidade limitada e o elevado custo constituem um problema, e a maioria das pesquisas mais recentes, na área dos ligantes geopoliméricos a nível mundial, centra-se hoje quase exclusivamente sobre as cinzas volantes cuja produção anual é bastante elevada, e estima-se que apenas 20% desse volume seja reaproveitado (Bakharev (2005a), Fan *et al.* (1999), Fernandez-Jimenez *et al.* (2005a), Hardjito e Rangan (2005), Hardjito *et al.* (2004), Katz (1998), Fernandez-Jimenez *et al.* (1999), Puertas and Fernandez-Jimenez (2003), Puertas *et al.* (2000), Rangan (2008), Sumajouw and Rangan (2006), Temuujin *et al.* (2009), Thokchom *et al.* (2009a), Xie e Xi (2001), Guo *et al.* (2010), Phair e van Deventer (2002), Fernandez-Jimenez *et al.* (2007), de Vargas *et al.* (2011)).

Alguns estudos foram realizados utilizando como materiais precursores as escórias de alto forno (Bakharev *et al.* (1999), Qian *et al.* (2003), Cheng e Chiu (2003), Collins e Sanjayan (1999)) e lamas residuais. Resultados de várias investigações demonstraram que podem também ser obtidos ligantes ativados alcalinamente a partir de resíduos de explorações mineiras (Zhang *et al.* (2011)). As lamas de resíduos das minas da Panasqueira (Portugal), uma das maiores e mais importantes minas de tungsténio do mundo, apresentam uma boa reatividade, devido à sua composição química, com ativadores alcalinos (soluções de hidróxido de cálcio ou hidróxido de sódio e silicato

de sódio) após um processo de calcinação térmica e sob determinadas condições de mistura. Os resultados mostram que tais ligantes geopoliméricos apresentam elevadas forças de resistência à compressão e durabilidade elevada quando sujeitos à abrasão e ao contacto com soluções ácidas, assim como um bom desempenho em termos ambientais em ensaios de lixiviação (Pacheco-Torgal *et al.* (2008a), Pacheco-Torgal *et al.* (2008b), Pacheco-Torgal *et al.* (2008c), Pacheco-Torgal *et al.* (2010)).

3.2. Processo de ativação alcalina

Entende-se por ativação alcalina a reação de polimerização de compostos alumino-silicatados que ocorre em meio alcalino, na presença de hidróxido ou silicato de potássio ou de sódio. É um processo químico que permite a transformação de determinadas estruturas, parcial ou totalmente amorfas e/ou metaestáveis, em estruturas com propriedades cimentícias (Fernandez-Jimenez e Palomo (2005a)) e baseia-se na reação química de alumino-silicatos em meio fortemente alcalino, formando ligações poliméricas com monómeros do tipo Si-O-Al-O (Figura 3.1), e/ou compostos à base de silicatos cálcicos hidratados (C-S-H), consoante exista ou não óxido de cálcio.

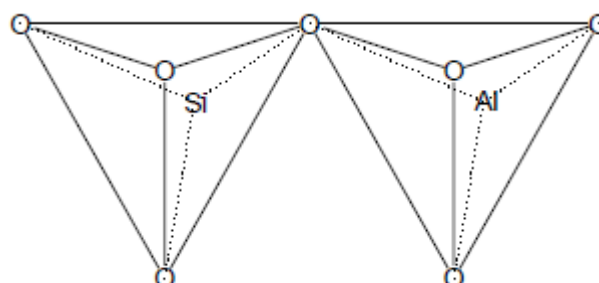


Figura 3.1. Tetraedros de SiO₄ e AlO₄ (“monómero” da rede dos silicatos (Mendonça (2007)))

Este tipo de ativação é de extrema importância na obtenção de geopolímeros, compostos também designados por poli-(silicato-oxo-aluminatos), ou seja, polissilicatos. Sialato é a abreviatura para aluminossilicato e os polissilicatos são polímeros de cadeia e anel com Si⁴⁺ e Al³⁺ em coordenação IV vezes com oxigênio e escala de amorfo para semi-cristalino. Os geopolímeros são constituídos por uma malha tridimensional em que os átomos de silício alternam com os de alumínio em coordenação tetraédrica, compartilhando todos os oxigênios (Davidovits (2002)).

Como já foi referido, a estrutura do aluminossilicato tem carga negativa, logo há necessidade de iões positivos (Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, NH₄⁺, H₃O⁺) estarem presentes na estrutura para compensar

o excesso da carga negativa, isto porque o alumínio (Al^{3+}) e o silício (Si^{4+}) têm coordenação 4 com o oxigênio (O^{2-}), e estão ligados cada um a 4 átomos de oxigênio dispostos nos vértices de um tetraedro imaginário, gerando o referido déficit de carga negativa (5^- no alumínio e 4^- no silício), e assim o alumínio pode ser unido a três átomos de oxigênio, com o silício em coordenação tetraédrica (após desidroxilação o alumínio passa de coordenação 6 (octaédrica) para 4 (tetraédrica)). A fórmula dos poli (sialatos) é dada pela Eq. (3.1.).

$$M_n (- (\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2)_n, w \text{H}_2\text{O} \quad (3.1)$$

Onde M é qualquer um dos cátions (íons positivos) acima mencionados, n é o grau de polimerização, z um numero inteiro 1, 2, 3 ou superior, que determina o tipo de resultado geopolimérico, o que significa que, se z é igual a 1, a rede será um polissialato tipo, se z vale 2, a rede será um poli (sialato-siloxo), se z igual a 3, a rede será poli (sialato-disiloxo), e se z for maior que 3 a rede será “sialate link”, e w é o número de moléculas de água associadas (grau de hidratação) (Davidovits (1994, 2002)). A Figura 3.2 ilustra os vários tipos de redes geopoliméricas.

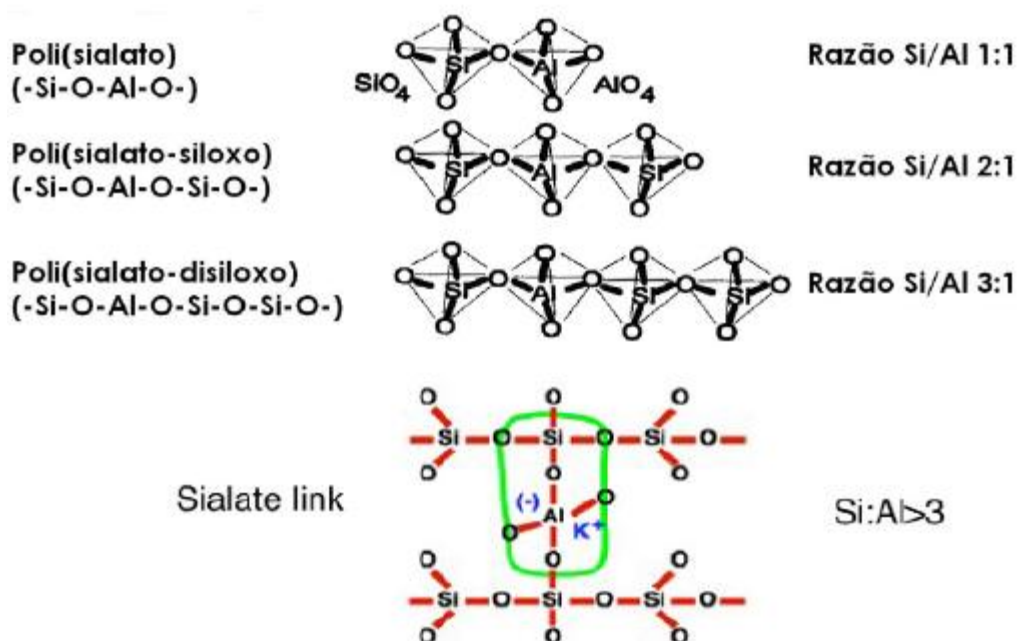


Figura 3.2. Tipos de poli (sialato) (Davidovits (2002))

O mecanismo de geopolimerização (ativação alcalina) consiste na dissolução, transporte e orientação e policondensação que ocorre através de uma reação exotérmica, num meio altamente alcalino.

O mecanismo da reação através do qual os ligantes ativados alcalinamente solidificam e ganham resistência não é bem conhecido, embora esteja dependente tanto do material de partida como do ativador. Esta reação dá-se segundo uma cronologia que está mais ou menos bem identificada (van Jaarsveld *et al.* (2002)):

- Fase de destruição/dissolução - esta primeira etapa dá-se com a destruição das ligações covalentes Si-O-Si e Al-O-Si, que se deve à presença dos iões hidroxilo OH⁻ provenientes do ativador alcalino;
- Fase de transporte e orientação - com a destruição da estrutura química de partida, forma-se uma “sopa” de iões que são sujeitos, em face das suas cargas, a processos de orientação e transporte em que a fase líquida assume particular importância;
- Fase de policondensação - nesta fase começam a formar-se pequenos núcleos de coagulação que rapidamente evoluem para processos de precipitação massiva de gel, endurecendo este rapidamente, ainda que limitados em extensão e espacialmente desorganizados. Por este motivo, a estrutura final é essencialmente amorfa.

3.3. Aplicação de geopolímeros

Os materiais resultantes da ativação alcalina de compostos aluminosilicatados apresentam propriedades físico-químicas, mecânicas e térmicas que lhes conferem características como endurecimento rápido e controlável, elevada resistência mecânica, boa resistência à abrasão, ao fogo, e a soluções ácidas, boa adesão a agregados, betão fresco, substratos antigos, aço, vidro e cerâmicas, baixa retração e baixa condutividade térmica e reduzida emissão de gases com efeito de estufa (dióxido de carbono) relativamente à produção de cimento Portland. Estas características revelam-se muito interessantes para a sua aplicação em vários sectores na indústria automóvel, mecânica, naval e principalmente na construção civil (Davidovits (2002), Zhang *et al.* (2011)).

São conhecidas investigações (Fernandez-Jimenez e Palomo (2002)) e utilizações de betões ativados alcalinamente, a partir de cinzas volantes, metaucaulinos ou escórias de alto-forno, no fabrico de travessas monobloco em linhas ferroviárias (Rostovskaya *et al.* (2007)), redes de águas residuais (Gourley e Johnson (2005)), materiais refractários (Yefremov (2007)), postes de iluminação, de tampas para caixas de visita de redes de esgotos e de barreiras para estradas (Bilek (2007)), na selagem de contentores (Mokhort *et al.* (2007)) e em revestimento anti-fogo (Varela e Privortskaya (2005), Hutton *et al.* (2004)).

A ativação alcalina de cinzas volantes foi estudada, recentemente, para utilização na estabilização de solos macios (leves) tendo-se mostrado uma solução viável e competitiva relativamente a argamassas tradicionalmente utilizadas, como o cimento (Cristelo *et al.* (2011)),

Cristelo *et al.* (2012a)). Foi ainda estudada a sua aplicação no melhoramento de solos para serem utilizados em construções de terra batida (taipa) (Cristelo *et al.* (2012b)).

Os materiais geopoliméricos apresentam ainda vantagens significativas relativamente aos cimentos e outros materiais para a imobilização de resíduos tóxicos radioativos (Vance e Perera (2009)) e de outros resíduos perigosos, em particular o chumbo e crómio, resultantes da indústria extrativa (Provis (2009)).

Existem outros trabalhos de investigação que evidenciam o potencial de reciclagem de lamas residuais de minas na construção civil, desde a sua utilização como materiais geopoliméricos para a reabilitação de edifícios e estruturas de betão (Pacheco-Torgal (2006)) até à sua utilização para aplicações técnico-artísticas, entre outras (Castro Gomes *et al.* (2011)).

3.4. Benefícios ambientais

Em 2008 a União Europeia produziu um total de 2,6 biliões de toneladas de resíduos. De acordo com o Eurostat (2011), no ano de 2008, cerca de 61%, mais de metade, dos resíduos gerados pelas empresas na União Europeia (UE27) eram produzidos pelos sectores económicos da construção (32,9%) e da indústria de extração de minério (27,8%). Em Portugal, o volume de resíduos da indústria extrativa atingiu, no mesmo ano, cerca de 2 milhões de toneladas. Uma mina subterrânea de exploração de tungstênio, situada na zona da Panasqueira, próximo do Parque Natural da Serra da Estrela e junto à Paisagem Protegida da Serra do Açor, produz desde 1980, toneladas de resíduos por dia, que resultaram num depósito de vários milhões de toneladas de lamas residuais de alumino-silicatos (Figura 3.3).



Figura 3.3. Lamas residuais das minas da Panasqueira

Tendo em atenção o impacto ambiental e risco de saúde pública associados à deposição destes resíduos, bem como o esforço económico necessário para o seu tratamento, a reutilização apresenta-se como uma solução alternativa para o seu escoamento podendo, ainda, traduzir-se no desenvolvimento de produtos comercializáveis.

Numa outra perspetiva, analisando o impacto ambiental da produção de materiais geopoliméricos pode referir-se que a lixiviação de metais pesados de geopolímeros obtidos de lamas residuais de minas é muito reduzida, revelando-se a ativação alcalina como um processo seguro de reutilização de lamas, mesmo contendo metais pesados que são retidos na sua microestrutura (Pacheco-Torgal *et al.* (2010)).

Adicionalmente, um estudo recente avaliou o impacto ambiental da produção de geopolímeros utilizando cinzas volantes, escória de alto-forno e metacaulino, como materiais precursores (Habert *et al.* (2011)). Esta avaliação foi realizada em diferentes categorias de impacto ambiental, tais como o aquecimento global, o consumo de energia e o esgotamento dos recursos naturais. O estudo demonstrou que diferentes tipos de materiais geopoliméricos têm um impacto ambiental menor no aquecimento global comparativamente ao cimento Portland e que quando obtidos a partir de cinzas volantes ou escória granulada de alto forno requerem menor quantidade de solução de silicato de sódio para ativação e, portanto, têm um menor impacto ambiental em relação aos produzidos a partir de metacaulino puro.

Por outro lado, de modo a reduzir as emissões de carbono, a produção de geopolímeros deve usar resíduos como precursores e baixa quantidade de solução de silicato de sódio que segundo Weil *et al.* (2009) é a principal responsável neste processo pelas referidas emissões. Finalmente, manipulando a tecnologia de produção de ligantes geopoliméricos poderá ser possível reduzir a energia do processo, tornando a emissão de gases do efeito estufa inferior à obtida com a produção de cimento Portland.

Assim, os trabalhos de investigação realizados no DECA-UBI demonstram que as lamas residuais das minas da Panasqueira permitem obter ligantes geopoliméricos de elevada resistência à compressão, com valores entre 1,7 a 30 MPa em função da composição das misturas geopoliméricas (Pacheco-Torgal (2005)), e que apresentam outras propriedades físicas e mecânicas, durabilidade e comportamento ambiental de muito interesse para a sua utilização em diferentes aplicações (Pacheco-Torgal *et al.* (2009)) nomeadamente como meio de enchimento em sistemas de tratamento de águas residuais constituindo uma opção vantajosa aos materiais clássicos.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Plano experimental

De forma a atingir os objetivos propostos foi adotado o plano experimental apresentado na Tabela 4.1., de acordo com os objetivos específicos definidos no ponto 1.2., e que inclui diversas fases. As Fases I e II incluíram o desenvolvimento e caracterização do material geopolimérico para utilização no tratamento de água residuais. Primeiro desenvolveram-se vários materiais artificiais por ativação alcalina de lamas residuais (Fase I). Posteriormente selecionou-se a mistura considerada mais estável, a partir da qual foram desenvolvidos agregados (AGA) e estudadas as suas propriedades físicas. A Fase I envolveu duas Séries de ensaios preliminares e a Fase II cinco Séries de ensaios. Finalmente, o AGA foi utilizado num filtro vertical de escoamento descendente para avaliar a sua eficácia na remoção de matéria orgânica, azoto e fósforo, quer por sorção (Fase IV, ensaios de sorção), quer por via microbiológica (Fase V, ensaios de biodegradação) para diferentes condições de operação. As condições hidrodinâmicas do escoamento no filtro foram também avaliadas antes e após a Fase V (*i.e.* antes e após colonização do filtro).

Tabela 4.1. Plano experimental e objetivos

Fases experimentais	Série de Ensaios	Objetivos ¹⁾
Desenvolvimento e caracterização do geopolímero		
I. Ensaios preliminares	1, 2	Produção de várias misturas geopoliméricas e seleção da mistura com a melhor estabilidade em água (<u>objetivo 1</u>).
II. Ensaios de caracterização do material geopolimérico	1, 2, 3, 4, 5	Produção do AGA, determinação das suas características físicas e químicas e do seu comportamento em água em diferentes condições de cura e acidez (<u>objetivos 2 e 3</u>).
Aplicação do geopolímero		
III. Ensaios de traçagem	1, 2	Avaliação das características hidrodinâmicas do filtro na presença e ausência de biomassa (<u>objetivo 4</u>).
IV. Ensaios de sorção	1	Avaliação da capacidade de sorção dos AGA na presença de amónio, nitrato, nitrito e fósforo através de ensaios em coluna (<u>objetivo 5</u>).
V. Ensaios de biodegradação	1,2	Avaliação da capacidade dos AGA para a remoção microbiológica de matéria orgânica, amónio, nitrato e fósforo (<u>objetivo 6</u>).

¹⁾Objetivos específicos definidos no ponto 1.2.

4.2. Descrição

Para facilitar a identificação dos ensaios utilizou-se o seguinte critério de numeração:

Número da Fase. Número da Série. Número do Ensaio

Nas fases que dizem respeito ao desenvolvimento e caracterização do geopolímero, a numeração da Série foi realizada em função da temperatura de cura para a Fase I e Fase II dos ensaios (Série II.1 e Série.2) e em função do tipo de ensaio para os restantes ensaios da Fase II.

Na Fase III a numeração da Série indica a presença ou não de biomassa, o tipo de troço do filtro e o caudal utilizados. Na Fase IV a numeração da Série indica o tipo de composto utilizado e na Fase V a numeração indica a realização dos ensaios em contínuo e descontínuo.

4.2.1. Desenvolvimento e caracterização do geopolímero

Após a produção de diferentes misturas geopoliméricas com utilização de duas temperaturas de cura, 20°C (Série I.1) e 130°C (Série I.2), foram realizados os ensaios descritos resumidamente na Tabela 4.2., destinados a estudar a estabilidade estrutural das misturas em água e a alteração do pH da solução aquosa até estabilizar. Os resultados destes ensaios foram discutidos na seção de Materiais e Métodos, porque foi necessário escolher o material para produzir AGA na Fase II.

Tabela 4.2. Descrição sumária dos ensaios preliminares - Fase I

Série	Temperatura de cura (°C)	Tempo de cura (dias)	Misturas	Número de amostras
I.1	20	7, 14, 21 e 28	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7	28
I.2	130	7, 14, 21 e 28	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7	28

Ao longo da Fase II procedeu-se à caracterização física e química do material geopolimérico que apresentou melhor comportamento ao longo da realização dos ensaios da Fase I. Produziram-se então corpos de prova de formatos diferentes, dependendo do ensaio a que se destinaram.

Para realizar os ensaios de resistência à compressão foram produzidos 450 provetes com dimensões de 40x40x40 mm³, que constituíram dois grupos curados a temperaturas diferentes (II.1.1 e II.1.2). No que respeita ao ensaio de resistência aos ácidos, foram produzidos 18 provetes (II.2) com as mesmas dimensões e curados durante 35 dias a 20°C (Tabela 4.3.).

Para estudar outras propriedades como a densidade, absorção de água, índice de vazios, microporosidade (Ensaio II.3), que são determinantes para a aplicação deste material em sistemas de tratamento por filtração, foram produzidos corpos de prova, designados por AGA, com um diâmetro de 2 cm (Tabela 4.3.), com 35 dias de cura a 20°C.

Para os ensaios de desgaste em meio húmido (Ensaio II.4) - teste de durabilidade de Slake - e para os estudos mineralógico (Ensaio II.5) e estrutural foram utilizados fragmentos de provetes utilizados nos ensaios de resistência à compressão com 35 dias de cura a 20°C (Tabela 4.3.).

Tabela 4.3. Ensaio de caracterização do material geopolimérico - Fase II

Ensaio		Temperatura de cura (°C)	Tempo de cura (dias)	Tempo de imersão (dias)	Nº de repetições	Número de amostras
II.1.1	Resistência à compressão	20	14, 21, 28, 35, 42 63 e 91	0, 24 horas, 7, 14, 21, 28, 35, 42, 63 e 91	3	210
II.1.2		80	7, 14, 21, 28, 35, 42 63 e 91	0, 24 horas, 7, 14, 21, 28, 35, 42, 63 e 91	3	240
II.2	Resistência aos ácidos em solução a 5% de ácidos acético e sulfúrico	20	35	28, 56 e 84	3	18
II.3	Densidade, absorção de água, índice de vazios, microporosidade	20	35		1	-
II.4	Teste de durabilidade Slake	20	35		1	-
II.5	EDS, XRD e FTIR ¹⁾	20	35	0, 24 horas, 7, 21 e 91	1	5

¹⁾ EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

XRD - Difração de Raios-X

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Na Fase III realizaram-se apenas uma Série de ensaios de traçagem com a utilização de um traçador salino (cloreto de sódio), de acordo com as características indicadas na Tabela 4.4. Estes ensaios permitiram avaliar as condições hidrodinâmicas do escoamento em três troços do filtro, para caudais diferentes, na ausência (Série III.1) e na presença (Série III.2) de biomassa.

Tabela 4.4. Ensaios de traçagem - Fase III (Série III.1 e Série III.2)

Ensaios	Biomassa	Troço do leite	Q (L/h)
III.1.1.1 III.1.1.2 III.1.1.3		TL - P1	1, 2 e 3
III.1.2.1 III.1.2.2 III.1.2.3		TL - P2	1, 2 e 3
III.1.3.1 III.1.3.2 III.1.3.3		TL - P3	1, 2 e 3
III.2.1.1 III.2.1.2 III.2.1.3	✓ ✓ ✓	TL - P1	1, 2 e 3
III.2.2.1 III.2.2.2 III.2.2.3	✓ ✓ ✓	TL - P2	1, 2 e 3
III.2.3.1 III.2.3.2 III.2.3.3	✓ ✓ ✓	TL - P3	1, 2 e 3

TL: topo do leite, P1, P2 e P3 (pontos de amostragem, de acordo com a Figura 5.11.)

Na Fase IV foi realizada uma Série de ensaios no filtro não colonizado (Série IV) para avaliar a remoção por sorção do amónio, nitrato, nitrito e fosfato, tal como são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Ensaios de sorção - Fase IV (Série IV)

Ensaios	Soluto	Concentrações iniciais (mg/L)
IV.1	Amónio	100
IV.2	Nitrato	100
IV.3	Nitrito	100
IV.4	Fosfato	100

A Fase V englobou duas Séries de ensaios em contínuo (Série V.1.) e descontínuo (Série V.2.) realizados a cargas orgânicas e razões C/N e N/P diferentes. As fontes de carbono e azoto utilizadas foram o acetato de sódio, cloreto de amónio e nitrato de potássio. Utilizou-se o acetato de sódio como fonte de carbono por se tratar de um composto simples e fácil de biodegradar.

Na Série V.1 foram realizados 4 ensaios a um caudal de 0,5 L/h (CH de 0,032 m/h) e na Série V.2 foram realizados 5 ensaios, cuja numeração que indica as diferentes cargas orgânicas e razões C/N e N/P (Tabela 4.6.).

Tabela 4.6. Ensaios de biodegradação - Fase V (Série V.1 e Série V.2)

Série	CQO (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	P-PO ₄ (mg/l)	N-NO ₃ (mg/l)	C/N ¹⁾	N/P
V.1.1	100	10			4	
V.1.2	200	20	10		4	2
V.1.3	400	40	20		4	2
V.1.4	400	20	20	20	4	2
V.2.1	100	10			4	
V.2.2	200	20	10		4	2
V.2.3	400	40	20		4	2
V.2.4	400	20	20	20	4	2
V.2.5	400		10	40	4	4

¹⁾ C corresponde ao COT, sendo COT/CQO = 0,42

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Desenvolvimento e caracterização do geopolímero

5.1.1. Materiais

O material de base (precursor) para produzir as misturas geopoliméricas foram lamas residuais provenientes das Minas da Panasqueira. Em laboratório, as lamas foram submetidas a moagem e a um tratamento térmico num forno de altas temperaturas (Termolab, Portugal), por 2 horas a 800°C (Figura 5.1), para aumentar a sua reatividade, por via da sua desidroxilação estrutural, durante o processo de geopolimerização. A temperatura de calcinação de 800°C foi considerada adequada embora se saiba que temperaturas superiores a 950°C permitem obter elevada resistência à compressão (Pacheco-Torgal *et al.* (2005)). No entanto, o objetivo não era produzir um geopolímero de elevada resistência, mas um de resistência semelhante à dos materiais utilizados em sistemas de tratamento por filtração. Por outro lado, a utilização de temperaturas mais elevadas leva a maiores emissões de gases com efeito de estufa e ao consumo de mais energia.



Figura 5.1. Aspeto das lamas (após moagem (a) após calcinação a 800°C (b))

A composição química das lamas residuais após calcinação foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva (SEM/EDS) (Hitachi, modelo S-2700; RONTEC, EUA) no Centro de Ótica da UBI, podendo ser observado que os óxidos de alumínio, ferro e silício representam a maior parte da sua composição em óxidos (Tabela 5.1.), encontrando-se a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 3 e 4. À semelhança do observado em outros estudos (Centeio (2011), Pacheco-Torgal (2006), Pacheco-Torgal *et al.*

(2005), Silva (2010)), estes três óxidos correspondem a mais de 70% da sua composição, sugerindo tratar-se de um material de características pozolânicas de acordo com a norma ASTM C618 (ASTM 1998).

Tabela 5.1. Composição química da lama residual das Minas da Panasqueira

Composição química	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZnO
Lama residual (% em massa)	2,9	-	14,9	55,6	5,8	3,5	1,2	0,7	14,6	0,9

A composição mineralógica foi obtida através da difração de raios X (XRD) num equipamento Rigaku (DMAX III/C, EUA). Como o espectro da Figura 5.2. indica, estes resíduos são constituídos principalmente por quartzo e muscovite.

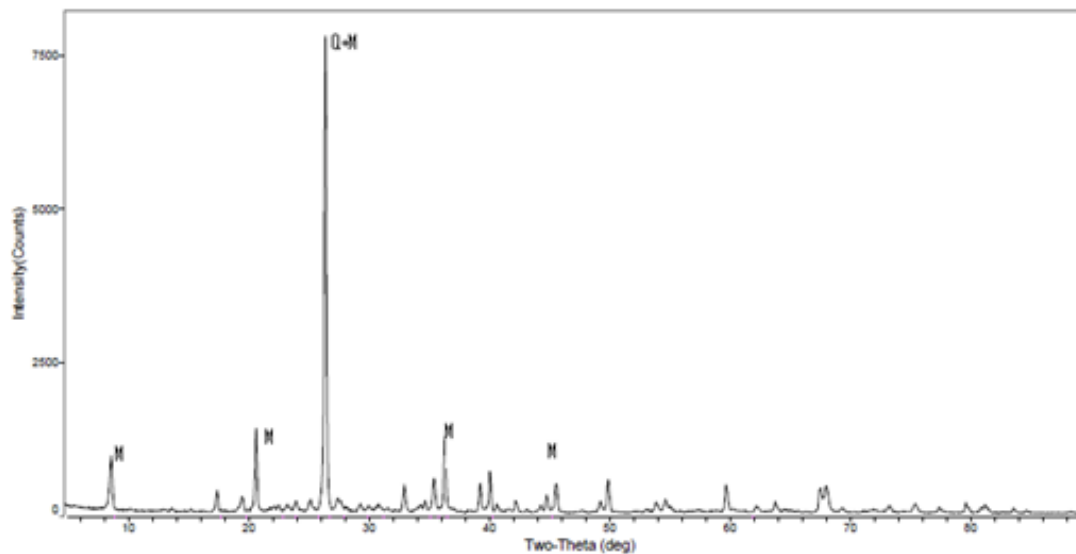


Figura 5.2. Espectros XRD da lama residual das Minas da Panasqueira (Q - quartzo; M - muscovite)

A superfície específica do precursor foi determinada pelo método de Blaine e de acordo com a norma NP EN 196-6 (CEN 1990). Este ensaio consiste na determinação do tempo que um volume conhecido de ar leva a atravessar uma camada compactada de pó com dimensões e porosidade especificadas (lama residual previamente tratada). O valor da superfície específica é obtido por comparação com o tempo que o ar demora a atravessar uma camada compactada de cimento Portland padrão, ensaiada nas mesmas condições do material em estudo. Para este material foi

obtido um valor de $2566 \text{ cm}^2/\text{g}$ a 20°C que é inferior ao do cimento Portland, que geralmente varia entre 3500 e $3800 \text{ cm}^2/\text{g}$.

A densidade do material foi determinada utilizando um picnômetro de hélio (Micromeritics, EUA) tendo sido obtido o valor $2,855 \text{ g/cm}^3$. O picnômetro de gás determina o volume verdadeiro de uma amostra por variação da pressão gás numa câmara de volume conhecido. Normalmente, utiliza-se hélio pois este gás, além de ser inerte, penetra facilmente nos poros (acessíveis) da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo assim determinar o volume sólido com mais rigor.

Para executar a análise granulométrica do material precursor utilizou-se o equipamento Beckman Coulter (modelo LS200, EUA). A tecnologia LS é baseada nas duas teorias de dispersão de luz de Fraunhofer e Mie e difere de outros equipamentos que se baseiam na difração laser pela possibilidade de medição num amplo intervalo de tamanhos, número de canais e opções de medição das amostras. O LS200 pode medir tamanhos de partículas na faixa de $0,375 \mu\text{m}$ a $2000 \mu\text{m}$ em um único scan usando 92 canais de deteção. O princípio de funcionamento é baseado na dispersão de um feixe de luz através de um conjunto de ângulos que depende da dimensão da partícula onde incide. Como é possível medir a intensidade da luz junto do feixe original, os resultados são convertidos numa curva de distribuição granulométrica (Lawrence (2003)), que, para a lama residual, é dada na Figura 5.3.

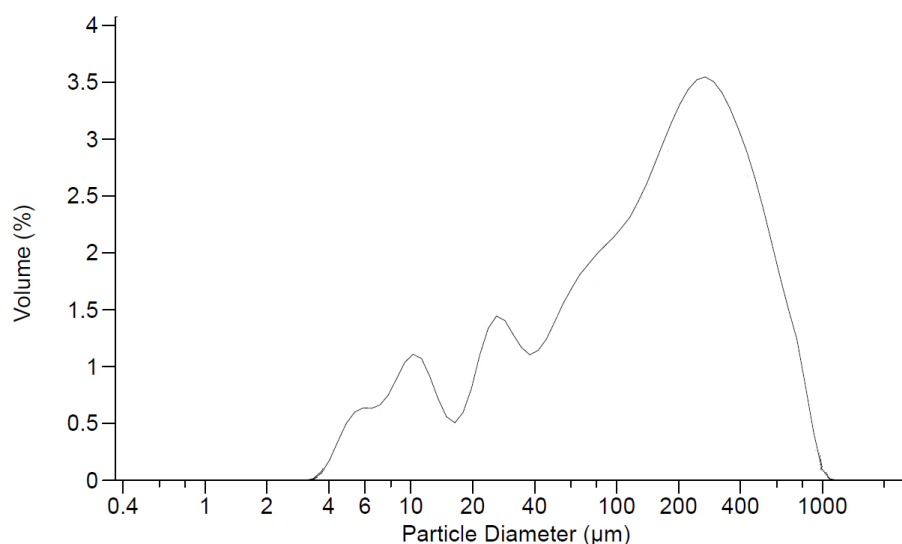


Figura 5.3. Curva de distribuição granulométrica diferencial da lama residual das Minas da Panasqueira

Através da análise da Figura 5.3., constata-se que o diâmetro das partículas varia entre 4 e $1000 \mu\text{m}$, e que a amostra apresenta a percentagem de volume mais elevada para as partículas com

cerca de 270 μm , sendo o valor médio de aproximadamente 116 μm . Aparecem ainda dois picos para partículas com diâmetros inferiores próximos de 10 μm e de 30 μm .

Foram utilizadas soluções de silicato de sódio (S) (Na_2SiO_3 , L60, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,23$) e de hidróxido de sódio (H) (NaOH , 10M) como ativadores alcalinos do precursor. A utilização de silicato de sódio justifica-se porque a maioria dos materiais precursores não tem sílica reativa em quantidade suficiente (Xu and Deventer (2000)), o que também ocorre com a lama de residual utilizada neste trabalho. Este facto foi também constatado por (Pacheco-Torgal (2006)) em estudos sobre análise da reatividade de várias composições geopoliméricas, em que usou as lamas residuais das Minas da Panasqueira como precursor.

O hidróxido de sódio, para além da dissolução dos alumino-silicatos pelo aumento do pH, também compensa a carga eléctrica dos aluminatos. A utilização deste hidróxido com a combinação do silicato de sódio, forma um ativador alcalino mais eficaz. Fernandez-Jimenez e Palomo (2005b) indicam que, daquela forma, consegue-se aumentar as razões Si/Al e Na/Al, aumentando por sua vez o grau de condensação na reação de geopolimerização e também a força de resistência à compressão.

5.1.2. Fase experimental I - Ensaio preliminares

Produção de misturas geopoliméricas

Foram produzidos 7 tipos amostras de material geopoliméricos (Tabela 5.2.), a partir da mistura de lamas residuais (precursor - P) com diferentes proporções de silicato de sódio (S) e solução de hidróxido de sódio (H). As quantidades misturadas de cada ativador e das lamas, bem como as relações entre a massa de silicato de sódio e a de hidróxido de sódio ($R(S/H)$), e entre a massa de precursor e a de silicato de sódio ($R(P/S)$), são apresentados na Tabela 5.2. Contrariamente ao encontrado nos trabalhos de Pacheco-Torgal (2006), optou-se por não adicionar hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), pois a sua presença poderia levar à formação de hidratos de silicato de cálcio que, por sua vez, poderiam provocar perda de resistência após um certo período de cura (Yip *et al.* (2008b), Yip *et al.* (2005)).

Para produzir cada mistura, os ativadores alcalinos foram previamente misturados de acordo com cada razão $R(S/H)$, tendo o precursor sido posteriormente acrescentado à mistura, de acordo com cada razão $R(P/S)$ apresentada na Tabela 5.2. Foi adicionada uma pequena quantidade de água (cerca de 10% relativamente ao volume do precursor), de forma a aumentar a sua trabalhabilidade como sugerido por Jahanian e Rostami (2001) e Pacheco-Torgal (2006). Depois de bem misturados os constituintes, a argamassa produzida foi vertida em moldes de 2x3 cm, tendo sido curada à

temperatura ambiente (20°C) durante um período de 48 horas. Considerou-se este período de tempo como suficiente para a ocorrência da reação exotérmica inicial do processo de ativação.

Tabela 5.2. Composição química da mistura geopolimérica e razões em massa (R(S/H) e R(P/S))

Mistura	Solução de Na ₂ SiO ₃ (g)	Solução de NaOH (g)	Precursor (g)	R(S/H)	R(P/S)
1	187,5	150	750	1.25	4
2	187,5	62,5	750	3	4
3	187,5	46,9	750	4	4
4 ¹⁾	150	37,5	750	4	5
5 ²⁾	150	37,5	750	4	5
6 ²⁾	150	30	750	5	5
7	150	37,5	750	4	5

1) adição de 1% de glicerina relativamente à massa de precursor

2) adição de 20% de glicerina relativamente à massa de precursor

As misturas 1 e 2 foram as primeiras a ser preparadas. As proporções adotadas para estas misturas foram baseadas em resultados da reação de ativação e de ensaios de resistência à compressão após a cura. O objetivo, nesta fase, era encontrar uma mistura que mostrasse estabilidade estrutural em água (*i.e.* sem apresentar desfragmentação excessiva ou dissolução) e que estabilizasse o pH da água em torno de valores aceitáveis para reações de sorção e de biodegradação (6,5 a 8, de acordo com Tchobanoglous *et al.* (2003)), e que não fosse impeditiva de descarga em meios recetores (6 a 9, de acordo com o Decreto-Lei nº 236/98). Assim, as composições das outras misturas (3 a 7) foram obtidas através do aumento de R(S/H) e R(P/S), a partir da primeira mistura, a fim de se reduzir a quantidade de hidróxido presente nas amostras e para se obter um pH inicial da água inferior a 10. Similarmente, as misturas 4, 5 e 6 foram produzidas com adição de 1% e 20% de glicerina, uma vez que se acreditou inicialmente que este reagente poderia tamponizar o pH da água após adição dos ativadores alcalinos.

Após o período inicial de cura, as amostras de argamassa foram retiradas dos moldes e curadas definitivamente a diferentes temperaturas até endurecerem. Para cada mistura foram produzidos 8 amostras de material geopolimérico, num total de 56 amostras, para as 7 misturas. A utilização de duas temperaturas diferentes permitiu avaliar o efeito deste parâmetro no processo de endurecimento, bem como na estabilidade das amostras após imersão. Assim, metade das amostras foram curadas à temperatura ambiente de 20°C (Série de ensaios I.1.) e a outra metade foi curada a 130°C (Série de ensaios I.2.).

A estabilidade estrutural das amostras e a alteração do pH em água foi observada para os períodos de cura de 7, 14, 21 e 28 dias, para cada temperatura de cura. Foram colocadas duas amostras de cada Série, para os respectivos tempos de cura, em recipientes de 1 L de água. Os recipientes foram operados continuamente em modo *fed-batch* (*i.e.* a água foi substituída em cada ciclo de 24 horas) (Figura 5.4.). Realizaram-se 56 ensaios, metade com amostras curadas a 20°C (A1, A3, A5, A7, A9, A11, A13, B1, B3, B5, B7, B9, B11, B13, C1, C3, C5, C7, C9, C11, C13, D1, D3, D5, D7, D9, D11, D13, Série de ensaios I.1) e a outra metade com amostras curadas a 130°C (A2, A4, A6, A8, A10, A12, A14, B2, B4, B6, B8, B10, B12, B14, C2, C4, C6, C8, C10, C12, C14, D2, D4, D6, D8, D10, D12, D14, Série de ensaios I.2). A estabilidade das 56 amostras em água ao longo do tempo foi acompanhada por um período de 3 meses (*i.e.* durante aquele período foi avaliada visualmente a desintegração, perda de sólidos ou dissolução das amostras). Os resultados são apresentados no Anexo I.



Figura 5.4. Ensaios de imersão em água de amostras de material geopolimérico

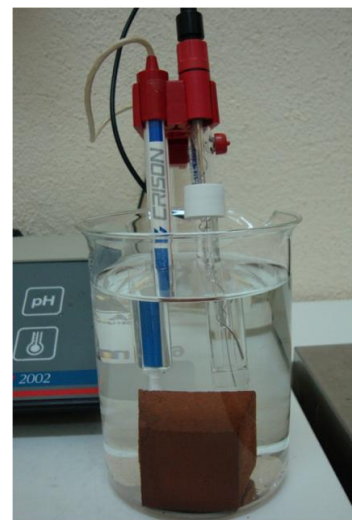


Figura 5.5. Medição do pH da água após imersão de amostras

Foi também medido e registado o pH no início (logo após a imersão) e no final de cada ciclo, através de uma sonda Sentix-41 ligada a um medidor 340i Multi (WTW, Alemanha). De acordo com o Decreto-Lei nº 236/98 (normas de qualidade da água) o pH das águas residuais tratadas, no ponto de descarga, não deve ser superior a 9. Assim, para todas as amostras foi registado o número de dias necessários para obter um pH inferior a 8 (foi adotado este valor em alternativa a 9 para aumentar a confiança dos resultados obtidos neste estudo). Ou seja, a medição do pH (Figura 5.5) realizou-se diariamente em cada ciclo ao longo de várias semanas até estabilizar o valor de pH em torno de 8 ou ser observada a desintegração ou dissolução total das amostras.

Registou-se ainda, o pH inicial da água sem a colocação do agregado, que variou entre 6 e 7,5 e o tempo de início de desfragmentação de amostras até à sua desfragmentação total.

Para o estudo da influência da composição da mistura e das razões R(P/S) e R(S/H) no período de tempo necessário para se atingir um $\text{pH} \leq 8$, os dados foram analisados estatisticamente recorrendo-se ao teste *ANOVA um fator*, tendo-se aplicado de seguida o *teste de comparações múltiplas de Scheffé* e verificado os pressupostos de homogeneidade das variâncias e de normalidade das variáveis. As análises estatísticas foram executadas com o *software SPSS Statistics* (v.19, IBM SPSS, Chicago) tendo sido considerados estatisticamente significativos os efeitos cujo *p-value* foi inferior ou igual a 0,05.

Utilizou-se, ainda, uma análise de regressão não linear, recorrendo ao mesmo *software*, de forma a obter um modelo que permitisse exprimir a variação do pH em função do tempo de imersão para os 4 tempos de cura da mistura considerada como tendo as características necessárias para a prossecução do trabalho.

Dado que o objetivo destes ensaios preliminares foi o de obter a mistura apropriada para produzir os AGA (Fase II) que foi posteriormente utilizado num filtro biológico para avaliara a sua capacidade para remover poluentes (Fases III a 5), apresentam-se seguidamente os resultados, análise e discussão do resultados da Fase I.

Controlo da estabilidade estrutural dos agregados

As amostras curadas a 20°C (Série I.1) desintegram-se praticamente todas ao fim de algum tempo em contacto com água (Tabela 5.3), com exceção das amostras obtidas a partir das misturas 4 e 7, que revelaram boa estabilidade estrutural em água, independentemente da temperatura de cura. As amostras da Série I.2 mantiveram todas a sua solidez, o que demonstra que a temperatura de cura é um importante fator para a sua resistência, tal como referido Duxson *et al.* (2007c).

Os fatores que influenciam a síntese e formação do geopolímero ainda não são bem conhecidos pela comunidade científica. Acredita-se, contudo, que a concentração dos ativadores alcalinos, a razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ do silicato de sódio e a temperatura de reação têm diferentes efeitos sobre diferentes fases da reação geopolimérica nomeadamente:

- i) Dissolução e hidrólise dos minerais aluminossilicatados em condições alcalinas;
- ii) Mecanismo de condensação entre os aluminatos e silicatos (Weng e Sagoe-Crentsil (2007)).

A desintegração das amostras do material depois de imersas em água pode ter estado relacionada com a velocidade da reação de geopolimerização, que tendo sido baixa para a temperatura de

cura de 20°C poderá não ter sido completada. Poderá também estar relacionada com a relação entre os ativadores líquidos e o precursor para estas condições particulares de mistura, com o facto de a concentração da solução de hidróxido de sódio (10M) poder ser baixa para promover a dissolução completa da sílica e alumínio presentes neste precursor, em particular, ou ainda com a não existência de sílica reativa na composição do mesmo.

Sendo a razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ da mistura menor que 1, pode significar que houve provavelmente deficiência de sódio para a ativação alcalina, tendo a reação sido insuficiente o que terá causado perda de resistência. Acredita-se ainda que um aumento da razão R(P/S) pode ter resultado numa maior dissolução de Si e Al e, conseqüentemente, numa melhor geopolimerização (Duxson *et al.* (2007a)) o que terá levado à produção de uma estrutura mais forte como se observou na mistura 7.

Tabela 5.3. Amostras desintegradas (a sombreado) após imersão em água

Séries I.1 e I.2

Série	Tempo de cura (dias)	Misturas e amostras						
		1	2	3	4	5	6	7
I.1	7	A1	A3	A5	A7	A9	A11	A13
	14	B1	B3	B5	B7	B9	B11	B13
	21	C1	C3	C5	C7	C9	C11	C13
	28	D1	D3	D5	D7	D9	D11	D13
I.2	7	A2	A4	A6	A8	A10	A12	A14
	14	B2	B4	B6	B8	B10	B12	B14
	21	C2	C4	C6	C8	C10	C12	C14
	28	D2	D4	D6	D8	D10	D12	D14

Alteração do pH da água

O número de dias necessários para obter pH inferior a 8 para as amostras que não se desfragmentaram ou dissolveram, são apresentados na Tabela 5.4. Com base na análise estatística realizada, pode observar-se na Tabela 5.4. que existem diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as misturas. O teste agrupa as amostras cujas médias do referido tempo são estatisticamente iguais e, neste caso, criou três grupos (a, b e c).

O valor inicial de pH variou entre 8 (amostra C12) e 12,6 (amostra A2), diminuindo ao longo do tempo e o tempo médio necessário para obter um pH igual a 8 variou entre 12 e 14 dias (amostras 6 e 7) e 44 dias (amostra 3). As amostras mais indicadas para utilização em sistemas de tratamento

de águas residuais serão aquelas que permitam a rápida redução do pH para valores inferiores a 8 e que apresentem uma boa estabilidade estrutural em água.

Os resultados também mostram que as misturas 1, 2 e 3 apresentam os maiores valores iniciais de pH e que o número de dias para obter um pH inferior a 8 foi maior nestas misturas. Esta circunstância esteve provavelmente relacionada com a percentagem em massa de silicato de sódio e soluções de hidróxido de sódio utilizadas relativamente à massa de precursor, que foi maior para aquelas três misturas, o que poderá significar que parte dos cátions Na^+ que não foram utilizados na reação de geopolimerização foram dissolvidos em água, tendo levado ao aumento do seu pH. Este efeito não foi tão evidente nas misturas 4 a 7, uma vez que a percentagem de massa de ativadores alcalinos relativamente ao precursor foi reduzida.

As misturas 5 e 6 apresentam valores iniciais de pH mais baixos, o que poderá ter estado associado à presença de 20% de glicerina. Este composto terá evitado a dissolução de Na^+ , aumentando o tempo de estabilização para o caso da mistura 5, quando comparado com as misturas entre a 4 e a 7. A mistura 5 levou, em média, mais 16 dias para estabilizar o pH abaixo de 8.

A mistura 4, com 1% de glicerina, e a mistura 7, com a mesma composição mas sem glicerina, mostram diferentes valores de pH inicial e diferentes tempos de estabilização. A mistura 4 apresentou valores de pH mais baixos nos primeiros dias e levou mais 10 dias para atingir um pH de 8, quando comparada com a mistura 7.

Os resultados apresentados na Tabela 5.4 mostram que o menor número de dias para atingir pH inferior a 8 ocorreu nas misturas 6 e 7. No entanto, para a mistura 6, apenas as amostras curadas a 130°C mantiveram a estabilidade ao longo dos 3 meses, enquanto que no caso da mistura 7, existem amostras curadas a 20°C (B13, C13 e D13) que se mantiveram estáveis ao longo de todo o período de ensaio. A mistura 7 apresenta também valores muito menores de desvio-padrão, o que significa que o tempo para a estabilização do pH em cada amostra foi semelhante. De um ponto de vista económico e ambiental, para este material, a cura a 20°C é mais vantajosa, uma vez que apresentam baixo consumo de energia e menor emissão de CO_2 .

Independentemente da temperatura de cura, ou seja para o conjunto das duas Séries, foi estudado o efeito das razões $R(P/S)$ e $R(S/H)$ no tempo para atingir um $\text{pH} \leq 8$, novamente através da análise de variância e do teste de Scheffé, e verificou-se que as misturas com $R(P/S) = 5$ apresentavam menores tempos para atingir um $\text{pH} \leq 8$ (Tabela 5.5) e valores mais baixos de $R(P/S)$ precisavam de mais tempo para alcançar um $\text{pH} \leq 8$. Em relação à razão $R(S/H)$, as conclusões são similares. As misturas com $R(S/H) = 5$ são as que apresentam menor tempo para atingir $\text{pH} \leq 8$. No entanto, misturas com $R(S/H) = 4$, embora necessitem de mais tempo para atingir um $\text{pH} \leq 8$, são estatisticamente iguais ($p > 0,05$) às que apresentam $R(S/H) = 5$ (Tabela 5.6).

Tabela 5.4. Número de dias necessários para obter o pH da água inferior a 8 - Series I.1 e I.2

Série	Mistura	Amostras	pH inicial	Nº de dias até obter pH ≤ 8	Análise estatística ¹⁾
I.1	2	D3	10,6	28	28
	3	D5	10	35	35
	4	B7	9,8	21	23 ± 4 abc
		C7	9,5	28	
		D7	9,3	21	
	7	B13	10	14	14 ± 0 bc
		C13	9,5	14	
D13		10	14		
I.2	1	A2	12,6	49	39 ± 9 ab
		B2	10,5	42	
		C2	10,8	35	
		D2	10,2	28	
	2	A4	10,5	49	42 ± 6 a
		B4	11,0	42	
		C4	9,7	42	
		D4	9,4	35	
	3	A6	10,6	49	44 ± 7 a
		B6	10,4	49	
		C6	9,7	42	
		D6	9,3	35	
	4	A8	9,7	35	30 ± 7 abc
		B8	9,8	35	
		C8	10,5	28	
		D8	9,7	21	
	5	A10	9,6	49	35 ± 5 abc
		B10	9,4	35	
		D10	9,4	28	
		C10	9	28	
	6	A12	9,7	35	12 ± 16 c
		B12	8,5	7	
		D12	8,4	7	
		C12	8,1	0	
	7	A14	10	21	19 ± 4 abc
		B14	10	21	
		C14	10	14	
		D14	10	21	

¹⁾ ($\mu \pm \sigma$), onde μ é o valor esperado, σ o desvio-padrão, e a, b e c os grupos homogêneos do teste de Scheffé test

Tabela 5.5. Resultados do teste de Scheffé: influência de R(P/S) no tempo para se atingir um pH≤8

Razão R(P/S)	Média dos tempos (dias)
5	17 a
5 (+20% glicerina)	25,4 a
5 (+1% glicerina)	27 ab
4	40 b

Tabela 5.6. Resultados do teste de Scheffé: influência de R(S/H) no tempo para se atingir um pH≤8

Razão R(S/H)	Média dos tempos (dias)
5	15,8 a
4	28,6 ab
1,25	38,5 b
3	39,2 b

Para o estudo do comportamento da variação do pH foram testados vários modelos de regressão não linear sendo que o modelo de decaimento exponencial simples apresentou um melhor ajustamento aos dados experimentais é apresentado pela Eq. (5.1.)

$$y = y_0 + A_1 e^{kt} \quad (5.1.)$$

sendo y o pH, t o tempo (T), y_0 o valor mínimo do pH, A_1 a amplitude de variação do mesmo e k o coeficiente de decaimento. Para a estimativa dos valores de y do modelo, utilizou-se o *software IBM SPSS Statistics 19.0.0*. A minimização do somatório dos quadrados dos resíduos foi realizada através do método *Levenberg- Marquardt* que é de convergência mais rápida que o método de Gauss- Newton no qual se baseia.

Na Tabela 5.7. apresentam-se os coeficientes da equação de regressão não-linear, obtidos pelo modelo de decaimento exponencial, para cada tempo e temperatura de cura.

Ao observar os valores dos coeficientes de determinação (R^2), que variaram entre 86,6% e 95,2%, verifica-se que o modelo apresenta um bom ajustamento aos valores experimentais, facto observável nos gráficos da Figura 5.6.

O modelo específico que diz respeito aos 28 dias de cura a 20°C apresenta o coeficiente de determinação de 88% e o coeficiente de decaimento do pH é -0,068.

Assim, optou-se por prosseguir os trabalhos com a mistura 7 curada durante mais de 28 dias a 20°C. O material é produzido a temperatura baixa, sem custos energéticos, e apresenta boa estabilidade na água, necessitando de aproximadamente de 14 dias para estabilizar o pH para valores que estão de acordo com a legislação da qualidade da água e que adequados para a remoção de componentes da águas residual. Os primeiros agregados produzidos em 2007 e introduzidos em água, continuavam estáveis em Outubro de 2012, sem sinais de desintegração.

Tabela 5.7. Parâmetros do modelo de decaimento exponencial simples (estimativa do pH da água de imersão do material da mistura 7, em função do tempo de imersão Séries I.1 e I.2)

Série	Tempo de cura (dias)	Temperatura (°C)	$pH = y_0 + A_1 e^{kt}$			
			y_0	A_1	k	R^2
I.1	7	20	6,79	3,69	-0,065	0,894
	14		6,86	2,89	-0,091	0,906
	21		6,95	3,07	-0,068	0,946
	28		6,88	3,26	-0,068	0,880
I.2	14	130	6,81	3,39	-0,057	0,948
	21		6,78	3,53	-0,063	0,952
	28		6,69	3,71	-0,054	0,868

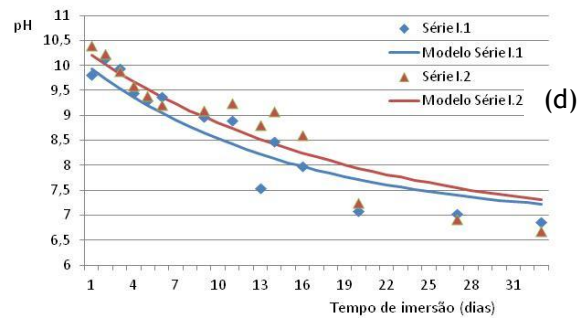
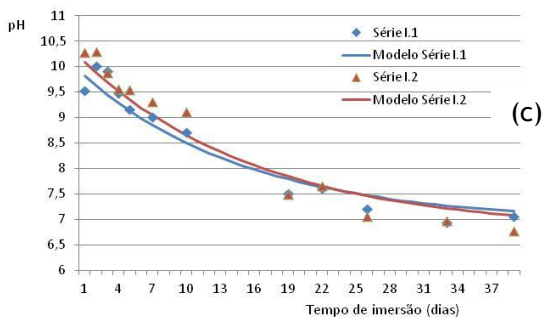
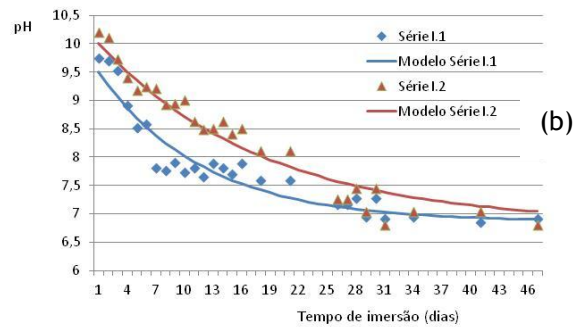
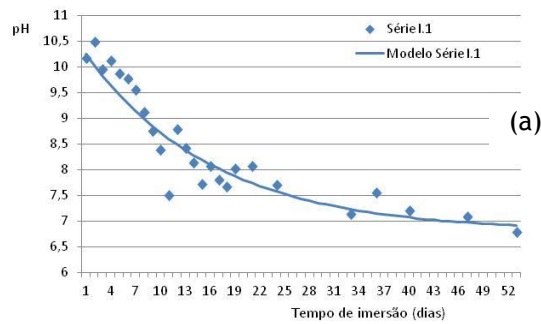


Figura 5.6. Variação do pH da água de imersão das amostras em função do tempo de imersão (Séries I.1 e I.2 - (a) 7 dias, (b) 14 dias, (c) 21 dias e (d) 28 dias)

5.1.3. Fase experimental II - Ensaios de caracterização do material geopolimérico

Ao longo desta Fase realizaram-se os ensaios que permitiram a determinação de propriedades do material, importantes para a sua utilização como meio de enchimento em sistemas de tratamento de águas residuais por filtração.

5.1.3.1. Ensaios de resistência à compressão

No seguimento dos resultados obtidos anteriormente, considerando que a cura inicial por um período de 7 dias a 20°C é determinante para o processo de ativação da mistura e que a temperatura de cura utilizada posteriormente pode influenciar a resistência à compressão do material geopolimérico, foram realizados os ensaios que a seguir se descrevem.

Foram produzidos, e curados durante 7 dias a 20°C, 450 provetes da mistura 7 que a seguir foram desenhados. Desses provetes, 210 foram curados a 20°C por períodos de 14, 21, 28, 35, 42, 63 e 91 dias (Ensaio II.1.1), e 240 curados a 80°C por períodos de 7, 14, 21, 28, 35, 42, 63 e 91 dias (ensaio II.1.2) tendo sido realizados de seguida os ensaios de resistência à compressão em condições distintas; a seco e após períodos de imersão de 24 horas, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9 e 13 semanas. Para cada combinação tempo de cura e período de imersão, foram colocadas 3 replicações em recipientes separados com aproximadamente 1 l de água da torneira e renovada a cada 2 dias.

Foi adotada a temperatura de 80°C, de acordo com Brough e Atkinson (2002) que estudaram a ativação alcalina de escórias com silicato de sódio, e verificaram que nestas condições a ativação é atingida e estabilizada em períodos de cura mais curtos. Estudos realizados por vários autores, que serão referidos mais à frente (ponto 6.1.1), relacionam incremento da resistência à compressão com aumento na temperatura de cura.

A resistência à compressão foi determinada utilizando o equipamento ELE 3000 kN (Inglaterra) (Figura 5.7.) e de acordo com a norma ASTM C 109 (ASTM 1993) para ensaios em betão.



Figura 5.7. Condições de ensaio de resistência à compressão

5.1.3.2. Ensaio de resistência aos ácidos

Estes ensaios resultam de uma adaptação da norma ASTM C 267 (ASTM 1996) tendo sido estudada a durabilidade do material geopolimérico quando colocado em contacto com soluções ácidas, nomeadamente em soluções com 5% de ácido acético (CH_3COOH , ácido fraco) e com 5% de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , ácido forte) com um pH inicial de 0,5 e 2,4 respetivamente.

Para este estudo foram utilizados os provetes referidos no ponto 4.2.1 (Tabela 4.3). Foram medidas as arestas dos cubos, foi determinado o seu peso e foi observada a mudança de cor e a aparência da sua superfície. Nove dos provetes foram imersos na solução de ácido acético a 5% e os outros 9 na solução de ácido sulfúrico a 5%, a uma temperatura constante de 20°C. Foram usados 3 períodos de imersão (1, 2 e 3 meses) para cada grupo e 3 repetições para cada período de imersão. No final de cada um destes períodos, foi avaliada a variação do comprimento das arestas e determinadas a massa das amostras e a resistência à compressão. Foram registadas também a transparência e a cor da solução em que estavam imersos.

Independentemente dos tempos de imersão, os valores obtidos para as massas dos provetes, antes e depois do contacto com os ácidos foram comparados para os dois ácidos, através do teste estatístico *t-Student* de comparação de *amostras emparelhadas*, e foram calculadas as perdas de massa após imersão em cada um dos ácidos e comparadas entre si através de um *teste t* para comparação de amostras independentes para um nível de significância de 5%. Este último teste foi realizado, também, para estabelecer a comparação entre as resistências à compressão obtidas após a imersão nos ácidos independentemente dos tempos de imersão.

5.1.3.3. Densidade, índice de vazios, absorção de água e microporosidade

Para se proceder à determinação da densidade, absorção de água, índice de vazios e microporosidade foram utilizados corpos de prova designados por AGA (Figura 5.8a)), tal como foi referido na ponto 4.2.1. Os valores resultantes foram comparados com os de outros materiais utilizados para o mesmo fim, como a argila expandida, vulgarmente conhecida por LECA, e que é também um tipo de agregado artificial (Figura 5.8b)), e com outros agregados naturais como a pozolana e a brita granítica (Figura 5.8c) e d)).

A densidade, absorção de água (em % de massa seca) após imersão durante 24 horas dos AGA foi determinada através de procedimentos resultantes da adaptação da norma EN1097-6 (2003), utilizado para outros agregados. O índice de vazios foi determinado através de procedimentos resultantes da adaptação da norma EN1097-3 (2000). As densidades da argila expandida, pozolana e brita granítica foram determinadas através da utilização de um picnómetro de hélio.

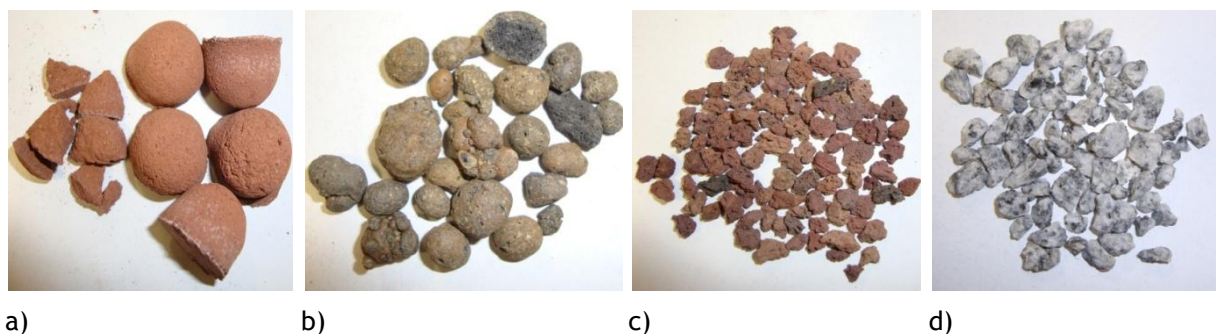


Figura 5.8. Tipos de agregados

Agregados artificiais - a) Agregados geopoliméricos artificiais e b) LECA;
Agregados naturais - c) Pozolana e d) Brita granítica

A porosidade foi estudada através da porosimetria de mercúrio. É uma técnica bem conhecida que nos dá a distribuição de tamanho de poros em sólidos, por determinação do volume de mercúrio que penetra na amostra e que varia com a pressão que se aplica de forma crescente. Através desta técnica é possível obter volume total de poros, o volume de material e densidade, percentagem de porosidade intersticial, distribuição de volume de poros pelo tamanho dos poros e da área dos mesmos. Neste estudo foi utilizado um microporosímetro de mercúrio PoreSizer 9500 V1.07 (Micrometetics, EUA) (Figura 5.9.) e foram testadas amostras de AGA, com 35 dias de cura a 20°C, de LECA, pozolana e brita granítica.



Figura 5.9. Microporosímetro de mercúrio (PoreSizer 9500 V1.07)

5.1.3.4. Teste de durabilidade Slake

Foi realizado o teste de durabilidade Slake para estudar o desgaste em meio húmido. Este teste consiste em submeter o material previamente fragmentado a ciclos normalizados de secagem, humidificação e ação mecânica. São colocados cerca de 10 fragmentos, com cerca de 40 a 60 g cada, dentro de redes metálicas cilíndricas (tambores) com malha de 2 mm parcialmente imersas na água que rodam em torno de um eixo horizontal realizando um ou dois ciclos. Em cada ciclo o tambor sofre 200 rotações durante um período de 10 minutos. Os choques dos fragmentos entre si e o contacto com a água favorecem a sua desagregação e alteração. De seguida é realizada a secagem dos fragmentos em estufa (105°C) e a sua pesagem após o que pode suceder-se outra humidificação e ação mecânica que corresponde um 2º ciclo. O índice de durabilidade Slake (Id) corresponde à percentagem de massa seca dos fragmentos retidos num cilindro após um (Id_1) ou dois ciclos (Id_2), sob o efeito de abrasão, relativamente à massa inicial dos mesmos.

Franklin e Chandra (1972) consideraram que para as rochas muito brandas se poderia utilizar uma classificação baseada apenas num ciclo de desgaste em meio húmido (Id_1), conforme se indica na Tabela 5.8.

Tabela 5.8. Classificação baseada num ciclo de desgaste em meio húmido Id_1

Id_1 (%)	Durabilidade
>95	Muito alta
95-90	Alta
90-75	Média alta
75-50	Média baixa
50-25	Baixa
<25	Muito baixa

Neste estudo foram testados, apenas num ciclo, dois grupos de fragmentos de amostras referidos no ponto 4.2.1 (Tabela 4.3): um constituído por amostras curadas a 20°C durante 35 dias e um outro constituído por amostras curadas a 20°C durante 35 dias e seguidamente imersas em água durante 63 dias e secadas novamente a 20°C. Antes da realização do teste, ambos os conjuntos foram secos numa estufa a 105°C durante 24 horas. Foi utilizado um equipamento adequado, *Slake Durability Apparatus* - EKE 208 (Figura 5.10) e o ensaio foi realizado segundo a Nota Técnica 4/94 (LNEC 1994).

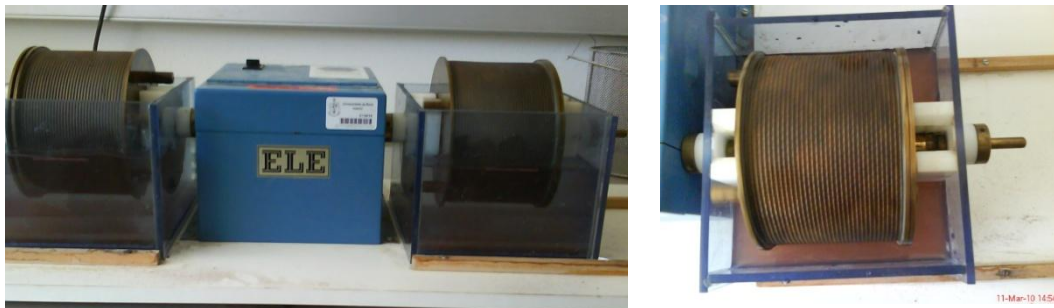


Figura 5.10. Equipamento para ensaio de durabilidade (Slake Durability Apparatus)

5.1.3.5. Caracterização mineralógica e estrutural

Foram realizados estudos para caracterizar, em termos químicos, mineralógicos e estruturais, em fragmentos de amostras da mistura 7, curadas a 20°C durante 35 dias reduzidos a pó, e após a imersão em água por 24 horas e 7, 21 e 91 dias. As amostras foram caracterizadas através de Espectroscopia de Energia Dispersiva (SEM/EDS) (Hitachi, modelo S-2700; RONTEC, EUA), análise de Difração de Raios-X (XRD) (Rigaku, DMAX III/C, EUA) realizados no Centro de Ótica da UBI e

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (Equipamentos Nicolet FT-IR Spectrometer, EUA) efetuada no Departamento de Química da UBI.

O precursor já estudado por SEM/EDS e XRD na caracterização dos materiais (ponto 5.1.1.) foi ainda objeto de análise por Espectroscopia FTIR.

A técnica de análise de difração de raios-X permite a identificação de fases cristalinas. Quando os feixes de raios-X incidem sobre um cristal em que os átomos estão organizados em planos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos mesmos raios, interagem com os átomos originando um fenómeno de difração. A relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos é estabelecida pela lei de Bragg (Isaia (2007)), dada pela Eq. (5.2)

$$n\lambda = 2dsen\theta \quad (5.2.)$$

em que n , λ , d e θ são, respetivamente, um número inteiro, o comprimento de onda dos raios-X incidentes (L), a distância interplanar (L) e o ângulo de difração.

A análise de espectroscopia de infravermelhos pode ser usada para identificar um composto, determinar a composição de misturas, acompanhar reações e fornecer informação relativa à estrutura molecular.

A espectroscopia de infravermelho é uma espectroscopia de absorção que usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. A técnica baseia-se no facto de as ligações químicas das substâncias possuírem frequências de vibração específicas que correspondem a níveis de energia molecular. O espectro é gerado como consequência da absorção da radiação eletromagnética, em frequências que se relacionam com as vibrações referidas, sendo em cada momento, a sua energia dada pelo somatório das suas componentes elétrica, rotacional, de translação e vibracional que é a componente de maior energia.

A identificação de uma substância é possível pois diferentes materiais possuem vibrações diferentes e produzem espectros de infravermelhos diferentes. A partir das frequências de absorção também é possível determinar que grupos estão presentes numa determinada estrutura química. Para além da natureza característica das absorções, a magnitude da absorção de uma determinada espécie está relacionada com a concentração da mesma (Isaia (2007)).

5.2. Aplicação do geopolímero

5.2.1. Descrição do filtro e do meio de enchimento

Para a realização das Fases III, IV e V deste trabalho foi utilizado um protótipo laboratorial, constituído por um filtro vertical de fluxo descendente (Figura 5.11.). Este filtro foi construído em tubo de vidro acrílico, de secção circular, com 42 cm de altura por 14 cm de diâmetro dispondo de três tomas para amostragem (P1, P2 e P3), espaçadas entre si 10 cm (ver pormenores na Figura 5.11. e Figura 5.12.). A área superficial (A_s) do filtro era de $0,0154 \text{ m}^2$.

Para meio de enchimento foi utilizado um AGA da mistura 7 (Figura 5.13.), produzido tal como é referido no ponto 4.2.1. e cujas características são descritas no ponto 6.1., e ocupou, no filtro, 35 cm de altura, a que correspondeu um volume de enchimento (V_e) de 5,4 L, uma área útil (A_u) de $0,0065 \text{ m}^2$, um volume útil (V_u) de 2,3 L. O meio de enchimento esteve todo submerso, tendo a altura da lâmina líquida (hLL) estado cerca de 1 cm acima do topo do leito (TL), como se pode observar na Figura 5.12.

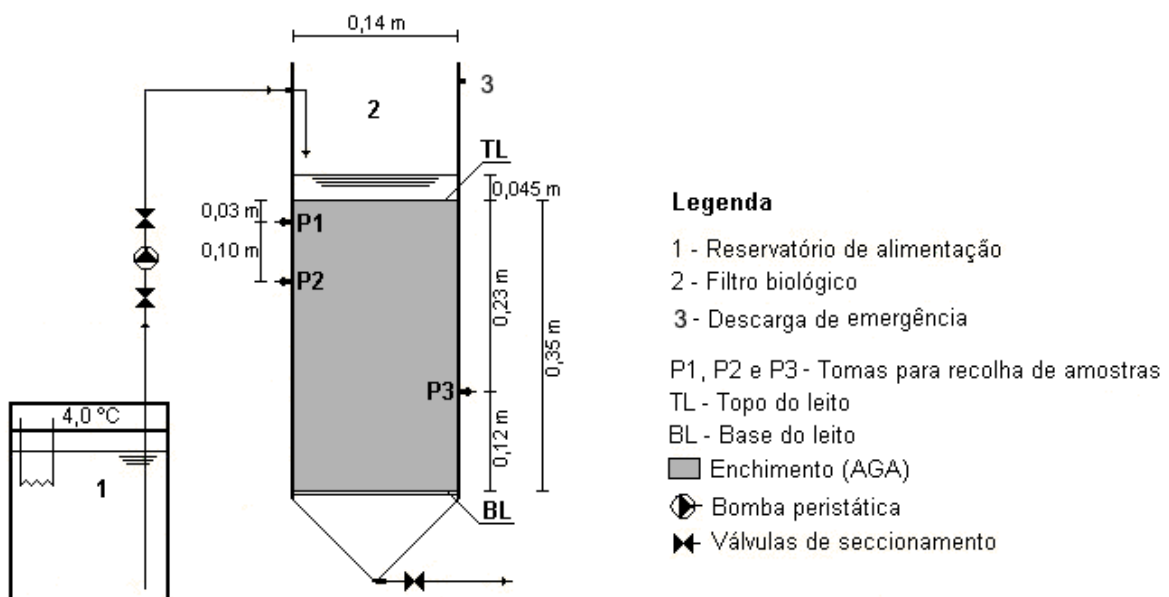


Figura 5.11. Representação esquemática do filtro



Figura 5.12. Filtro na fase de enchimento



Figura 5.13. Meio de enchimento (AGA com 2 cm)

5.2.2. Operação do filtro

5.2.2.1. Fase experimental III - Ensaio de traçagem

Foram realizadas duas Séries de ensaios de traçagem, com o objetivo de estudar a influência da variação da velocidade de escoamento nas características hidrodinâmicas do filtro em troços com alturas diferentes em duas situações diferentes: ausência de biomassa (Série III.1) e presença de biomassa (Série III.2).

Cada uma das Séries englobou nove ensaios realizados nos troços entre o topo do leito (TL) e as tomas P1, P2 e P3, com 3 cm, 13 cm e 23 cm. Utilizaram-se os caudais de 1 L/h 2 L/h e 3 L/h, aos quais corresponderam as velocidades de escoamento de 0,001 m/h, 0,002 m/h e 0,003 m/h, respetivamente, e carga poluente nula (*i.e.* apenas com água).

Utilizou-se a técnica de estímulo por injeção discreta de um pequeno volume (V_i) de traçador (solução de cloreto de sódio, NaCl), também utilizada nos estudos de Albuquerque e Bandeiras (2007) e Araújo *et al.* (2008).

A injeção do traçador foi efetuada no topo do leito, sobre a lâmina líquida, tendo sido utilizados 5 ml de solução de cloreto de sódio (50 g/L) como recomendado por Santamaria *et al.* (1999). As respostas foram avaliadas pela variação de condutividade, tendo posteriormente sido convertidas em concentrações de NaCl através da respetiva curva de calibração.

No início de cada experiência, registou-se a condutividade do afluente (condutividade residual da água) para, posteriormente, ser descontada aos valores das amostras.

Previamente aos ensaios de traçagem, realizaram-se ensaios para despistar a possibilidade de sorção do NaCl nos AGA, cuja metodologia e resultados são apresentados no Anexo IV. Os resultados mostraram baixa dependência da massa sorvida com o aumento da concentração de NaCl em solução. A sorção de NaCl no material de enchimento foi assim considerada negligenciável.

5.2.2.2. Fase Experimental IV - Ensaios de sorção

Os ensaios de sorção pretenderam avaliar o potencial do AGA para remover nutrientes comuns numa água residual urbana (nomeadamente matéria orgânica, azoto e fósforo), . É sabido que a utilização de ensaios em batch é mais propícia para avaliar a capacidade de sorção de materiais, contudo, neste estudo, apenas se pretendeu avaliar se este tipo de reação seria relevante no filtro, até para melhor perceber a remoção nos ensaios de biodegradação (Fase V).

A operação do filtro foi realizada incluindo fases de enchimento com a solução de alimentação, reação durante 15 minutos, drenagem e recolha de amostras para análise (ciclo de enchimento-reação-drenagem), ou seja, em modo *fed-batch* (descontínuo) (Opoku (2007)). O volume necessário para o meio de enchimento ficar submerso foi de 2,3 L (ver Figura 5.12.) e o peso do material de enchimento utilizado foi de 4813 g (Ms). Cada ensaio teve a duração de 80 ciclos de enchimento-reação-drenagem.

Foram utilizadas soluções sintéticas de cloreto de amónio (NH_4Cl), nitrato de potássio (KNO_3), nitrito de sódio (NaNO_2) e hidrogeno fosfato di-potássico tri-hidratado ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), tal como apresentado na Tabela 5.9, para proceder à realização Série IV constituída por 4 ensaios. As soluções-mãe concentradas de cada reagente foram preparadas, para a concentração estequiométrica de 20 g de N- NH_4/L , N- NO_3/L , N- NO_2/L e P- PO_4/L , tendo sido obtidas as concentrações reais de 20,5 g N- NH_4/L , 19,8 g N- NO_3/L , 19,6 g N- NO_2/L e 21,1 g de P- PO_4/L . De seguida, estas soluções foram diluídas de forma a ser utilizada uma concentração afluente de 100 mg/L de N- NH_4 , N- NO_3 , N- NO_2 e P- PO_4 (Tabela 5.9.), em cada ciclo, que são concentrações de acordo com as utilizadas noutros estudos (Tsalakanidou (2006), Opoku (2007), Kaasik *et al.* (2008)). Foram recolhidas amostras da solução de alimentação, no início e final de cada ciclo, para análise e determinação das respetivas concentrações iniciais (C_i) e finais (C_f), e medição da temperatura e do pH.

As soluções de alimentação foram preparadas, para vários ciclos diários, e foram mantidas durante os ensaios numa arca refrigeradora ISCO FTD 220 (Itália), adaptada para funcionar como reservatório, com capacidade útil de 80 L, temperatura regulável e termóstato.

Tabela 5.9. Soluções-mãe para preparar a solução de alimentação nos ensaios de sorção

Solução	Composição	Massa para preparar 1 L de solução concentrada (g)	Volume de solução concentrada utilizado em cada ciclo (mL/L) ²⁾	Concentração utilizada em cada ciclo (mg/L) ³⁾
Cloreto de amónio (20 g N-NH ₄ /L) ¹⁾	NH ₄ Cl	76,41	11,5	100
Nitrato de potássio (20 g N-NO ₃ /L) ¹⁾	KNO ₃	144,3		
Nitrito de sódio (20 g N-NO ₂ /L) ¹⁾	NaNO ₂	98,6		
Hidrogeno fosfato di-potássico (20 g P-PO ₄ /L) ¹⁾	K ₂ HPO ₄ *3H ₂ O	147,1		

¹⁾ Valores determinados experimentalmente: 20,5 g N-NH₄, 19,8 g N-NO₃, 19,6 g N-NO₂ e 21,1 g de P-PO₄.

²⁾ Em 2,3 L de água (volume de cada ciclo de 15 minutos).

³⁾ Em mg N/L e mg P/L.

Na apresentação e discussão de resultados destes ensaios serão utilizado os termos amónio, nitrato, nitrito e fosfato associados aos iões NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻ e PO₄³⁻ respetivamente, que aparecem também mais amplamente referidos na bibliografia consultada (Tchobanoglous *et al.* (2003), Wanner *et al.* (2006), Silva (2010)). A referência a fósforo está, também, associado a P-PO₄ uma vez que é a única fonte deste elemento nos ensaios experimentais.

5.2.2.3. Fase Experimental V - Ensaios de biodegradação

Operação do filtro

Nos ensaios de biodegradação (Série V) utilizou-se o filtro com alimentação contínua e descontínua. No primeiro caso, o escoamento foi descendente, tendo a altura média do líquido ficado cerca de 4,5 cm acima do topo de enchimento (ver Figura 5.11.) e o volume útil total (Vut)

sido de cerca de 3 L. Antes da colonização, o filtro foi coberto com um pano preto para se evitar a fotodegradação.

A operação do filtro ocorreu em duas fases: a fase de colonização e a fase de ensaios para avaliar a remoção de matéria orgânica, azoto (amónio e nitrato) e fósforo. Para a colonização foi apenas utilizado o acetato de sódio como fonte de carbono orgânico e o cloreto de amónio como fonte de azoto, tendo sido utilizadas também as soluções de oligoelementos, cloreto de férrico, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio e tampão, de acordo com as características apresentadas em Dang *et al.* (1989).

Nos ensaios de biodegradação foi utilizado um efluente sintético, à semelhança do usado por Albuquerque (2003), Oliveira (2008) e Bandeiras (2006), que inclui como fonte de carbono o acetato de sódio tri-hidratado ($\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), como fontes de azoto o cloreto de amónio (NH_4Cl) e o nitrato de potássio (KNO_3), e como fonte de fósforo o hidrogeno fosfato di-potássico tri-hidratado ($\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), soluções de oligoelementos, cloreto de férrico, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio e tampão, de acordo com as proporções base utilizadas e composição indicadas na Tabela 5.10. A aplicação das proporções indicadas garantiu a manutenção de uma relação mínima entre o carbono e os nutrientes azoto e fósforo, indispensável para a atividade microbiológica.

As soluções de acetato de sódio, cloreto de amónio, nitrato de potássio e hidrogeno fosfato di-potássico eram preparadas de forma concentrada, sendo diluídas de acordo com as cargas pretendidas.

Entendeu-se que, sendo os primeiros ensaios para avaliar a capacidade do AGA para a remoção de matéria orgânica e nutrientes, se deveria começar por uma carga orgânica entre 100 e 400 mg/L como CQO, entre 10 e 20 mg N/L e de 4 mg P/L, que acabam por ser típicas de efluentes domésticos de tratamento secundário e não tratados (ver Tabela 2.4.).

A preparação da solução de alimentação (afluente) foi realizada para vários dias em função do caudal de operação e foi mantida numa estufa ISCO FTD 220 (Itália) a 4°C para evitar a biodegradação. Foi utilizada uma bomba peristáltica ISMATEC MCP CA4 (Suíça) para enviar o afluente para entrada do leito a um caudal de 0,5 L/h (*i.e.* com uma CH de 0,032 m/h).

A fim de evitar o desenvolvimento de biofilme no sistema de alimentação, que poderia reduzir as cargas afluentes ao biofiltro, a tubagem foi substituída a cada três dias durante a preparação da alimentação e era lavada e mantida durante 3 dias numa solução de ácido clorídrico diluído a pH inferior a 2.

Tabela 5.10. Soluções usadas para preparar a solução de alimentação

Solução	Composição	Concentração (g/L)	Volume usado na alimentação (mL/L)
Tampão	KH_2PO_4	8,50	50
	K_2HPO_4	21,75	
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	33,40	
	NH_4Cl	1,70	
Sulfato de magnésio	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	22,50	15
Cloreto de cálcio	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36,43	15
Cloreto de ferro (III)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,25	15
Oligoelementos	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,04	15
	H_3BO_3	0,06	
	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,04	
	EDTA	0,0555	
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,0445	
	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,032	
Acetato de sódio (80 g C/L)	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	453,60	$36^{1)}$; $72^{2)}$
Cloreto de amônio (20 g N/L)	NH_4Cl	76,41	$4^{1)}$; $125,2^{2)}$
Nitrato de potássio (20 g N/L)	KNO_3	144,3	76,6
Hidrogeno fosfato di-potássico (20 g P/L)	$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	147,1	24,8

1) Colonização

2) Ensaio de biodegradação

Colonização do biofiltro

O objetivo principal da colonização do leito foi introduzir biomassa no meio e criar condições para o desenvolvimento e fixação rápida do biofilme no AGA. A inoculação do filtro foi realizada com a biomassa oriunda das lamelas de uma ETAR de lamelas ativadas, após lavagem e arejamento durante 2 dias.

A colonização do filtro incluiu a colocação de 2 L de lamelas diluídas, seguida da introdução de uma solução de alimentação à base de acetato de sódio e cloreto de amônio, procedimento adaptado dos trabalhos de Albuquerque (2003) e Oliveira (2008). Estabeleceu-se uma carga de 45 g CQO/(m³.h) e 4,5 g N-NH₄/(m³.h) (cerca de 200 mg CQO/L e 20 mg N-NH₄/L), a que correspondeu uma razão C/N de 4 (típica de efluentes de tratamento secundário (Tabela 2.4)). A alimentação foi preparada para 24 horas e foi introduzida de uma só vez. O filtro funcionou a um caudal de 0,5

L/H (CH de 0,032m/h) em circuito fechado durante 15 dias. Foram recolhidas amostras à entrada e em P3 para a medição de pH, OD, temperatura e determinação da CQO, de 2 em 2 dias, antes de cada mudança de alimentação. O sistema de alimentação do filtro incluía um sistema de tubos em *Ismaprene* de diâmetro variável, válvulas antirretorno e uma bomba peristáltica ISMATEC MCP CA4 (Suíça). Na Figura 5.14 apresenta-se um aspeto do AGA em fase de colonização.



Figura 5.14. AGA em processo de colonização no biofiltro

Quando se observaram condições quase estacionárias na remoção de CQO, ou seja quando a remoção atingiu cerca de 50%, a colonização foi concluída o que se registou ao 12º dia de operação.

Ensaios de biodegradação

O biofiltro (Figura 5.15) foi primeiro operado em contínuo (Série V.1) durante períodos de 8 semanas para as diferentes cargas estabelecidas (Tabela 4.5.), que foram ajustadas de acordo com os volumes apresentados na Tabela 5.10. O caudal utilizado foi de 0,5 L/H (CH de 0,032 m/h).

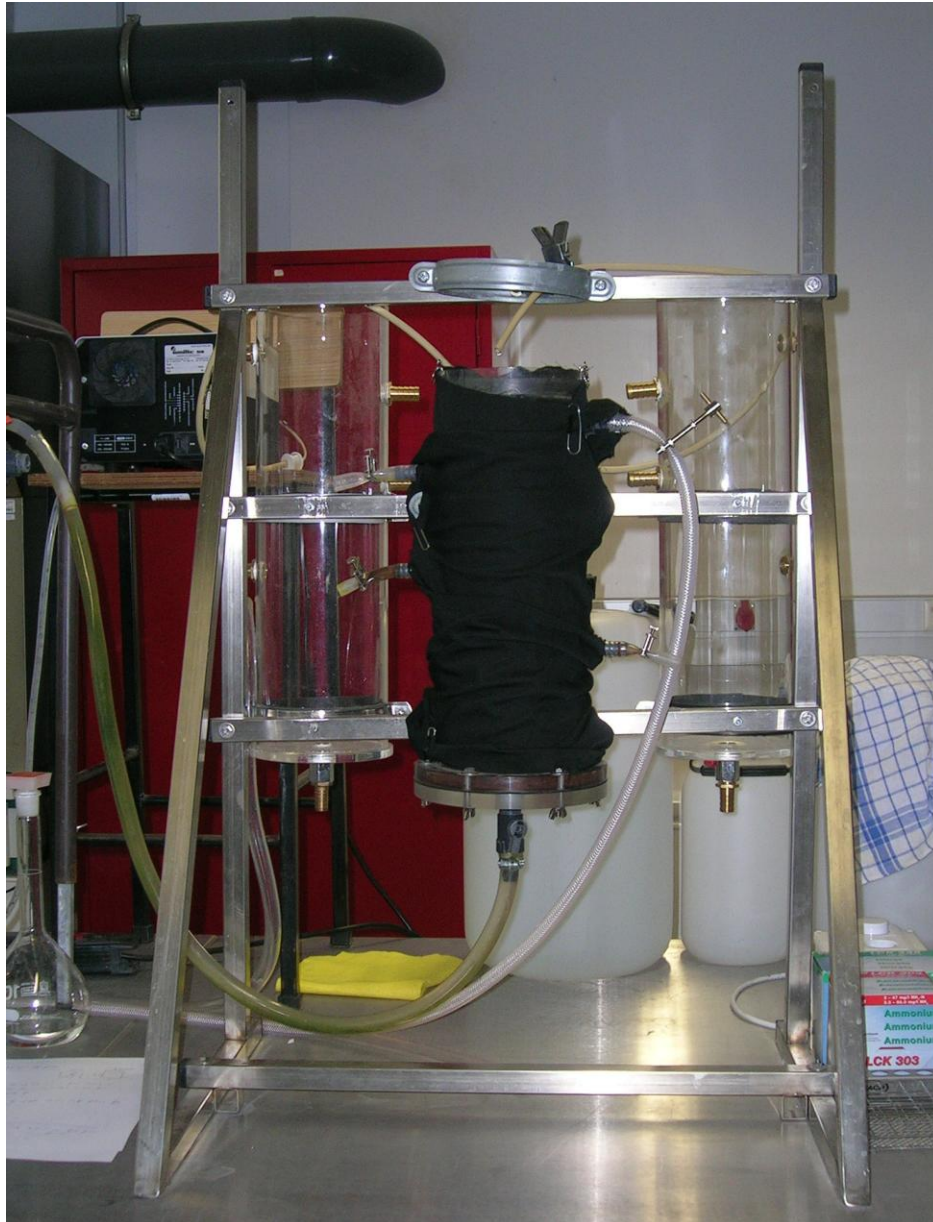


Figura 5.15. Filtro na fase de operação

Foram recolhidas amostras à entrada e nos pontos P1, P2 e P3 para a medição de pH, OD, temperatura e determinação da CQO, $N-NH_4$, $N-NO_3$ e $P-PO_4$, duas vezes por semana. Assim, avaliou-se a remoção de matéria orgânica (com base na variação da CQO), de azoto (com base na variação de amónio e nitrato) e de fósforo (com base na variação de fosfato) ao longo do filtro e no tempo, para diferentes condições de operação, e em 3 secções do filtro (TL-P1, P1-P2 e P2-P3), com Vu de 0,19, 0,65 e 0,65 L, respetivamente, a que corresponderam TRH de 0,4, 1,3 e 1,3 horas.

A remoção foi estudada apenas até ao ponto de amostragem P3, uma vez que não existia uma toma na zona basal do filtro. Durante a fase de colonização existia um tubo com cerca de 1,5 m

que entre a BL (base do leito) e a saída que ficou coberto de algas e biofilme, onde poderia ocorrer remoção de matéria orgânica e azoto. Assim, haveria remoção de carbono e azoto em 12 cm de meio de enchimento (entre P3 e a BL) e no tubo de saída que não poderia ser contabilizada com precisão.

Na Série de ensaios V.2 o biofiltro foi operado em descontínuo durante períodos idênticos aos da Série anterior e utilizando as cargas que constam da Tabela 4.5. O TRH foi de aproximadamente de 3,5 dias. Previamente à drenagem total do filtro e substituição da alimentação, que se realizava aproximadamente cada 3,5 dias, procedeu-se à recolha de amostras à entrada do filtro e nos pontos P1, P2 e P3, para medição de pH, OD, temperatura e determinação da CQO, N-NH₄, N-NO₂, N-NO₃ e P-PO₄.

Na apresentação e discussão de resultados dos ensaios de biodegradação serão utilizado os termos azoto amoniacal, nitrato, nitrito e fosfato associados a N-NH₄, N-NO₃, N-NO₂ e P-PO₄ respetivamente, que aparecem também mais amplamente referidos na bibliografia consultada (Tchobanoglous *et al.* (2003), Albuquerque (2003), Wanner *et al.* (2006), Asano *et al.* (2007)). A referência a fósforo está, também, associado a P-PO₄ uma vez que é a única fonte deste elemento nos ensaios experimentais.

Métodos analíticos

Foi utilizada uma sonda Sentix 41 ligada a um medidor multiparamétrico Multi 340i, ambos da marca WTW (Alemanha), para a medição do pH e temperatura. A medição de OD realizou-se com o mesmo medidor e uma sonda OxiCall 325 da WTW.

Foram utilizadas cuvetes-teste e um espectrofotómetro de visível (340 nm a 900 nm) Cadas 50, com tecnologia de raio de referência (RBT), da HACH LANGE (Alemanha) para determinação da CQO, N-NH₄, N-NO₂ e N-NO₃.

Utilizaram-se as cuvetes-teste LCK 314 (15-150 mg/L) e LCK 514 (100-2000 mg/L) para a determinação de CQO, cujo método incluiu uma oxidação com dicromato de potássio, de acordo com a norma DIN 38409-4.

As determinações de N-NH₄ e de N-NO₂ e N-NO₃ foram realizadas, respetivamente, através da utilização das cuvetes-teste LCK 303 (2-47 mg/L) e LCK 302 (47-130 mg/L), de acordo com o procedimento da norma DIN 38406-E 5-1, e da utilização das cuvetes-teste LCK 341 (0.015 to 0.6 mg N-NO₂/L), LCK 339 (0.23 to 13.5 mg N-NO₃/L) e LCK 340 (5 to 35 mg N-NO₃/L), de acordo com os procedimentos das normas DIN 38405 D10 (nitrito) e DIN 38405-9 (nitrato). O P-PO₄ foi determinado pelo método do ácido vanodomolibdofosfórico, de acordo com o do Standard Methods (APHA-AWWA-WEF (1999)).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Fase Experimental II - Caracterização do geopolímero

6.1.1. Ensaio de resistência à força de compressão

A Figura 6.1 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à compressão de provetes curados durante diferentes períodos de tempo a 20°C (Série II.1.1) e 80°C (Série II.1.2), a seco e após imersão em água também durante diferentes períodos de tempo. Todos os resultados são apresentados no Anexo II.

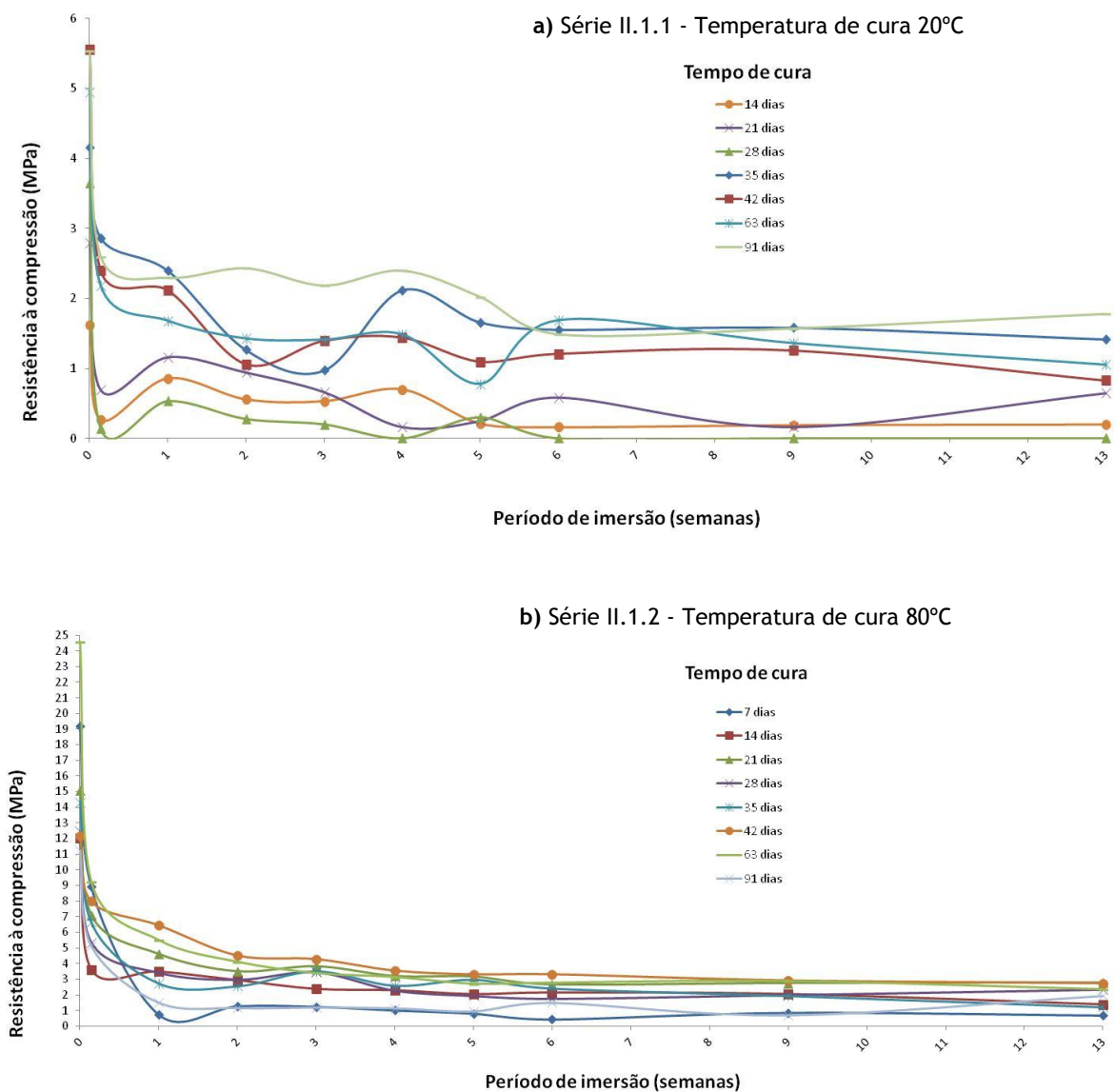


Figura 6.1. Variação da resistência à compressão de provetes após de imersão em água Séries II.1.1. e II.1.2.

Verifica-se que os provetes da Série II.1.1 ensaiados a seco apresentam resistências que variam entre 1,6 MPa para a cura durante 14 dias e 5,5 MPa para 91 dias, enquanto os provetes da Série II.1.2 ensaiados nas mesmas condições apresentam maior resistência à compressão do que os anteriores, com valores que variam entre 11 MPa para os 91 dias e 24 MPa para 63 dias de cura.

O aumento de resistência à compressão com o aumento da temperatura de cura foi também observado por autores que trabalharam com cinzas volantes ativadas alcalinamente (Fernandez-Jimenez *et al.* (1999), Katz (1998)) e em estudos realizados em ativação alcalina de escórias com silicato de sódio (Brough e Atkinson (2002)), em que se refere um incremento da resistência à compressão para idades de cura de 12 horas a 80°C, cerca de 90% superior aos valores observados a 20°C. Mais recentemente, um estudo de propriedades estruturais e térmicas de geopolímeros obtidos a partir de cinzas vulcânicas ativadas por uma solução de NaOH, mostra que o aumento da temperatura de cura provoca um aumento substancial nos valores da resistência à compressão (Lemounga *et al.* (2011)).

Independentemente do tempo e da temperatura de cura, a resistência à compressão diminui para aproximadamente metade dos valores obtidos a seco após imersão em água por 24 horas e continuou a diminuir lentamente durante as 4 semanas seguintes, atingindo valores mínimos próximos a 1 MPa para 14, 21 e 28 dias de cura e de 1 a 2 MPa para 35, 42, 63 e 91 dias de cura (Série II.1.1., Figuras 6.1 a)). No caso da Série II.1.2, a resistência à compressão apresenta o valor mais baixo para a cura durante 7 dias, após 4 semanas de imersão, registando-se nos restantes ensaios valores entre 1 e 3 MPa (Série II.1.2., Figuras 6.1 b)).

Estes resultados mostram que a imersão em água leva a um decréscimo na resistência à compressão dos materiais ativados alcalinamente utilizados neste estudo. Um resultado semelhante foi observado por Kirschner e Harmuth (2004) num metacaulino, também ativado alcalinamente, e submetido a diferentes condições de cura. Lemounga *et al.* (2011), reporta a perda de resistência dos geopolímeros após cura em água a diferentes temperaturas, ao contrário do que acontece com os cimentos convencionais.

Um outro estudo que utilizou caulino calcinado (Zuhua *et al.* (2009)), concluiu que era necessário manter um teor de água de cerca de 7,4% para manter a estabilidade do geopolímero. Contudo, água em excesso afectou o desenvolvimento da reação alcalina que gera a fase cristalina estável, tendo resultado a perda de resistência à compressão.

A água tem um papel muito importante nas reações de dissolução, hidrólise dos iões Al^{3+} e Si^{4+} , e como produto da reação durante a policondensação entre as espécies aluminato e silicato na síntese geopolimérica, (Weng e Sagoe-Crentsil (2007)). Assim, nos ensaios realizados com o AGA, a água adicionada à mistura para aumentar a sua trabalhabilidade (ver ponto 5.1.4.1) poderá ter sido em excesso, tendo diminuído a concentração da solução de NaOH. Esta circunstância poderá ter influenciado negativamente a reação de geopolimerização, acreditando-se que tenha ocorrido

menor dissolução do percurso e uma baixa cinética de policondensação, tal como também observado por Temuujin *et al.* (2009). Consequentemente, a reação de geopolimerização terá sido afetada num estado inicial, com desestabilização molecular da matriz geopoliméricas, não tendo sido obtida uma ativação completa. Esta circunstância pode explicar a diminuição rápida da resistência mecânica quando o material foi imerso em água.

De acordo com o conhecimento tradicional sobre cimentos, a água numa argamassa pode ser dividida em “quimicamente ligada”, “fisicamente absorvida” e livre (Collier *et al.* (2008)). A água presente no AGA esteve quimicamente ligada no gel geopolimérico tendo afetado a estrutura e as propriedades do geopolímero.

6.1.2. Ensaios de resistência aos ácidos

Os resultados destes ensaios mostram que o pH das soluções de ácido forte (H_2SO_4) e ácido fraco (CH_3COOH) aumentou nos primeiros dias para aproximadamente 0,6 e 4,4 pontos, respetivamente, tendo permanecido estável durante o tempo restante da experiência. As amostras mantiveram o seu tamanho e cor ao longo do período de imersão de três meses em ambas as soluções de ácido, mas um ligeiro depósito foi observado em algumas amostras colocadas em solução de ácido forte (Figuras 6.2 e 6.3). Todos os resultados destes ensaios são apresentados no Anexo II.



Figura 6.2. Aspeto de um provete antes da imersão em solução ácida



Figura 6.3. Aspeto de um provete depois da imersão em solução de ácido sulfúrico durante 3 meses

Observou-se uma diminuição significativa na massa dos provetes após contacto com o ácido, para qualquer das soluções ($p < 0,05$), tal como se pode observar nas Figuras 6.4 e 6.5.

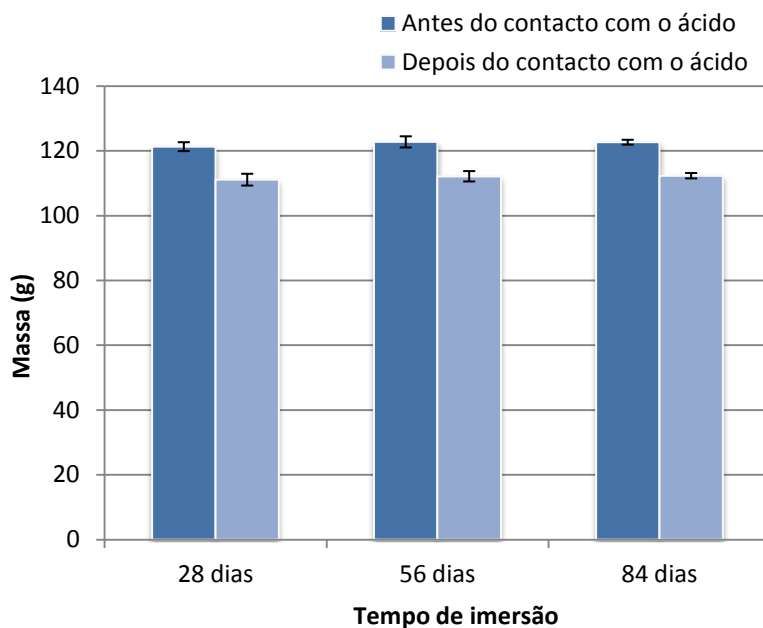


Figura 6.4. Médias das massas dos provetes antes e depois do contacto com a solução de ácido acético, para diferentes períodos de imersão

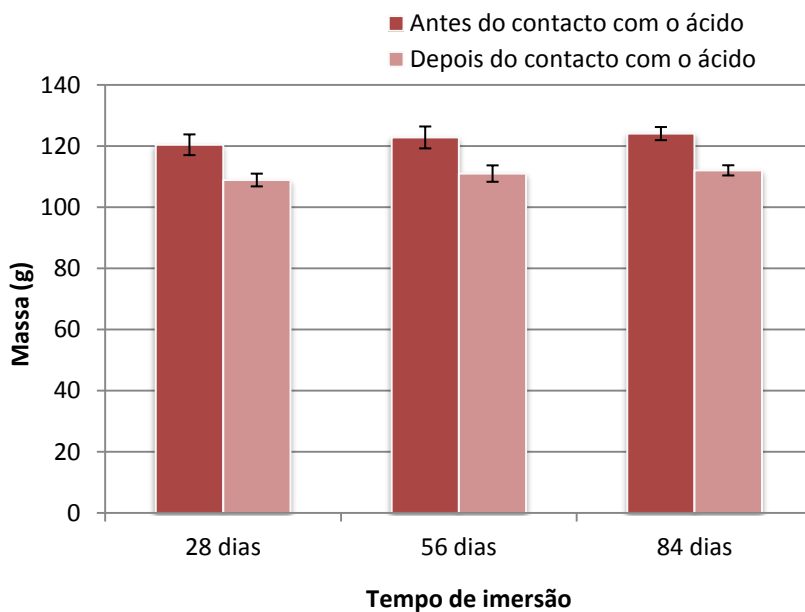


Figura 6.5. Médias das massas dos provetes antes e depois do contacto com a solução de ácido sulfúrico, para diferentes períodos de imersão

Independentemente do período de imersão, as perdas de massa são estatisticamente diferentes ($p < 0,05$), sendo a percentagem de perda de peso em massa maior para as amostras imersas na solução de H_2SO_4 . Estas apresentam uma perda de 0,095%, ou seja, cerca de 0,01% maior do que nas amostras imersas na solução de CH_3COOH (0,085%), como se apresenta na Figura 6.6.

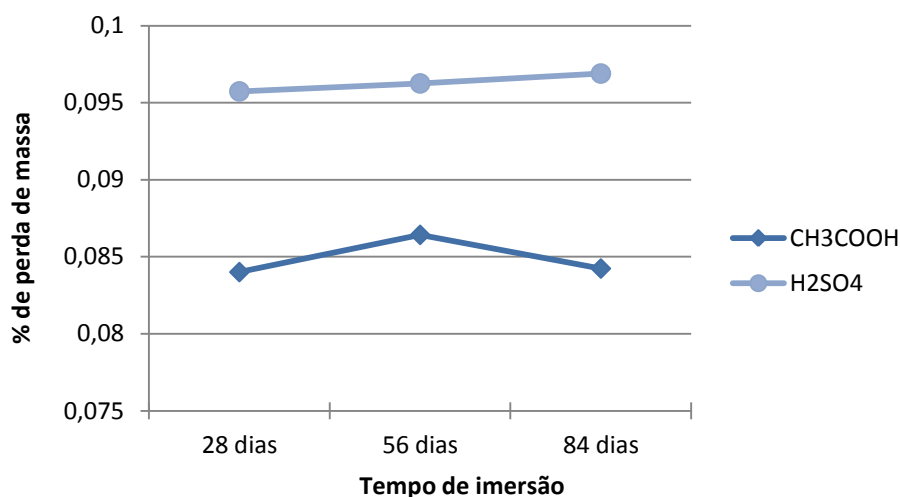


Figura 6.6. Perda de peso em massa para amostras expostas a solução ácidas 5%

Apesar das perdas de massa poderem ser consideradas estatisticamente significativas, os resultados mostram uma resistência elevada ao ataque por soluções de ácidos, principalmente de ácidos fortes. Estes ensaios apresentam percentagens de perda de massa inferiores às observadas por Bakharev (2005b), num trabalho realizado com cinzas volantes ativadas com hidróxido de sódio, tendo observado perdas de massa entre 0,5% e 2% para as soluções semelhantes de ácido acético e sulfúrico, respetivamente.

No mesmo estudo, amostras ativadas com solução de silicato de sódio apresentaram uma percentagem de ganho de peso de 3,8% após imersão numa solução de CH₃COOH, e uma perda de 2,6% após imersão numa solução de H₂SO₄. Estas alterações foram associadas à despolimerização dos alumino-silicatos, com libertação de ácido silícico e substituição dos catiões Na⁺ e K⁺ pelo hidrogénio ou ião H⁺. Quando se utilizam soluções de ácidos fortes, o ataque à estrutura geopolimérica é direto, ocorrendo “desaluminação”. Este ataque provoca uma quebra nas ligações Si-O-Al, aumentando o número de grupos Si-OH e Al-OH e a quantidade de iões SiO₃²⁻ e dímeros na solução (Bakharev (2005b)).

Noutros estudos (Davidovits (1994), Song *et al.* (2005), Fernandez-Jimenez *et al.* (2007), Thokchom *et al.* (2009a), Thokchom *et al.* (2009b)), observaram-se também bons resultados de resistência ao ataque ácido, quando diferentes geopolímeros, resultantes da ativação alcalina de cinzas volantes com diferentes ativadores, foram expostos a diferentes ácidos com várias concentrações e tempos de imersão. Song *et al.* (2005), estudou o comportamento de um geopolímero em contacto com uma solução de ácido sulfúrico a 10% durante 8 semanas, tendo observado uma perda de massa de 3% e um decréscimo de 35% na resistência à compressão. Concluiu, ainda, que o ataque pelo ácido era controlado por um mecanismo de difusão,

relacionado com o tempo de imersão, em que íons Na e Al são lixiviados da matriz, diminuindo o pH no seu interior de 11 para 3. Contudo, utilizando uma micrografia SEM, constatou também que não havia alterações significativas entre as regiões corroídas e não afetadas da matriz, podendo esta manter as ligações moleculares principais em ambiente ácido.

Um estudo realizado por Thokchom *et al.* (2011) sobre a resistência de argamassas geopoliméricas em solução de ácido nítrico a 10%, mostrou que estas apresentavam excelente durabilidade em termos de perda de massa, assim como uma elevada manutenção da resistência à compressão e que as amostras com elevado teor alcalino exibiam melhor durabilidade em ácido nítrico.

Pacheco-Torgal *et al.* (2010) observaram que argamassas de lamas residuais de minas misturadas com agregados de granito, xisto e calcário apresentavam perdas de massa reduzidas em contacto com soluções de ácido sulfúrico e clorídrico, após um contacto de 28 dias. A perda de peso foi atribuída ao descolamento de pequenas partículas provocadas pela lixiviação de sódio que não reagiu na matriz, tendo levado a um aumento na porosidade e permitido que a solução de ácido entrasse no interior da amostra e fosse removido um composto de cálcio.

A Figura 6.7 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à compressão de provetes imersos nas soluções ácidas. Após imersão dos provetes durante 4 semanas (28 dias) na solução de ácido acético, obteve-se uma resistência à compressão que varia aproximadamente entre 4 e 5 MPa, valores semelhantes aos que se obtiveram para as amostras curadas a seco durante 35 dias a 20 °C

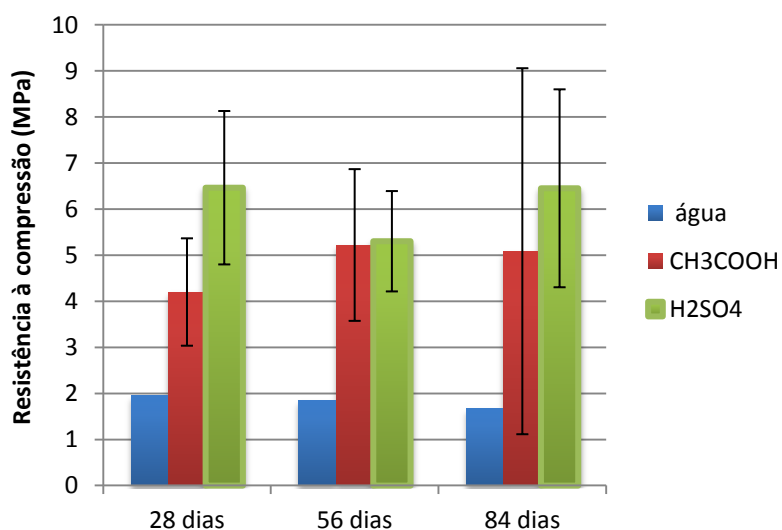


Figura 6.7. Evolução ao longo do tempo da resistência à compressão após contacto com soluções ácidas

Após 28 dias de imersão em solução de ácido forte, as amostras aumentaram a sua resistência à compressão até 6,5 MPa, tendo mantido uma resistência estável até ao final do tempo. No

entanto, independentemente do tempo de imersão, a resistência à compressão das amostras imersas em ácido fraco foi, em geral, inferior aos resultados obtidos para o ácido forte, não tendo sido, contudo, encontradas diferenças estatisticamente significativas ($p > 0,05$). Em ambos os casos as forças de resistência à compressão são superiores às obtidas para os provetes imersos em água durante os mesmos períodos de tempo.

O mecanismo de ataque dos ácidos é muito similar em todos os casos observados e as diferenças detetadas entre os diversos trabalhos de investigação dependem de fatores como a força do ácido escolhido, concentração da solução, tempo de exposição, composição físico-química e mineralógica do material geopolimérico (conteúdo e tipo de ião alcalino, de água, tipo de agregado) (Fernández-Jiménez e Palomo (2009), Lloyd *et al.* (2012)).

6.1.3. Densidade, índice de vazios, absorção de água e microporosidade

Nas Tabelas 6.1 e 6.2 apresentam-se as propriedades mais relevantes, determinadas de acordo com os pontos 5.1.3.3. e 5.1.3.4. do capítulo Materiais e Métodos, da mistura 7, selecionada como a mais adequada para aplicação em sistemas de tratamento de águas residuais por filtração. São apresentadas as mesmas características para outros materiais, a LECA, pozolana e brita granítica, que são usados para o mesmo fim.

Tabela 6.1. Propriedades físicas do material

Materiais	Densidade (kg/m ³)	Absorção de água (%)	Índice de vazios (%)	Diâmetro das partículas (mm)
LECA	320	11	46	2-10
AGA	1625	20	42	10-20
Pozolana	2360	14	42	3-6
Brita granítica	2640	0,4	39	5-20

Tabela 6.2. Características internas do material

Materiais	Superfície específica (m ² /g)	Diâmetro médio dos poros (µm)
LECA	6,370	0,640
AGA	2,370	0,358
Pozolana	0,920	0,347
Brita granítica	0,053	0,213

Pode observar-se que a LECA apresenta o valor de densidade mais baixa, os AGA um valor intermédio e a pozolana e a brita granítica apresentam os valores mais elevados. A percentagem de absorção de água apresenta-se mais elevada para os AGA, seguida da pozolana e da LECA com valores da mesma ordem de grandeza e da brita com um valor significativamente mais baixo.

No que respeita ao índice de vazios os valores não diferem significativamente e os AGA apresentam os maiores diâmetros das partículas (Tabela 6.1). Por outro lado, a LECA apresenta a maior superfície específica e diâmetro médio de poros enquanto os AGA apresentam um valor mais elevado que a pozolana e a brita (Tabela 6.2).

Nos materiais estudados, um elevado valor de densidade corresponde a baixos valores de superfície específica e diâmetro médio de poros (*i.e.*, estes parâmetros variam inversamente).

Os AGA apresentam diâmetro adequado para o desenvolvimento de biofilme, que deve ser de 2 a 10 mm (Tchobanoglous *et al.* (2003)) e os agregados, sendo de tamanho similar, contribuem para a diminuição do risco de esmagamento e colmatção do meio. A superfície específica é também adequada para o desenvolvimento de biofilme, pois apresenta um valor médio superior ao dos outros agregados estudados (Tabela 6.2.) e próximo dos valores de outros materiais (Tabela 2.5.). O índice de vazios é similar e a densidade não é muito diferente de outros materiais utilizados em sistemas de tratamento por filtração. A LECA e os AGA são materiais que possuem área total e diâmetro médio de poros mais elevados, que são parâmetros determinantes para se obter uma boa adesão e desenvolvimento de biofilme, essencial para a remoção de poluentes.

Assim, as propriedades físicas estudadas indicam que os AGA apresentam características adequadas para utilização como meio de enchimento em sistemas de tratamento de águas residuais por filtração.

6.1.4. Teste de durabilidade Slake

Apesar da imersão em água ter provocado o decréscimo da resistência à compressão do AGA estudado, o teste de durabilidade Slake classificou os agregados secos com “durabilidade média-alta” e a perda de material foi mais significativa no caso das amostras que já tinham sido imersas (ver Tabela 6.3, Figura 6.8 e Anexo II). Neste caso, a proporção de material retido no tambor diminuiu e a durabilidade passou a ser considerada “média-baixa”, o que pode significar que a estrutura geopolimérica ficou fragilizada após a imersão em água.

Tabela 6.3. Índice do teste de Slake baseado num ciclo de desgaste

AAG	Id ₁ (%)	Durabilidade
Seco	81,9	Médio - alto
Seco após imersão em água	70,9	Médio - baixo

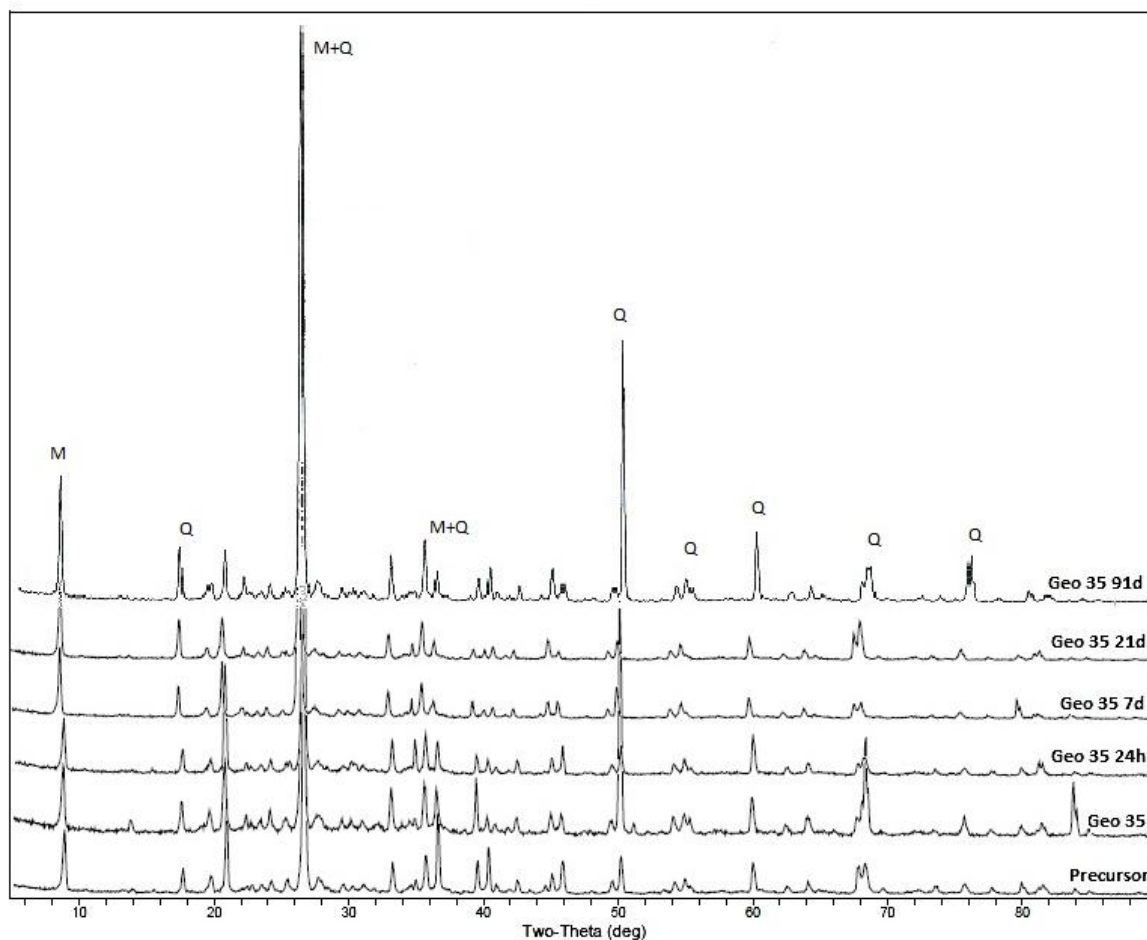


Figura 6.8. Aspeto do material após Teste de Slake - Ensaio II.4

6.1.5. Caracterização mineralógica e estrutural

A análise de difração de raios X foi utilizada para confirmar a presença de fase cristalina nos materiais ativados alcalinamente após 35 dias de cura a seco e após diferentes períodos de imersão em água, como se mostra na Figura 6.9. Pode observar-se que os espectros do XRD são similares para o precursor, material ativado após cura de 35 dias (Geo 35) e depois da sua imersão em água por períodos de 24 horas, 7 dias, 21 dias e 91 dias (Geo 35 24h, Geo 35 7d, Geo 35 21d e Geo 35 91d, respetivamente).

As fases cristalinas (essencialmente quartzo e muscovite) detetadas inicialmente (Figura 5.2.) permaneceram aparentemente inalteradas com a ativação alcalina e após contacto com a água, como também foi observado noutro estudo, mas onde foram utilizadas cinzas volantes ativadas alcalinamente (Criado *et al.* (2007a)).



Precursor: lamas residuais de minas de tungstênio calcinadas; Geo 35: amostras geopoliméricas curadas a 20 °C durante 35 dias; Geo 35 24h, Geo 35 7d, Geo 35 21d and Geo 35 91d: amostras depois de imersão em água durante 24 horas, 7, 21 and 91 dias; M: muscovite; Q: quartz.

Figura 6.9. Espectros da análise de difração de raios-X (XRD) de diferentes materiais

A composição química do material precursor e das amostras ativadas alcalinamente é apresentada na Tabela 6.4.

Todas as amostras contêm principalmente SiO_2 e Al_2O_3 . Antes da ativação, as lamas residuais de minas apresentavam 14,9% de Al_2O_3 e 55,6% de SiO_2 . Após a ativação e cura durante 35 dias, houve um ligeiro decréscimo daquelas percentagens e foi detetada a presença de Na_2O , resultado esperado devido à adição do ativador (solução de NaOH) à mistura.

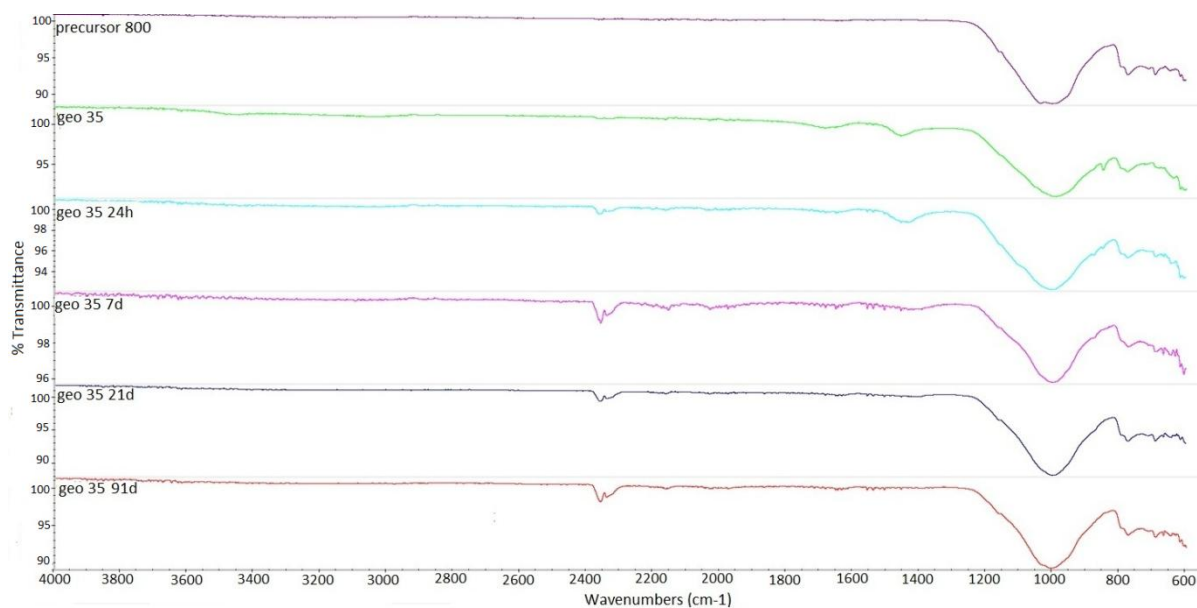
Tabela 6.4. Composição química em óxidos do precursor e dos materiais ativados alcalinamente por espectroscopia de energia dispersiva (% massa)

Percentagem óxidos►	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZnO
Materiais ▼										
Precursor (P)	2,9	-	14,9	55,6	5,8	3,5	1,2	0,7	14,6	0,9
Geo 35	1,6	5,4	11,1	54	6	3,5	-	-	13,9	-
Geo 35 24h	1,9	9,1	12,5	53,2	5,7	3,5	-	-	12,8	-
Geo 35 7d	1,8	3,5	12,6	56,8	-	3,5	-	-	18,9	-
Geo 35 21d	1,9	0,6	13,9	55,6	-	3,5	-	-	20,6	-
Geo 35 91d	2,2	-	14,1	57,4	-	3,6	-	-	18,6	-

Precursor: lamas residuais de minas de tungstênio calcinadas; Geo 35: amostras geopoliméricas curadas a 20°C durante 35 dias; Geo 35 24h, Geo 35 7d, Geo 35 21d e Geo 35 91d: amostras depois de imersão em água durante 24 horas, 7, 21 e 91 dias

Antes e após a ativação alcalina, assim como após diferentes períodos de imersão em água, parecem ter existido alterações no valor relativo das diferentes percentagens de óxidos. Assim, após 24 horas de imersão em água, nota-se um decréscimo relativo de SiO₂, SO₃, K₂O e um acréscimo de Na₂O. Com o aumento do tempo de imersão a percentagem relativa dos óxidos Na₂O e SO₃ diminuiu. Após um período de imersão de 7 dias, já não se deteta SO₃, o que parece indicar que terá sido completamente dissolvido em água. O óxido de sódio (Na₂O) presente nas amostras reduziu-se substancialmente após 21 dias de imersão em água, indicando que a maior parte dos cátions Na⁺ não se combinaram completamente durante a reação química de geopolimerização e, conseqüentemente, a solução de NaOH que não reagiu foi dissolvida em água (daí o elevado pH da água, logo após a imersão).

A Figura 6.10. mostra os espectros do FTIR do precursor e AGA curado a seco por 35 dias e após imersão durante de 24 horas, 7 dias, 21 dias e 91 dias (Geo 35 24h, Geo 35 7d, Geo 35 21d e Geo 35 91d). A interpretação da variação das bandas espectrais de infra-vermelhos (IR) para cada amostras (ver Figura 6.10.) foi realizada por comparação com os valores características de IR para cada ligação molecular, apresentadas na Tabela 6.5.



Precursor: lamas residuais de minas de tungstênio calcinadas; Geo 35: amostras geopoliméricas curadas a 20°C durante 35 dias; Geo 35 24h, Geo 35 7d, Geo 35 21d e Geo 35 91d: amostras depois de imersão em água durante 24 horas, 7, 21 e 91 dias.

Figura 6.10. Espectros FTIR de diferentes materiais

Tabela 6.5. Bandas vibracionais (IR) características de materiais ativados alcalinamente (adaptado de Bakharev (2005c))

Faixa de absorção (cm ⁻¹)	Tipo de vibração das ligações
2200-3600	Estiramento (-OH, HOH)
1600-1700	Deformação angular (HOH)
950-1200	Estiramento assimétrico (Si-O-Si and Al-O-Si)
1100	Estiramento assimétrico (Si-O-Si)
850	Estiramento Si-O, flexão OH (Si-OH)
795	Estiramento simétrico (Si-O-Si)
688	Estiramento simétrico (Si-O-Si and Al-O-Si)
520-532	Rotação
424	Deformação angular (Si-O-Si and O-Si-O)

As vibrações mais fortes ocorrem entre 950 e 1200 cm^{-1} , características das ligações Si-O-Si e Si-O-Al e vibrações de estiramento assimétrico Si-O. Esta banda altera a sua magnitude como resultado da extensão da reação e da predominância das ligações Si-O-Si e Si-O-Al e a sua posição depende da razão Al/Si do material analisado. O contacto entre o precursor e a solução alcalina leva à dissolução da componente vítrea calcinada, levando à formação de um gel relativamente rico em Al (produto de uma reação geopoliméricas intermédia). Como as ligações Al-O são mais fracas que as ligações Si-O, os iões de alumínio tendem a dissolver-se rapidamente na solução aquosa explicando assim o elevado conteúdo deste ião relativamente ao ião Si^{4+} no meio alcalino, nas fases mais iniciais da geopolimerização.

Por outro lado, à medida que a reação de geopolimerização progride os grupos Si-O do material original vão-se separando, aumentando a concentração de Si no meio e impulsionando a formação do zeólito (Criado *et al.* (2007b)). Este processo foi detetado na análise de FTIR do precursor (linha roxa no topo da Figura 6.10.) no pico maior situado entre 1050 a 1000 cm^{-1} , que é característico da presença de ligações Si-O-Si e Al-O-Si, sílica não reativa, e que após a ativação alcalina e 35 dias de cura (Geo 35, linha verde), se desloca para frequências mais baixas, entre 950 e 1000 cm^{-1} , indicando a formação de um novo composto rico em Si, tal como também observado por Hajimohammadi *et al.* (2008) e Hajimohammadi *et al.* (2011). Contudo, à medida que o período de imersão em água aumenta, a banda retrocede para a posição inicial, anterior à ativação, como pode ser observado pelas bandas das amostras Geo 35 24h, Geo 35 7d, Geo 35 21d e Geo 35 91d.

Assim, as mudanças ocasionadas pela formação de estruturas tridimensionais como resultado de conexões em anel geram variações no número, forma e posição das bandas nesta área do espectro que também é modificada por variações induzidas na razão Si/Al (Criado *et al.* (2007b)).

As bandas de absorção próximas de 3450 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} indicam a presença de moléculas de água, sendo o resultado de água absorvida da atmosfera ou da água adicionada na produção dos materiais ativados alcalinamente. Acredita-se que a água esteve ligada ao material não-reativo das amostras, circunstância que parece ser comprovada por uma banda na região de 1650 cm^{-1} , relacionada com deformações angulares das ligações H-O-H, que é claramente visível na amostra curada a 35°C e não submersa em água (Geo 35, verde claro). O pico nesta banda desaparece progressivamente à medida que o período de imersão em água aumenta.

Assim, o estudo do FTIR confirma as alterações na estrutura induzidas pela ativação alcalina e pela imersão em água das amostras, particularmente através das alterações na posição dos picos, no intervalo da banda entre 950 e 1050 cm^{-1} . Este comportamento indica ainda que a reação do geopolímero não foi completamente concluída.

6.2. Aplicação do geopolímero

6.2.1. Fase Experimental III - Ensaios de traçagem

Os resultados obtidos em cada ensaio (curvas-resposta condutividade no tempo) foram convertidas em curvas concentração de NaCl no tempo (curvas-resposta $C(t)$), através da expressão deduzida da respetiva curva de calibração (dados apresentados no Anexo IV). Os resultados globais destes ensaios são apresentados no Anexo V.

A partir das curvas $C(t)$ foram definidas as curvas $E(t)$, por aplicação da Eq. (2.1) bem como os momentos da distribuição (t_m e s^2) para cada curva resposta, a partir das Eq. (III.1) e (III.2). (Anexo III). As curvas resposta $E(t)$ foram depois tornadas adimensionais, através da aplicação da Eq.(2.7), considerando $\theta_i = t_i/t_m$ para a variável independente, resultando as respetivas curvas respostas $E(\theta)$. Estas curvas constituem as curvas DTR na forma adimensional e são apresentadas nas Figuras 6.11 e 6.12 e 6.13.

A variância adimensional (s_θ^2), que traduz a relação s^2/t_m^2 , e o tempo médio de residência adimensional ($t_{(m,\theta)}$) que traduz a relação t_m/τ foram igualmente estimados utilizando as expressões da Tabela 2.6. Os resultados das duas Séries são apresentados nas Tabelas 6.6 e 6.7.

Tabela 6.6. Características das curvas DTR para a Série III.1 (sem biomassa)

Ensaio	Pontos de amostragem	Caudal (L/h)	Duração do ensaio (h)	τ (h)	τ_m (h)	$\tau(m,\theta)$	S_θ^2	M_s/M_0
III.1.1.1	TL - P1	1	1,5	0,19	0,51	2,626	0,493	0,13
III.1.1.2		2	2,13	0,1	0,32	3,258	1,056	0,13
III.1.1.3		3	0,67	0,06	0,19	2,955	0,315	0,22
III.1.2.1	TL - P2	1	5,5	0,97	0,86	0,892	1,063	0,13
III.1.2.2		2	1	0,48	0,33	0,673	0,225	0,07
III.1.2.3		3	1,33	0,32	0,31	0,961	0,392	0,2
III.1.3.1	TL - P3	1	6,67	1,49	0,98	0,657	1,524	0,29
III.1.3.2		2	1,92	0,74	0,65	0,868	0,484	0,57
III.1.3.3		3	1,5	0,5	0,44	0,882	0,345	0,81

Tabela 6.7. Características das curvas DTR para a Séries III.2 (com biomassa)

Ensaio	Pontos de amostragem	Caudal (L/h)	Duração do ensaio (h)	τ (h)	τ_m (h)	$\tau(m,\theta)$	S_θ^2	M_s/M_0
III.2.1.1	TL - P1	1	1	0,19	0,26	1,325	0,346	0,61
III.2.1.2		2	0,42	0,1	0,13	1,385	0,153	0,23
III.2.1.3		3	0,67	0,06	0,27	4,248	0,237	0,35
III.2.2.1	TL - P2	1	4,58	0,97	1,12	1,158	0,443	0,22
III.2.2.2		2	3,42	0,48	0,77	1,593	0,439	0,32
III.2.2.3		3	1	0,32	0,34	1,041	0,312	0,53
III.2.3.1	TL - P3	1	5	1,49	1,38	0,928	0,517	0,27
III.2.3.2		2	1,5	0,74	0,52	0,699	0,229	0,26
III.2.3.3		3	0,92	0,5	0,4	0,807	0,167	0,45

Observando as curvas DTR adimensionais (Figuras 6.11. a 6.13.) verifica-se que, de uma forma geral, são assimétricas positivas em torno de θ igual à unidade, evidenciando, de acordo com Santamaria *et al.* (1999) e Kadlec e Wallace (2008), uma resposta típica de uma injeção discreta de traçador num meio poroso de comprimento finito com presença de zonas pouco irrigadas. Estas zonas apresentam baixas velocidades de escoamento e o transporte de compostos é lento, podendo estes ser retidos no seu interior por recirculações internas. Quando as zonas pouco irrigadas fecham à passagem de água ou de compostos, tornam-se zonas de volume morto e o curto-circuito hidráulico instala-se (i.e. os compostos encontram caminhos preferências, e muitas vezes mais curtos, para sair para o exterior). A evolução de zonas de volume morto leva à diminuição da eficiência de remoção de poluentes, tal como observado por Bandeiras (2009) em leitos de macrófitas, uma vez que o volume útil disponível para transporte e reação é também menor.

A análise da variância adimensional das curvas $E(\theta)$ (Tabelas 6.6 e 6.7) permite verificar que, para a maioria dos casos, a dispersão dos dados em torno do centróide é maior para o caudal mais baixo diminuindo quando este é aumentado. Esta dispersão também é maior na ausência de biomassa verificando-se uma diminuição significativa na situação de presença de biomassa.

O tempo de residência adimensional ($t_{(m,\theta)}$) da curva $E(\theta)$ dá indicação da maior ou menor retenção de traçador no interior do leito, tendo sido superior à unidade no troço TL-P1, na ausência de biomassa (Série III.1) e para todos os caudais o que significa que o centro de massa do impulso se

atrasou relativamente ao expectável. O mesmo aconteceu nos troços TL-P1 e TL-P2 dos ensaios com biomassa (Série III.2) apresentando contudo valores inferiores aos dos ensaios sem biomassa. Estes resultados são indicadores da presença significativa de zonas pouco irrigadas, que terão sido responsáveis pela retenção do traçador.

Na Série III.1 a retenção de traçadores no primeiro troço do leito pode ter sido provocado por recirculações internas resultantes de perturbações no topo do mesmo e eventualmente devido à formação de bolhas de ar e existência de material fino resultante da desagregação de partículas dos AGA. Estes fenómenos podem provocar o desenvolvimento de zonas pouco irrigadas, como constatarem Martinez e Wise (2003), Santamaria *et al.* (1999) e Albuquerque e Santana (2004), e sua ocorrência pode contribuir também para o aumento da dispersão longitudinal (Santamaria *et al.* (1999)).

Por outro lado, como as zonas pouco irrigadas apresentam baixa circulação e troca lenta de massa com a fase líquida, terão ocorrido gradientes de concentração durante a passagem do traçador, com conseqüente transporte lento de algumas moléculas NaCl para o seu interior e até para o interior do agregado, ou seja, um fenómeno de dispersão mecânica, tal como referido por Jiménez e Buitrón (1996) e Albuquerque e Santana (2004). Quando a perturbação abandonou aquelas zonas, a concentração de traçador terá sido maior no interior das zonas pouco irrigadas do que no seu exterior, tendo provocado uma inversão do gradiente, com conseqüente difusão do NaCl para o espaço exterior. Estas moléculas de traçador apresentaram, conseqüentemente, tempos de permanência superiores às que acompanharam a frente do impulso, o que poderá ajudar a explicar a retenção de traçador.

Por outro lado, a existência de zonas pouco irrigadas terá também diminuído o volume disponível para o escoamento e os elementos do volume que atravessam estas zonas terão, nos pontos de amostragem a jusante, chegado com tempos de residência mais curtos do que os que não atravessam aquelas zonas, situação que foi identificada como curto-circuito hidráulico.

Na Série III.2 a presença de biomassa terá retardado a saída do traçador por este ter sido retido também por aglomerados de biomassa, quer fixa ao suporte, quer em suspensão, que originou valores de $(t_{(m,\theta)})$ superiores à unidade nos troços TL-P1 e TL-P2 do leito onde haveria mais biofilme. Como observado por Albuquerque (2003), nos biofiltros de escoamento vertical ocorre uma colonização heterogénica, aparecendo a maior espessura de biofilme perto dos pontos de alimentação onde parte do traçador é retido. Esta ocorrência poderá também ter ocorrido no biofiltro com AGA, explicando assim os resultados observados no seu troço inicial.

As taxas de recuperação de traçador são baixas, o que é característico de ensaios com recolha de resposta em pontos intermédios do leito (recuperações mínimas da ordem do 10%), mas foram suficientes para dar uma ideia das condições hidrodinâmicas no leito antes e após operação. Valores baixos de M_s/M_0 associados a longas caudas nas curvas $C(t)$ indicam também a ocorrência

de mecanismos de retenção no meio poroso, apoiando assim as considerações traçadas para os resultados.

A avaliação das características do escoamento e a quantificação da dispersão foi realizada através da estimativa de parâmetros característicos do modelo matemático ADR (Eq.(2.8)), desenvolvida para um sistema aberto (tal como sugerido por Santamaria *et al.* (1999)) para avaliar a magnitude da dispersão, cujas soluções analíticas são apresentadas no Anexo III.

Qualquer das soluções analíticas apresentadas para o modelo ADR admite, como pressuposto, que o meio poroso é homogêneo e isotrópico, que o leito se encontra em condições quase estacionárias, sendo portanto válida a Lei de Darcy, e que o escoamento é majoritariamente longitudinal (fluxo 1-D no plano xy). Para as soluções poderem ser adequadamente aplicadas, avaliou-se o modo de escoamento no leito em função da velocidade utilizada, com recurso à estimativa número de Reynolds (R_e), utilizando a Eq. (6.3) (Lencastre (1996)).

$$R_e = \frac{U d_p}{\nu} \quad (6.3)$$

sendo U a velocidade média aparente de escoamento (L/T), d_p o diâmetro efetivo do grão (L) e ν o coeficiente de viscosidade cinemática (L²/T) do fluido escoado.

Considerando ν igual a 1×10^{-6} m²/s, a 20°C (Quintela (2000)), d_p igual a 20 mm e U igual $4,3 \times 10^{-5}$ m s⁻¹, $8,6 \times 10^{-5}$ m s⁻¹ e $1,3 \times 10^{-4}$ m s⁻¹ (para os caudais de 1, 2 e 3 L/h, respetivamente), estimou-se R_e através da Eq. (6.3), tendo resultados os valores de 0,86; 1,72 e 2,6, respetivamente. Como o valor de R_e é inferior a 10, o escoamento foi considerado laminar tal como referido em Quintela (2000), e, assumindo válidas as condições de homogeneidade, isotropia e quase estacionárias, foi aplicada a Eq. (III.7) do Anexo III, correspondente à solução de grande intensidade, para ajustamento paramétrico do modelo ADR aos resultados experimentais. Os resultados são apresentados no Anexo V.

A aplicação desta solução permitiu avaliar a extensão da dispersão, através da estimativa do número de dispersão (N_d) que resultou do método de ajustamento paramétrico da Eq. (III.7) do Anexo III. Para melhor comparar os resultados de todos os ajustamentos calculou-se, por aproximação, o erro médio quadrático (ζ_{MD}) (a respetiva expressão é apresentada no Anexo III).

Os valores de N_d e do erro de ajustamento são apresentados na Tabela 6.8.

Tabela 6.8. Resultados do ajustamento do modelo ADR para os ensaios de traçagem

Pontos de amostragem	Caudal (L/h)	Séries	Ensaio sem biomassa		Séries	Ensaio com biomassa	
			N_d	ζ_{MD}		N_d	ζ_{MD}
TL - P1	1	III.1.1.1	1320	0,366	III.2.1.1	2100	0,574
	2	III.1.1.2	1330	0,313	III.2.1.2	1300	0,539
	3	III.1.1.3	1470	0,101	III.2.1.3	1600	0,081
TL - P2	1	III.1.2.1	1900	0,408	III.2.2.1	2700	0,612
	2	III.1.2.2	2100	0,561	III.2.2.2	2400	0,549
	3	III.1.2.3	2060	0,555	III.2.2.3	2100	0,494
TL - P3	1	III.1.3.1	1480	0,207	III.2.3.1	3000	0,516
	2	III.1.3.2	2500	0,27	III.2.3.2	2280	0,627
	3	III.1.3.3	2340	0,51	III.2.3.3	2060	0,654

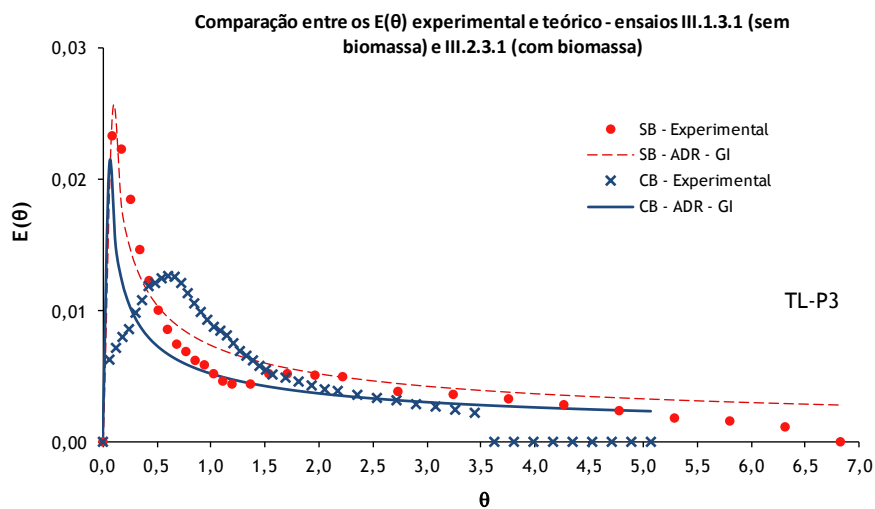
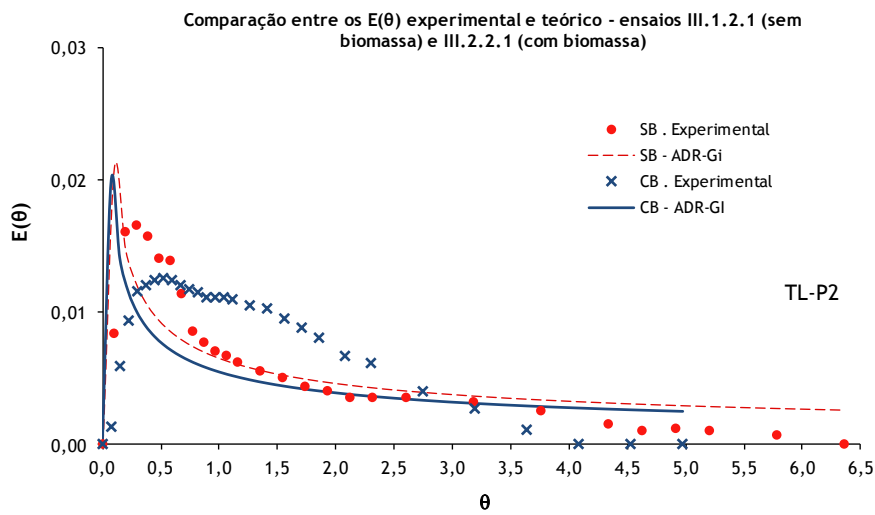
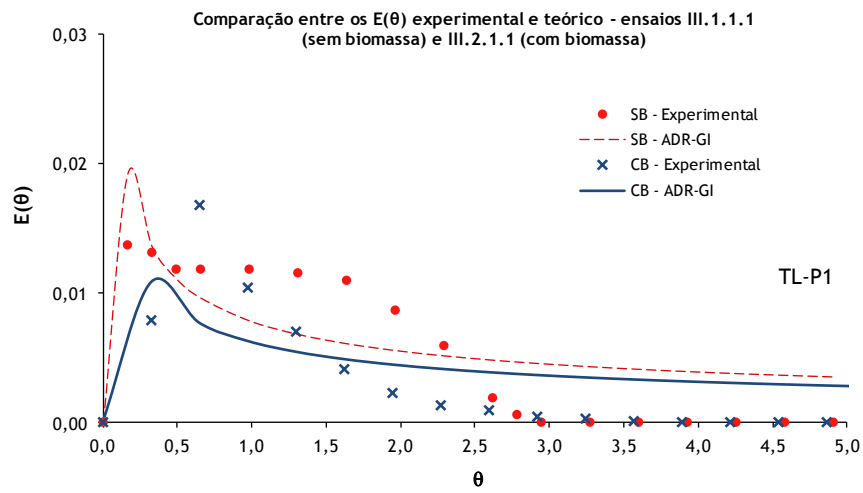


Figura 6.11. Curvas DTR experimentais e calculadas para o caudal de 1 L/h

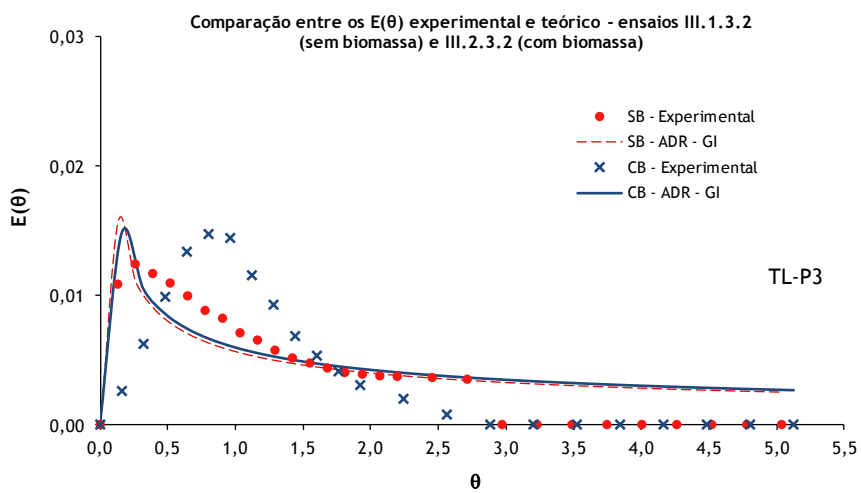
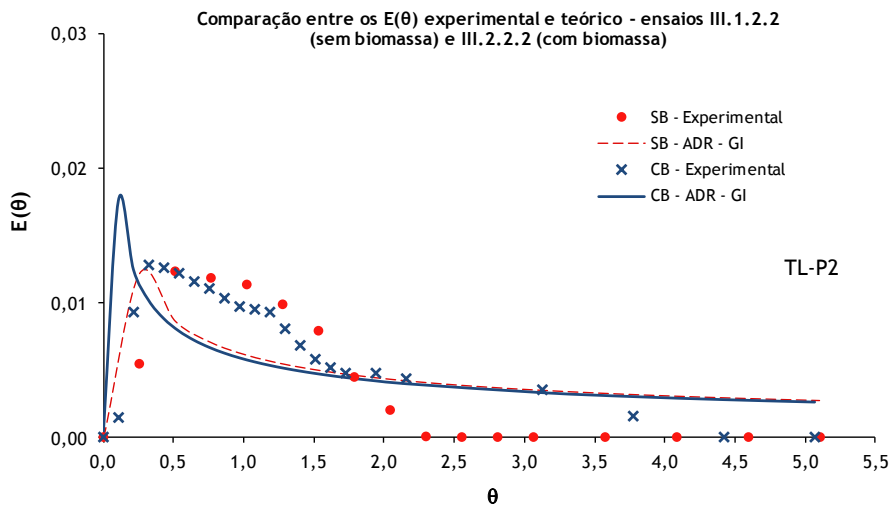
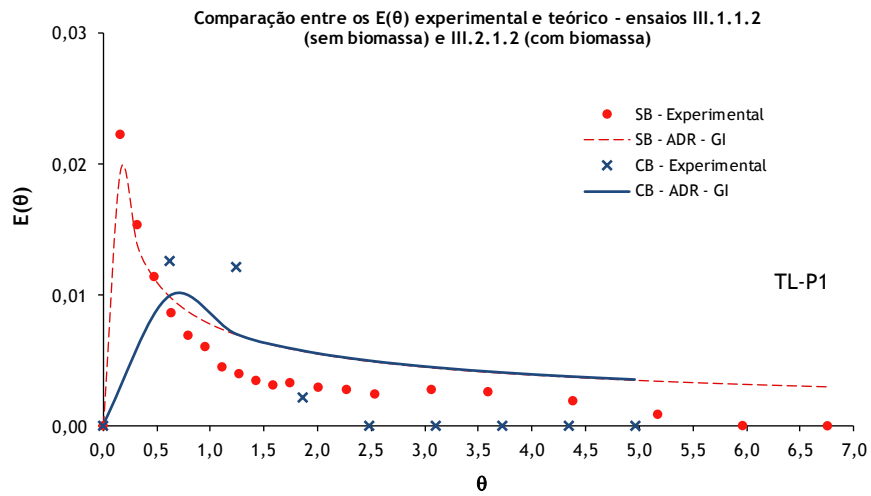


Figura 6.12. Curvas DTR experimentais e calculadas para o caudal de 2 L/h

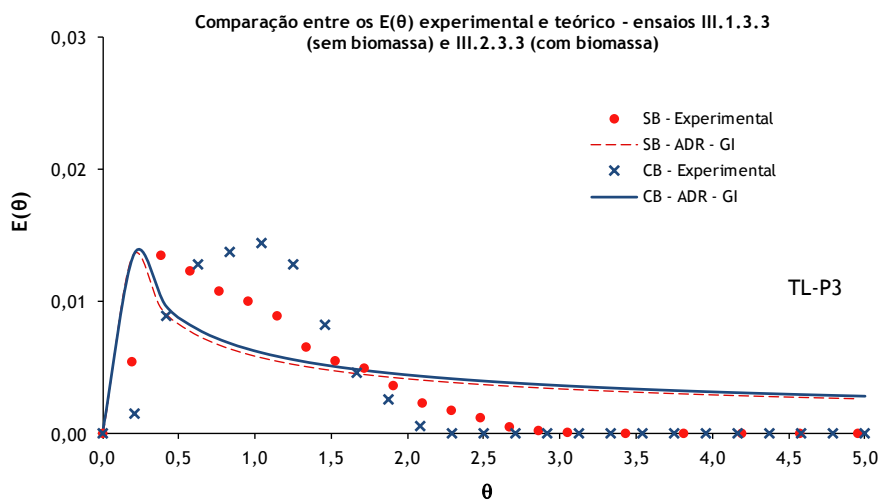
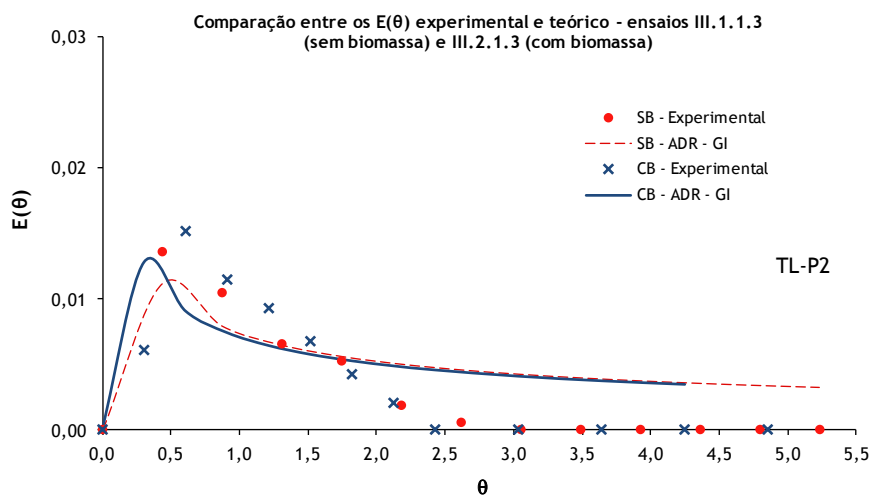
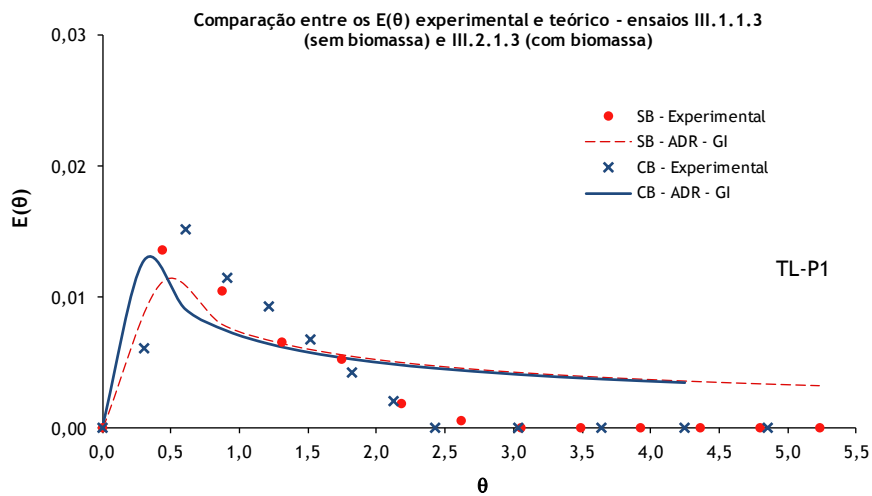


Figura 6.13. Curvas DTR experimentais e calculadas para o caudal de 3 L/h

Os resultados do ajustamento paramétrico permitem verificar que, na generalidade dos ensaios, a solução analítica do modelo ADR de grande dispersão se aproxima das curvas DTR (ver Figuras 6.11. a 6.13.), apresentando erros de ajustamento aceitáveis. No entanto, uma solução numérica seria mais aconselhável para poder aproximar as curvas teórica e experimental e, desta forma, obter valores de N_d mais realistas. O ajustamento de modelos com possibilidade do volume morto também seria mais adequada, para melhor validar as condições onde o volume morto foi mais significativo.

N_d apresenta valores muito elevados, podendo o grau de dispersão classificar-se como muito forte de acordo com a Tabela 2.7. O prolongamento das caudas na generalidade das curvas é característico da presença da dispersão acentuada (Santamaria *et al.* (1999)). Após análise dos resultados dos ensaios de traçagem, ficou a impressão que os ensaios realizados com este agregados necessitam de recolhas com intervalos de tempo mais curto, por forma a poder ser obtido um melhor ajustamento paramétrico

Estes ensaios foram realizados para avaliar as condições de desenvolvimento de zonas mal irrigadas ou de volume morto e a eventual ocorrência de recirculações interna ou curto-circuito hidráulico. A importância dos resultados destes ensaios reside na possibilidade de se identificar precocemente a colmatação do leito, uma vez que a maior dos sistemas à escala real não dispõe de dispositivo para acompanhar a evolução da perda de carga. Por outro lado, permite também validar as condições de escoamento (se o escoamento é laminar com dispersão longitudinal entre fraca e forte ou se apresenta condições de mistura que perturbem o escoamento laminar).

A realização de ensaios com o leito colonizado e não colonizado permite avaliar a evolução de zonas que podem provocar resistência ao escoamento e ao transporte e transformação de reagentes ao longo do período de operação. Trata-se de um método simples de executar e analisar e que as EG podiam implementar numa base anual, uma vez que poderia dar indicações sobre o grau de colmatação do leito em sistemas de tratamento por filtração.

6.2.2. Fase Experimental IV - Ensaio de sorção

Na Figura 6.14 apresenta-se a variação da concentração inicial (C_i) e final (C_f) obtida nos ensaios com amónio, nitrato, nitrito e fosfato para os 80 ciclos de enchimento-reação-esvaziamento. A concentração inicial para cada parâmetro é apresentada em apenas uma curva (a verde), porque o valor médio foi similar para todos os iões (cerca de 100 mg/L). A solução de alimentação foi preparada diariamente e chagava para cerca de 10 ciclos. A Figura 6.15 apresenta a variação de pH em todos os ensaios.

Os resultados de todos os ensaios são apresentados no Anexo VI.

Silva (2010) utilizou um AGA semelhante para avaliar remoção de amônio, nitrato e fosfato, no mesmo filtro, mas realizou apenas 40 ciclos distribuídos por 10 dias de ensaio. Em ambos os trabalhos verificou-se que o fosfato foi o íon que apresentou maior sorção.

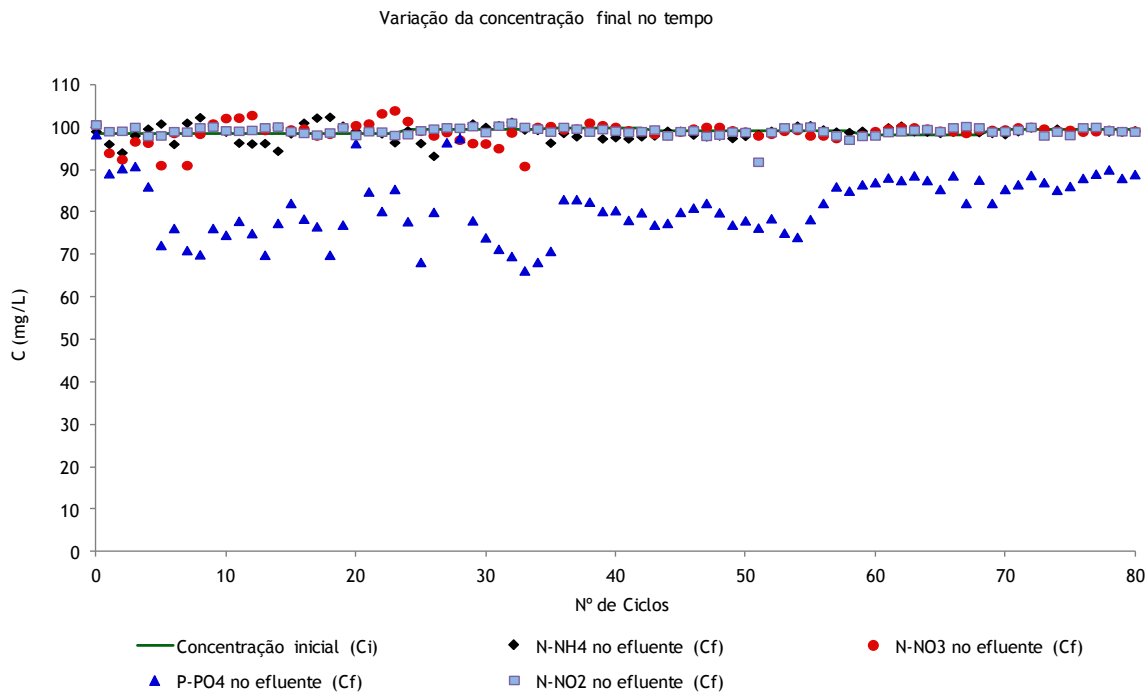


Figura 6.14. Variação da concentração de afluente e efluente dos quatro solutos ao longo do tempo de ensaio - Fase IV

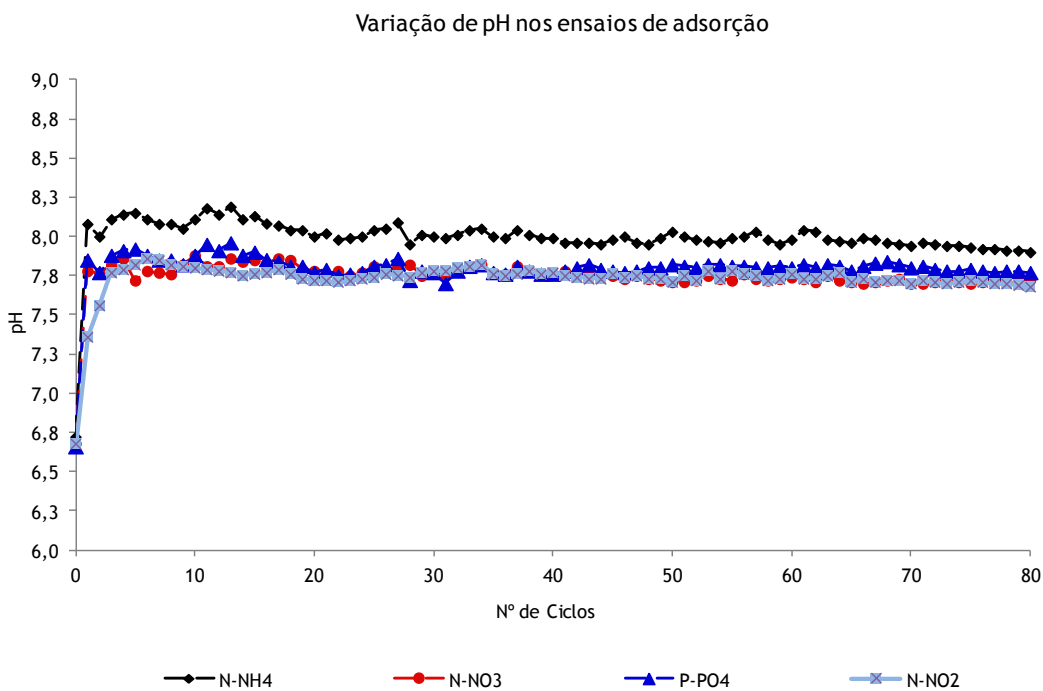


Figura 6.15. Variação do pH ao longo do tempo de ensaio - Fase IV

Pela análise da Figura 6.16 (remoção de cada ião em concentração) pode observar-se que a remoção foi mais elevada para o fosfato (17,8% em média) e muito baixa para o amónio, nitrato e nitrito (médias de 1,7%, 2,2% e 1,2% respetivamente). Estes valores são ligeiramente inferiores aos obtidos por Silva (2010), que registou 20,1%, 2,5% e 3,5% para o fosfato, amónio e nitrato, respetivamente, mas apenas realizou 40 ciclos de ensaios. A remoção média obtida no presente estudo para 40 ciclos foi de 19%, 2,1%, 1,3% e 3,5% para o fosfato, amónio, nitrito e nitrato, respetivamente, valores que já se aproximam mais dos de Silva (2010).

O AGA apresenta mais afinidade para sorver o ião fosfato do que os iões amónio, nitrito e nitrato, sendo a sorção de fosfato mais elevada entre o 5º e o 35º ciclos, com remoções médias que foram de 21,8%, 2,2%, 1,4% e 3,1% para o fosfato, amónio, nitrito e nitrato, respetivamente. Nos últimos 40 ciclos registaram-se as remoções mais baixas, com valores médios de 15,5%, 1,2%, 0,9% e 0,7% para o fosfato, amónio, nitrito e nitrato, respetivamente. Verifica-se que a remoção de fosfato reduziu-se significativamente a partir dos 55 ciclos, sem contudo ter sido atingida a capacidade de saturação do AGA no final dos 80 ciclos de contato.

A partir da Eq. (2.10) calculou-se a massa de soluto sorvido por massa de meio de enchimento (q_s), tendo sido utilizado $M_s = 4\ 810\text{ g}$ e $V_u = 2,3\text{ L}$, sendo os resultados apresentados na Figura 6.17. A massa média removida nos 80 ciclos para cada ião foi de 0,18 g, 0,02g, 0,01g e 0,03g para o fosfato, amónio, nitrito e nitrato, respetivamente, a que corresponderam valores médios de q_s de 8,4 mg P-PO₄/g, 0,67 mg N-NH₄/g, 0,4 mg N-NO₂/g e 0,63 mg N-NO₃/g.

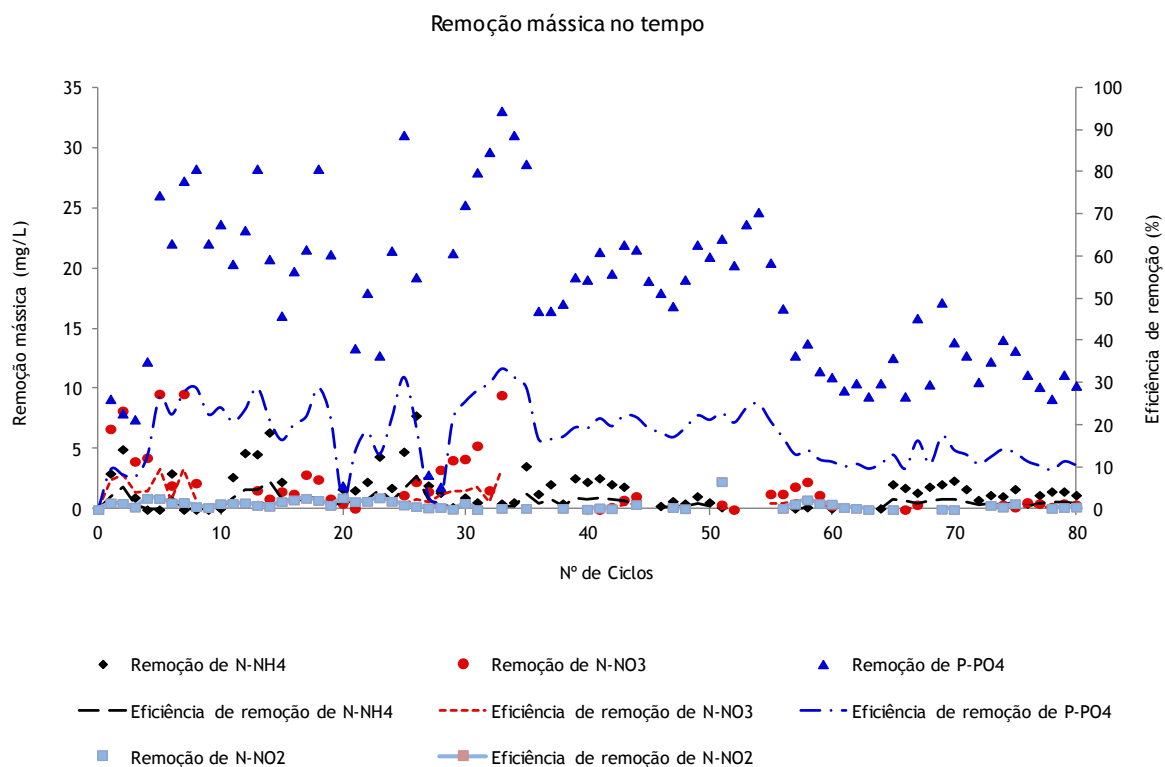


Figura 6.16. Variação da remoção dos quatro iões ao longo do tempo do ensaio -Fase IV

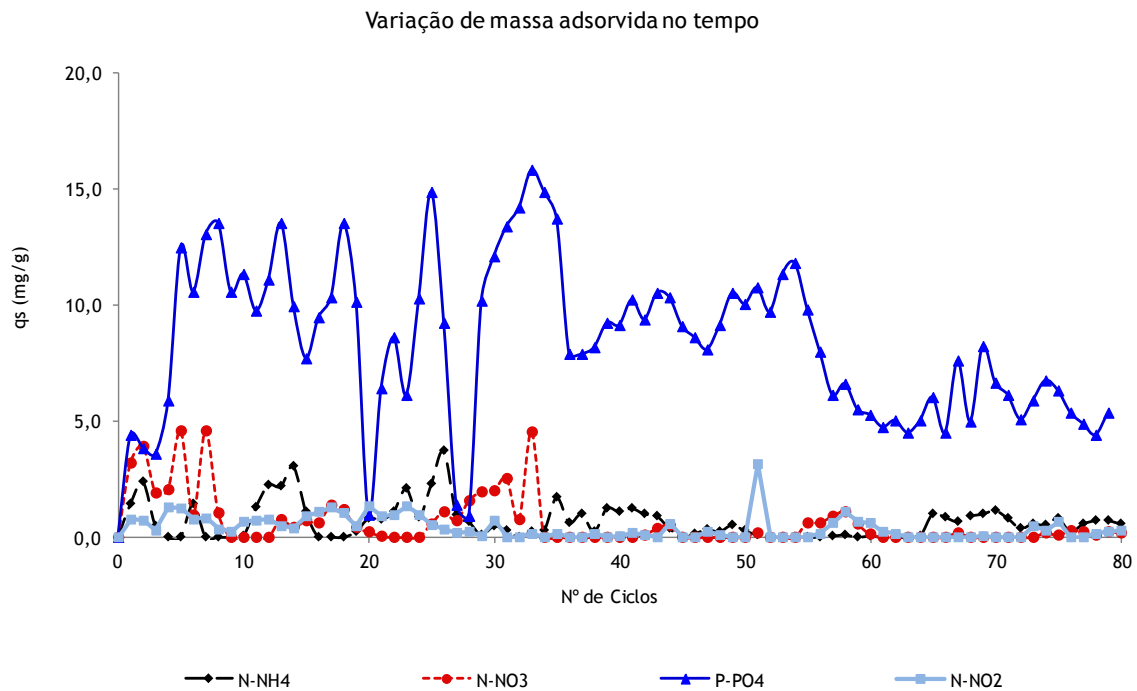


Figura 6.17. Variação da massa sorvida para os quatro íões ao longo do tempo do ensaio - Fase IV

Estes resultados são próximos dos observados por Silva (2010), em ensaios com um agregado similar e utilizando o mesmo filtro (9,5 mg P-PO₄/g, 0,91 mg N-NH₄/g e 1,1 mg N-NO₃/g), mas para metade dos ciclos. No período de rendimento mais elevado (entre o 5º e o 35º ciclos), os valores médios de q_s sobem para 10,3 mg P-PO₄/g, 0,91 mg N-NH₄/g, 0,62 mg N-NO₂/g e 1,0 mg N-NO₃/g.

Os resultados são similares aos observados noutros estudos com outros agregados, como o realizado por Adam *et al.* (2006) com LECA enriquecida com cálcio e magnésio, onde obtiveram valores médios de q_s entre 0,5 e 8 mg P/g. A remoção de 50% do fosfato foi associada com a complexação do fosfato com os íões Ca²⁺ e Na⁺ e posterior precipitação na forma de Ca₃(PO₄)₂ e Na₃PO₄, enquanto que o restante terá sido removido por adsorção na superfície da LECA. Vohla *et al.* (2005), monitorizou a remoção de fósforo em leitos de macrofitas de fluxo horizontal à escala real, utilizando como enchimento areia enriquecida com sódio, cálcio e ferro, tendo observado remoções entre 0,3 e 0,22 mg P/g num período de 6 anos (1997-2002). Afridi (2008), utilizando um filtro de escoamento vertical e Absol (material de elevada percentagem de CaO (26,3%) e pH acima de 9, e uma superfície específica de 30,3 m²/g, doze vezes superior à do AGA do presente estudo (2,4 m²/g)), observou taxas de sorção de fósforo entre 0,5 e 9 mg/g em 24 h de contacto.

Num outro estudo (Kaasik *et al.* (2008) foram utilizados agregados à base de cinzas de xisto-betuminoso em leitos de macrofitas de escoamento horizontal. A remoção de fósforo variou entre 0,02 e 65 mg P/g, para concentrações iniciais entre 5 e 300 mg P/L, tendo a sorção aumentado

proporcionalmente ao aumento da concentração inicial de fósforo (*i.e.* a sua capacidade de saturação também não foi alcançada). A constituição destes agregados apresentava, contudo, uma maior percentagem de CaO (29,2%) e uma menor percentagem de Al₂O₃ (6,3%) e Fe₂O₃ (3,6%) do que as observadas nas lamas das minas utilizadas no presente estudo (1,15%, 14,92% e 14,58% para CaO, Al₂O₃ e Fe₂O₃, respetivamente (ver Tabela 5.1.)). Uma revisão bibliográfica realizada por Johansson (2006) sobre vários materiais de enchimento para leitos filtrantes, encontrou remoções de fósforo próximas das observadas com os AGA, entre 0,025 e 32 mg P/g.

Hedstrom (2006) realizou ensaios em batch com wollastonita (CaSiO₃) e concentrações de P-PO₄ entre 61 e 1700 mg/L, tendo observado taxas de sorção de 1500 mg P/g para concentrações iniciais idênticas às utilizadas no presente estudo (100 mg P/L), que ocorreram essencialmente nas primeiras 8h, tendo a sorção sido muito lenta após aquele tempo de contato. A remoção de fosfato esteve associada à complexação com o ião Ca²⁺ na superfície do mineral (*i.e.* o ião PO₄³⁻ competiu com o ião SiO₄⁴⁻ da estrutura aluminossilicatada pela ligação com o ião Ca²⁺, e não com os iões o ião Ca²⁺ dissolvidos na água (aliás, ensaios realizados à parte só com água destilada, mostraram que a dissolução do ião Ca²⁺ foi de 0,05% ao fim de 20h de contato)).

De acordo com os resultados do EDS ao material (Tabela 5.1. e Tabela 6.4.), o AGA poderia disponibilizar os iões Na⁺, Al³⁺ e Fe²⁺ para ligação ao ião PO₄³⁻, e não Ca²⁺, uma vez que não parece óxido de cálcio após a geopolimerização. Qualquer um daqueles catiões tem afinidade para se ligar ao ião fosfato, quer na superfície do AGA (adsorção), quer em solução produzindo precipitados na forma de fosfatos de sódio, alumínio e ferro. Como o meio é alcalino, as formas predominantes do fosfato serão HPO₄²⁻ e PO₄³⁻. Nestas condições, de acordo com Adam *et al.* (2006), o fosfato complexa primeiro com os iões hidroxilo presentes em solução, ligando-se seguidamente aos catiões Na⁺, Al³⁺ e Fe²⁺ na zona de transição sólido-líquido. Como estes iões apresentam baixa solubilidade em água, a complexação dá-se na superfície do AGA e não em solução. No entanto, em meio alcalino, os iões Al³⁺ e Fe²⁺ podem também reagir com o ião carbonato originando carbonatos de alumínio e ferro (Al₂(CO₃)₃ e FeCO₃) que podem, ainda, combinar-se com o ião ortofosfato originando fosfato de alumínio (AlPO₄) e fosfato de ferro (FePO₄) que precipitam facilmente em meio aquoso (Afridi (2008)).

A variação de pH observada, terá estado mais relacionada com a lavagem do material durante os 80 ciclos do que com a cinética de remoção de P, como se pode observar na Figura 6.15. onde se verifica uma diminuição do pH ao longo do nº de ciclos de ensaios.

Assim, o AGA mostrou uma boa capacidade para remover fosfato, com valores similares aos observados noutros estudos com ensaios em coluna. Para ensaios em batch, observara-se taxas de sorção superiores, o que em parte é justificado pela maior exposição da superfície dos materiais aos iões em solução, sendo no futuro necessário efetuar ensaios em batch para melhor avaliar os mecanismos de sorção. O mecanismo de sorção que parece ter estado mais presente foi a adsorção

(física e química), embora também possa ter ocorrido complexação e precipitação na forma de fosfatos de cálcio e sódio. Contudo, esta última reação só deve ocorrer quando a solubilidade dos iões Ca^{2+} e Na^+ excedam os seus produtos de solubilidade.

Os ensaios em coluna, apesar de representarem condições mais próximas da realidade em sistemas de tratamento por filtração, não expõem toda a superfície do material ao contacto com elevadas concentrações dos iões em solução. Por outro lado, como verificado nos ensaios de traçagem (ver Tabela 6.6.), ocorre uma série de mecanismos que provocam resistência ao escoamento, transporte e reação de compostos em soluções, que não ajudam à necessária aproximação entre os solutos e a superfície do AGA. Os iões que ficam retidos em zonas do filtro mal irrigadas onde ocorrem recirculações internas, têm mais contacto com a superfície do material e podem ser sorvidos. Contudo, nas zonas onde existe volume morto, os iões acabam por contactar com baixas superfícies do material e encontram caminhos preferenciais para o exterior assim que é realizada a drenagem do filtro. Estas ocorrências podem ser mais significativas quando se realizam ensaios de alimentação contínuos, uma vez que o tempo de contacto entre solutos e material de enchimento é menor.

Como o ião Ca^{2+} apresenta uma elevada afinidade para se ligar ao fosfato, no futuro, pode desenvolver-se um AGA com hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), como testado por Pacheco-Torgal (2006), que disponibilizará maior quantidade de Ca^{2+} para maior remoção de P por sorção e complexação-precipitação.

6.2.3. Fase Experimental V - Ensaio de biodegradação

Os resultados obtidos das Séries V.1 e V.2 são apresentados no Anexo VII. Na Série V.1 (ensaio em contínuo) foram realizadas medições no afluente, P1, P2 e P3, enquanto na Série V.2 (ensaio em descontínuo) foram realizadas medições no afluente (antes do enchimento) e no efluente (após drenagem do filtro). Não se apresentam resultados para o N-NO₂ e N-NO₃ por terem sido sempre abaixo do limite de deteção (<0.015 mg N/L), quer nos ensaios da Série V.1 (pontos de amostragem P1, P2 e P3, ensaios em contínuo), quer nos da Série V.2 (efluente, ensaios em descontínuo). O N-NO₃ apenas foi detetado no ponto P1 na Série V.1.4, que inclui 20 mg N-NO₃/L no afluente, com valores que variaram entre 4 e 7 mg N-NO₃/L.

A fim de harmonizar a utilização de termos na apresentação e discussão de resultados, decidiu-se utilizar amónio, nitrato e fosfato associados a N-NH₄ (azoto amoniacal), N-NO₃ (azoto nítrico) e P-PO₄ respetivamente, que aparecem também mais amplamente referidos na bibliografia consultada. A referência à matéria orgânica está associada ao parâmetro CQO.

A variação de CQO, em termos médios, ao longo do filtro na Série V.1 é apresentada na Tabela 6.9. Na Figura 6.18 é apresentada a variação ao longo do tempo da CQO à entrada e saída do leito para cada ensaio da Série V.1.

Tabela 6.9. Variação de CQO nos ensaios em contínuo - Série V.1

Ensaio	CQO (mg/L)	Afluente	P1	P2	P3
V.1.1	$\bar{x} \pm s$	100,9 ± 3,8	82,7 ± 17,3	81,8 ± 14,2	81,9 ± 16,3
	CV	0,04	0,20	0,17	0,20
V.1.2	$\bar{x} \pm s$	192,3 ± 14,0	176,0 ± 42,9	153,3 ± 22,8	152,6 ± 28,7
	CV	0,07	0,24	0,15	0,19
V.1.3	$\bar{x} \pm s$	403,9 ± 32,5	344,8 ± 37,5	353,8 ± 36,4	351,1 ± 28,7
	CV	0,08	0,11	0,10	0,08
V.1.4	$\bar{x} \pm s$	397,0 ± 4,8	324,8 ± 21,4	330,5 ± 22,7	321,5 ± 20,6
	CV	0,01	0,07	0,07	0,06

$\bar{x} \pm s$: média ± desvio padrão; CV: coeficiente de variação

A remoção mássica total de matéria orgânica, em termos de CQO, foi de 19 mg/L (V.1.1), 39,7 mg/L (V.1.2), 52,8 mg/L (V.1.3) e 72,2 mg/L (V.1.4). Assim, verifica-se que a duplicação de CQO no afluente de 100 mg/L para 200 mg/L, mantendo as razões C/N e N/P constantes, levou à duplicação da remoção de matéria orgânica (*i.e.* 100% de aumento na remoção de matéria orgânica). Contudo, a duplicação da carga orgânica inicial de 200 mg/L para 400 mg/L, mantendo as razões C/N e N/P constantes, apenas resultou num aumento de 33% de remoção de matéria orgânica. As ER totais foram muito próximas em todas as Séries (cerca de 20%), com exceção da Série V.1.3 que foi de 13%.

Ou seja, parece que os microrganismos responsáveis pela remoção de matéria orgânica (essencialmente heterotróficos) não tiveram um desenvolvimento adequado no filtro quando se aumentou a carga orgânica aplicada (COA), provavelmente porque o tempo dos ensaios (cerca de um mês em cada ensaio) não foi suficiente para permitir um biofilme estável. O TRH (3 horas) pode não ter sido suficiente para a difusão de maior quantidade de composto orgânico para o interior do biofilme, e a quantidade de oxigénio foi insuficiente para uma remoção carbonada mais rápida (ver Figura 6.28.). Como referem Criddle *et al.* (1991) e Tchobanoglous *et al.* (2003), os filtros biológicos têm uma capacidade máxima de remoção de compostos, que é influenciada pelas características do meio de enchimento (e.g. superfície específica e índice de vazios), pela carga afluente e pelo volume útil para reação (afectado pelo estado de colmatação do meio)).

Por outro lado, observando a Figura 6.18 (gráfico superior), pode constatar-se que, a partir do 15º dia, a remoção de CQO aumentou significativamente nas duas primeiras Séries (de cerca de 20% até um máximo de 40% (Série V.1.1) e de 50% (Série V.1.2)) o que indica que, a partir daquele período, o biofilme já estaria melhor desenvolvido e adaptado às condições de operação.

Na Série V.1.3 verifica-se que a remoção aumentou a partir do 7º dia, de cerca de 20% para um máximo de 30% no 18º dia voltando ao valor inicial no final da Série. Na Série V.1.4 a remoção de matéria orgânica voltou a aumentar, porque foi introduzido nitrato. Este composto foi todo consumido por desnitrificação, precisando os microrganismos desnitrificantes de uma fonte de azoto orgânico para reduzir o nitrato a azoto gasoso. Comparando os resultados das Séries V.1.3. e V.1.4, onde apenas houve alteração na fonte de azoto (ver Tabela 4.6), verifica-se que houve um aumento da remoção de CQO de 19,4 mg/L (mais 36,7%), que é proporcional à carga de nitrato consumida. Ou seja, os microrganismos desnitrificantes adaptaram-se melhor às condições anóxicas do filtro.

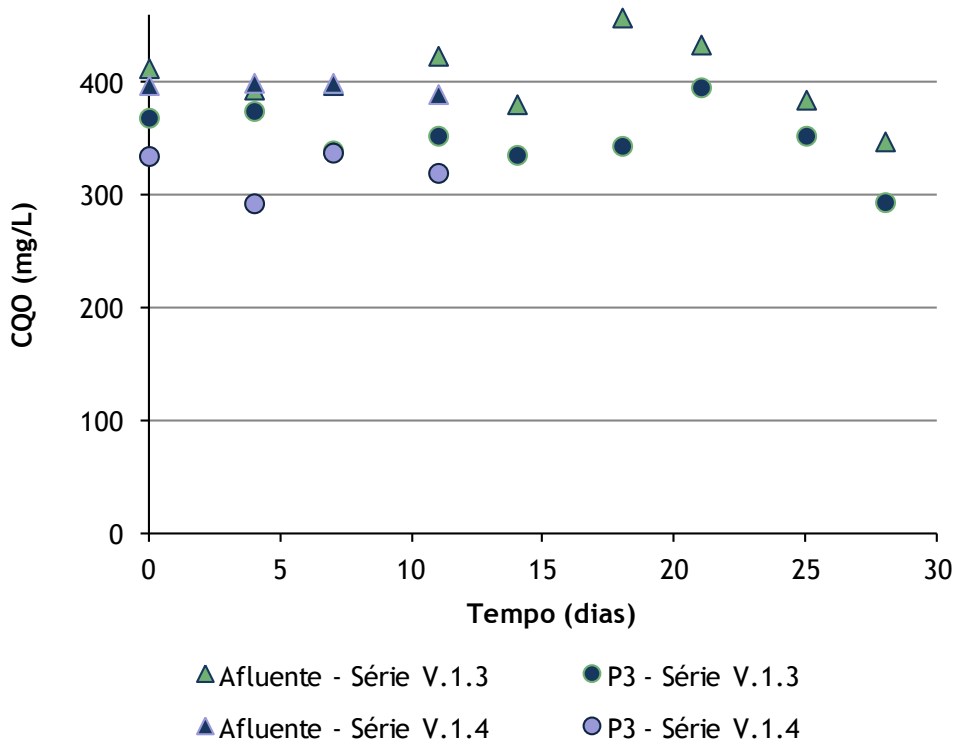
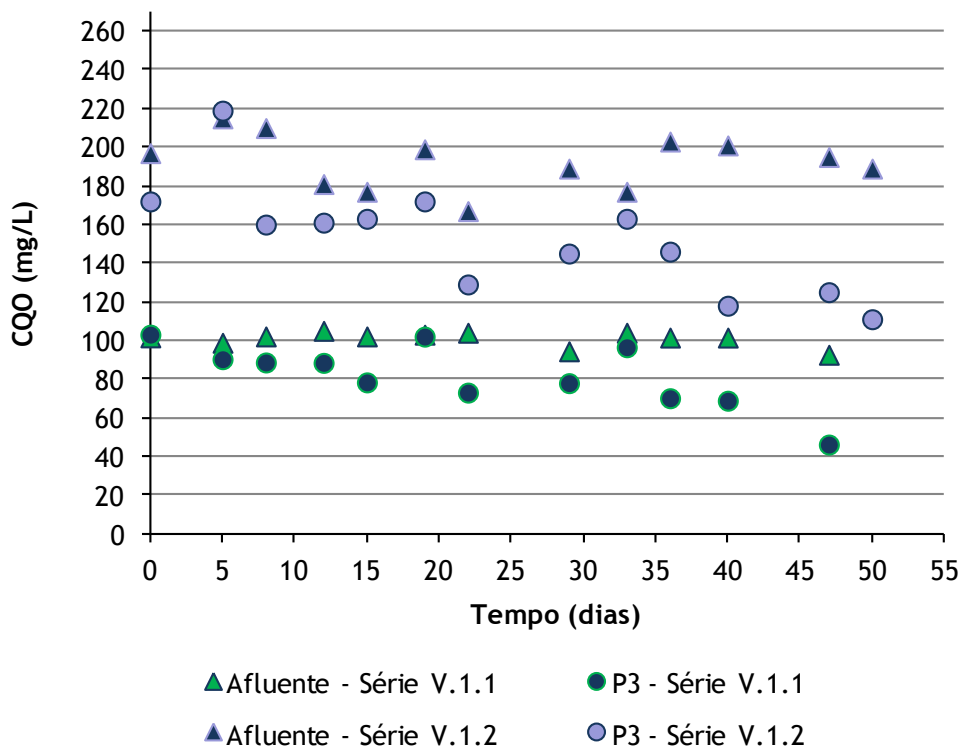


Figura 6.18. Variação do CQO ao longo do tempo - Séries V.1

A Figura 6.19 apresenta-se a variação da COA e removidas de CQO (rCOD) e respectivas eficiências de remoção para as Séries V.1 ao longo do filtro. Independentemente das condições de operação, a remoção de matéria orgânica ocorreu essencialmente no troço inicial (TL-P1), como se pode observar na Figura 6.19., onde o OD se apresenta em concentrações mais elevadas (ver Figura 6.28.). Variações similares foram também detetadas nos estudos de Albuquerque *et al.* (2012), tendo, neste último caso, a remoção de matéria orgânica sido superior a 90% nos primeiros 5 cm de um biofiltro com enchimento à base de pozolana.

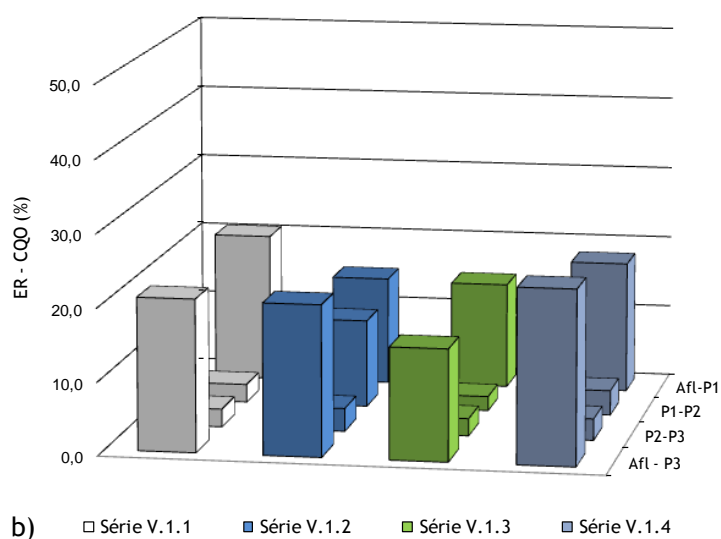
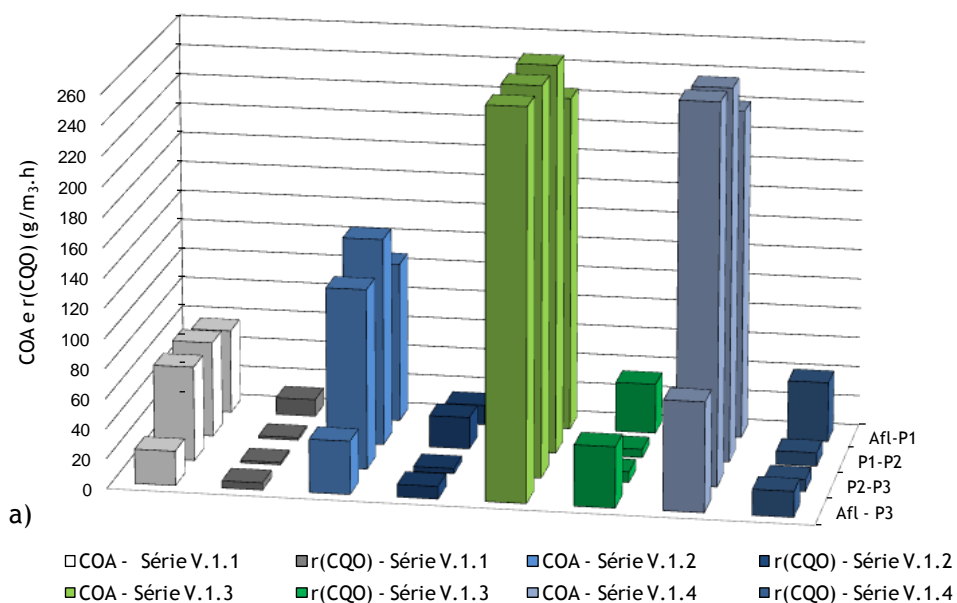


Figura 6.19. Cargas orgânica aplicada e removida de CQO (a) e eficiência de remoção (b)- Séries V.1

A variação de CQO na Série V.2 (ensaios em descontínuo) é apresentada na Tabela 6.10. Na Figura 6.20 é apresentada a variação ao longo do tempo da CQO à entrada e saída do leito para cada ensaio.

Tabela 6.10. Variação de CQO nas Séries V.2

Ensaio	CQO (mg/L)	Afluente	Efluente
V.2.1	$\bar{x} \pm s$	114,9 ± 27,8	23,8 ± 16,3
	CV	0,24	0,68
V.2.2	$\bar{x} \pm s$	213,1 ± 28,7	57,7 ± 16,2
	CV	0,13	0,28
V.2.3	$\bar{x} \pm s$	376,8 ± 60,5	154,4 ± 42,9
	CV	0,11	0,28
V.2.4	$\bar{x} \pm s$	426,4 ± 49,9	132,2 ± 35,4
	CV	0,12	0,27
V.2.5	$\bar{x} \pm s$	362,4 ± 58,7	93,6 ± 31,7
	CV	0,16	0,34

$\bar{x} \pm s$: média ± desvio padrão; CV: coeficiente de variação

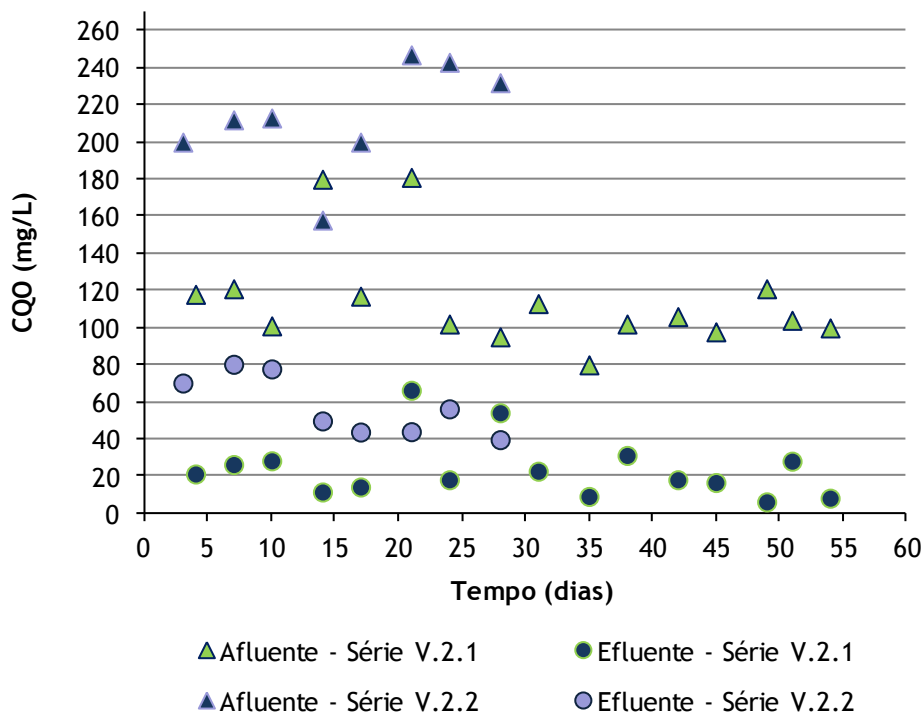


Figura 6.20. Variação de CQO ao longo do tempo - Séries V.2

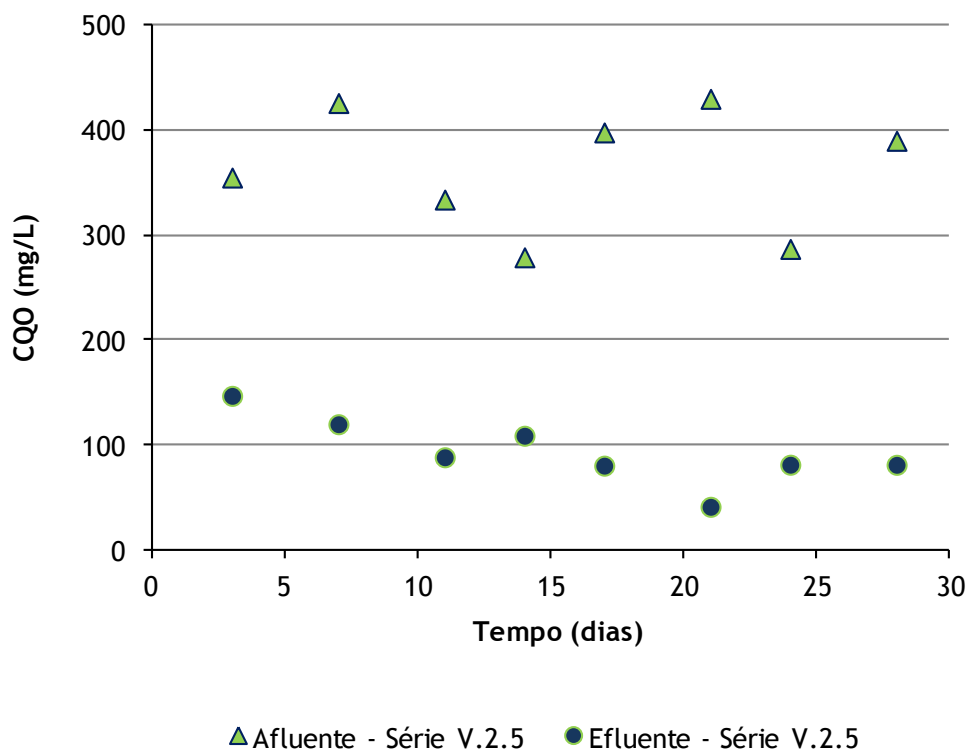
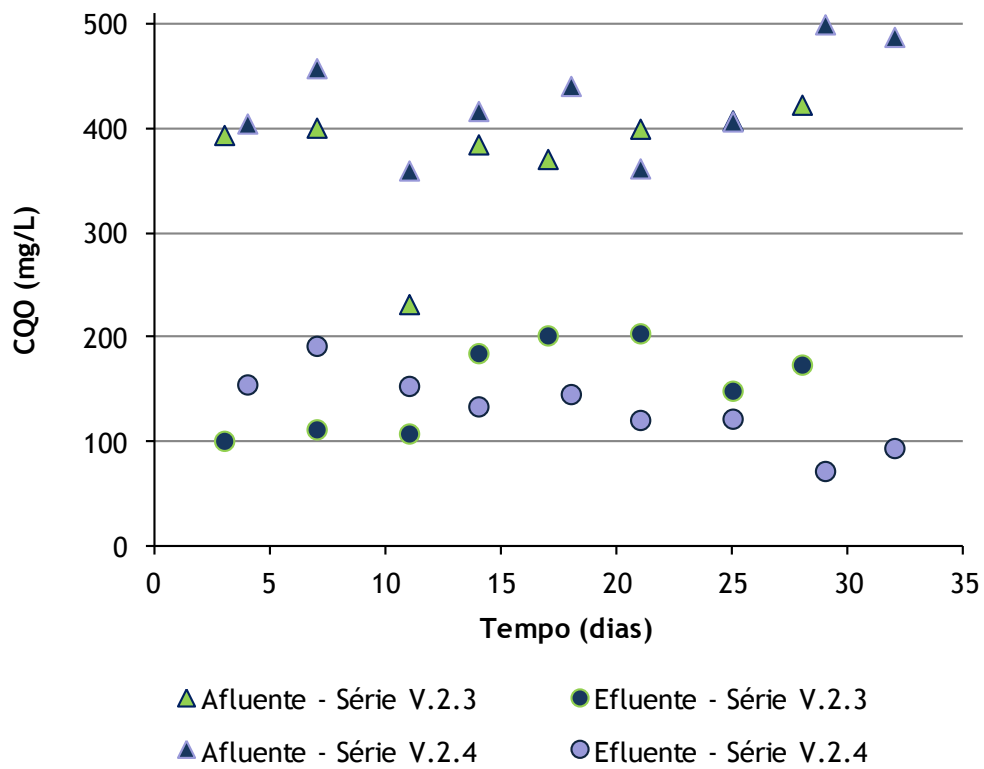


Figura 6.20. (cont.) Variação de CQO ao longo do tempo - Séries V.2

A remoção mássica total de matéria orgânica, em termos de CQO, foi de cerca de 91,1 mg/L (V.2.1), 155,1 mg/L (V.2.2), 222,4 mg/L (V.2.3), 294,4 mg/L (V.2.4) e 268,8 mg/L (V.2.5). Assim, verifica-se que a duplicação de CQO de 100 mg/L para 200 mg/L, mantendo as razões C/N e N/P constantes, à semelhança do observado nos ensaio em contínuo, levou a um aumento da remoção de matéria orgânica em cerca de 70%. Já a duplicação da carga orgânica de 200 mg/L para 400 mg/L, mantendo as razões C/N e N/P constantes, resultou na triplicação da remoção de matéria orgânica. A Figura 6.20. (gráfico superior) mostra uma remoção mais elevada na Série V.2.1., que varia entre cerca de 40% aos 30 dias, atingindo 90% no final da Série.

A introdução de nitrato (Série V.2.4.) levou a um aumento de remoção de 72 mg/L em termos de CQO (mais 32,3% relativamente à Série anterior que não tinha nitrato). Contudo, a substituição total de amónio por nitrato (Série V.2.5.) apenas se materializou numa remoção de 46,4 mg/L em termos de CQO (apenas mais 21% relativamente à Série V.2.3., que não tinha nitrato). No entanto, em nenhuma das Séries V.2.4. e V.2.5. foi detetado nitrato no efluente drenado, indicando que a desnitrificação foi total.

Estes resultados parecem indicar que remoção de nitrato não terá envolvido apenas a utilização de acetato como fonte de carbono ou energia, tal como observado nos estudos de Oliveira (2008) e Albuquerque *et al.* (2009b). Ou seja, a sua remoção não terá ocorrido apenas por desnitrificação heterotrófica convencional, mas através de outro mecanismo alternativo como a desnitrificação autotrófica, catalizada por bactérias que podem utilizar o hidrogénio, compostos sulfurosos, amónio, nitrito e nitrato como fonte de energia e carbono inorgânico como fonte de carbono (Ahn, (2006)). Alguns microrganismos são quimioautotróficos com capacidade para nitrificar e desnitrificar na ausência de oxigénio (Schmidt *et al.* (2003)). Por outro lado, a atividade dos heterotróficos responsáveis apenas pela remoção carbonada (*i.e.*, não desnitrificantes) poderão ter sido afetados pelo aumento da relação N/P, tal como observado por Schmidt *et al.* (2003).

Comparativamente com a Série de ensaios em contínuo, verifica-se que, para todas as condições de operação, a remoção de matéria orgânica foi muito superior nesta Série (ver Figuras 6.19. e 6.21.), muito devido ao tempo de contacto de 3,5 dias que permitiu uma melhor contacto entre o biofilme e os compostos poluentes. As ER totais foram de 79,2% (V.2.1), 23,8% (V.2.2), 59% (V.2.3), 69% (V.2.4) e 74,1% (V.2.5). A Figura 6.21. apresenta as cargas aplicadas removidas e a eficiência de remoção ao longo de todo o filtro na Série V.2. Verifica-se que a remoção foi muito mais elevada no troço inicial (TL-P1) e mais elevada que a detetada na Série V.1.

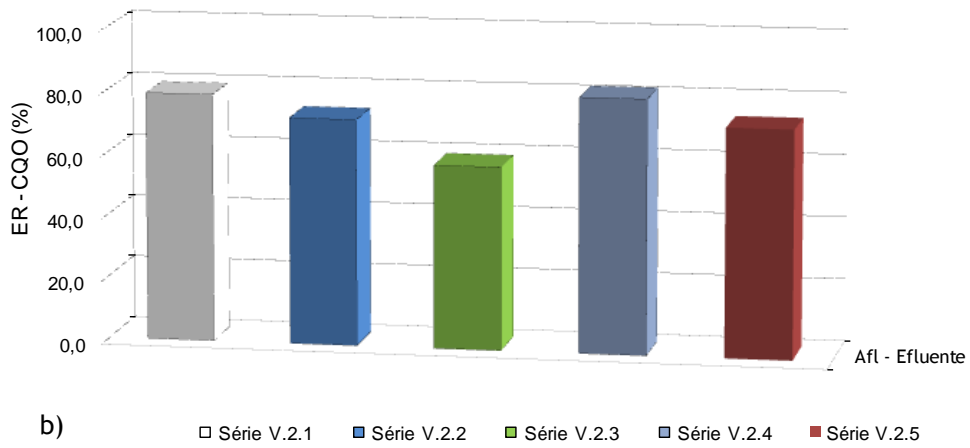
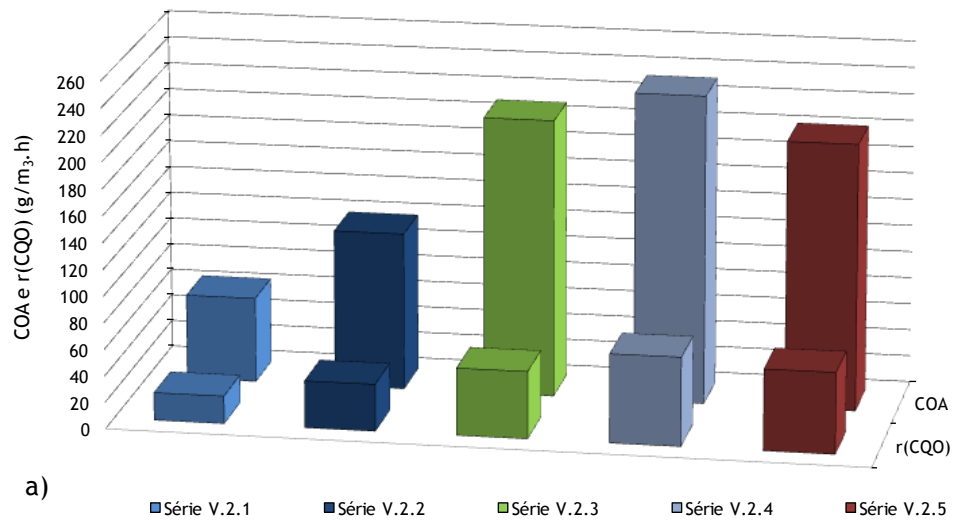


Figura 6.21. Cargas orgânica aplicada e removida de CQO (a) e eficiência de remoção (b) - Séries V.2

Contrariamente ao observado nos ensaios em contínuo, em todas as Séries dos ensaios em descontínuo se observou uma remoção mais elevada de carbono orgânico logo no final do primeiro ciclo de contacto, muito por ter existido um TRH de cerca de 3,5 dias.

A Tabela 6.11 apresenta-se as médias com a respetiva medida de dispersão dos valores de amónio ao longo do filtro. Pode observar-se o amónio diminui ligeiramente ao longo do filtro e que a duplicação de carga (de 10 mg N/L (Série V.1.1.) para 20 mg N/L (Série V.1.2.) e finalmente para 40 mg N/L (Série V.1.3.)) não levou a um aumento da carga mássica removida que se situou em 1,5 mg N-NH₄/L, 1,6 mg N-NH₄/L e 0 mg N-NH₄/L, respetivamente. Esta circunstância é justificada pelo baixo TRH (3 horas) verificada nos ensaios em contínuo que não terá sido suficiente para um bom desenvolvimento dos microrganismos nitrificantes autotróficos e pelas condições limitantes em termos de oxigénio (ver Figura 6.28.). Nas Séries onde se observou alguma remoção de amónio, esta ocorreu praticamente na secção superior do filtro (TL-P1, Figura 6.23.), onde existiria algum OD disponível por se encontrar mais próximo do ponto de alimentação, tal como também observado em Albuquerque et al. (2009a) e Albuquerque *et al.* (2012).

Tabela 6.11. Variação de amónio nos ensaios em contínuo - Série V.1.

Ensaio	N-NH ₄ (mg/L)	Afluente	P1	P2	P3
V.1.1	$\bar{x} \pm s$	10,1 ± 0,62	8,6 ± 0,65	8,7 ± 0,99	8,3 ± 1,59
	CV	0,06	0,08	0,11	0,19
V.1.2	$\bar{x} \pm s$	19,5 ± 0,88	17,9 ± 1,37	18,0 ± 1,44	18,2 ± 1,85
	CV	0,05	0,08	0,08	0,1
V.1.3	$\bar{x} \pm s$	35,6 ± 1,51	34,3 ± 1,37	34,7 ± 1,47	35,7 ± 1,89
	CV	0,04	0,04	0,04	0,06
V.1.4	$\bar{x} \pm s$	17,8 ± 0,82	15,3 ± 1,29	15,7 ± 1,31	17,3 ± 1,38
	CV	0,05	0,08	0,08	0,08

$\bar{x} \pm s$: média ± desvio padrão; CV: coeficiente de variação

Pela Figura 6.22 pode verificar-se que a remoção de amónia na Série V.1.1 (10 mg/L) não é muito significativa, atingindo um máximo de 50% aos 20 dias. A Figura 6.23. apresenta a variação da carga de amónia aplicada (CNA) e removida (rNH₄) nos ensaios da Série V.1., sendo notória uma remoção nula de amónio a partir da toma P1.

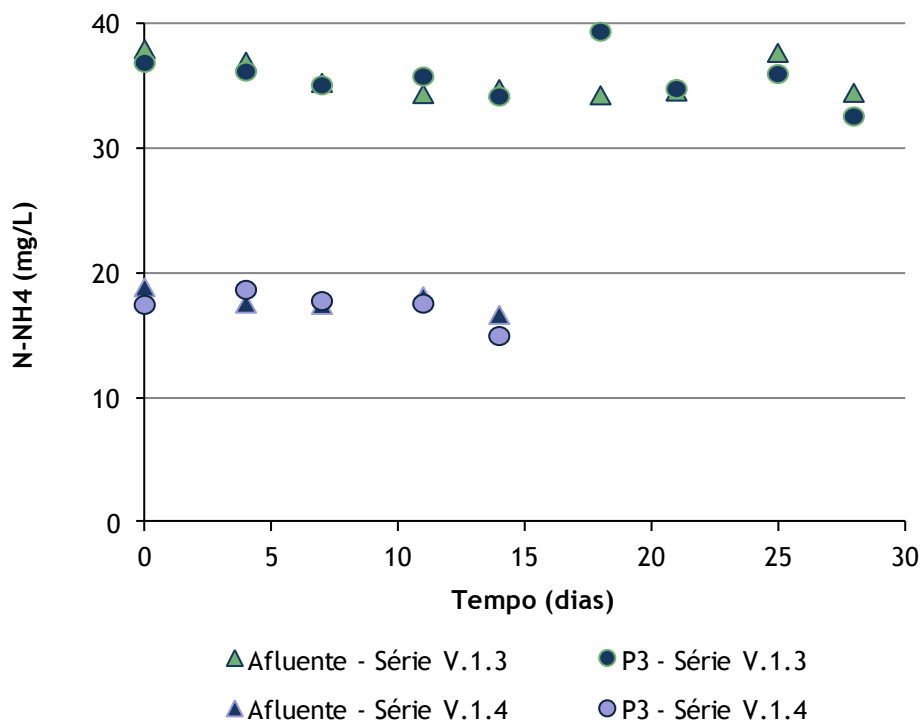
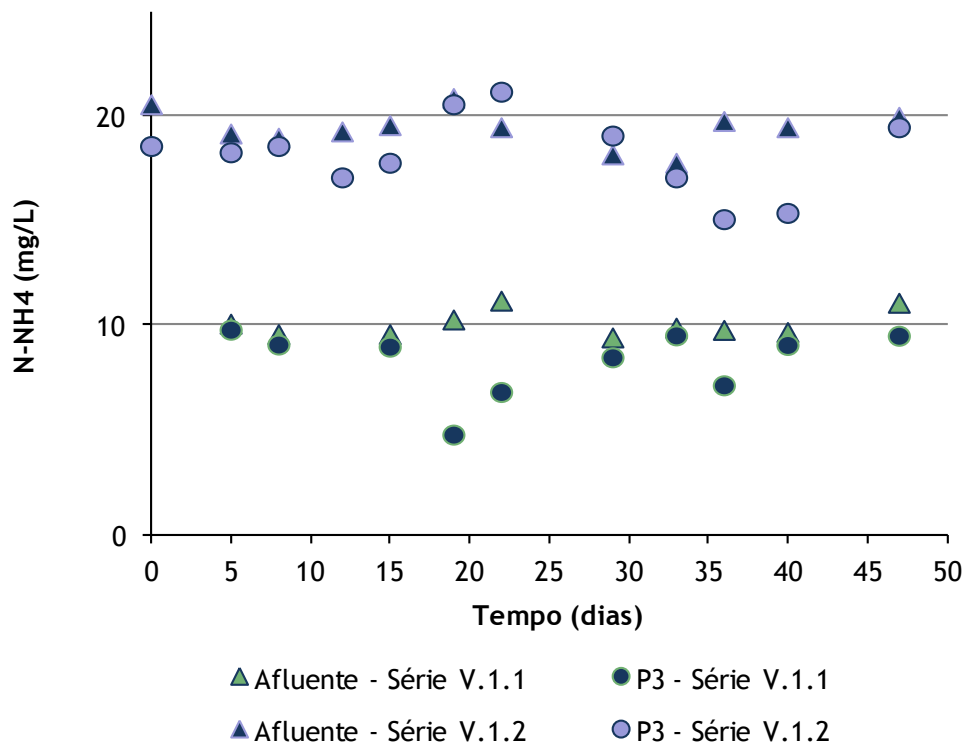


Figura 6.22. Variação da amônia ao longo do tempo - Séries V.1

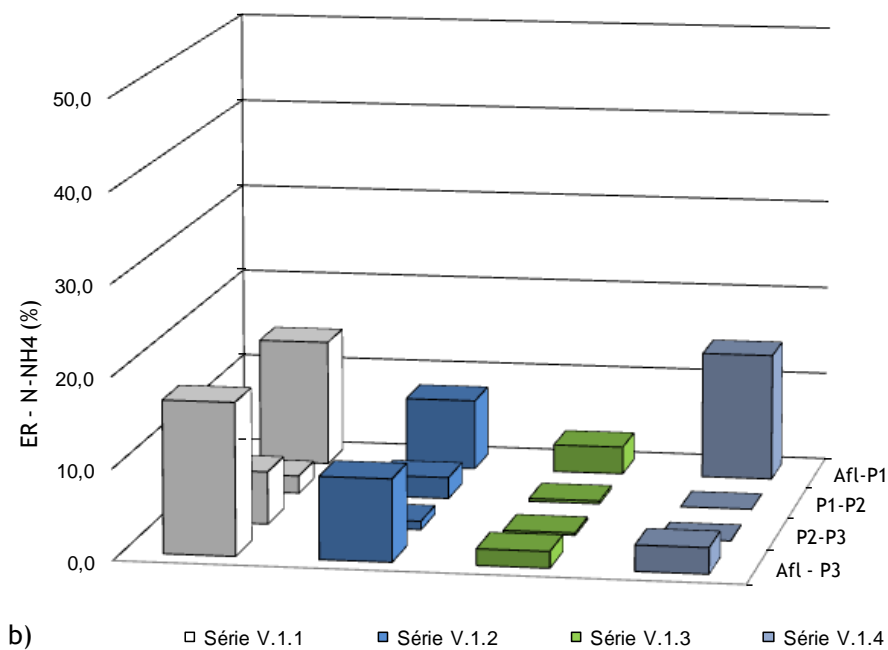
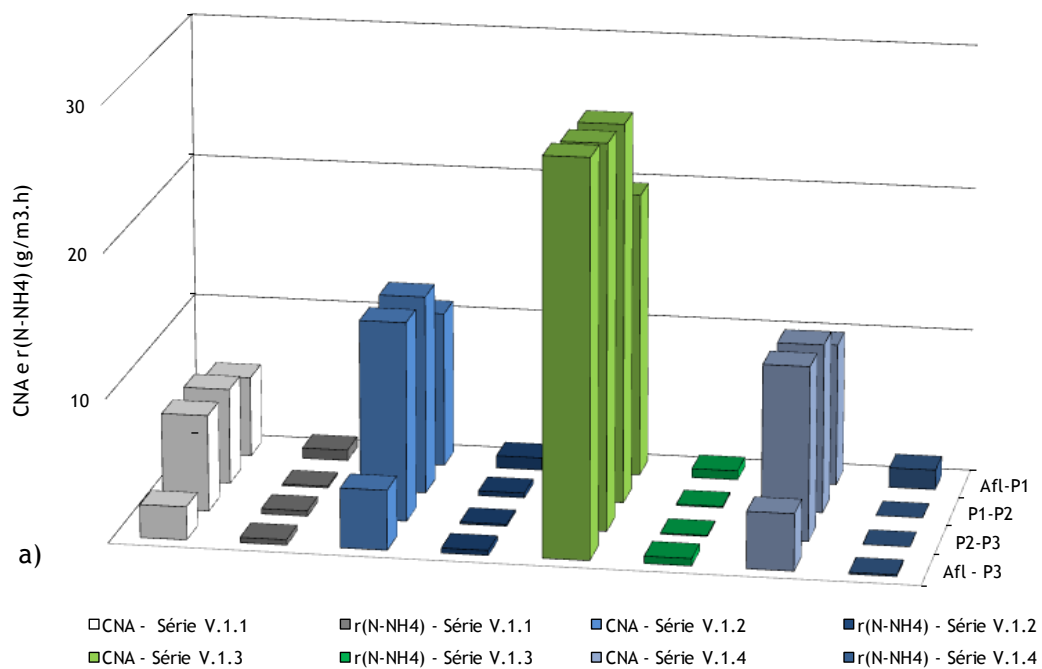


Figura 6.23. Cargas aplicada e removida de amônia (a) e eficiência de remoção (b) - Séries V.1.

A variação de amônio na Série V.2 (ensaios em descontínuo) é apresentada na Tabela 6.12, enquanto a Figura 6.24 apresenta a sua variação ao longo do tempo no início e final de cada ciclo de 3,5 dias.

Tabela 6.12. Variação de amónio nos ensaios em descontínuo - Séries V.2

Ensaio	N-NH ₄ (mg/L)	Afluente	Efluente
V.2.1	$\bar{x} \pm s$	10,4 ± 0,39	6,8 ± 1,35
	CV	0,04	0,20
V.2.2	$\bar{x} \pm s$	19,3 ± 0,44	16,2 ± 0,84
	CV	0,22	0,05
V.2.3	$\bar{x} \pm s$	39,0 ± 6,57	19,4 ± 2,53
	CV	0,17	0,13
V.2.4	$\bar{x} \pm s$	20,5 ± 2,83	12,7 ± 2,63
	CV	0,14	0,21

$\bar{x} \pm s$: média ± desvio padrão; CV: coeficiente de variação

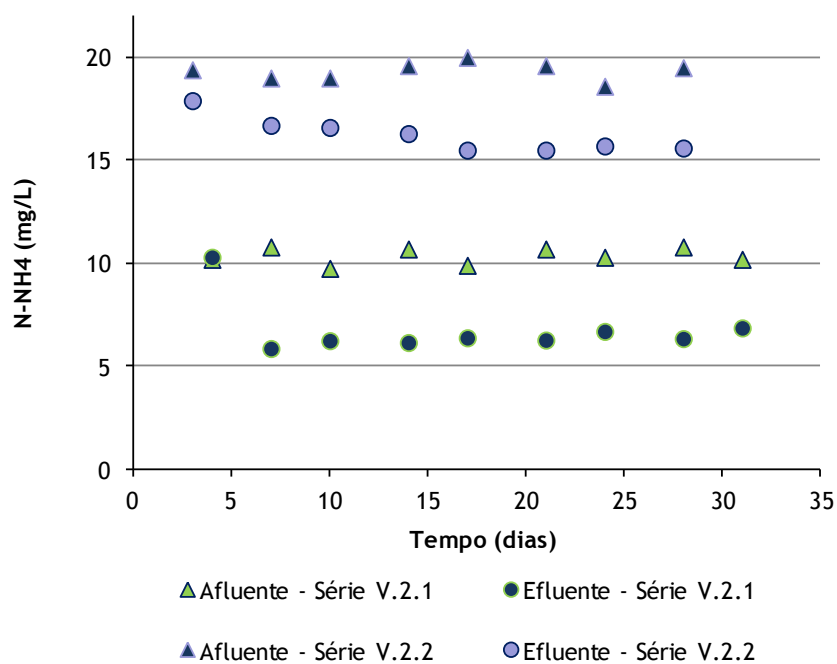


Figura 6.24. Variação da amónia ao longo do tempo - Séries V.2.

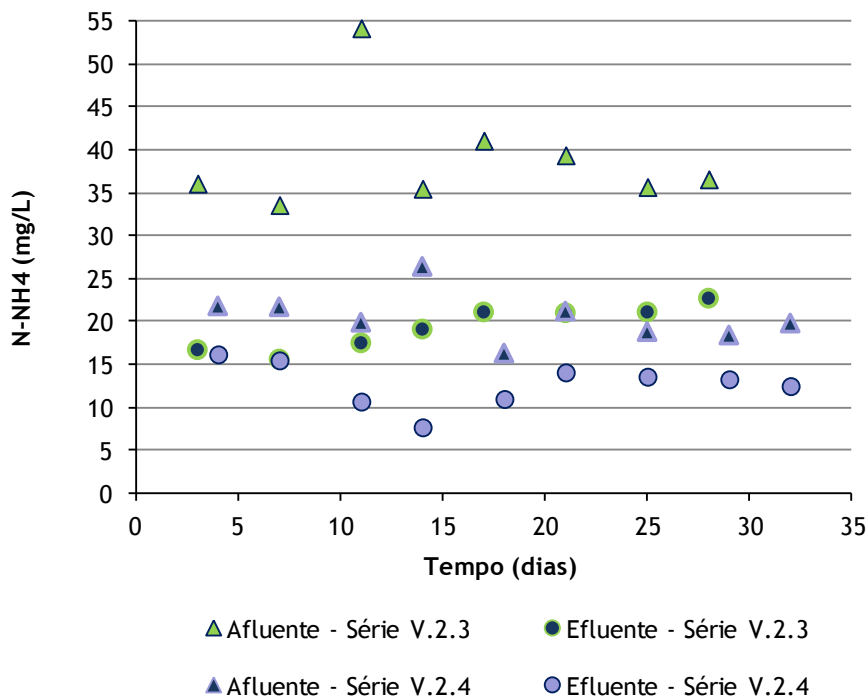
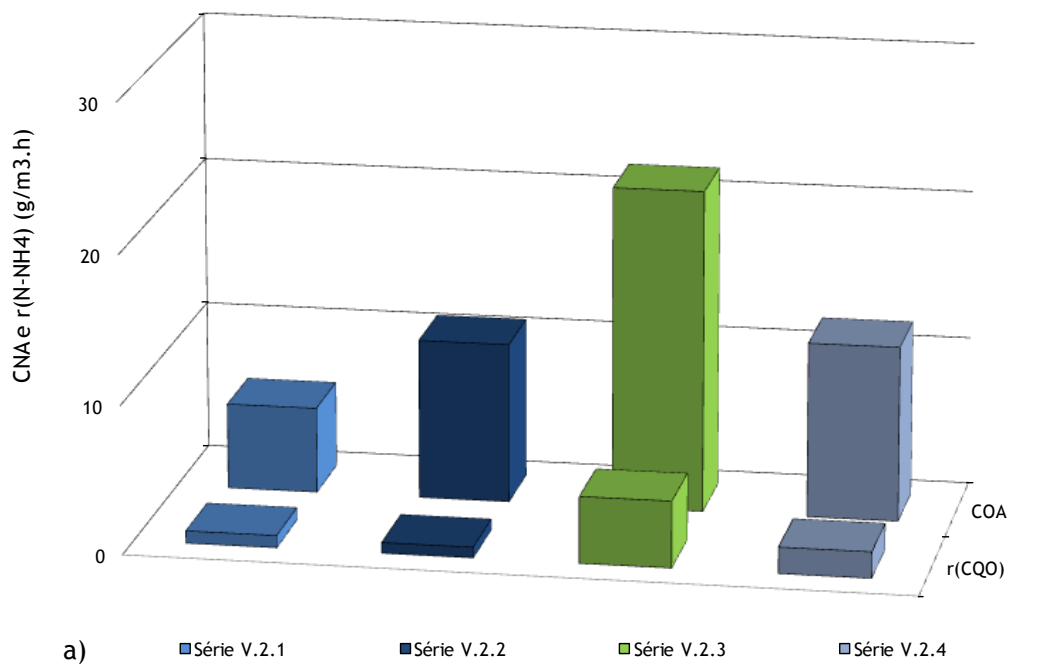


Figura 6.24.(cont.) Variação da amônia ao longo do tempo - Séries V.2.

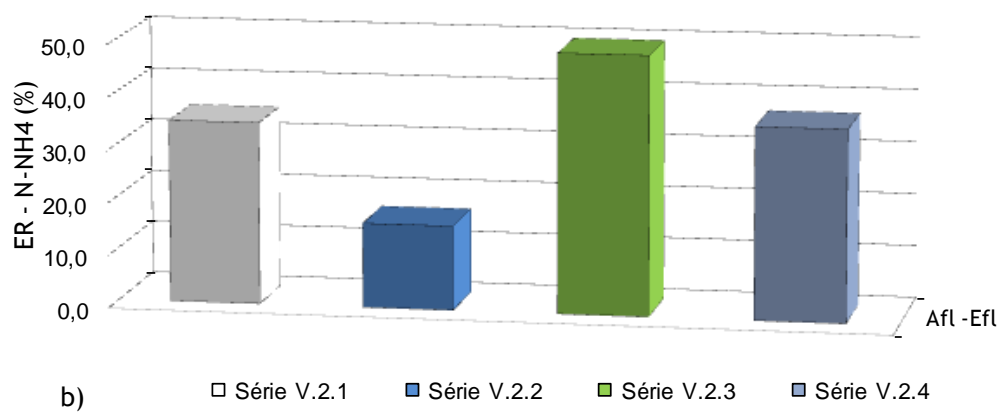
Contrariamente ao observado nos ensaios em contínuo, nesta Série observou-se uma boa remoção de amônia em todos os ensaios, com os seguintes valores médios: 3,6 mg N-NH₄/L (V.2.1), 3,1 mg N-NH₄/L (V.2.2), 19,6 mg N-NH₄/L (V.2.3) e 7,8 mg N-NH₄/L (V.2.4). Estes resultados estão obviamente associados a um maior TRH (3,5 dias), mas também é visível que a duplicação de carga inicial de amónio da Série V.2.1. para a Série V.2.2. não levou a um aumento da remoção deste parâmetro (ver Figura 6.24., gráfico superior). Ou seja, parece que os microrganismos nitrificantes não tiveram um desenvolvimento significativo quando se aumentou a carga de amónio, muito provavelmente por limitação de OD (ver Figura 6.28.).

Contudo, quando se quadruplicou a carga de azoto da Série V.2.1. para a Série V.2.3., a remoção de amónio quadruplicou (aumentou 16 mg/L), mesmo havendo limitação de OD no meio. Na Figura 6.25. apresenta-se a variação da CNA e da carga removida nos ensaios em descontínuo, verificando-se que a remoção ocorre praticamente no troço inicial do filtro (secção TL-P1), onde o contacto com a superfície e com o ponto de alimentação terá proporcionado maior disponibilidade do OD, como se pode observar na Figura 6.28.

Assim, é de admitir que, com o aumento da carga de amónio aplicada, a sua remoção não tenha ocorrido apenas por nitrificação e que outros mecanismos de remoção não convencionais, como a oxidação anaeróbia autotrófica possam ter ocorrido, como aliás já foi observado noutros estudos (Paredes *et al.*, 2007). Na Série V.2.4. a carga de amónio aplicada voltou a diminuir e a remoção deste composto voltou a diminuir para 7,8 mg N-NH₄/L.



a)



b)

Figura 6.25. Carga aplicada e removida de amônio (a) e eficiência de remoção (b) Séries V.2.

De acordo com Tchobanoglous *et al.* (2003) e Paredes *et al.* (2007), são necessários 4,57 mg O₂/L (nitrificação total até à formação de nitrato) e 1,71 mg O₂/L (nitrificação parcial até à formação

de nitrito) para remover 1 mg N-NH₄/L. Só para justificar a remoção de N-NH₄ mais baixa e mais elevada dos ensaios da Série V.2. (3,6 e 19,6 mg N-NH₄/L, respetivamente) seriam necessários, estequiometricamente, mais de 16 mg O₂/L (nitrificação total) e mais de 6 mg O₂/L (nitrificação parcial). Estes valores de OD nunca poderiam ter existido no leito, a não ser que tivesse havido oxigenação artificial.

A análise à remoção de azoto em sistemas de biomassa fixa é, hoje em dia, considerada mais complexa do que o considerado há 10 anos. Além dos mecanismos de sorção, precipitação, assimilação, nitrificação e desnitrificação, sabe-se melhor, hoje em dia, que existem outros mecanismos menos estudados (e.g. desnitrificação aeróbia e oxidação anaeróbia de amónio) que podem contribuir para a transformação de formas de azoto, além das fracções que são geradas pela própria biomassa e que são mais difíceis de biodegradar (Khin e Annachatre (2004)). Yu *et al.* (2007) observaram, num biofiltro à escala real para a remoção de azoto de águas naturais, que, quer a variação de OD, quer a produção de nitrato, não podiam ser estequiometricamente explicadas pelos mecanismos de nitrificação e desnitrificação (total ou parcial).

Pela análise da Figura 6.24. pode ainda verificar-se que, na Série V.2.1., a remoção de amónio varia entre 35% a 45% a partir do 5º dia. Na Série V.2.2 o valor máximo de remoção ocorreu apenas no 17º dia.

A remoção de nitrato foi total e ocorreu, à semelhança do observado nos ensaios em contínuo, no primeiro troço, presumivelmente, quer por desnitrificação, quer através de mecanismos alternativos como a desnitrificação autotrófica, mecanismos que se desenvolvem bem a baixas concentrações de OD, tal como referido por Ahn (2006) e Paredes *et al.* (2007).

Nas Tabelas 6.13. e 6.14. e nas Figuras 6.26. e 6.27. apresenta-se a variação dos valores médios do fosfato para os ensaios em contínuo (Série V.1.) e descontínuo (Série V.2.), podendo verificar-se que a remoção deste parâmetro por via biológica não foi significativa, contrariamente ao observado nos ensaios de sorção. Os valores removidos (essencialmente nas Séries V.1.3., V.1.4., V.2.3. e V.2.4.) foram provavelmente utilizados na síntese celular e incorporados na biomassa. Como refere Tchobanoglous *et al.* (2003), seria necessário um estágio aeróbio posterior para oxidar o fosfato, que poderá, no futuro, ser conseguido com um arejamento parcial do filtro, tal como no estudo de Albuquerque *et al.* (2012).

Tabela 6.13. Variação de fosfato nos ensaios em contínuo - Séries V.1

Ensaio	P-PO ₄ (mg/L)	Afluente	P1	P2	P3
V.1.2	$\bar{x} \pm s$	11,2 ± 1,12	11,4 ± 1,50	12,5 ± 3,21	12,6 ± 2,54
	CV	0,10	0,13	0,26	0,20
V.1.3	$\bar{x} \pm s$	16,2 ± 2,39	15,6 ± 1,75	15,4 ± 1,96	17,7 ± 2,34
	CV	0,15	0,11	0,13	0,16
V.1.4	$\bar{x} \pm s$	14,3 ± 2,54	15,1 ± 2,60	12,9 ± 4,04	14,8 ± 1,32
	CV	0,18	0,17	0,31	0,09

$\bar{x} \pm s$: média ± desvio padrão; CV: coeficiente de variação

Tabela 6.14. Variação de fosfato nos ensaios em descontínuo - Séries V.2

Ensaio	P-PO ₄ (mg/L)	Afluente	Efluente
V.2.2	$\bar{x} \pm s$	22,5 ± 2,01	23,3 ± 1,29
	CV	0,09	0,06
V.2.3	$\bar{x} \pm s$	23,0 ± 0,09	21,9 ± 0,92
	CV	0,04	0,04
V.2.4	$\bar{x} \pm s$	23,6 ± 1,16	22,6 ± 0,71
	CV	0,05	0,03
V.2.5	$\bar{x} \pm s$	20,5 ± 3,23	21,4 ± 3,26
	CV	0,16	0,15

$\bar{x} \pm s$: média ± desvio padrão; CV: coeficiente de variação

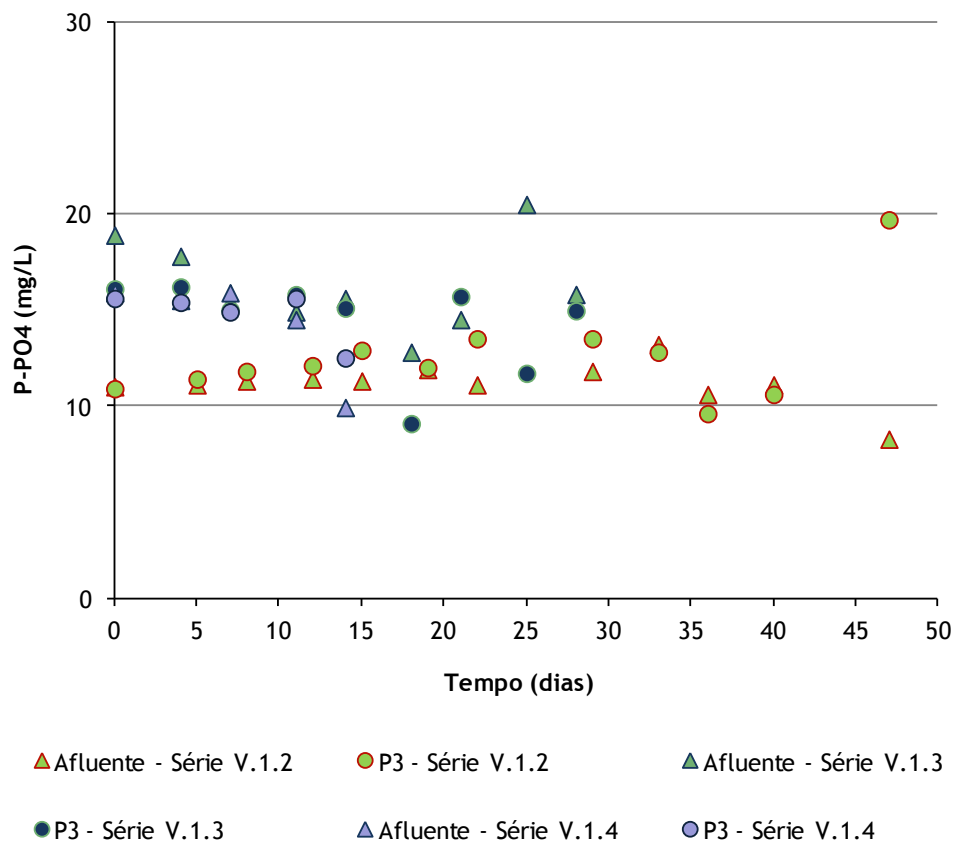


Figura 6.26. Variação do fosfato ao longo do tempo - Séries V.1.

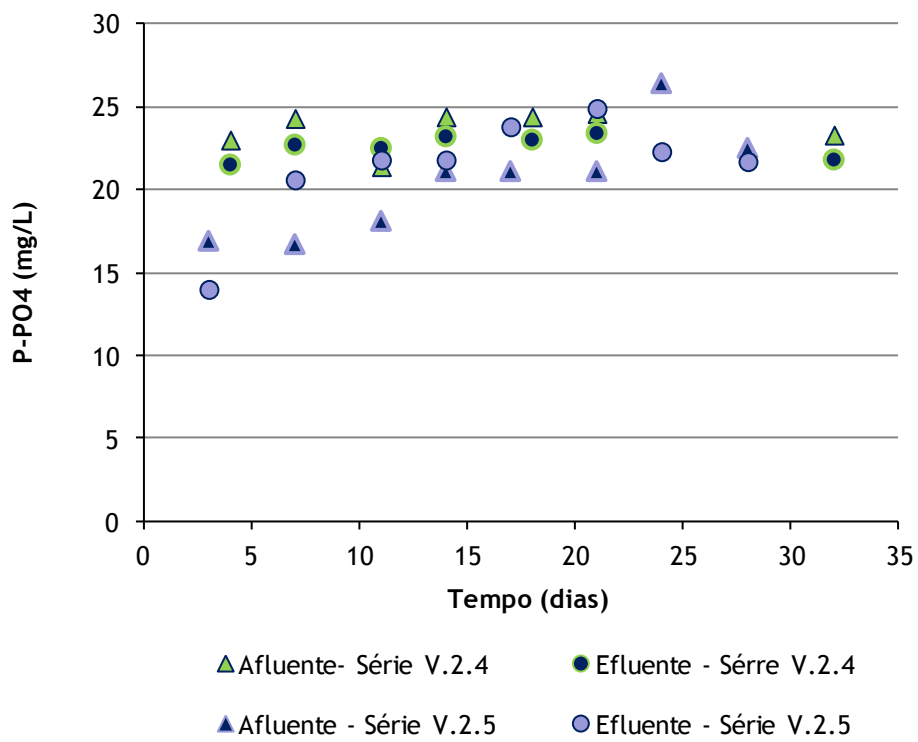
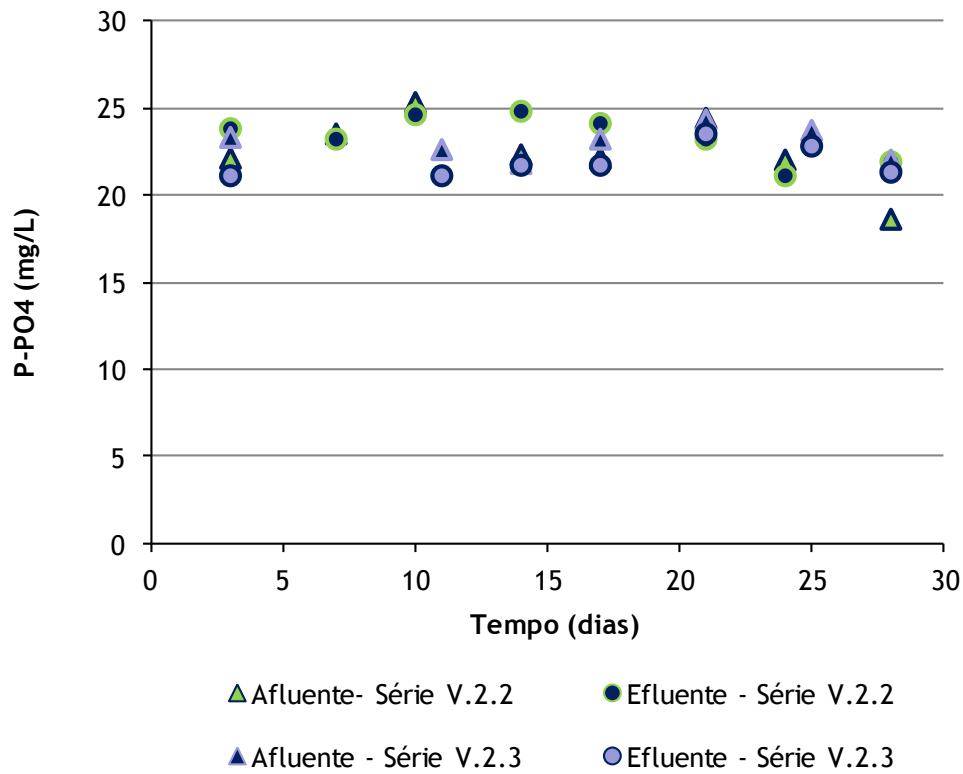


Figura 6.27. Variação do fosfato ao longo do tempo - Séries V.2.

O OD foi praticamente todo consumido no primeiro troço do leito (TL-P1), tendo nos restantes troços sido detetado em concentrações baixas (Figura 6.28.). Na alimentação das Séries V.1.1 e V.1.2 foram detetados valores superiores aos das Séries V.1.3 e V.1.4, no entanto, a sua evolução ao longo do leito foi semelhante. A partir do ponto de amostragem P1, as concentrações apresentaram-se abaixo de 3 mg/L.

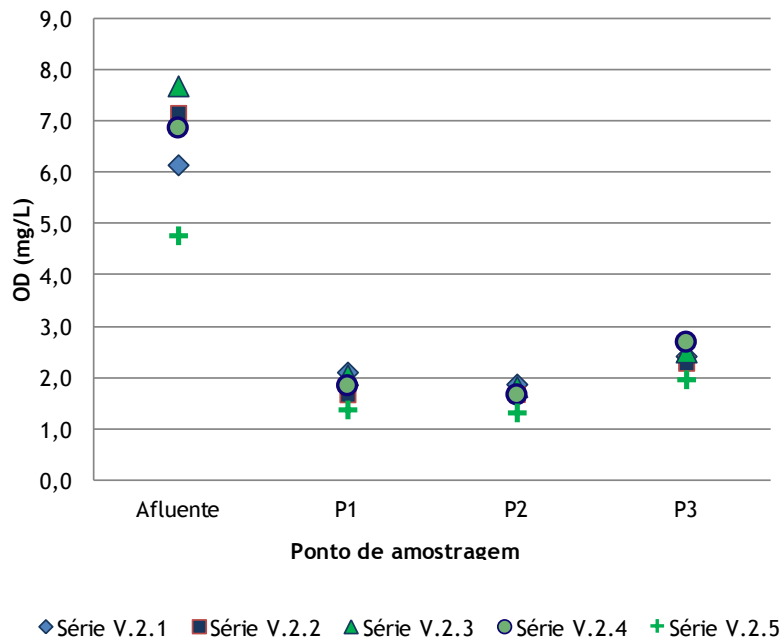
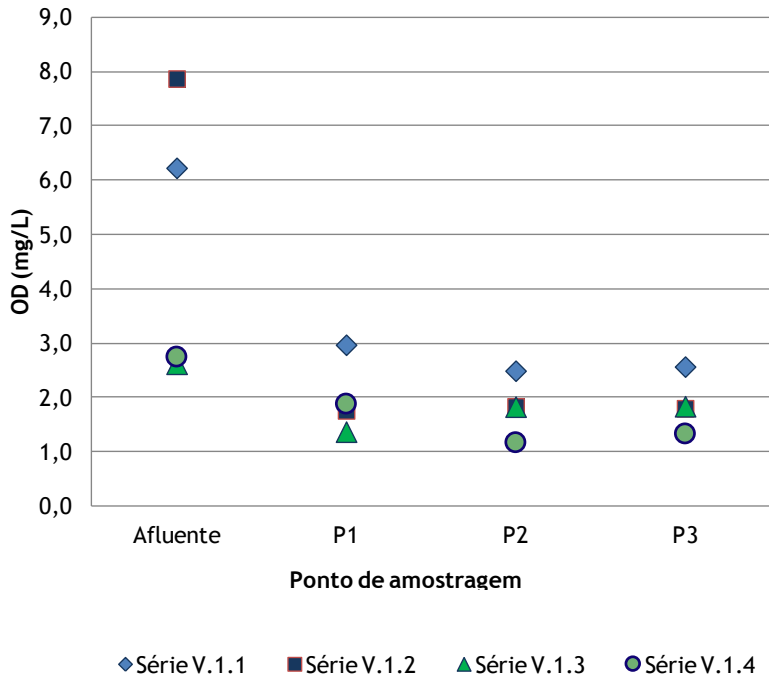


Figura 6.28. Variação do OD ao longo do biofiltro em todas as Séries

De uma forma geral, o pH manteve-se praticamente constante no afluente em todas as Séries, assumindo um valor próximo de 7. Nos ensaios em contínuo, registaram-se valores entre 8 e 9 para os pontos de amostragem P1, P2, P3, enquanto nos ensaios em descontínuo os valores no efluente drenado situaram-se ligeiramente acima dos 8 pontos (ver Anexo VII). Estes valores estão dentro do intervalo de valores considerados apropriados para a remoção carbonada, nitrificação, desnitrificação, oxidação anaeróbia autotrófica de amónio e desnitrificação autotrófica (entre 6,5 e 8,5, de acordo com Grady *et al.* (1999), Tchobanoglous *et al.* (2003), Ahn, (2006) e Paredes *et al.* (2007).

Nas Figuras 6.29. a 6.30. apresentam-se uma análise de regressão linear entre as COA e as cargas removidas para a CQO, apresentando cada gráfico as curvas para os ensaios em contínuo e em descontínuo. Para a remoção de matéria orgânica, apenas se encontrou uma relação linear significativa entre cargas aplicadas e removidas para os ensaios das Séries V.1.4. e V.2.4. (Figura 6.30.). Assim, existe significância estatística para afirmar que não se pode rejeitar a hipótese da influência da variação da carga orgânica na remoção de CQO, para cargas iniciais de 400 mg/L, independentemente da alimentação ser contínua ou descontínua.

Não foi encontrada uma relação de dependência entre as cargas aplicadas e removidas para o amónio e fosfato, pelo que se pode admitir que, para o intervalo de cargas aplicadas neste estudo, a remoção destes parâmetros não é influenciada pela carga inicial aplicada.

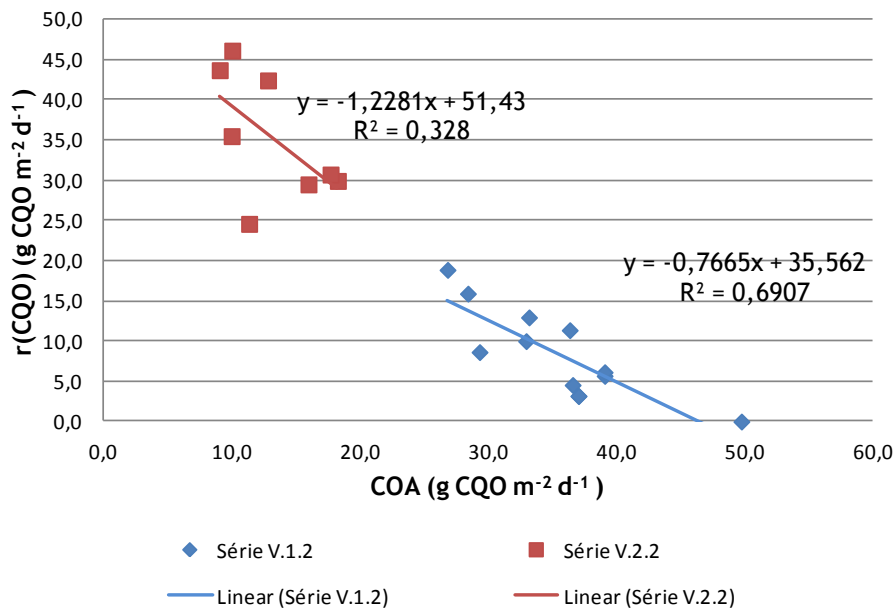
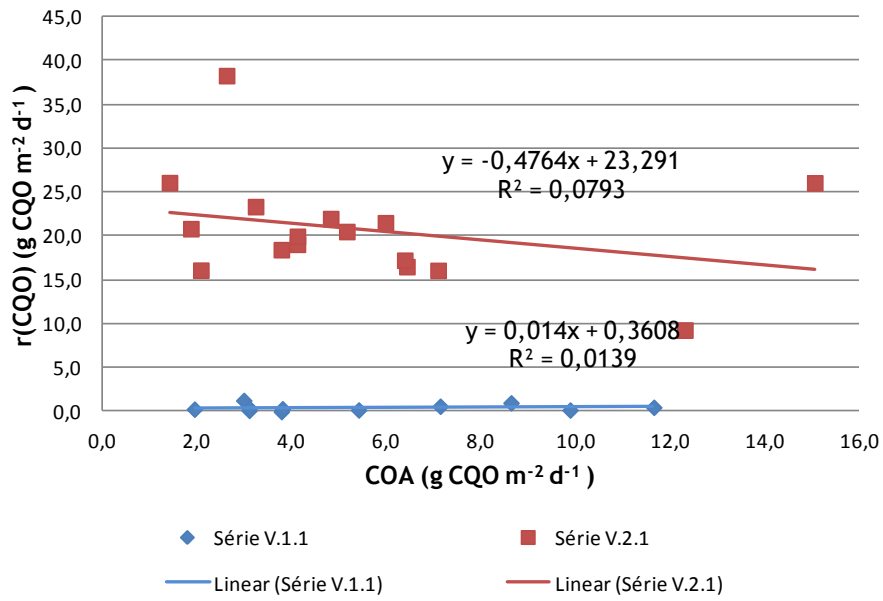


Figura 6.29. Relação entre a carga orgânica aplicada e carga orgânica removida
Séries V.1.1 e V.2.1 e Séries V.1.2 e V.2.2

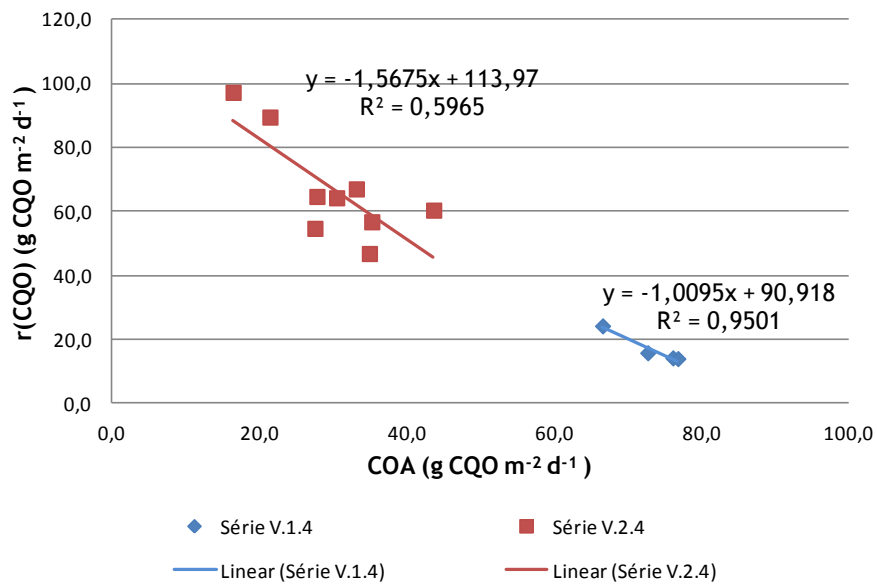
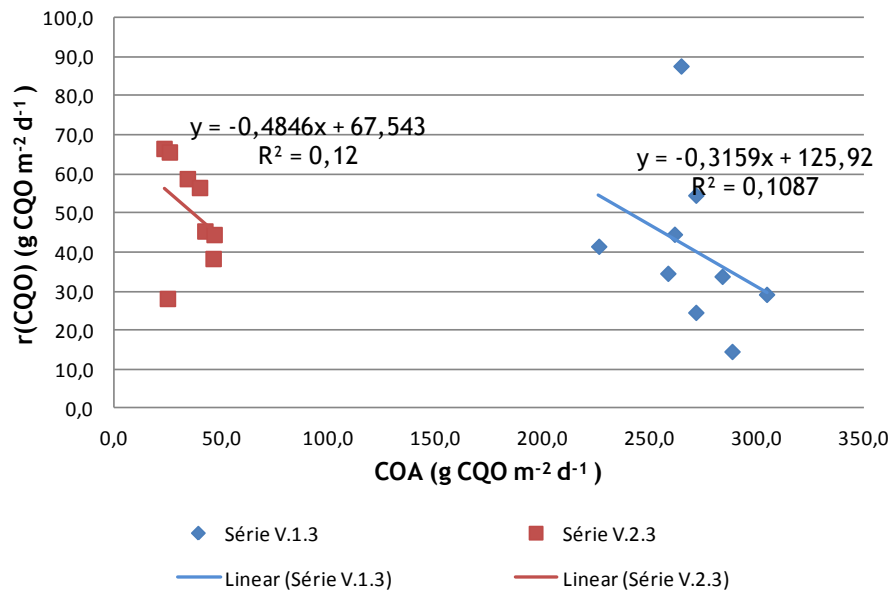


Figura 6.30. Relação entre a carga orgânica aplicada e carga orgânica removida Séries V.1.3 e V.2.3 e Séries V.1.4 e V.2.4

7. CONCLUSÕES

7.1. Conclusões

Desenvolvimento e caracterização do geopolímero

O desenvolvimento de novos materiais para utilização como meio de enchimento de sistemas de tratamento, além de acrescentar inovação neste tipo de tecnologias, permite a preservação de materiais naturais e a reutilização e reciclagem de resíduos.

Os materiais artificialmente produzidos por ativação alcalina de lamas residuais de minas de volfrâmio, mostraram maior estabilidade em água quando curados a 20°C (temperatura ambiente) durante um mínimo de 28 dias, e a 130°C durante 7 dias. Logo após a imersão, o pH da água inicial subiu para valores acima dos 10 pontos, tendo estabilizado nos 7 pontos após entre 14 e 16 dias de imersão. Tendo em atenção as vantagens económicas e ambientais das amostras curadas a 20°C (que requerem menor consumo de energia e libertam menos CO₂ durante a sua produção), a mistura produzida com razões R(P/S) e R(S/H) de 5 e 4, respetivamente, curada à temperatura ambiente durante 28 dias foi selecionada para a produção de agregados geopoliméricos artificiais (AGA).

A resistência mecânica à compressão desta mistura foi avaliada em amostras a seco e após períodos de imersão em água até 3 meses, tendo-se verificado um decréscimo da resistência de entre 5,5 MPa e 9 MPa (amostras a seco) para 1 MPa a 2 MPa (amostras imersas em água), que se manteve até aos 3 meses de imersão. Este valores são, no entanto, superiores à resistência apresentada por outros agregados artificiais utilizados em sistemas de tratamento, como é o caso da LECA.

Quando a mistura foi colocada em soluções de ácidos fraco e forte, verificou-se que a sua resistência à compressão foi ligeiramente superior (entre 4 MPa e 5 MPa) à observada quando a amostra foi imersa em água, para os mesmos períodos de imersão.

A caracterização física dos AGA mostra que a sua densidade, teor de absorção de água e superfície específica são adequados para o desenvolvimento de biofilme, e até superiores aos de outros materiais utilizados para meio de enchimento, como a pozolana. O teste de durabilidade classificou os AGA com durabilidade média-alta. A análise de difração de raios X confirmou a presença de fase cristalina no AGA após 35 dias de cura a seco, não tendo esta estrutura desaparecido após diferentes períodos de imersão em água.

A composição química em óxidos mostra que, após o processo de geopolimerização, houve um decréscimo nos óxidos de alumínio e silício e um aumento do óxido de sódio em virtude da reação da estrutura aluminosilicatada com o íon Na^+ do ativador. No entanto, o teor em óxidos de cálcio e sódio praticamente desapareceu após imersão em água, tendo presumivelmente ficado dissociados em água, o que justifica, em parte, a subida de pH do meio. A análise FTIR detetou a presença de água na estrutura aluminosilicatada, que terá estado ligada ao material não-reativo e a predominância de ligações Si-O-Si e Si-O-Al.

Assim, a desintegração de amostras produzidas em determinadas condições de cura e de razões R(P/S) e R(S/H), o aumento do pH da água e o decréscimo na resistência em água estarão associados a uma reação de geopolimerização incompleta (reação de ativação alcalina parcial), que poderá ser explicada por uma insuficiente concentração da solução de ativação, tendo resultando numa baixa dissolução de Si e Al.

Aplicação do geopolímero

Os AGA utilizados no filtro permitiram, independentemente das condições de operação, a remoção de fósforo por sorção e a remoção simultânea de matéria orgânica, amónio e nitrato através de mecanismos de biodegradação, a taxas e eficiências próximas das observadas em estudos similares realizados com diferentes agregados.

Os ensaios de traçagem detetaram a ocorrência de dispersão longitudinal forte no filtro, que poderá prejudicar a remoção de compostos em alimentação contínua, se o tempo de retenção hidráulico for baixo, bem como a retenção de soluto na parte superior do filtro, o que poderá ser positivo para a remoção de compostos.

Os ensaios de sorção permitiram observar uma boa remoção de fósforo no AGA, quer por absorção, quer por complexação e precipitação, mas a remoção de amónio, nitrito e nitrato não foi significativa. No entanto, a inclusão de um ativado à base de cálcio poderá melhorar a remoção de fósforo.

Independente da constituição da alimentação, nos ensaios de biodegradação em descontínuo a remoção de matéria orgânica e amónio foi muito mais elevada do que nos ensaios em contínuo, o que estará relacionado com a ocorrência de um tempo de retenção muito superior e mais propício para a difusão de compostos para o interior do biofilme.

A remoção de matéria orgânica e de amónio, em zonas mais próximas do ponto de alimentação, onde a concentração de OD foi mais elevada, terá ocorrido essencialmente em ambiente aeróbio por intermédio de microrganismos heterotróficos aeróbios e autotróficos nitrificantes,

respetivamente. Contudo, os resultados parecem indicar terem ocorrido outros mecanismos de remoção de amónio. A remoção de nitrato foi total para todas as condições de operação e terá ocorrido essencialmente por desnitrificação.

O desenvolvimento de materiais artificiais por ativação alcalina de lamas residuais para utilização como meio de enchimento de sistemas de tratamento por filtração, apresenta-se assim como uma solução viável para competir com os materiais tradicionalmente utilizados.

7.2. Perspetivas de trabalhos futuros

Seguidamente resumem-se os trabalhos complementares que poderiam dar continuidade a este estudo:

- Produção de AGA com características diferentes (*e.g.* alteração das razões R(P/S) e R(S/H), utilização de outros ativadores, e utilização de outros precursores e de temperaturas de calcinação mais baixas), de forma a ultrapassar a reação parcial de geopolimerização e a aumentar a remoção de fósforo;
- Realização de ensaios com agregados com forma e tamanho diferentes, que levarão à alteração das condições de escoamento;
- Avaliação do AGA para a remoção de outros poluentes (*e.g.* metais pesados) e patogénicos;
- Realização de ensaios com condições de operação diferentes, a longo termo, e com utilização de efluentes reais para avaliar melhor os mecanismos responsáveis pela remoção de carbono orgânico, azoto e fósforo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Adam, K., Sovik, A. , Kros gatad (2006) "Sorption of phosphorous to Filtrate TM - the effect of diferent scales", *Water Research*, 40, 1143-1154.
- [2] Afridi, M. (2008). "Phosphorus removal from wastewater using Absol - A novel reactive filter material." Tese de Mestrado, KTH Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suécia, 34.
- [3] Ahmaruzzaman, M. (2009). "Role of Fly Ash in the Removal of Organic Pollutants from Wastewater." *Energy & Fuels*, 23 (3), 1494-1511.
- [4] Ahn Y (2006). "Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: a review" *Process Biochemistry*, 41: 1709-1721.
- [5] Albuquerque, A. (2003). "Contribuição para o estudo da remoção de residuais de carbono em filtros biológicos de leito imerso e fluxo descendente." Tese de Doutoramento, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 469.
- [6] Albuquerque, A., Bandeiras, R.(2005) "Analysis of conservative pollutants transport in a saturated soil column using moment analysis and least-square optimization." *Actas 10th European Conference Biosolids and Biowastes*, UK, 10.
- [7] Albuquerque, A., Bandeiras, R. (2007). "Analysis of hydrodynamic characteristics of a horizontal subsurface flow constructed wetland." *Water Pollution in Natural Porous Media at Different Scales*, L. Candela, I. Vadillo, P. Aagaard, E. Bedbur, M. Trevisan, M. Vanclooster, P. Viotti, and J. Lopez-Geta, eds., Instituto Geologico Y Minero de España, Madrid - Espanha, 329-338.
- [8] Albuquerque, A., Makinia, J., Pagilla, K. (2009a). "Investigations of nitrogen removal pathways in a biological packed bed reactor using elementary mass balances". *Actas da WEF Nutrient Removal Conference 2009*, Washington, EUA, 117-135.
- [9] Albuquerque, A., Oliveira, J., Semitela, S., Amaral, L. (2009b). "Influence of bed media characteristics on ammonia and nitrate removal in shallow horizontal subsurface flow constructed wetlands." *Bioresource Technology*, 100 (24), 6269-6277.
- [10] Albuquerque, A., Makinia, J., Pagilla, K. (2012). "Impact of aeration conditions on the removal of low concentrations of nitrogen in a tertiary partially aerated biological filter." *Ecological Engineering*, 44, 44-52.
- [11] Albuquerque, A., Santana, F.(2004) "Hydrodynamic behaviour of a biological packed bed under different hydraulic and organic loading." *Proc., International Conference on Applications of Porous Media*, A. H. Reis & A. F. Miguel (eds.), *Applications of Porous Media (ICAPM 2004)*, 319-327, 319-327.

- [12] Anderson, S., Nilson, M., Dalhammar, G., Rajara, G. (2008). "Assessment of carrier materials for biofilm formation and denitrification." *Vatten*, 64, 201-207.
- [13] APA (2012). "Programa Nacional para o Uso Eficiente da Água - Implementação 2012-2020". Agencia Portuguesa do Ambiente, Lisboa, Junho de 2012, 84.
- [14] APHA-AWWA-WEF (1999) Standard methods for examination of water and wastewater. 20ª Edição, American Public Health Association / American Water Works Association / Water Environment Federation, Washington DC, EUA.
- [15] Araújo, A., Sousa, E., Albuquerque, A. (2008). "Longitudinal dispersion in a horizontal subsurface flow constructed wetland: a numerical solution." *The ANZIAM Journal*, 50, 339-353.
- [16] Arceivala, S. (1981). "Wastewater treatment and disposal: Engineering and ecology in pollution control". 1ª Edição, Marcel Dekker, Inc., New York, EUA, 892 pp
- [17] Asano, T., Burton, F., Leverenz, H., Tsuchihashi, R., Tchobanoglous, G. (2007). "Water reuse", McGrawHill, New York, USA.
- [18] ASTM (1993). "ASTM C 109 - Compressive strength for hydraulic mortars." Annual Books of ASTM Standards, Philadelphia.
- [19] ASTM (1996). "ASTM C 267 - 96 Standard Test Methods for Chemical Resistance of Mortars, Grouts and Monolithic Surfacing and Polymer Concretes."
- [20] ASTM (1998). "Standard specification for fly ash and raw or calcined natural pozzolana for use as a in Portland cement mineral." *American Society for Testing Materials Annual Book of ASTM*.
- [21] Bakharev, T., Sanjayan, J. G., Cheng, Y. B. (1999). "Alkali activation of Australian slag cements." *Cement and Concrete Research*, 29(1), 113-120.
- [22] Bakharev, T. (2005a). "Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing." *Cement and Concrete Research*, 35(6), 1224-1232.
- [23] Bakharev, T. (2005b). "Resistance of geopolymer materials to acid attack." *Cement and Concrete Research*, 35(4), 658-670.
- [24] Bakharev, T. (2005c). "Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions." *Cement and Concrete Research*, 35(6), 1233-1246.
- [25] Bandejas, R. (2009). "Avaliação da Influência da Vegetação na Variação das Características Hidrodinâmicas em Leitões de Escoamento Subsuperficial e Horizontal". Tese de Mestrado, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 111.
- [26] Barbosa, V. F. F., MacKenzie, K. J. D., Thaumaturgo, C. (2000). "Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers." *International Journal of Inorganic Materials*, 2(4), 309-317.

- [27] Barbosa, V. F. F., MacKenzie, K. J. D. (2003). "Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate." *Materials Research Bulletin*, 38(2), 319-331.
- [28] Barros, M., Mesquita, M., Silva, M., Vieira, P. (1995). "Laboratórios de águas e resíduos." *Série sobre Gestão de Sistemas de Saneamento Básico*, MARN/LNEC, ed.Lisboa, 182.
- [29] Bear, J., Verruijt, A. (1998). "Modeling groundwater flow and pollution", D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holanda, 553.
- [30] Bedient, P., Rifai, H. Newell, C. (1999). "Groundwater contamination - transport and remediation", Prentice Hall PTR, New Jersey, EUA, 604.
- [31] Benjamin, M. (1992). "Metal treatment at superfund sites by adsorptive filtration." *Emerging Technology Bulletin*, EPA/540/F-92/008, EUA, 41.
- [32] Bhattacharya, A. K., Naiya, T. K., Mandal, S. N., Das, S. K. (2008). "Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents." *Chemical Engineering Journal*, 137(3), 529-541.
- [33] Bilek (2007). "Alkali-activated concrete for the production of building elements." *Alkali - Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference*, Praga - República Checa, 71-81.
- [34] Brough, A. R., Atkinson, A. (2002). "Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars Part I. Strength, hydration and microstructure." *Cement and Concrete Research*, 32(6), 865-879.
- [35] Castro Gomes, J. P., Pereira da Silva, A. M., Peralbo Cano, R., Durán Suarez, J. A. (2011). "Recycled Materials for Technical Artistic Applications obtained with Tungsten Mine Coarse Wastes." COST C25, International Conference on Sustainability of Constructions-Towards a better built environment, University of Innsbruck, Austria.
- [36] CE (2012). "Use of Economic Instruments and Waste Management Performances". Relatório final. Comissão Europeia (DG ENV), Paris, França.
- [37] CEN (1990). "NP EN 196-6:1990 - Métodos de ensaios de cimento: determinação da finura. European Committee for Standardization."
- [38] Centeio, J. (2011). "Propriedades físicas de argamassa geopolimérica de lamas residuais das minas da Panasqueira", Tese de Mestrado, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 177.
- [39] Charbeneau R. (2000). "Groundwater hydraulics and pollutant transport". Prentice Hall PTR, New Jersey, EUA, 593.
- [40] Chaudhary, D. S., Vigneswaran, S., Ngo, H. H., Shim, W. G., Moon, H. (2003). "Biofilter in water and wastewater treatment." *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20(6), 1054-1065.

- [41] Chazarenc, F., Merlin, G., Gonthier, Y. (2003). "Hydrodynamics of horizontal subsurface flow constructed wetlands." *Ecological Engineering*, 21(2-3), 165-173.
- [42] Cheng, T. W., Chiu, J. P. (2003). "Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag." *Minerals Engineering*, 16(3), 205-210.
- [43] Collier, N. C., Sharp, J. H., Milestone, N. B., Hill, J., Godfrey, I. H. (2008). "The influence of water removal techniques on the composition and microstructure of hardened cement pastes." *Cement and Concrete Research*, 38(6), 737-744.
- [44] Collins, F. G., Sanjayan, J. G. (1999). "Workability and mechanical properties of alkali activated slag concrete." *Cement and Concrete Research*, 29(3), 455-458.
- [45] Criado, M., Fernandez-Jimenez, A., Palomo, A. (2007a). "Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio Part I: FTIR study." *Microporous and Mesoporous Materials*, 106(1-3), 180-191.
- [46] Criado, M., Fernandez-Jimenez, A., de la Torre, A. G., Aranda, M. A. G., Palomo, A. (2007b). "An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash." *Cement and Concrete Research*, 37(5), 671-679.
- [47] Criddle, C., Alvarez, L., McCarty, P. (1991). "Microbial processes in porous media." *Transport processes in porous media*, B. J. Corapcoglu, ed., Kluwer Academic Publ., Holanda, 639-691.
- [48] Crini, G. (2006). "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review." *Bioresource Technology*, 97(9), 1061-1085.
- [49] Cristelo, N., Glendinning, S., Pinto, A. T. (2011). "Deep soft soil improvement by alkaline activation", *Proceedings of the ICE - Ground Improvement* 164, 2: 73 - 82.
- [50] Cristelo, N., Glendinning, S., Fernandes, L., Pinto, A. T. (2012a). "Effect of calcium content on soil stabilisation with alkaline activation", *Construction and Building Materials* 29, 1: 167 - 174.
- [51] Cristelo, N., Glendinning, S., Miranda, T., Oliveira, D., Silva, R. (2012b). "Soil stabilisation using alkaline activation of fly ash for self compacting rammed earth construction", *Construction and Building Materials* 36, 11: 727 - 735.
- [52] Crites, R., Tchobanoglous, G. (1998). "Small and decentralized wastewater management systems", McGraw-Hill International Edit., New York, EUA.
- [53] Dang J., Harvey D., Lobbarly A., Grady Jr C. (1989). "Evaluation of biodegradation kinetic with respirometric data". *Res. J. Water Poll. Cont. Fed.*, 61, 11/12, 1711-1721.
- [54] Davidovits, J. (1979) "Synthesis of new high temperatura geopolymers reinforced plastics/composites." *Proc., SPE PACTEC* 79, 151-154.

- [55] Davidovits, J. (1991). "Geopolymers - inorganic polymeric new materials". *Journal of Thermal Analysis*, 37(8), 1633-1656.
- [56] Davidovits, J. (1994) "Properties of geopolymer cements." Proc., 1 st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, 131-149.
- [57] Davidovits, J. (2002). "30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs." *Geopolymer Conference*, Melbourne - Australia, 16.
- [58] de Vargas, A. S., Dal Molin, D. C. C., Vilela, A. C. F., da Silva, F. J., Pavao, B., Veit, H. (2011). "The effects of Na(2)O/SiO(2) molar ratio, curing temperature and age on compressive strength, morphology and microstructure of alkali-activated fly ash-based geopolymers." *Cement & Concrete Composites*, 33(6), 653-660.
- [59] Decreto-Lei nº 178/2006 - Regime geral de gestão de resíduos. DR nº 171, Série I-A de 5 de Setembro de 2006.
- [60] Decreto-Lei 236/98 - Normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. DR- I Série A de 1 de Agosto de 1998.
- [61] Decreto-Lei 152/97 - Tratamento de águas residuais urbanas. DR-I Série A, 19 de Junho de 1997.
- [62] Dermatas, D., Meng, X. (2004). "Removal of As, Cr and Cd by adsorptive filtration." *Global Nest: the International Journal*, 6(1), 73-80.
- [63] Directiva nº 2006/12/CE - Gestão de resíduos. Parlamento Europeu de 5 de Abril de 2006 Jornal Oficial da União Europeia I - 114 de 27 de Abril de 2006.
- [64] Directiva nº 2000/60/CE - Directiva-quadro da água. Parlamento Europeu de 23 de Outubro de 2000 Jornal Oficial da União Europeia L- 327 de 22 de Dezembro de 2006.
- [65] Duxson, P., Lukey, G. C., van Deventer, J. S. J. (2006). "Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 - Physical evolution." *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(52-54), 5541-5555.
- [66] Duxson, P., Fernandez-Jimenez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., van Deventer, J. S. J. (2007a). "Geopolymer technology: the current state of the art." *Journal of Materials Science*, 42(9), 2917-2933.
- [67] Duxson, P., Lukey, G. C., van Deventer, J. S. J. (2007b). "Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 degrees C." *Journal of Materials Science*, 42(9), 3044-3054.
- [68] Duxson, P., Mallicoat, S. W., Lukey, G. C., Kriven, W. M., van Deventer, J. S. J. (2007c). "The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of

- metakaolin-based geopolymers." *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 292(1), 8-20.
- [69] Dyer, A. (1988). "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves." Ed. John Wiley & Sons, 149.
- [70] ERSAR (2011). "Relatório Anual dos Serviços de Águas e Resíduos em Portugal 2010: Sumário Executivo". Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos (ERSAR), Lisboa.
- [71] Eurostat (2011). "Generation and treatment of waste, Report on Environment and Energy." European Statistical Data Support.
- [72] Fan, Y. M., Yin, S. H., Wen, Z. Y., Zhong, J. Y. (1999). "Activation of fly ash and its effects on cement properties." *Cement and Concrete Research*, 29(4), 467-472.
- [73] Farabegoli, G., Chiavola, A., Rolle, E. (2009). "The Biological Aerated Filter (BAF) as alternative treatment for domestic sewage. Optimization of plant performance." *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 1126-1132.
- [74] Fdz-Polanco, F., Garcia, P., Villaverde, S. (1996). "Adsorption and diffusion effects on the residence time distribution of submerged biofilters". *Environmental Technology*, V. 17, 687-696.
- [75] Fernandez-Jimenez, A., Palomo, J. G., Puertas, F. (1999). "Alkali-activated slag mortars - Mechanical strength behaviour." *Cement and Concrete Research*, 29(8), 1313-1321.
- [76] Fernandez-Jimenez, A., Palomo, J. (2002). "Alkali activated fly ash concrete: alternative material for the precast industry." *Geopolymer Conference*, Melbourne - Australia, 1-16.
- [77] Fernandez-Jimenez, A., Palomo, A., Criado, M. (2005a). "Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model." *Cement and Concrete Research*, 35(6), 1204-1209.
- [78] Fernandez-Jimenez, A., Palomo, A. (2005b). "Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator." *Cement and Concrete Research*, 35(10), 1984-1992.
- [79] Fernandez-Jimenez, A., Garcia-Lodeiro, I., Palomo, A. (2007). "Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials." *Journal of Materials Science*, 42(9), 3055-3065.
- [80] Fernandez-Jimenez, A., Palomo, A., Vazquez, T. (2008). "Alkaline activation of blends of metakaolin and calcium aluminate." *Journal of the American Ceramic Society*, 91(4), 1231-1236.
- [81] Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. (2009). "Chemical Durability of Geopolymers." *Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications* J. L. Provis, and J. S. J. van Deventer, eds., CRC Press, 167-193.

- [82] Fogler, H. (1999) "Elements of chemical reaction engineering". Bk&cdr, 3ª Edição, Prentice Hall Inc., New Jersey, EUA, 967.
- [83] Franklin, J. A., Chandra, R. (1972). "Slake-durability test". *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, 9(3), 325-328.
- [84] Garzón-Zúñiga, M. A., Lessard, P., Aubry, G., Buelna, G. (2007). "Aeration effect on the efficiency of swine manure treatment in a trickling filter packed with organic materials." *Water Science & Technology*, 55(10), 135-143.
- [85] Glukhovskiy, V. D. (1959). "Soil Silicates", Gosstroiz Publishers, Kiev, Ukraine.
- [86] Gourley, J. T., Johnson, G. B. (2005). "Developments in geopolymer precast concrete." *Geopolymer 2005 World Congress, Geopolymer Green Chemistry and Sustainable Development Solutions*, S. Quentin, France, 139-143.
- [87] Grady, J. W., Daigger, G., Lim, H. (1999). "Biological wastewater treatment", Marcel Decker, Basel, Suíça.
- [88] Grutzeck, M. W., Kwan, S. (2002). "Physical, Chemical and Structural Evolution of Zeolite-Containing Waste Forms Produced from Metakaolinite and Calcined HLW: Third Annual Report." U. S. Department of Energy, Pennsylvania.
- [89] Guo, X., Shi, H., Dick, W. A. (2010). "Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer." *Cement & Concrete Composites*, 32(2), 142-147.
- [90] Gupta, A. B., Gupta, S. K. (2001). "Simultaneous carbon and nitrogen removal from high strength domestic wastewater in an aerobic RBC biofilm." *Water Research*, 35(7), 1714-1722.
- [91] Gupta, V. K., Ali, I. (2000). "Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater." *Separation and Purification Technology*, 18(2).
- [92] Gupta, V. K., Ali, I. (2004). "Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste." *Journal of Colloid and Interface Science*, 271(2), 321-328.
- [93] Ha, J., Ong, S., Surampalli, R. (2010). "Impact of media type and various operating parameters on nitrification in polishing biological aerated filters." *Environ. Eng. Res.*, 15(2), 79-84.
- [94] Habert, G., d'Espinose de Lacaillerie, J. B., Roussel, N. (2011). "An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends." *Journal of Cleaner Production*, 19(11), 1229-1238.

- [95] Hajimohammadi, A., Provis, J. L., van Deventer, J. S. J. (2008). "One-Part Geopolymer Mixes from Geothermal Silica and Sodium Aluminate." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(23), 9396-9405.
- [96] Hajimohammadi, A., Provis, J. L., van Deventer, J. S. J. (2011). "The effect of silica availability on the mechanism of geopolymerisation." *Cement and Concrete Research*, 41(3), 210-216.
- [97] Hans-Jürgen, B., Graf, K., Kappl, M. (2003). "Physics and Chemistry of Interfaces", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Reino Unido.
- [98] Hardjito, D., Wallah, S. E., Sumajouw, D. M. J., Rangan, B. V. (2004). "On the development of fly ash-based geopolymer concrete." *Aci Materials Journal*, 101(6), 467-472.
- [99] Hardjito, D., Rangan, B. V. (2005). "Development and Properties of Low Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete." Research Report GC, Faculty of Engineering Curtin University of Technology, Perth, 103.
- [100] Hatt, B. E., Deletic, A., Fletcher, T. D. (2007). "Stormwater reuse: designing biofiltration systems for reliable treatment." *Water Science & Technology*, 55(4), 201-209.
- [101] Hatt, B. E., Fletcher, T. D., Deletic, A. (2009). "Hydrologic and pollutant removal performance of stormwater biofiltration systems at the field scale." *Journal of Hydrology*, 365(3-4), 310-321.
- [102] Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J., Arvin, E. (1997). "Wastewater treatment - Biological and chemical processes", Springer-Verlag, Berlim, Alemanha.
- [103] Hernandez-Ramirez, O., Holmes, S. M. (2008). "Novel and modified materials for wastewater treatment applications." *Journal of Materials Chemistry*, 18(24).
- [104] Hestrom A. (2006). "Wollastonite as Reactive Filter Medium for Sorption of Wastewater Ammonium and Phosphorus". *Env. Tech.*, 27(7), 801-809.
- [105] Hutton, G., Vargas, A., Jalali (2004). "Protection coatings of concrete and wood for fire and acid resistance." *Seminário Internacional "Geopolímeros, desenvolvimentos recentes e aplicações na engenharia"*, Org. UTAD e UBI, Portugal.
- [106] Isaia, G. C. (2007). *Materiais de construção civil e princípios de ciências e engenharia de materiais*, IBRACON.
- [107] Jahanian, S., Rostami, H. (2001). "Alkali ash material, a novel material for infrastructure enhancement." *Engineering Structures*, 23(6), 736-742.
- [108] Jarog, D., George, S., Anderson, P. (1992) "Adsorption and filtration with oxide coated granular activated carbon." *Proc., 203^a ACS National Meeting, Division of Environmental Chemistry*, 711-714.

- [109] Jenssen, P. D., Krogstad, T., Paruch, A. M., Maehlum, T., Adam, K., Arias, C. A., Heistad, A., Jonsson, L., Hellstrom, D., Brix, H., Yli-Halla, M., Vrale, L., Valve, M. (2010). "Filter bed systems treating domestic wastewater in the Nordic countries - Performance and reuse of filter media." *Ecological Engineering*, 36 (12).
- [110] Jiménez, B., Buitrón, G. (1996). "Comparison between Three Secondary Effluents in Tertiary High Rate Filtration." *Environmental Technology*, 17(9), 987-995.
- [111] Johansson, W. (2006) "Substrates for phosphorus removal- Potential benefits for on-site wastewater treatment". *Water Research*, 40, 1, 23-36.
- [112] 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.
- [113] Kadlec, R., Wallace, S. (2008). "Treatment wetlands", CRC Press, Boca Raton, EUA.
- [114] Katz, A. (1998). "Microscopic study of alkali-activation fly ash" *Cement and Concrete Research*, 28, 197-208.
- [115] Khin, T., Annachhatre, A., (2004). "Novel microbial nitrogen removal processes". *Biotech. Adv.* 22 (7), 519-532.
- [116] Kirschner, A. V., Harmuth, H. (2004). "Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials." *Ceramics-Silikaty*, 48 (3), 117-120.
- [117] Kocaoba, S. (2009). "Adsorption of Cd(II), Cr(III) and Mn(II) on natural sepiolite." *Desalination*, 244 (1-3), 24-30.
- [118] Koenig, A., Liu, L. H. (2001). "Kinetic model of autotrophic denitrification in sulphur packed-bed reactors." *Water Research*, 35(8), 1969-1978.
- [119] Lawrence, C. D. (2003). "The Constitution and Specification of Portland Cements." *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, B. Heinemann, ed., *Hewlett, Peter C.*, 131-193.
- [120] Lencastre, A. (1996). "Hidráulica Geral". Edição Luso-Brasileira. Lisboa, 651.
- [121] Lei nº 58/2005 - Lei da Água. DR nº 249, Série I-A de 29 de Dezembro de 2005.
- [122] Lei, G., Qi, B., Wang, Z., Wang, J. (2009). "Treatment of municipal sewage by Biological Aerated Filter (BAF) using burned clay pellet as media." *International Journal of Environment and Pollution*, 37(2-3), 186-204.
- [123] Leitao T., Smets S., van Beek C. e Ferreira J. (2001). "Migration of heavy metals in saturated porous media - Simulation in laboratory experiments". Actas da Conferência de Geotecnia Ambiental sobre Contaminação de Solos e de Águas Subterrâneas, FEUP, Porto, 45-63.

- [124] Lekang, O. I., Kleppe, H. (2000). "Efficiency of nitrification in trickling filters using different filter media." *Aquacultural Engineering*, 21(3), 181-199.
- [125] Lemos, F., Lopes, J., Ribeiro, F. (2002). "Reactores químicos", IST, Lisboa.
- [126] Lemounga, P. N., MacKenzie, K. J. D., Melo, U. F. C. (2011). "Synthesis and thermal properties of inorganic polymers (geopolymers) for structural and refractory applications from volcanic ash". *Ceramics International*, 37(8), 3011-3018.
- [127] Letterman, R. D. (1999). "Water quality and treatment: a handbook of community water supplies", McGraw-Hill: American Water Works Association, New York.
- [128] Levenspiel, O. (1986) "The chemical reactor omnibook". O.S.U., Book Store Inc, Newark, EUA, 720.
- [129] Lindstron F., Haque, R., Freed, V., Boersma, L. (1967) "Theory on the movement of some herbicides in soils: linear diffusion and convection chemicals in soils". *Environmental Sciences*, V. 1, 561-565
- [130] Liu, Y.-X., Yang, T. O., Yuan, D.-X., Wu, X.-Y. (2010). "Study of municipal wastewater treatment with oyster shell as biological aerated filter medium." *Desalination*, 254 (1-3).
- [131] Lloyd, R. R., Provis, J. L., van Deventer, J. S. J. (2012). "Acid resistance of inorganic polymer binders. 1. Corrosion rate." *Materials and Structures*, 45(1-2), 1-14.
- [132] LNEC (1994). "Nota Técnica 4/94 - Método sugerido para a determinação do ensaio de desgaste em meio húmido (Slake Durability Test)." Lisboa.
- [133] Mano A. P. (1996). Contribuição para o estudo do processo de desnitrificação em reactores biológicos de filme fixo. Tese de Doutoramento, FCT, Universidade Nova de Lisboa, Monte de Caparica, 317.
- [134] MAOT (2000). "PEAASAR I - Plano estratégico de abastecimento de água e de saneamento de águas residuais (2000-2006)." Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, Lisboa, 143.
- [135] MAOT (2007). "PEAASAR II - Plano estratégico de abastecimento de água e de saneamento de águas residuais (2007- 2013)." Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, Lisboa, 172.
- [136] Marecos do Monte, M. H., Albuquerque, A. (2010). *Reutilização de águas residuais.*, Guia Técnico N° 14. ISEL. Lisboa, Portugal, 319.
- [137] Martinez, C. J., Wise, W. R. (2003). "Analysis of constructed treatment wetland hydraulics with the transient storage model OTIS." *Ecological Engineering*, 20(3), 212-222.
- [138] Martins, A. M. (1998). "Contribuição para o estudo dos efeitos do oxigénio dissolvido e do excesso de carbono no processo de desnitrificação." Tese de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica.

- [139] Martins, M. (2011). "Remoção de zinco em solução aquosa por filtração reactiva: efeito da constituição do meio do meio filtrante." Tese de Mestrado, Universidade do Minho.
- [140] Mc Bean, E., Rovers, F. (1998). "Statistical procedures for analysis of environmental monitoring data & risk assessment". Prentice-Hall Inc., New Jersey, EUA, 313.
- [141] Mendes, P. (2008). "O PNUEA e o Plano de Regadio". Seminário sobre Novo Enquadramento para o Uso da Água na Agricultura. CAP, Lisboa.
- [142] Mendonça, C. M. D. (2007). "Ativação alcalina e inertização de resíduos industriais." Tese de Mestrado. Universidade de Aveiro.
- [143] Mendoza-Espinosa, L., Stephenson, T. (1999). "A review of biological aerated filters (BAFs) for wastewater treatment." *Environmental Engineering Science*, 16(3), 201-216.
- [144] Mokhort, M., Sussmilch, J., Vozniuk, G. (2007). "Geocement materials for safety disposal of hazardous, toxic and radioactive wastes." *Alkali - Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference*, Praga - República Checa, 469-482.
- [145] Moura, C. (2001). "Mobilidade de contaminantes orgânicos voláteis em solos não saturados". in Conferência de Geotecnia Ambiental sobre contaminação de solos e Águas Subterrâneas, FEUP, Porto, 87-113.
- [146] Nogueira, R., Melo, L. F., Purkhold, U., Wuertz, S., Wagner, M. (2002). "Nitrifying and heterotrophic population dynamics in biofilm reactors: effects of hydraulic retention time and the presence of organic carbon". *Water Research*, 36 (2), 469-481.
- [147] NP EN 1097 - 3 (2000). "Ensaio de determinação das propriedades mecânicas e físicas dos agregados. Parte 3: Método para a determinação da massa volúmica e dos vazios" IPQ, Lisboa.
- [148] NP EN 1097 - 6 (2003) "Ensaio das propriedades mecânicas e físicas do agregados. Parte 6: Determinação da massa volúmica e da absorção de água". IPQ, Lisboa.
- [149] Okada, K., Ooyama, A., Isobe, T., Kameshima, Y., Nakajima, A., MacKenzie, K. J. D. (2009). "Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications." *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (10), 1917-1923.
- [150] Oliveira, J. (2008). "Estudo da Influência do Material de Enchimento na Remoção de Matéria Orgânica, Azoto e Sólidos em Leitões de Macrófitas do Tipo ESSH". Tese de Mestrado. Universidade Nova de Lisboa. Lisboa.
- [151] Opoku, B. (2007). "Suitability of different reactive filter media for onsite wastewater." Tese de Mestrado, KTH Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suécia.
- [152] Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J. P., Jalali, S. (2005). "Alkali Activated Geopolymeric Binder Using Tungsten Mine Waste: Preliminary Investigation ", *International Conference on Geopolymers : Proceedings*, 4, Saint Quentin.

- [153] Pacheco-Torgal, F. (2006). "Desenvolvimento de Ligantes Obtidos por Ativação Alcalina de Lamas Residuais das Minas da Panasqueira." Tese de Doutoramento, Universidade da Beira Interior, Covilhã.
- [154] Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J. P., Jalali, S. (2008a). "Adhesion characterization of tungsten mine waste geopolymeric binder. Influence of OPC concrete substrate surface treatment." *Construction and Building Materials*, 22(3), 154-161.
- [155] Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J. P., Jalali, S. (2008b). "Investigations on mix design of tungsten mine waste geopolymeric binder." *Construction and Building Materials*, 22(9), 1939-1949.
- [156] Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J. P., Jalali, S. (2008c). "Investigations of tungsten mine waste geopolymeric binder: Strength and microstructure." *Construction and Building Materials*, 22(11), 2212-2219.
- [157] Pacheco-Torgal, F., Jalali, S., Castro-Gomes, J. P. (2009). "Utilization of mining wastes to produce geopolymeric binders." *Geopolymer - Structure, processing, properties and industrial applications*, J. L. P. a. J. S. J. v. Deventer, ed., Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, UK.
- [158] Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., Jalali, S. (2010). "Durability and Environmental Performance of Alkali-Activated Tungsten Mine Waste Mud Mortars." *Journal of Materials in Civil Engineering*, 22(9), 897-904.
- [159] Palomo, A., Grutzeck, M. W., Blanco, M. T. (1999). "Alkali-activated fly ashes - A cement for the future." *Cement and Concrete Research*, 29(8), 1323-1329.
- [160] Paredes, D., Kusch, P., Mbvette, T. S. A., Stange, F., Mueller, R. A., Koeser, H. (2007). "New aspects of microbial nitrogen transformations in the context of wastewater treatment - A review." *Engineering in Life Sciences*, 7(1), 13-25.
- [161] Phair, J. W., van Deventer, J. S. J. (2002). "Characterization of fly-ash-based geopolymeric binders activated with sodium aluminate." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(17), 4242-4251.
- [162] Provis, J. L., van Deventer, J. S. J. (2009). "Introduction to geopolymers." *Geopolymers - Structure, processing, properties and industrial applications*, J. L. P. a. J. S. J. v. Deventer, ed., Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, UK.
- [163] Provis, J. L. (2009). "Immobilisation of toxic wastes in geopolymers." *Geopolymers - Structure, processing, properties and industrial applications*, J. L. P. a. J. S. J. v. Deventer, ed., Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, UK.
- [164] Puertas, F., Martinez-Ramirez, S., Alonso, S., Vazquez, T. (2000). "Alkali-activated fly ash/slag cement - Strength behaviour and hydration products." *Cement and Concrete Research*, 30(10), 1625-1632.

- [165] Puertas, F., Fernandez-Jimenez, A. (2003). "Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes." *Cement & Concrete Composites*, 25(3), 287-292.
- [166] Purdon, A. O. (1940). "The Action of Alkalis on Blast Furnace Slag." *Journal of the Society of Chemical Industry*, 59, 191-202.
- [167] Qian, G., Sun, D. D., Tay, J. H. (2003). "Immobilization of mercury and zinc in an alkali-activated slag matrix." *Journal of Hazardous Materials*, 101(1), 65-77.
- [168] Quintela, A.(2000). "Hidráulica". 7ª Edição. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 539.
- [169] Rangaiah, G. P., Krishnaswamy, P. R. (1990). "Application of time domain curve-fitting to parameter-estimation in RTD models", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 23(2).
- [170] Rangan, B. V.(2008) "Design, properties and applications of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete" *Proc., 33rd International Conference on Advanced Ceramics and Composites*, 347-361.
- [171] Rittmann, B., Langeland, W. (1985). "Simultaneous denitrification with nitrification in single-channel oxidation ditches." *Journal of Water Pollution Control Federation*, 57 (4), 300-308.
- [172] Rostovskaya, G., Ilyin, V., Blazhis, A. (2007). "The service properties of the slag alkaline concretes." *Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference*, Praga - República Checa, 593-610.
- [173] Ruthven D. (1984). "Principles of adsorption and adsorption processes". John Wiley & Sons, Londres, Reino Unido.
- [174] Santamaria, J., Herguido, J., Menéndez, M., Monzón, A. (1999). "Ingeniería de reactores", Editorial Síntesis SA, Espanha.
- [175] Schmidt, I., Sliemers, O., Schmid, M., Bock, E., Fuerst, J., Kuenen, J., (2003). "New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater". *FEMS Microbiol. Rev.* 27, 481-492.
- [176] Sen, A., Srivastava, M. (1990). "Regression analysis theory, methods and applications". Springer, New York, EUA, 347.
- [177] Shanableh, A., Abeyasinghe, D., Hijazi, A. (1997). "Effect of cycle duration on phosphorus and nitrogen transformations in biofilters." *Water Research*, 31(1), 149-153.
- [178] Sherrod, P. (2001). "NLREG - Non linear regression analysis". S&H Computer Systems, Inc., Nashville, EUA, 70.
- [179] Silva, G., Franson, R. Goç Alves, R. (2003). "Filtros biológicos percoladores para pós-tratamento de efluentes anaeróbios em pequenas comunidades." *XII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária* Joinville, Santa Catarina, Brasil, 6.

- [180] Silva, J. (2010). "Avaliação da capacidade de tratamento de um biofiltro com utilização de agregados geopoliméricos artificiais", Tese de Mestrado, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 95.
- [181] Simões, M. (2009). "Avaliação da influência do tipo de enchimento no rendimento de leitos com escoamento subsuperficial e horizontal." Tese de Mestrado, Universidade da Beira Interior, Covilhã.
- [182] Song, X. J., Marosszeky, M., Brungs, M., Munn, R. (2005) "Durability of fly ash based geopolymer concrete against sulphuric acid attack." *Proc., The 10DBMC International Conference on Durability of Building Materials and Components*, 369-375.
- [183] Sumajouw, M. D. J., Rangan, B. V. (2006). "Low Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete: Reinforced Beams and Columns." Faculty of Engineering Curtin University of Technology, Perth.
- [184] Tay, J. H., Show, K. Y. (1998). "Media-induced hydraulic behavior and performance of upflow biofilters." *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 124(8).
- [185] Tchobanoglous, G., Burton, F., Stensel, H. (2002). "Wastewater engineering. Treatment and reuse". McGraw Hill, 1819.
- [186] Teixeira Pinto, A. (2004). "Sistemas Ligantes Obtidos por Ativação Alcalina do Metacaulino." Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Guimarães, 400.
- [187] Temuujin, J., Williams, R. P., van Riessen, A. (2009). "Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature." *Journal of Materials Processing Technology*, 209(12-13), 5276-5280.
- [188] Thokchom, S., Ghosh, P., Ghosh, S. (2009a). "Acid resistance of fly ash based geopolymer mortars." *International Journal of Recent Trends in Engineering*, 1(6), 36-40.
- [189] Thokchom, S., Ghosh, P., Ghosh, S. (2009b). "Resistance of fly ash based geopolymer mortars in sulphuric acid." *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 4(1), 65-70.
- [190] Thokchom, S., Ghosh, P., Ghosh, S. (2011). "Durability of Fly Ash Geopolymer Mortars in Nitric Acid-effect of Alkali (Na₂O) Content." *Journal of Civil Engineering & Management*, 17(3), 393-399.
- [191] Tsalakanidou I. (2006). "Potential of reactive filter materials for small-scale wastewater treatment in Greece- Batch & Column experiments". Tese de Mestrado, KTH Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suécia.
- [192] UNESCO (2009). "Water in a Changing World (WWDR-3)". 3rd United Nations World Water Development Report, UNESCO, Butler, Tanner & Dennis, Reino Unido, 320.
- [193] UNESCO (2012). "Managing Water under Uncertainty and Risk". The UN World Water Development Report 4, V. 1, Paris, França.

- [194] van Genuchten, M. (1980). "Determining transport parameters from solute displacement experiments." *Research Report*, Agricultural Research Service, USDA Riverside, California, USA, 27.
- [195] van Genuchten, M., Alves, W. (1982). "Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation." *Technical Bulletin*, Agricultural Research Service, USDA Riverside, California, EUA.
- [196] van Genuchten, M., Parker, J. (1984). "Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns", *Journal of Soil Science Society of America*, 48 (4), 703-708.
- [197] van Jaarsveld, J. G. S., van Deventer, J. S. J., Lukey, G. C. (2002). "The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers." *Chemical Engineering Journal*, 89(1-3), 63-73.
- [198] Vance, E. R., Perera, D. S. (2009). "Geopolymers for nuclear waste immobilisation." *Geopolymers - Structure, processing, properties and industrial applications*, J. L. P. a. J. S. J. v. Deventer, ed., Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, UK.
- [199] Vanhooren, H. (2002). "Modelling for optimisation biofilm wastewater treatment processes: a complexity compromise." Tese de Doutoramento, Universidade de Gent, Bélgica.
- [200] Varela, B., Privortskaya, N. (2005). "The use of geopolymers as a concrete coatings for fire protection." *Geopolymer Conference*, France, 209-211.
- [201] Verma, M., Brar, S., Blais, J., Tyagi, R., Surampalli, R. (2006). "Aerobic biofiltration processes - Advances in wastewater treatment." *Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management*, 10(4), 264-276.
- [202] Vohla C., Pöldverea E., Noorveea A., Kuusemetsa V., Mandera U. (2005). "Alternative Filter Media for Phosphorous Removal in a Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetland". *J. of Env. Sc. and Health*, 40, 1251-1264.
- [203] Vymazal, J., Kropfelova, I. (2008). "Wastewater treatment in constructed wetlands with horizontal sub-surface flow." *Environmental Pollution*, 14, 566.
- [204] Wang, H. L., Li, H. H., Yan, F. Y. (2005a). "Reduction in wear of metakaolinite-based geopolymer composite through filling of PTFE." *Wear*, 258(10), 1562-1566.
- [205] Wang, H. L., Li, H. H., Yan, F. Y. (2005b). "Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer." *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 268(1-3), 1-6.
- [206] Wang, H. L., Li, H. H., Yan, F. Y. (2005c). "Synthesis and tribological behavior of metakaolinite-based geopolymer composites." *Materials Letters*, 59(29-30), 3976-3981.

- [207] Wanner, O., Eberl, H., Morgenroth, E. Noguera, D., Picioreanu, C. Rittmann, B., van Loosdrecht, M. (2006). "Mathematical modeling of biofilms". *Scientific and Technological Report* N° 18, IWA Publishing, London (UK).
- [208] Weber Jr W. e DiGiano F. (1996). "Process dynamics in environmental systems". John Willey & Sons Inc., Toronto, Canada, 943.
- [209] Weil, M., Dombrowski, K., Buchawald, A. (2009). "Life-cycle analysis of geopolymers." *Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications*, E. J. P. J. V. Deventer, ed., Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, 194-210.
- [210] Weng, L., Sagoe-Crentsil, K. (2007). "Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I - Low Si/Al ratio systems." *Journal of Materials Science*, 42(9), 2997-3006.
- [211] Xie, Z. H., Xi, Y. P. (2001). "Hardening mechanisms of an alkaline-activated class F fly ash." *Cement and Concrete Research*, 31(9), 1245-1249.
- [212] Xu, H., Deventer, J. S. J. (2000). "The geopolymerization of alumino-silicate minerals." *International Journal of Mineral Processing*, 59, 247-266.
- [213] Yefremov, A. (2007). "Alkaline binders for refractory concretes on the basis of soluble silicates and aluminates of sodium." *International Conference Alkali-Activated Materials, Research, Production and Utilization*, Praga - República Checa, 717-724.
- [214] Yip, C. K., Lukey, G. C., van Deventer, J. S. J. (2005). "The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation." *Cement and Concrete Research*, 35(9), 1688-1697.
- [215] Yip, C. K., Provis, J. L., Lukey, G. C., van Deventer, J. S. J. (2008a). "Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers." *Cement & Concrete Composites*, 30(10), 979-985.
- [216] Yip, C. K., Lukey, G. C., Provis, J. L., van Deventer, J. S. J. (2008b). "Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation." *Cement and Concrete Research*, 38(4), 554-564.
- [217] Yu, X., Qi, Z., Zhang, X., Yu, P., Liu, B., Zhang, L., Fu, L., 2007. "Nitrogen loss and oxygen paradox in full-scale biofiltration for drinking water treatment". *Water Res.* 41, 1455-1464.
- [218] Zhang, L., Ahmari, S., Zhang, J. (2011). "Synthesis and characterization of fly ash modified mine tailings-based geopolymers." *Construction and Building Materials*, 25(9), 3773-3781.
- [219] Zuhua, Z., Mao, Y., Huajun, Z., Yue, C. (2009). "Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer." *Applied Clay Science*, 43(2), 218-223.

LISTA DE PUBLICAÇÕES REALIZADAS NO ÂMBITO DA TESE

“Desenvolvimento de Agregados Artificiais por Ativação Alcalina de Lamas Residuais para Utilização no Tratamento de Águas Residuais”

1. Artigos em revistas internacionais com revisão científica

- 1) SILVA I., CASTRO-GOMES J. e ALBUQUERQUE A. (2012). Mineral wastes geopolymeric artificial aggregates as alternative materials for wastewater-treatment processes - Study of structural stability and pH variation in water. *Journal of Materials in Civil Engineering*, V. 24, Nº 6, 623-628.
- 2) SILVA I., CASTRO-GOMES J. e ALBUQUERQUE A. (2012). Effect of immersion in water partially alkali-activated materials obtained of tungsten mine waste mud. *Construction and Building Materials*, V. 35, 117-124.
- 3) SILVA I., CASTRO-GOMES J. e ALBUQUERQUE A. (2010). Study of the structural stability, pH variation in water and influence of the curing conditions on mechanical resistance of mineral wastes geopolymeric artificial aggregates (WGA) as alternative materials for wastewater treatment processes. *Journal of Architecture, Civil Engineering and Environment (ACEE)*, V. 3, Nº 3, 121-128.
- 4) SILVA I., CASTRO-GOMES J. e ALBUQUERQUE A. (2010). Evaluation of the stability of waste-based geopolymeric artificial aggregates for wastewater treatment processes under different curing conditions. *Advances in Science and Technology*, V. 69, 86-91.

2. Artigos em revistas nacionais

- 1) SILVA I., ALBUQUERQUE A. e CASTRO-GOMES J. (2010). Agregados geopoliméricos artificiais para utilização no tratamento de águas residuais. *Industria e Ambiente*, Nº 65, pp. 27-29.

3. Comunicações em encontros técnico-científicos internacionais

- 1) SILVA I., CASTRO-GOMES J. E ALBUQUERQUE (2011). Reciclagem de lamas residuais de extração mineira para aplicação em soluções de proteção ambiental. Actas das 7ª Jornadas

Técnicas Internacionais de Resíduos / Energia de Resíduos, 25 a 26 de Outubro 2011, porto, Portugal, 9pp

- 2) SILVA I., CASTRO-GOMES J. e ALBUQUERQUE A. (2011). Effect of acid conditions on the structural stability of mine waste mud-based geopolymeric artificial aggregates for wastewater treatment. Actas da *1st International Conference on WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities*, 12 a 14 de Setembro de 2011, Guimarães, Portugal, 6 pp (comunicação nº 185, editado em CD-Rom).
- 3) SILVA I., CASTRO-GOMES J. e ALBUQUERQUE A. (2011). Avaliação das propriedades de materiais geopoliméricos produzidos com resíduos de minas para utilização em sistemas de filtração. Actas da *International Conference on Engineering (ICEUBI 2011)*, 28 a 30 de Novembro 2011, Covilhã, Portugal, 9 p. (publicado em CD Rom).
- 4) SILVA I., CASTRO-GOMES J. e ALBUQUERQUE A. (2011). Effect of acid conditions on the structural stability of mine waste mud-based geopolymeric artificial aggregates for wastewater treatment. Actas da *4th International Congress on Energy and Environment Engineering and Management (4th CIEM)*, 25 a 27 de Maio de 2011, Mérida, Espanha, 4 pp (editado em CD-Rom).
- 5) SILVA I., CASTRO-GOMES J. e ALBUQUERQUE A. (2011). Properties of geopolymeric artificial aggregates obtained from tungsten mine waste mud, for wastewater treatment processes. Actas da *International Conference on Sustainability of Constructions - Towards a Better Built Environment*, 3 a 5 de Fevereiro de 2011, Innsbruck, Austria, 6 pp (editado em CD-Rom).
- 6) SILVA I., CASTRO-GOMES J. e ALBUQUERQUE A. (2010). Evaluation of the stability of waste-based geopolymeric artificial aggregates for wastewater treatment processes under different curing conditions. Actas da *12th International Conference on Modern Materials and Technologies (CIMTEC 2010 - Symposium CK)*, 6 a 18 de Junho de 2010, Montecatini Terme, Tuscany, Italia, 6 pp (editado em CD-Rom).
- 7) SILVA I., CASTRO-GOMES J. e ALBUQUERQUE A. (2010). Geopolymeric artificial aggregates as new materials for wastewater treatment processes. Actas da *International Conference on Sustainable Building Affordable to All (SB10)*, 17 a 19 de Março de 2010, Vila Moura, Portugal, 441-448.

4. Comunicações em encontros técnico-científicos (nacionais)

- 1) SILVA I., CASTRO-GOMES J. e ALBUQUERQUE A. (2009). Avaliação do potencial de utilização de agregados artificiais geopoliméricos de resíduos de minas em processos de tratamento de águas residuais. Actas da *Conferência Engenharia'09*, UBI, 25 a 27 de Novembro, Covilhã, 6 pp.

ANEXOS

ANEXO I - Resultados dos ensaios preliminares

(SÉRIES I.1 E I.2)

Tabela I.1 - Resultados dos ensaios da Série I.1
(pH da água de imersão do material das misturas 1 e 2 curadas a 20°C)

Mistura 1					Mistura 2				
Dias	A1	B1	C1	D1	Dias	A3	B3	C3	D3
1	12,62				1	10,33			
2	12,73				3	10,45			
3	12,68				4	10,50			
6	12,41				7	9,71			
7	9,62				9	9,28	10,30		
9	9,20	11,24			12	9,08	9,40		
11	9,23	10,65			15	8,98	9,34	9,63	
12	9,02	10,11			18	8,91	9,26	10,10	
14	9,10	9,63			23	8,71	8,73	9,03	
15	9,21	9,74	10,82		25				10,57
18	9,00	9,13	10,43		26		8,22	8,57	10,02
20	8,93	8,94	9,86		29			8,68	9,00
23	8,73	8,83	9,39		33			8,54	9,08
26	8,68	8,75	9,00		38				8,89
29	8,63	8,71	8,93	10,24	43				8,78
30				10,01	50				8,49
34	8,06	8,33	8,71	9,71	58				7,79
36			9,09	9,33	74				7,72
39			8,71	9,04	81				7,56
43			8,58	9,11	88				7,24
48				8,58	95				7,67
					102				7,37
					109				7,38
					116				7,41
					124				7,38
					131				7,39
					138				7,17

Tabela I.1 - Resultados dos ensaios da Série I.1
(pH da água de imersão do material das misturas 3 e 4 curadas a 20°C)

Mistura 3					Mistura 4				
Dias	A5	B5	C5	D5	Dias	A7	B7	C7	D7
1	10,47				1	10,87			
2	10,30				2	10,40			
4	10,41				6	9,23			
7	9,79				7	9,38			
9	9,30	10,35			8	8,98	9,77		
12	9,06	9,56			9	8,68	9,40		
15	8,94	8,98	9,31		11	8,73	9,33		
18	8,91	8,86	9,90		12			9,32	
23	8,78	8,81	8,93		14	8,75	9,41	9,52	
24				9,50	15	8,60	8,84	9,23	
26		8,68	8,85	9,60	19				9,31
28			8,85	9,55	20		8,73	9,12	9,36
33			8,61	9,03	23				9,30
38				8,78	25		8,33	8,61	9,25
43				8,56	32		8,31	8,38	8,82
50				8,58	40		7,61	7,59	7,67
58				7,71	48		7,58	7,44	7,62
74				7,72	52		7,56	7,60	7,55
81				7,66	55		7,42	7,96	7,60
88				7,23	62		7,07	7,20	7,14
95				7,48	66		7,16	7,24	7,34
102				7,33	69		7,46	7,19	7,38
109				7,20	76		7,26	7,22	7,27
116				7,29	83		7,21	7,24	7,20
124				7,15	90		7,26	7,18	7,33
131				7,13	98		7,19	7,15	7,21
138				6,97	105		7,00	6,96	6,97
					112		6,98	6,89	6,89

Tabela I.1 - Resultados dos ensaios da Série I.1
(pH da água de imersão do material das misturas 5 e 6 curadas a 20°C)

Mistura 5					Mistura 6				
Dias	A9	B9	C9	D9	Dias	A11	B11	C11	D11
8			9,43		8			9,37	
9			10,22		9			9,98	
12			9,17		12			9,06	
14			9,10		14			8,81	
15			8,89	9,33	15			8,63	9,16
16			8,51	8,91	16			8,15	9,02
17			8,76	9,92	17			8,52	9,00
18			8,63	9,49	18			8,71	9,36
21			8,67	9,02	21			8,51	8,85
23			8,12	8,51	23			8,15	8,36
28			7,96	8,55	28			7,75	7,93
29			7,95	8,30	29			8,06	7,90
31			7,80	8,16	31			7,88	7,91
35			7,98	8,09	35			7,89	7,91
39			7,87	7,94	39			7,77	7,86
					42			7,67	7,64
					49			7,50	7,46
					53				7,38
					56				7,28

Tabela I.1 - Resultados dos ensaios da
Série I.1 (pH da água de imersão do
material da mistura 7 curada a 20°C)

Mistura 7				
Dias	A13	B13	C13	D13
7		9,75		
8		9,70		
9		9,53		
10		8,91		
11		8,53		
12		8,58		
13		7,82		
14		7,76		
15		7,91	9,53	
16		7,73	10,02	
17		7,82	9,91	
18		7,66	9,49	
19		7,90	9,17	
21		7,71	9,02	9,81
22				10,14
23				9,95
24		7,60	8,71	9,45
25				9,30
26				9,38
29				8,98
31				8,90
33		7,17	7,51	7,55
34				8,48
36		7,28	7,61	7,98
40		6,95	7,22	7,10
47		6,86	6,95	7,03
53		6,92	7,07	6,88

Tabela I.2- Resultados dos ensaios da Série I.2
(pH da água de imersão do material das misturas 1 e 2 curadas a 130°C)

Mistura 1					Mistura 2				
Dias	A2	B2	C2	D2	Dias	A4	B4	C4	D4
1	12,55				1	10,56			
2	12,54				3	10,56			
3	12,16				4	10,38			
4	10,18				7	10,02			
6	9,85				9	9,60	11,02		
7	9,75				12	9,20	9,51		
9	9,54	10,49			15	9,26	9,54	9,74	
11	9,24	10,02			16	9,44	9,57	10,15	
12	9,41	10,07			18	9,39	9,42	10,30	
14	9,26	9,97			23	9,19	9,13	9,31	
15	9,40	9,95	10,80		25	9,05	8,83	8,98	9,36
18	8,99	9,57	10,37		26	8,92	8,77	8,76	9,81
20	8,90	9,18	9,93		29	8,78	8,70	9,02	9,28
23	8,80	9,09	9,62		33	8,86	8,86	9,11	9,53
26	8,75	8,90	9,22		38	8,15	8,69	9,02	9,29
27	8,93	8,90	9,30		43	8,30	8,48	8,80	9,35
29	8,75	9,05	9,32	10,21	50	8,00	8,24	8,78	9,16
30				10,13	58	7,46	7,35	7,53	7,88
34	8,38	8,62	8,95	9,60	74	7,52	7,64	7,64	7,70
35	9,29	8,94	8,76	9,60	81	7,55	7,54	7,54	7,59
36	8,63	8,66	9,22	9,53	88	7,16	7,13	7,22	7,21
39	8,77	8,62	8,67	9,52	95	7,56	7,54	7,47	7,56
43	8,55	8,55	8,71	9,40	102	7,26	7,31	7,33	7,27
48	8,47	8,33	8,10	9,10	109	7,35	7,31	7,32	7,27
53	7,49	7,58	7,80	8,30	116	7,18	7,20	7,38	7,35
60	7,58	7,60	7,64	7,97	124	7,32	7,39	7,42	7,28
68	8,05	7,83	7,58	7,48	131	7,21	7,16	7,23	7,28
74	7,83	7,71	7,60	7,56	138	7,05	6,99	7,02	7,05
81	7,53	7,58	7,50	7,53					
88	7,34	7,70	7,51	7,30					
95	7,73	7,63	7,60	7,49					
102	7,76	7,56	7,48	7,40					
109	7,24	7,26	7,34	7,14					
116	7,19	7,36	7,33	7,27					
124	7,42	7,26	7,24	7,27					
131	7,31	7,22	7,20	7,20					
138	7,21	6,99	7,00	6,95					

Tabela I.2- Resultados dos ensaios da Série I.2
(pH da água de imersão do material das misturas 3 e 4 curadas a 130°C)

Mistura 3					Mistura 4				
Dias	A6	B6	C6	D6	Dias	A8	B8	C8	D8
1	10,61				1	9,72			
2	10,53				2	10,03			
4	10,66				6	9,50			
7	9,96				7	9,00			
9	9,67	10,40			8	9,11	9,83		
12	9,55	9,76			9	8,86	9,71		
15	9,12	8,70	9,71		11	8,91	9,81		
16	9,47	9,75	10,22		12			10,10	
18	9,34	9,39	10,37		14	8,86	9,60	10,47	
23	9,10	9,18	9,26		15	9,15	9,30	9,76	
24	9,09	9,16	9,41	9,33	19				10,38
26	8,95	9,02	9,29	9,88	20	9,05	9,34	9,52	10,56
28	8,47	8,86	9,26	9,51	23				9,84
33	8,90	9,04	9,30	9,37	25	8,53	8,94	9,25	9,66
38	8,93	9,18	9,29	9,41	32	8,48	8,63	8,95	9,52
43	8,38	8,93	9,12	9,27	40	7,55	7,58	7,70	8,15
50	8,49	8,61	8,94	9,04	48	7,50	7,57	7,58	7,74
58	7,65	7,72	7,82	7,81	52	7,43	7,42	7,45	7,60
74	7,52	7,64	7,64	7,70	55	7,64	7,41	7,71	7,63
81	7,65	7,72	7,68	7,81	62	7,09	7,12	7,22	7,20
88	7,20	7,36	7,27	7,13	66	7,21	7,32	7,28	7,26
95	7,53	7,55	7,47	7,44	69	7,45	7,42	7,32	7,36
102	7,25	7,23	7,29	7,27	76	7,24	7,23	7,15	7,13
109	7,31	7,36	7,31	7,32	83	7,27	7,30	7,31	7,26
116				7,41	90	7,18	7,39	7,36	7,28
124	7,40	7,28	7,34	7,28	98	7,23	7,22	7,21	7,20
131	7,42	7,39	7,30	7,13	105	7,06	7,08	7,10	6,94
138	7,05	7,07	7,02	7,00	112	6,94	6,98	7,02	6,96

Tabela I.2- Resultados dos ensaios da Série I.2
(pH da água de imersão do material das misturas 5 e 6 curadas a 130°C)

Mistura 5					Mistura 6				
Dias	A10	B10	C10	D10	Dias	A12	B12	C12	D12
1	9,31				1	9,66			
3	9,57	9,40			3	9,58	8,52		
4	9,28	8,60			4	9,46	8,11		
6	9,16	9,02			6	9,23	8,16		
7	8,94	9,16			7	9,07	7,83		
8	8,95	9,30	9,36		8	8,96	8,19	8,36	
9	9,31	9,37	8,89		9	9,21	8,51	8,52	
12	8,78	9,01	9,26		12	8,68	8,52	8,18	
14	8,87	8,90	9,14		14	8,94	8,49	8,22	
15	8,48	8,70	9,02	8,98	15	8,85	8,22	8,10	8,05
16	8,27	8,15	8,78	8,51	16	8,68	7,86	7,75	7,62
17	8,53	8,57	8,97	9,52	17	8,58	8,20	7,97	7,76
18	8,66	8,62	9,07	9,48	18	9,03	8,57	8,16	8,36
21	8,93	8,97	9,00	9,43	21	8,94	8,42	8,17	8,19
23	8,64	8,47	8,44	9,10	23	8,64	8,14	7,84	7,91
28	7,80	7,90	8,12	8,62	28	8,17	7,76	7,68	7,78
29	7,96	7,95	7,96	8,34	29	8,41	8,06	7,71	7,64
31	8,01	7,88	7,68	8,60	31	8,34	7,85	7,58	7,45
35	7,70	7,98	8,00	8,17	35	8,12	7,85	7,67	7,67
39	7,61	7,94	7,64	7,78	39	8,32	7,90	7,60	7,30
42	7,49	7,58	7,71	7,72	42	7,85	7,67	7,46	7,44
49	7,35	7,43	7,42	7,44	49	7,29	7,56	7,48	7,23
53	7,29	7,42	7,36	7,38	53	7,35	7,38	7,45	7,33
56	7,45	7,34	7,31	7,27	56	7,41	7,35	7,51	7,42
63	7,19	7,18	7,17	7,22	61	7,37	7,28	7,17	7,13
70	7,41	7,42	7,35	7,39	68	7,63	7,03	7,23	6,99
77	7,22	7,26	7,31	7,36	75	7,18	7,18	7,15	7,07
85	7,46	7,26	7,22	7,33	83	7,69	7,23	6,99	6,96
92	7,23	7,17	7,10	7,10	90	7,42	7,07	6,86	6,93
99	7,11	7,08	7,00	7,11	97	7,38	7,01	6,83	6,81

Tabela I.2- Resultados dos ensaios da Série I.2 (pH da água de imersão do material das mistura 7 curada a 130°C)

Mistura 7				
Dias	A14	B14	C14	D14
1	10,16			
2	10,48			
3	9,95			
4	10,12			
5	9,87			
6	9,76			
7	9,54	10,20		
8	9,11	10,11		
9	8,75	9,73		
10	8,38	9,40		
11	7,50	9,18		
12	8,78	9,24		
13	8,41	9,21		
14	8,13	8,93		
15	7,71	8,95	10,29	
16	8,07	9,01	10,31	
17	7,80	8,63	9,88	
18	7,67	8,49	9,56	
19	8,01	8,51	9,55	
21	8,06	8,42	9,32	10,40
22				10,24
23				9,90
24	7,70	8,12	9,11	9,60
25				9,40
26				9,21
29				9,11
31				9,26
33	7,14	7,26	7,50	8,82
34				9,08
36	7,55	7,46	7,66	8,61
40	7,20	7,04	7,07	7,25
47	7,08	7,04	6,98	6,93
53	6,79	6,81	6,78	6,69

**ANEXO II - Resultados dos ensaios de caracterização do material
geopolimérico**

(SÉRIES II.1.1, II.1.2, II.2 E II.4)

Tabela II.1- Resultado dos ensaios de resistência mecânica à compressão para a Série II.1.1 (20°C)

Tempo (h)		Resistência (MPa)			Tempo (h)		Resistência (MPa)		
Cura	Imersão	n ₁	n ₂	n ₃	Cura	Imersão	n ₁	n ₂	n ₃
14	0 h (seco)	0,00	0,64	4,22	35	28 dias	2,16	1,48	2,70
14	24 h	0,79	0,00	0,00	35	35 dias	1,45	1,64	1,87
14	7 dias	0,00	1,25	1,31	35	42 dias	1,21	1,59	1,85
14	14 dias	0,58	1,08	0,00	35	63 dias	1,66	1,59	1,49
14	21 dias	0,94	0,64	0,00	35	91 dias	1,64	1,35	1,25
14	28 dias	1,15	0,94	0,00	42	0 h (seco)	2,63	4,91	9,12
14	35 dias	0,62	0,00	0,00	42	24 h	1,58	2,77	2,83
14	42 dias	0,47	0,00	0,00	42	7 dias	2,10	2,23	2,01
14	63 dias	0,56	0,00	0,00	42	14 dias	0,40	1,05	1,71
14	91 dias	0,59	0,00	0,00	42	21 dias	1,38	1,04	1,76
21	0 h (seco)	2,16	5,19	1,01	42	28 dias	1,21	1,21	1,89
21	24 h	1,64	0,43	0,00	42	35 dias	0,74	1,21	1,32
21	7 dias	1,48	1,25	0,74	42	42 dias	1,16	1,01	1,45
21	14 dias	0,37	1,42	1,04	42	63 dias	1,05	0,90	1,81
21	21 dias	1,48	0,00	0,50	42	91 dias	0,61	1,05	0,81
21	28 dias	0,00	0,48	0,00	63	0 h (seco)	4,54	4,93	5,38
21	35 dias	0,00	0,74	0,00	63	24 h	2,30	2,29	1,94
21	42 dias	0,00	0,80	0,94	63	7 dias	1,87	2,02	1,14
21	63 dias	0,00	0,48	0,00	63	14 dias	1,01	1,48	1,78
21	91 dias	0,80	0,00	1,13	63	21 dias	1,52	1,52	1,18
28	0 h (seco)	2,56	3,64	4,73	63	28 dias	1,75	1,78	0,92
28	24 h	0,00	0,42	0,00	63	35 dias	1,01	0,67	0,64
28	7 dias	1,07	0,00	0,53	63	42 dias	1,55	1,96	1,55
28	14 dias	0,83	0,00	0,00	63	63 dias	1,55	1,80	0,72
28	21 dias	0,60	0,00	0,00	63	91 dias	1,42	1,25	0,48
28	28 dias	0,00	0,00	0,00	91	0 h (seco)	3,44	4,25	8,91
28	35 dias	0,00	0,00	0,90	91	24 h	1,20	1,84	4,74
28	42 dias	0,00	0,00	0,00	91	7 dias	1,62	1,04	4,21
28	63 dias	0,00	0,00	0,00	91	14 dias	1,62	1,75	3,91
28	91 dias	0,00	0,00	0,00	91	21 dias	1,48	1,66	3,40
35	0 h (seco)	3,32	5,13	4,00	91	28 dias	1,69	2,01	3,49
35	24 h	2,23	2,29	4,06	91	35 dias	1,66	1,75	2,64
35	7 dias	1,97	2,29	2,92	91	42 dias	0,74	1,52	2,18
35	14 dias	1,55	1,66	0,58	91	63 dias	1,12	1,08	2,50
35	21 dias	0,72	1,69	0,50	91	91 dias	1,42	0,74	3,16

Tabela II.2- Resultado dos ensaios de resistência mecânica à compressão para a Série II.1.2 (80°C)

Tempo (h)		Resistência (MPa)			Tempo (h)		Resistência (MPa)		
Cura	Imersão	n ₁	n ₂	n ₃	Cura	Imersão	n ₁	n ₂	n ₃
7	0 h (seco)	18,93	25,64	12,96	35	0 h (seco)	14,92	17,00	10,99
7	24 h	9,34	11,19	6,19	35	24 h	7,20	8,16	4,53
7	7 dias	0,83	1,37	0,04	35	7 dias	2,63	2,70	2,91
7	14 dias	0,58	0,91	2,35	35	14 dias	2,50	2,13	3,06
7	21 dias	0,61	0,86	2,29	35	21 dias	2,63	4,40	3,51
7	28 dias	0,86	0,07	2,12	35	28 dias	4,08	1,84	1,88
7	35 dias	0,66	0,07	1,71	35	35 dias	3,40	3,21	2,35
7	42 dias	0,07	0,07	1,18	35	42 dias	3,55	1,58	2,13
7	63 dias	0,33	0,53	1,73	35	63 dias	2,96	1,01	1,86
7	91 dias	0,66	0,66	0,76	35	91 dias	1,05	0,53	2,09
14	0 h (seco)	10,72	13,41	11,89	42	0 h (seco)	10,06	15,12	11,32
14	24 h	4,67	3,81	2,36	42	24 h	8,74	9,86	5,36
14	7 dias	4,21	3,75	2,49	42	7 dias	7,89	8,37	3,13
14	14 dias	3,75	3,09	1,96	42	14 dias	5,19	6,09	2,28
14	21 dias	2,50	3,88	0,72	42	21 dias	4,87	5,52	2,49
14	28 dias	3,22	3,14	0,49	42	28 dias	4,40	4,25	2,01
14	35 dias	2,91	2,56	0,62	42	35 dias	3,55	4,34	2,06
14	42 dias	3,01	2,56	0,83	42	42 dias	4,68	3,72	1,57
14	63 dias	2,83	2,50	0,79	42	63 dias	3,33	3,88	1,57
14	91 dias	1,38	1,38		42	91 dias	3,19	3,56	1,50
21	0 h (seco)	12,82	16,96	15,40	63	0 h (seco)	32,15	28,01	13,57
21	24 h	7,43	8,72	5,18	63	24 h	9,60	14,66	3,40
21	7 dias	5,92	5,26	2,65	63	7 dias	8,65	6,31	1,52
21	14 dias	3,50	4,67	2,32	63	14 dias	5,38	5,59	1,35
21	21 dias	4,40	4,79	2,27	63	21 dias	4,00	5,52	0,63
21	28 dias	3,10	4,60	1,88	63	28 dias	4,56	4,13	0,71
21	35 dias	3,51	3,88	2,10	63	35 dias	3,00	4,44	0,66
21	42 dias	3,44	2,63	1,89	63	42 dias	3,35	4,27	0,66
21	63 dias	3,37	3,46	1,40	63	63 dias	3,88	4,00	0,74
21	91 dias	3,75	3,16	1,44	63	91 dias	2,35	3,94	0,74
28	0 h (seco)	12,69	13,41	11,21	91	0 h (seco)	10,25	16,25	7,12
28	24 h	5,72	6,03	4,34	91	24 h	5,75	6,50	3,14
28	7 dias	3,31	4,01	2,93	91	7 dias	0,88	2,44	1,22
28	14 dias	3,44	3,94	1,53	91	14 dias	1,31	1,64	0,54
28	21 dias	3,48	5,00	1,86	91	21 dias	1,31	1,58	0,71
28	28 dias	3,09	2,31	1,43	91	28 dias	1,25	1,48	0,72
28	35 dias	2,56	1,92	1,32	91	35 dias	0,94	0,97	
28	42 dias	1,99	2,17	1,09	91	42 dias	1,34	1,65	
28	63 dias	2,13	2,56	1,28	91	63 dias	0,50	0,92	
28	91 dias	2,43	3,53	1,05	91	91 dias	1,00	2,88	

Tabela II.3- Resultado dos ensaios de resistência a ácidos - Série II.2

Cura	Tempo de imersão (dias)	Massa (g)		Resistência à compressão (MPa)
		Inicial	Após imersão	
CH ₃ COOH - 5%	28,00	121,60	112,35	4,67
		122,50	111,96	2,88
		119,80	109,02	5,06
	56,00	121,40	110,50	5,19
		124,70	113,68	3,59
		122,20	112,29	6,88
	84,00	123,40	112,60	3,81
		121,90	113,00	9,54
		122,70	111,40	1,91
H ₂ SO ₄ - 5%	28,00	118,70	108,03	5,85
		118,20	107,34	8,35
		124,30	111,25	5,19
	56,00	125,30	113,14	4,27
		118,70	107,98	6,44
		124,40	111,82	5,19
	84,00	124,70	111,50	7,17
		125,80	113,90	4,04
		121,66	110,70	8,15

Tabela II.4 - Resultados do teste de durabilidade
Slake- Série II.4

Amostra AGA	Massa (g)	
Seca	A dta.	2047,80
	A esq .	2093,40
	B dta.	1996,20
	B esq.	2046,10
	C dta.	1964,90
	C esq.	2015,20
	E dta.	1792,00
	E esq.	1797,90
Seca após imersão	A dta.	2030,60
	A esq.	2058,40
	B dta.	1961,80
	B esq.	1982,40
	C dta.	1926,20
	C esq.	1943,10
	E dta.	1792,10
	E esq.	1798,10

Massa A = massa do tambor + massa da amostra seca

Massa B = massa do tambor + massa da amostra após o 1º ciclo

Massa C = massa do tambor

dta. - tambor do lado direito

esq. - tambor do lado esquerdo

**ANEXO III - Expressões para cálculo de momentos de distribuição
nas curvas DTR e soluções analíticas para o modelo ADR**

III.1. Momentos da distribuição para as curvas DTR

Na Tabela III.1. apresentam-se as expressões de cálculo para estimativa do tempo de residência (Eq. (III.1)) e variância (Eq. (III.2)), a partir das curvas C(t) ou E(t).

Tabela III.1. - Expressões para o cálculo dos momentos das curvas DTR (adaptado de Fogler (1991), Santamaria *et al.*(1999))

Expressão de cálculo	Aproximação
$T_m = \frac{\int_0^{\infty} t C(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt} = \int_0^{\infty} t E(t) dt$	$t_m = \frac{\sum_{i=1}^{n_A} t_i C \Delta t_i}{\sum_{i=1}^{n_A} C \Delta t_i} = \sum_{i=1}^{n_A} t_i E(t_i) \Delta t_i \quad (III.1)$
$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - \mu_m)^2 C(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt} = \int_0^{\infty} (t - T_m)^2 E(t) dt$	$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_A} (t_i - t_m)^2 C \Delta t_i}{\sum_{i=1}^{n_A} C \Delta t_i} = \sum_{i=1}^{n_A} t_i^2 E(t_i) \Delta t_i - t_m^2 \quad (III.2)$

T_m é o tempo médio de residência, t_m o tempo médio de residência de uma amostra discreta, σ^2 a variância, s^2 a variância de uma amostra discreta, C(t) a concentração de soluto em função do tempo, C a concentração de soluto no instante t, E(t) a função distribuição externa de idades, t o intervalo de tempo, t_i o tempo no instante i, Δt_i o intervalo de tempo entre amostragens e n_A o número de amostras.

III.2. Soluções analíticas para o modelo de advecção-dispersão-reação

III.2.1. Modelo de advecção-dispersão-reação

Em sistemas de tratamento por filtração com meio homogêneo e isotrópico, onde normalmente a lei de Darcy é válida, o transporte na direção perpendicular ao escoamento é desprezível em relação ao transporte na direção do escoamento (Bedient *et al.* (1999), Cherbeneau (2000)). Nestas condições, o modelo de advecção-dispersão-reação (ADR) definido na Eq. (2.9) transforma-se na Eq. (III.3), sendo $\theta_i = \frac{t_i}{\tau}$ e $\zeta_i = \frac{z_i}{L}$.

$$R \frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{D}{vL} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial \zeta^2} - \frac{\partial C}{\partial \zeta} \quad (III.3)$$

onde θ representa tempo de retenção, ou de residência, hidráulico adimensional, ζ a direção na vertical adimensional e (D/vL) o número de dispersão ou módulo da dispersão (N_d), que permite avaliar a extensão deste parâmetro, que é definido como o inverso do número de Peclet (P_e).

Seguidamente apresentam-se algumas as soluções analíticas para a Eq. (III.3), de acordo com diferentes condições de fronteira, aplicáveis a ensaios laboratoriais com sistemas de tratamento por filtração, com introdução instantânea de um volume conhecido de traçador à entrada. Na ausência de sorção, R é assumido igual à unidade.

III.2.2. Condições iniciais e de fronteira

A definição das condições de fronteiras pode incluir várias abordagens, sendo as mais utilizadas as que se referem ao fenómeno dispersivo e ao gradiente de concentrações no limite a montante ou a jusante. O desenvolvimento de soluções analíticas da equação deste modelo para aplicação a filtros biológicos considera, tradicionalmente, como referem Santamaria *et al.* (1999), condições do tipo aberto (quando existe dispersão fora, nas fronteiras e dentro de um troço do meio) e do tipo fechado (significa que existe dispersão apenas dentro do troço em estudo, fora dele a dispersão é considerada nula e o escoamento do tipo fluxo pistão). A combinação destas condições permite classificar os sistemas como aberto-aberto, aberto-fechado, fechado-aberto e fechado-fechado.

III.2.3 Soluções analíticas para um sistema com grande intensidade de dispersão

Se a curva resposta não for simétrica e apresentar um prolongamento em forma de cauda, a dispersão torna-se mais importante. O valor de N_d tenderá a ser elevado e a dispersão muito forte.

i) Assumindo contínua a concentração inicial de traçador em $z = 0$, Lapidus e Amundson (1952), citado por van Genuchten e Parker (1984), desenvolveu a solução representada pela Eq. (III.4).

$$C(z, 0) = 0 \quad (\text{condição inicial})$$

$$C(0, t) \Big|_{z=0^+} = \begin{cases} C_0, & (0 < t \leq t_{SL}) \\ 0, & (t > t_{SL}) \end{cases} \quad (\text{condição primeiro tipo de Dirichlet, na fronteira de montante})$$

$$\frac{\partial C}{\partial z}(\infty, t) = 0 \quad (\text{condição na fronteira de jusante})$$

$$E(\theta) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{1}{(4N_d R \theta)^{1/2}} (R - \theta) \right) + \frac{1}{2} \exp \left(\frac{1}{N_d} \right) x \operatorname{erfc} \left(\frac{1}{(4N_d R \theta)^{1/2}} (R + \theta) \right) \quad (\text{III.4})$$

sendo t_{SL} a duração do estímulo e $\operatorname{erfc}(x)$ a função complementar de erro definida por

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = 1 - \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \int_0^x e^{-z^2} dz \quad (\text{III.5})$$

De acordo com van Genuchten e Parker (1984), esta solução, por influencia da condição do tipo concentração a montante, não permite satisfazer a condição de conservação de massa quando o

traçador é facilmente sorvido na matriz sólida ou quando o transporte dispersivo no meio é muito superior ao adjetivo (*i.e.* para N_d superiores a 1).

ii) Considerando uma condição fronteira do tipo fluxo a montante e o gradiente nulo de concentrações em $z = L$, van Genuchten (1980) desenvolveu a solução definida na Eq. (III.6).

$$\begin{aligned}
 C(z, 0) &= 0 && \text{(condição inicial)} \\
 \left[-D \frac{\partial C}{\partial z} + vC \right] \Big|_{z=0^+} &= \begin{cases} vC_0, & (0 < t \leq t_{SL}) \\ 0, & (t > t_{SL}) \end{cases} && \text{(condição } \textit{terceiro tipo de Robin} \textit{ na} \\
 &&& \text{fronteira de montante)} \\
 \frac{\partial C}{\partial z}(L, t) &= 0 && \text{(condição na fronteira de jusante)} \\
 E(\theta) &= \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{1}{(4N_d R \theta)^{1/2}} (R - \theta) \right) + \left(\frac{\theta}{\pi N_d R} \right)^{1/2} x \left(3 + \frac{1}{2N_d} + \frac{\theta}{2N_d R} \right) x \\
 & \times \exp \left(-\frac{1}{4N_d R \theta} (R - \theta)^2 \right) - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{3}{N_d} + \frac{4\theta}{N_d R} + \frac{1}{2N_d^2 R^2} (R + \theta)^2 \right) x \\
 & \times \exp \left(\frac{1}{N_d} \right) x \operatorname{erfc} \left(\frac{1}{(4N_d R \theta)^{1/2}} (R + \theta) \right) && \text{(III.6)}
 \end{aligned}$$

Esta solução permite satisfazer a condição de conservação da massa num sistema *finito*, apresentando, segundo van Genuchten e Parker (1984), melhor convergência para valores de N_d inferiores a 0,010 e permite ajustar adequadamente as curvas DTR em ensaios laboratoriais.

De acordo com van Genuchten e Alves (1982), as soluções dadas pelas Eq. (III.4) e Eq. (III.6) apresentam convergência para a mesma solução para valores de N_d inferiores 0,010, ou seja baixos valores de dispersão, quando o transporte advertido se torna mais importante.

iii) Considerando que não ocorre perturbação das condições de escoamento antes, entre e após as fronteiras de um troço, o sistema pode ser considerado como aberto-aberto, assumindo N_d valor não nulo em qualquer ponto do escoamento. Para estas condições, Levenspiel (1986) deduziu a Eq. (II.7) para grande intensidade de dispersão.

$$E(\theta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi N_d \theta}} \exp \left(-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta N_d} \right) \quad \text{(III.7)}$$

O valor de N_d pode ser, inicialmente, estimado através da variância adimensional (s_θ^2):

$$s_\theta^2 = \frac{s^2}{t_m^2} = 2N_d + 8N_d^2 \quad \text{(III.8)}$$

Para ensaios com injeção discreta de um pequeno volume de traçador, a função $E(\theta)$, nas Eq. (III.4) e (III.6), é substituída pela seguinte função $E(\theta')$.

$$E(\theta') = \begin{cases} E(\theta), & 0 < \theta \leq \theta_{SL} \\ E(\theta) - E(\theta - \theta_{SL}), & \theta > \theta_{SL} \end{cases} \quad (III.9)$$

sendo θ_{SL} o tempo de duração da injeção de traçador, em unidades adimensionais.

iv) Quando se verificam perturbações nas secções imediatamente a jusante da entrada e a montante da saída de um troço, o sistema é considerado como fechado-fechado e soluções analíticas são difíceis de obter. N_d , que assume valor não nulo apenas entre as duas fronteiras, poderá ser determinado por aproximação a partir da Eq. (III.10), que relaciona a variância adimensional da curva resposta com o número de dispersão.

$$s_{\theta}^2 = \frac{s^2}{t_m^2} = 2N_d - 2N_d^2(1 - \exp(-1/N_d)) \quad (III.10)$$

Para valores de N_d entre 0,002 e 0,025, a dispersão é considerada intermédia e entre este valor e 0,200 é considerada forte (Santamaria *et al.*, 1999). A partir de 0,200 a dispersão começa a ser muito forte, com aparecimento de condições de mistura.

III.3. Erro de ajustamento

Qualquer processo de ajustamento paramétrico inclui o cálculo de um erro de ajustamento, sendo o erro médio quadrático (ζ) dado pela Eq. (III.11) (Rangaiah e Krishnaswamy (1990)) um dos mais utilizados.

$$\zeta = \frac{\left\{ \int_0^{\infty} [vc(t, t_m, \mathbf{P}) - ve(t)]^2 dt \right\}^{0,5}}{\left\{ \int_0^{\infty} [ve(t)]^2 dt \right\}^{0,5}} \quad (III.11)$$

Para um número discreto de resultados ζ é estimado por aproximação e designado por erro médio padrão (ζ_{MD}).

ANEXO IV - Resultados dos ensaios de sorção para o sistema sólido líquido e curva de calibração para o cloreto de sódio

IV. 1 Avaliação da sorção do NaCl nos AGA

Prepararam-se soluções concentradas de 0 mg/L, 2 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L e 90 mg/L de NaCl em água destilada. Colocou-se cerca de 20 g de AGA em 250 mL de cada uma das soluções. Foi determinada a condutividade inicial de cada uma das soluções.

Os frascos foram agitados durante 24 horas a temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, tal como sugerido por Leitão *et al.* (2001), tendo-se avaliado a condutividade após 0,5; 2,5; 6,5 e 24 horas em cada uma das 7 amostras. Para a estimativa das concentrações de NaCl nestes períodos de tempo, a partir dos valores de condutividade foi utilizada a curva de calibração correspondente, apresentada na Tabela VI.1.

Foi calculada a variação de concentração entre os períodos referidos que se apresenta na Figura IV.1, verificando-se que é pouco significativa e, portanto, a sorção de NaCl no AGA considera-se negligenciável.

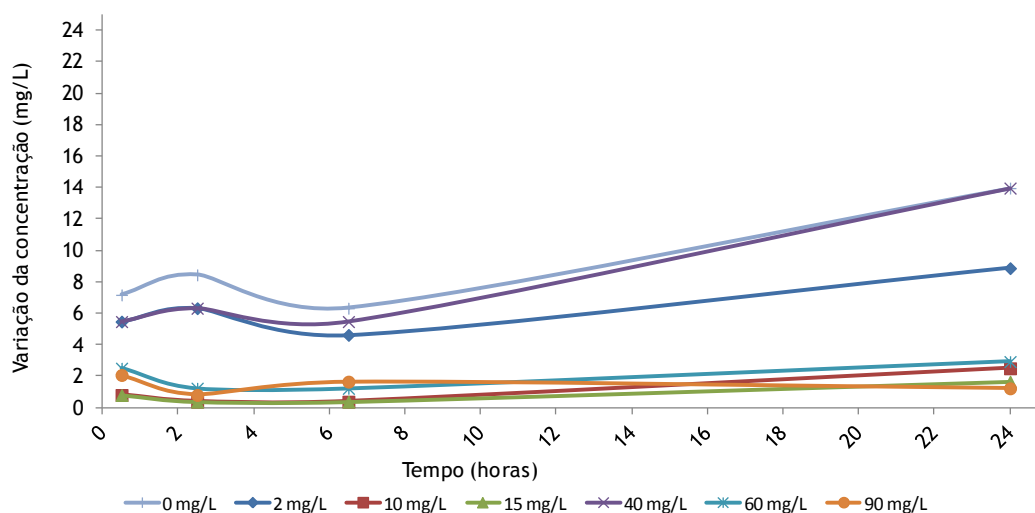


Figura IV.1. Variação da remoção de NaCl no tempo

IV.2 Curva de calibração para a condutividade e NaCl

Na Tabela IV.1. apresentam-se o intervalo de condutividade correspondente ao intervalo de concentrações de NaCl (entre 0 mg/L e 100 mg/L), bem como os parâmetros da curva de calibração linear.

Tabela IV.1 - Resultados dos ensaios para a definição da curvas de calibração NaCl vs condutividade

NaCl (mg/L)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
0	1
2	10
10	22
15	42
40	103
60	146
90	210
R^2 :	0,999
a_1 :	2,355
a_2 :	4,122

Nota: Condutividade = $a_1 \times (\text{concentração de NaCl}) + a_2$

Esta curva de calibração foi utilizada para estimar as concentrações de NaCl nos ensaios de traçagem e para avaliar a sorção do NaCl aos AGA.

ANEXO V - Resultados dos ensaios de traçagem

(SÉRIES III.1 E III.2)

Tabela V.1 - Variação de $E(\Theta_i)$ com Θ_i - Série III.1.1.1
(sem biomassa, toma P1 e caudal 1 L/h)

Tempo (h)	C (ti)	E (ti)	Θ_i	E (Θ_i)
0,00	0,00	0,000	0,00	0,000
0,08	39,67	0,027	0,16	0,014
0,17	38,00	0,026	0,33	0,013
0,25	34,25	0,023	0,49	0,012
0,33	34,25	0,023	0,65	0,012
0,50	34,25	0,023	0,98	0,012
0,67	33,41	0,023	1,31	0,012
0,83	31,74	0,022	1,64	0,011
1,00	25,07	0,017	1,96	0,009
1,17	17,14	0,012	2,29	0,006
1,33	5,46	0,004	2,62	0,002
1,42	1,71	0,001	2,78	0,001
1,50	0,00	0,000	2,94	0,000
1,67	0,00	0,000	3,27	0,000
1,83	0,00	0,000	3,60	0,000
2,00	0,00	0,000	3,93	0,000
2,17	0,00	0,000	4,25	0,000
2,33	0,00	0,000	4,58	0,000
2,50	0,00	0,000	4,91	0,000

Tabela V.2 - Variação de $E(\Theta_i)$ com Θ_i - Série III.1.1.2
(sem biomassa, toma P1 e caudal 2 L/h)

Tempo (h)	C(ti)	E (ti)	Θ_i	E (Θ_i)
0,00	0,00	0,000	0,00	0,000
0,05	53,85	0,070	0,16	0,022
0,10	37,17	0,049	0,32	0,015
0,15	27,57	0,036	0,47	0,011
0,20	20,90	0,027	0,63	0,009
0,25	16,73	0,022	0,79	0,007
0,30	14,64	0,019	0,95	0,006
0,35	10,89	0,014	1,11	0,004
0,40	9,63	0,013	1,27	0,004
0,45	8,38	0,011	1,42	0,003
0,50	7,55	0,010	1,58	0,003
0,55	7,97	0,010	1,74	0,003
0,63	7,13	0,009	2,00	0,003
0,72	6,71	0,009	2,27	0,003
0,80	5,88	0,008	2,53	0,002
0,97	6,71	0,009	3,06	0,003
1,13	6,30	0,008	3,59	0,003
1,38	4,63	0,006	4,38	0,002
1,63	2,13	0,003	5,17	0,001
1,88	0,04	0,000	5,96	0,000
2,13	0,00	0,000	6,75	0,000

Tabela V.3 - Variação de E(Θ_i) com Θ_i - Série III.1.1.3
(sem biomassa, toma P1 e caudal 3 L/h)

Tempo (h)	C (ti)	E (ti)	Θ_i	E (Θ_i)
0,00	0,00	0,000	0,00	0,000
0,08	21,73	0,071	0,44	0,014
0,17	16,73	0,055	0,87	0,010
0,25	10,47	0,034	1,31	0,007
0,33	8,38	0,027	1,74	0,005
0,42	2,96	0,010	2,18	0,002
0,50	0,87	0,003	2,62	0,001
0,58	0,00	0,000	3,05	0,000
0,67	0,00	0,000	3,49	0,000
0,75	0,00	0,000	3,93	0,000
0,83	0,00	0,000	4,36	0,000
0,92	0,00	0,000	4,80	0,000
1,00	0,00	0,000	5,23	0,000

Tabela V.4 - Variação de E(Θ_i) com Θ_i - Série III.1.2.1
(sem biomassa, toma P2 e caudal 1 L/h)

Tempo (h)	C (ti)	E (ti)	Θ_i	E (Θ_i)
0,00	0,00	0,000	0,00	0,000
0,08	20,90	0,010	0,10	0,008
0,17	40,09	0,019	0,19	0,016
0,25	41,34	0,019	0,29	0,017
0,33	39,25	0,018	0,39	0,016
0,42	35,08	0,016	0,48	0,014
0,50	34,66	0,016	0,58	0,014
0,58	28,41	0,013	0,67	0,011
0,67	21,32	0,010	0,77	0,009
0,75	19,23	0,009	0,87	0,008
0,83	17,56	0,008	0,96	0,007
0,92	16,73	0,008	1,06	0,007
1,00	15,48	0,007	1,16	0,006
1,17	13,81	0,006	1,35	0,006
1,33	12,55	0,006	1,54	0,005
1,50	10,89	0,005	1,73	0,004
1,67	10,05	0,005	1,93	0,004
1,83	8,80	0,004	2,12	0,004
2,00	8,80	0,004	2,31	0,004
2,25	8,80	0,004	2,60	0,004
2,75	7,97	0,004	3,18	0,003
3,25	6,30	0,003	3,76	0,003
3,75	3,79	0,002	4,34	0,002
4,00	2,54	0,001	4,62	0,001
4,25	2,96	0,001	4,91	0,001
4,50	2,54	0,001	5,20	0,001
5,00	1,71	0,001	5,78	0,001
5,50	0,00	0,000	6,36	0,000

Tabela V.5 - Variação de $E(\Theta_i)$ com Θ_i - Série III.1.2.2
(sem biomassa, toma P2 e caudal 2 L/h)

Tempo (h)	C(ti)	E(ti)	Θ_i	E (Θ_i)
0,00	0,00	0,000	0,00	0,000
0,08	4,63	0,017	0,26	0,005
0,17	10,47	0,038	0,51	0,012
0,25	10,05	0,036	0,77	0,012
0,33	9,63	0,035	1,02	0,011
0,42	8,38	0,030	1,28	0,010
0,50	6,71	0,024	1,53	0,008
0,58	3,79	0,014	1,79	0,004
0,67	1,71	0,006	2,04	0,002
0,75	0,04	0,000	2,30	0,000
0,83	0,00	0,000	2,55	0,000
0,92	0,00	0,000	2,81	0,000
1,00	0,00	0,000	3,06	0,000
1,17	0,00	0,000	3,57	0,000
1,33	0,00	0,000	4,09	0,000
1,50	0,00	0,000	4,60	0,000
1,67	0,00	0,000	5,11	0,000

Tabela V.6 - Variação de $E(\Theta_i)$ com Θ_i - Série III.1.2.3
(sem biomassa, toma P2 e caudal 3 L/h)

Tempo (h)	C (ti)	E (ti)	Θ_i	E (Θ_i)
0,00	0,00	0,000	0,00	0,000
0,08	8,38	0,021	0,27	0,007
0,17	20,06	0,050	0,54	0,016
0,25	17,56	0,044	0,80	0,014
0,33	12,14	0,030	1,07	0,009
0,42	7,55	0,019	1,34	0,006
0,50	4,21	0,011	1,61	0,003
0,58	3,38	0,008	1,88	0,003
0,67	2,96	0,007	2,15	0,002
0,75	1,29	0,003	2,41	0,001
0,83	0,87	0,002	2,68	0,001
1,00	0,87	0,002	3,22	0,001
1,17	0,46	0,001	3,75	0,000
1,33	0,00	0,000	4,29	0,000
1,50	0,00	0,000	4,83	0,000

Tabela V.7 - Variação de $E(\Theta_i)$ com Θ_i - Série III.1.3.1
(sem biomassa, toma P3 e caudal 1 L/h)

Tempo (h)	C (ti)	E (ti)	Θ_i	E (Θ_i)
0,00	0,00	0,000	0,00	0,000
0,08	86,39	0,024	0,09	0,023
0,17	82,64	0,023	0,17	0,022
0,25	68,46	0,019	0,26	0,018
0,33	54,27	0,015	0,34	0,015
0,42	45,51	0,013	0,43	0,012
0,50	37,17	0,010	0,51	0,010
0,58	31,74	0,009	0,60	0,009
0,67	27,57	0,008	0,68	0,007
0,75	25,49	0,007	0,77	0,007
0,83	22,98	0,006	0,85	0,006
0,92	21,73	0,006	0,94	0,006
1,00	19,23	0,005	1,02	0,005
1,08	17,14	0,005	1,11	0,005
1,17	16,31	0,005	1,19	0,004
1,33	16,31	0,005	1,36	0,004
1,50	19,23	0,005	1,54	0,005
1,67	19,23	0,005	1,71	0,005
1,92	18,81	0,005	1,96	0,005
2,17	18,40	0,005	2,22	0,005
2,67	14,22	0,004	2,73	0,004
3,17	13,39	0,004	3,24	0,004
3,67	12,14	0,003	3,75	0,003
4,17	10,47	0,003	4,27	0,003
4,67	8,80	0,002	4,78	0,002
5,17	6,71	0,002	5,29	0,002
5,67	5,88	0,002	5,80	0,002
6,17	4,21	0,001	6,31	0,001
6,67	0,00	0,000	6,82	0,000

Tabela V.8 - Variação de $E(\Theta_i)$ com Θ_i - Série III.1.3.2
(sem biomassa, toma P3 e caudal 2 L/h)

Tempo (h)	C (ti)	E (ti)	Θ_i	E (Θ_i)
0,00	33,41	0,000	0,00	0,000
0,08	104,75	0,017	0,13	0,011
0,17	119,77	0,019	0,26	0,012
0,25	112,68	0,018	0,39	0,012
0,33	105,58	0,017	0,52	0,011
0,42	95,99	0,015	0,65	0,010
0,50	85,14	0,014	0,78	0,009
0,58	79,30	0,013	0,90	0,008
0,67	68,46	0,011	1,03	0,007
0,75	63,03	0,010	1,16	0,007
0,83	55,52	0,009	1,29	0,006
0,92	49,68	0,008	1,42	0,005
1,00	45,93	0,007	1,55	0,005
1,08	42,17	0,007	1,68	0,004
1,17	38,84	0,006	1,81	0,004
1,25	37,59	0,006	1,94	0,004
1,33	36,33	0,006	2,07	0,004
1,42	35,92	0,006	2,20	0,004
1,58	35,08	0,006	2,45	0,004
1,75	33,83	0,005	2,71	0,004
1,92	0,00	0,000	2,97	0,000
2,08	0,00	0,000	3,23	0,000
2,25	0,00	0,000	3,49	0,000
2,42	0,00	0,000	3,75	0,000
2,58	0,00	0,000	4,00	0,000
2,75	0,00	0,000	4,26	0,000
2,92	0,00	0,000	4,52	0,000
3,08	0,00	0,000	4,78	0,000
3,25	0,00	0,000	5,04	0,000

Tabela V.9 - Variação de E(Θ_i) com Θ_i - Série III.1.3.3
(sem biomassa, toma P3 e caudal 3 L/h)

Tempo (h)	C (ti)	E (ti)	Θ_i	E (Θ_i)
0,00	0,00	0,000	0,00	0,000
0,08	32,58	0,012	0,19	0,005
0,17	80,97	0,031	0,38	0,013
0,25	73,88	0,028	0,57	0,012
0,33	64,70	0,025	0,76	0,011
0,42	60,11	0,023	0,95	0,010
0,50	53,44	0,020	1,14	0,009
0,58	39,25	0,015	1,33	0,007
0,67	33,00	0,013	1,52	0,005
0,75	29,66	0,011	1,71	0,005
0,83	21,73	0,008	1,91	0,004
0,92	13,81	0,005	2,10	0,002
1,00	10,47	0,004	2,29	0,002
1,08	7,13	0,003	2,48	0,001
1,17	2,96	0,001	2,67	0,000
1,25	1,29	0,000	2,86	0,000
1,33	0,46	0,000	3,05	0,000
1,50	0,00	0,000	3,43	0,000
1,67	0,00	0,000	3,81	0,000
1,83	0,00	0,000	4,19	0,000
2,00	0,00	0,000	4,57	0,000
2,17	0,00	0,000	4,95	0,000

Tabela V.10 - Variação de E(Θ_i) com Θ_i - Série III.2.1.1
(com biomassa, toma P1 e caudal 1 L/h)

Tempo (h)	C (ti)	E (ti)	Θ_i	E (Θ_i)
0,00	0,00	0,000	0,00	0,000
0,08	85,98	0,031	0,32	0,008
0,17	183,18	0,065	0,65	0,017
0,25	113,51	0,040	0,97	0,010
0,33	76,38	0,027	1,30	0,007
0,42	44,68	0,016	1,62	0,004
0,50	24,65	0,009	1,95	0,002
0,58	14,22	0,005	2,27	0,001
0,67	10,05	0,004	2,59	0,001
0,75	4,63	0,002	2,92	0,000
0,83	2,96	0,001	3,24	0,000
0,92	0,87	0,000	3,57	0,000
1,00	0,00	0,000	3,89	0,000
1,08	0,00	0,000	4,22	0,000
1,17	0,00	0,000	4,54	0,000
1,25	0,00	0,000	4,86	0,000
1,33	0,00	0,000	5,19	0,000

Tabela V.11 - Variação de $E(\Theta_i)$ com Θ_i - Série III.2.1.2
(com biomassa, toma P1 e caudal 2 L/h)

Tempo (h)	C (ti)	E (ti)	Θ_i	E (Θ_i)
0,00	0,00	0,000	0,00	0,000
0,08	34,25	0,094	0,62	0,013
0,17	33,00	0,090	1,24	0,012
0,25	5,88	0,016	1,86	0,002
0,33	0,00	0,000	2,48	0,000
0,42	0,00	0,000	3,10	0,000
0,50	0,00	0,000	3,72	0,000
0,58	0,00	0,000	4,34	0,000
0,67	0,00	0,000	4,96	0,000

Tabela V.12 - Variação de $E(\Theta_i)$ com Θ_i - Série III.2.1.3
(com biomassa, toma P1 e caudal 3 L/h)

Tempo (h)	C (ti)	E (ti)	Θ_i	E (Θ_i)
0,00	0,00	0,000	0,00	0,000
0,08	15,06	0,022	0,30	0,006
0,17	37,59	0,055	0,61	0,015
0,25	28,41	0,042	0,91	0,011
0,33	22,98	0,034	1,21	0,009
0,42	16,73	0,025	1,52	0,007
0,50	10,47	0,015	1,82	0,004
0,58	5,05	0,007	2,12	0,002
0,67	0,00	0,000	2,43	0,000
0,83	0,00	0,000	3,03	0,000
1,00	0,00	0,000	3,64	0,000
1,17	0,00	0,000	4,25	0,000
1,33	0,00	0,000	4,85	0,000

Tabela V.13 - Variação de $E(\Theta_i)$ com Θ_i - Série III.2.2.1
(com biomassa, toma P2 e caudal 1 L/h)

Tempo (h)	C (ti)	E (ti)	Θ_i	E (Θ_i)
0,00	0,00	0,000	0,00	0,000
0,08	7,13	0,001	0,07	0,001
0,17	32,16	0,005	0,15	0,006
0,25	50,93	0,008	0,22	0,009
0,33	63,03	0,010	0,30	0,012
0,42	65,54	0,011	0,37	0,012
0,50	67,62	0,011	0,45	0,012
0,58	68,46	0,011	0,52	0,013
0,67	67,62	0,011	0,59	0,012
0,75	65,54	0,011	0,67	0,012
0,83	63,87	0,010	0,74	0,012
0,92	62,62	0,010	0,82	0,011
1,00	60,53	0,010	0,89	0,011
1,08	60,53	0,010	0,96	0,011
1,17	60,53	0,010	1,04	0,011
1,25	59,70	0,010	1,11	0,011
1,42	57,19	0,009	1,26	0,010
1,58	55,94	0,009	1,41	0,010
1,75	51,77	0,008	1,56	0,009
1,92	48,01	0,008	1,71	0,009
2,08	43,84	0,007	1,86	0,008
2,33	36,33	0,006	2,08	0,007
2,58	33,41	0,005	2,30	0,006
3,08	21,73	0,004	2,75	0,004
3,58	14,64	0,002	3,19	0,003
4,08	5,88	0,001	3,64	0,001
4,58	0,00	0,000	4,08	0,000
5,08	0,00	0,000	4,53	0,000
5,58	0,00	0,000	4,97	0,000

Tabela V.14 - Variação de $E(\Theta_i)$ com Θ_i - Série III.2.2.2
(com biomassa, toma P2 e caudal 2 L/h)

Tempo (h)	C (ti)	E (ti)	Θ_i	E (Θ_i)
0,00	0,00	0,000	0,00	0,000
0,08	5,88	0,002	0,11	0,001
0,17	37,59	0,012	0,22	0,009
0,25	51,77	0,017	0,32	0,013
0,33	50,93	0,016	0,43	0,013
0,42	49,27	0,016	0,54	0,012
0,50	46,76	0,015	0,65	0,012
0,58	44,68	0,014	0,76	0,011
0,67	41,76	0,013	0,86	0,010
0,75	39,25	0,013	0,97	0,010
0,83	38,42	0,012	1,08	0,009
0,92	37,59	0,012	1,19	0,009
1,00	32,58	0,010	1,29	0,008
1,08	27,57	0,009	1,40	0,007
1,17	23,40	0,007	1,51	0,006
1,25	20,90	0,007	1,62	0,005
1,33	19,23	0,006	1,73	0,005
1,50	19,23	0,006	1,94	0,005
1,67	17,56	0,006	2,16	0,004
2,42	14,22	0,005	3,13	0,004
2,92	6,30	0,002	3,78	0,002
3,42	0,00	0,000	4,42	0,000
3,92	0,00	0,000	5,07	0,000

Tabela V.15 - Variação de $E(\Theta_i)$ com Θ_i - Série III.2.2.3
(com biomassa, toma P2 e caudal 3 L/h)

Tempo (h)	C (ti)	E (ti)	Θ_i	E (Θ_i)
0,00	0,00	0,000	0,00	0,000
0,08	26,74	0,020	0,25	0,007
0,17	52,19	0,039	0,50	0,013
0,25	53,44	0,039	0,74	0,013
0,33	42,59	0,031	0,99	0,011
0,42	30,91	0,023	1,24	0,008
0,50	22,98	0,017	1,49	0,006
0,58	16,73	0,012	1,73	0,004
0,67	12,14	0,009	1,98	0,003
0,75	7,13	0,005	2,23	0,002
0,83	4,63	0,003	2,48	0,001
0,92	1,29	0,001	2,72	0,000
1,00	0,00	0,000	2,97	0,000
1,17	0,00	0,000	3,47	0,000
1,33	0,00	0,000	3,96	0,000
1,50	0,00	0,000	4,46	0,000
1,67	0,00	0,000	4,95	0,000

Tabela V.16 - Variação de $E(\Theta_i)$ com Θ_i - Série III.2.3.1
(com biomassa, toma P3 e caudal 1 L/h)

Tempo (h)	C (ti)	E (ti)	Θ_i	E (Θ_i)
0,00	0,00	0,000	0,00	0,000
0,08	43,84	0,005	0,06	0,006
0,17	50,10	0,005	0,12	0,007
0,25	55,94	0,006	0,18	0,008
0,33	60,11	0,006	0,24	0,009
0,42	68,87	0,007	0,30	0,010
0,50	75,55	0,008	0,36	0,011
0,58	83,06	0,009	0,42	0,012
0,67	84,73	0,009	0,48	0,012
0,75	87,23	0,009	0,54	0,012
0,83	88,48	0,009	0,60	0,013
0,92	88,06	0,009	0,66	0,013
1,00	84,73	0,009	0,72	0,012
1,08	79,30	0,008	0,78	0,011
1,17	73,88	0,008	0,85	0,011
1,25	69,29	0,007	0,91	0,010
1,33	65,12	0,007	0,97	0,009
1,42	61,36	0,006	1,03	0,009
1,50	59,28	0,006	1,09	0,008
1,58	56,77	0,006	1,15	0,008
1,67	52,60	0,005	1,21	0,008
1,75	48,43	0,005	1,27	0,007
1,83	45,93	0,005	1,33	0,007
1,92	43,43	0,004	1,39	0,006
2,00	40,51	0,004	1,45	0,006
2,08	38,42	0,004	1,51	0,005
2,17	35,92	0,004	1,57	0,005
2,33	34,25	0,004	1,69	0,005
2,50	32,16	0,003	1,81	0,005
2,67	30,08	0,003	1,93	0,004
2,83	27,99	0,003	2,05	0,004
3,00	27,16	0,003	2,17	0,004
3,25	25,07	0,003	2,35	0,004
3,50	23,40	0,002	2,54	0,003
3,75	22,15	0,002	2,72	0,003
4,00	20,06	0,002	2,90	0,003
4,25	18,81	0,002	3,08	0,003
4,50	17,14	0,002	3,26	0,002
4,75	15,48	0,002	3,44	0,002
5,00	0,00	0,000	3,62	0,000
5,25	0,00	0,000	3,80	0,000
5,50	0,00	0,000	3,98	0,000
5,75	0,00	0,000	4,17	0,000
6,00	0,00	0,000	4,35	0,000
6,25	0,00	0,000	4,53	0,000
6,50	0,00	0,000	4,71	0,000
6,75	0,00	0,000	4,89	0,000
7,00	0,00	0,000	5,07	0,000

Tabela V.17 - Variação de $E(\Theta_i)$ com Θ_i - Série III.2.3.2
(com biomassa, toma P3 e caudal 2 L/h)

Tempo (h)	C (ti)	E (ti)	Θ_i	E (Θ_i)
0,00	0,00	0,000	0,00	0,000
0,08	7,13	0,005	0,16	0,003
0,17	17,14	0,012	0,32	0,006
0,25	27,16	0,019	0,48	0,010
0,33	36,75	0,026	0,64	0,013
0,42	40,51	0,028	0,80	0,015
0,50	39,67	0,028	0,96	0,014
0,58	31,74	0,022	1,12	0,012
0,67	25,49	0,018	1,28	0,009
0,75	18,81	0,013	1,44	0,007
0,83	14,64	0,010	1,60	0,005
0,92	11,30	0,008	1,76	0,004
1,00	8,38	0,006	1,92	0,003
1,17	5,46	0,004	2,24	0,002
1,33	2,13	0,001	2,56	0,001
1,50	0,00	0,000	2,88	0,000
1,67	0,00	0,000	3,20	0,000
1,83	0,00	0,000	3,52	0,000
2,00	0,00	0,000	3,84	0,000
2,17	0,00	0,000	4,16	0,000
2,33	0,00	0,000	4,48	0,000
2,50	0,00	0,000	4,80	0,000
2,67	0,00	0,000	5,13	0,000

Tabela V.18 - Variação de $E(\Theta_i)$ com Θ_i - Série III.2.3.3
(com biomassa, toma P3 e caudal 3 L/h)

Tempo (h)	C (ti)	E (ti)	Θ_i	$E(\Theta_i)$
0,00	0,00	0,000	0,00	0,000
0,08	4,63	0,004	0,21	0,001
0,17	27,57	0,022	0,42	0,009
0,25	39,67	0,032	0,62	0,013
0,33	42,59	0,034	0,83	0,014
0,42	44,68	0,036	1,04	0,014
0,50	39,67	0,032	1,25	0,013
0,58	25,49	0,021	1,46	0,008
0,67	14,22	0,011	1,67	0,005
0,75	7,97	0,006	1,87	0,003
0,83	1,71	0,001	2,08	0,001
0,92	0,00	0,000	2,29	0,000
1,00	0,00	0,000	2,50	0,000
1,08	0,00	0,000	2,71	0,000
1,17	0,00	0,000	2,92	0,000
1,25	0,00	0,000	3,12	0,000
1,33	0,00	0,000	3,33	0,000
1,42	0,00	0,000	3,54	0,000
1,50	0,00	0,000	3,75	0,000
1,58	0,00	0,000	3,96	0,000
1,67	0,00	0,000	4,17	0,000
1,75	0,00	0,000	4,37	0,000
1,83	0,00	0,000	4,58	0,000
1,92	0,00	0,000	4,79	0,000
2,00	0,00	0,000	5,00	0,000

ANEXO VI - Resultados dos ensaios de sorção

(SÉRIE IV)

Tabela VI.1 - Resultados dos ensaios de sorção para o N-NH₄ (mg/L) - Série IV.1

Nº ciclos	pHi	pHf	Ci	Cf
0	6,93	6,72	99,2	99,20
1	6,93	8,08	99,2	96,20
2	6,93	8,00	99,2	94,20
3	6,93	8,11	99,2	98,20
4	6,93	8,14	99,2	99,80
5	6,93	8,15	99,2	101,00
6	6,93	8,11	99,2	96,20
7	6,93	8,08	99,2	101,20
8	6,93	8,08	99,2	102,50
9	6,93	8,05	99,2	100,40
10	6,93	8,11	99,2	99,10
11	6,93	8,18	99,2	96,50
12	6,65	8,14	101,0	96,30
13	6,65	8,19	101,0	96,40
14	6,65	8,11	101,0	94,60
15	6,65	8,13	101,0	98,70
16	6,65	8,08	101,0	101,20
17	6,65	8,07	101,0	102,40
18	6,65	8,04	101,0	102,60
19	6,65	8,04	101,0	100,50
20	6,65	8,00	101,0	99,30
21	6,65	8,02	101,0	99,40
22	6,65	7,98	101,0	98,70
23	6,65	7,99	101,0	96,60
24	6,71	8,00	101,2	99,40
25	6,71	8,04	101,2	96,40
26	6,71	8,05	101,2	93,40
27	6,71	8,09	101,2	99,20
28	6,71	7,95	101,2	99,80
29	6,71	8,01	101,2	101,00
30	6,71	8,00	101,2	100,20
31	6,71	7,99	101,2	100,60
32	6,71	8,01	101,2	101,40
33	6,61	8,04	100,1	99,60
34	6,61	8,05	100,1	99,50
35	6,61	8,00	100,1	96,50
36	6,61	7,99	100,1	98,80
37	6,61	8,04	100,1	98,00
38	6,61	8,01	100,1	99,60
39	6,61	7,99	100,1	97,50
40	6,61	7,99	100,1	97,80

Tabela VI.1 - Resultados dos ensaios de sorção para o N-NH₄ (mg/L) - Série IV.1 (continuação)

Nº ciclos	pHi	pHf	Ci	Cf
41	6,61	7,96	100,1	97,50
42	6,61	7,96	100,1	98,00
43	6,61	7,96	100,1	98,20
44	6,61	7,95	100,1	99,30
45	6,88	7,98	98,7	99,30
46	6,88	8,00	98,7	98,40
47	6,88	7,96	98,7	98,00
48	6,88	7,95	98,7	98,20
49	6,88	7,99	98,7	97,60
50	6,88	8,03	98,7	98,10
51	6,88	8,00	98,7	98,50
52	6,88	7,98	98,7	99,30
53	6,88	7,97	98,7	100,10
54	6,88	7,96	98,7	100,50
55	6,73	7,99	99,2	100,60
56	6,73	8,00	99,2	99,60
57	6,73	8,03	99,2	99,10
58	6,73	7,98	99,2	99,00
59	6,73	7,95	99,2	99,30
60	6,73	7,98	99,2	99,10
61	6,73	8,04	99,2	100,10
62	6,73	8,03	99,2	100,50
63	6,73	7,98	99,2	99,20
64	6,73	7,97	99,2	99,10
65	6,52	7,96	100,9	98,80
66	6,52	7,99	100,9	99,10
67	6,52	7,98	100,9	99,50
68	6,52	7,96	100,9	99,00
69	6,52	7,95	100,9	98,80
70	6,52	7,94	100,9	98,50
71	6,52	7,96	100,9	99,20
72	6,52	7,95	100,9	100,10
73	6,52	7,94	100,9	99,70
74	6,52	7,94	100,9	99,80
75	6,52	7,93	100,9	99,20
76	6,75	7,92	100,6	100,10
77	6,75	7,92	100,6	99,40
78	6,75	7,91	100,6	99,10
79	6,75	7,91	100,6	99,10
80	6,75	7,90	100,6	99,40

Tabela VI.2 - Resultados dos ensaios de sorção para o N-NO₃ (mg/L) - Série IV.2

Nº ciclos	pHi	pHf	Ci	Cf
0	6,66	6,68	100,8	100,80
1	6,66	7,78	100,8	94,10
2	6,66	7,77	100,8	92,60
3	6,66	7,82	100,8	96,80
4	6,66	7,86	100,8	96,50
5	6,66	7,72	100,8	91,20
6	6,66	7,78	100,8	98,80
7	6,66	7,77	100,8	91,20
8	6,66	7,76	100,8	98,60
9	6,66	7,82	100,8	101,00
10	6,66	7,88	100,8	102,30
11	6,66	7,81	100,8	102,40
12	6,69	7,81	101,1	103,00
13	6,69	7,86	101,1	99,50
14	6,69	7,84	101,1	100,20
15	6,69	7,85	101,1	99,60
16	6,69	7,83	101,1	99,80
17	6,69	7,86	101,1	98,20
18	6,69	7,85	101,1	98,60
19	6,69	7,79	101,1	100,20
20	6,69	7,78	101,1	100,60
21	6,69	7,76	101,1	101,00
22	6,69	7,78	101,1	103,40
23	6,69	7,75	101,1	104,10
24	6,75	7,77	100,5	101,60
25	6,75	7,81	100,5	99,30
26	6,75	7,78	100,5	98,20
27	6,75	7,81	100,5	99,00
28	6,75	7,82	100,5	97,20
29	6,75	7,75	100,5	96,40
30	6,75	7,78	100,5	96,30
31	6,75	7,76	100,5	95,20
32	6,75	7,78	100,5	98,90
33	6,75	7,81	100,5	91,00
34	6,71	7,82	99,4	100,20
35	6,71	7,77	99,4	100,40
36	6,71	7,76	99,4	99,60
37	6,71	7,81	99,4	99,80
38	6,71	7,78	99,4	101,20
39	6,71	7,76	99,4	100,60
40	6,71	7,76	99,4	100,20

Tabela VI.2 - Resultados dos ensaios de sorção para o N-NO₃ (mg/L) - Série IV.2 (continuação)

Nº ciclos	pHi	pHf	Ci	Cf
41	6,71	7,78	99,4	99,40
42	6,71	7,77	99,4	99,20
43	6,71	7,76	99,4	98,60
44	6,71	7,75	99,4	98,30
45	6,68	7,75	98,6	99,10
46	6,68	7,73	98,6	99,80
47	6,68	7,75	98,6	100,20
48	6,68	7,73	98,6	100,20
49	6,68	7,72	98,6	99,40
50	6,68	7,71	98,6	99,10
51	6,68	7,71	98,6	98,20
52	6,68	7,72	98,6	98,60
53	6,68	7,75	98,6	99,30
54	6,68	7,73	98,6	99,50
55	6,65	7,72	99,5	98,20
56	6,65	7,76	99,5	98,20
57	6,65	7,73	99,5	97,60
58	6,65	7,72	99,5	97,20
59	6,65	7,73	99,5	98,30
60	6,65	7,74	99,5	99,20
61	6,65	7,73	99,5	99,80
62	6,65	7,71	99,5	100,20
63	6,65	7,75	99,5	100,10
64	6,65	7,72	99,5	99,80
65	6,62	7,71	99,2	99,30
66	6,62	7,70	99,2	99,20
67	6,62	7,71	99,2	98,80
68	6,62	7,72	99,2	99,50
69	6,62	7,73	99,2	99,50
70	6,62	7,70	99,2	99,60
71	6,62	7,70	99,2	100,10
72	6,62	7,71	99,2	100,20
73	6,62	7,72	99,2	99,80
74	6,68	7,71	99,7	99,30
75	6,68	7,70	99,7	99,50
76	6,68	7,71	99,7	99,10
77	6,68	7,72	99,7	99,20
78	6,68	7,71	99,7	99,50
79	6,68	7,72	99,7	99,20
80	6,68	7,73	99,7	99,30

Tabela VI.3 - Resultados dos ensaios de sorção para o N-NO₂ (mg/L) - Série IV.3

Nº ciclos	pHi	pHf	Ci	Cf
0	6,66	6,68	100,8	100,80
1	6,66	7,36	100,8	99,20
2	6,66	7,56	100,8	99,30
3	6,66	7,77	100,8	100,20
4	6,66	7,79	100,8	98,10
5	6,66	7,82	100,8	98,20
6	6,66	7,86	100,8	99,20
7	6,66	7,85	100,8	99,10
8	6,66	7,82	100,8	100,10
9	6,66	7,81	100,8	100,30
10	6,66	7,80	100,8	99,40
11	6,66	7,79	100,8	99,30
12	6,69	7,78	101,1	99,50
13	6,69	7,77	101,1	100,10
14	6,69	7,75	101,1	100,30
15	6,69	7,76	101,1	99,20
16	6,69	7,77	101,1	98,80
17	6,69	7,79	101,1	98,40
18	6,69	7,76	101,1	98,90
19	6,69	7,73	101,1	100,10
20	6,69	7,72	101,1	98,30
21	6,69	7,72	101,1	99,20
22	6,69	7,71	101,1	99,10
23	6,69	7,72	101,1	98,30
24	6,75	7,73	100,5	98,50
25	6,75	7,74	100,5	99,40
26	6,75	7,76	100,5	99,80
27	6,75	7,75	100,5	100,10
28	6,75	7,74	100,5	100,00
29	6,75	7,77	100,5	100,40
30	6,75	7,78	100,5	99,00
31	6,75	7,78	100,5	100,50
32	6,75	7,80	100,5	101,20
33	6,75	7,81	100,5	100,20
34	6,71	7,82	99,4	99,80
35	6,71	7,76	99,4	99,10
36	6,71	7,75	99,4	100,20
37	6,71	7,76	99,4	99,80
38	6,71	7,78	99,4	99,10
39	6,71	7,76	99,4	99,70
40	6,71	7,77	99,4	99,30

Tabela VI.3 - Resultados dos ensaios de sorção para o N-NO₂ (mg/L) - Série IV.3 (continuação)

Nº ciclos	pHi	pHf	Ci	Cf
41	6,71	7,75	99,4	99,00
42	6,71	7,74	99,4	99,20
43	6,71	7,73	99,4	99,60
44	6,71	7,73	99,4	98,20
45	6,68	7,76	98,6	99,20
46	6,68	7,74	98,6	99,40
47	6,68	7,75	98,6	98,10
48	6,68	7,73	98,6	98,40
49	6,68	7,73	98,6	99,10
50	6,68	7,71	98,6	99,00
51	6,68	7,75	98,6	92,00
52	6,68	7,72	98,6	99,00
53	6,68	7,78	98,6	100,10
54	6,68	7,73	98,6	100,00
55	6,65	7,78	99,5	100,30
56	6,65	7,76	99,5	99,20
57	6,65	7,75	99,5	98,20
58	6,65	7,72	99,5	97,20
59	6,65	7,73	99,5	98,10
60	6,65	7,76	99,5	98,20
61	6,65	7,73	99,5	99,00
62	6,65	7,73	99,5	99,20
63	6,65	7,75	99,5	99,50
64	6,65	7,77	99,5	99,70
65	6,62	7,71	99,2	99,20
66	6,62	7,73	99,2	100,10
67	6,62	7,71	99,2	100,40
68	6,62	7,72	99,2	100,10
69	6,62	7,72	99,2	99,10
70	6,62	7,70	99,2	99,20
71	6,62	7,72	99,2	99,50
72	6,62	7,71	99,2	100,20
73	6,62	7,70	99,2	98,20
74	6,68	7,71	99,7	99,10
75	6,68	7,72	99,7	98,30
76	6,68	7,71	99,7	100,10
77	6,68	7,70	99,7	100,20
78	6,68	7,70	99,7	99,40
79	6,68	7,69	99,7	99,20
80	6,68	7,68	99,7	99,10

Tabela VI.4 - Resultados dos ensaios de sorção para o P-PO₄ (mg/L) - Série IV.4

Nº ciclos	pHi	pHf	Ci	Cf
0	6,71	6,66	98,5	98,50
1	6,71	7,85	98,5	89,30
2	6,71	7,77	98,5	90,50
3	6,71	7,88	98,5	91,00
4	6,71	7,91	98,5	86,20
5	6,71	7,92	98,5	72,40
6	6,71	7,88	98,5	76,40
7	6,71	7,85	98,5	71,20
8	6,71	7,85	98,5	70,20
9	6,71	7,82	98,5	76,40
10	6,71	7,88	98,5	74,80
11	6,71	7,95	98,5	78,10
12	6,72	7,91	98,4	75,20
13	6,72	7,96	98,4	70,10
14	6,72	7,88	98,4	77,60
15	6,72	7,90	98,4	82,30
16	6,72	7,85	98,4	78,60
17	6,72	7,84	98,4	76,80
18	6,72	7,81	98,4	70,10
19	6,72	7,81	98,4	77,20
20	6,72	7,77	98,4	96,40
21	6,72	7,79	98,4	85,00
22	6,72	7,75	98,4	80,40
23	6,72	7,76	98,4	85,60
24	6,65	7,77	99,5	78,00
25	6,65	7,81	99,5	68,40
26	6,65	7,82	99,5	80,20
27	6,65	7,86	99,5	96,60
28	6,65	7,72	99,5	97,60
29	6,65	7,78	99,5	78,20
30	6,65	7,77	99,5	74,20
31	6,65	7,70	99,5	71,50
32	6,65	7,78	99,5	69,80
33	6,65	7,81	99,5	66,40
34	6,65	7,82	99,5	68,40
35	6,61	7,77	99,7	71,00
36	6,61	7,76	99,7	83,20
37	6,61	7,81	99,7	83,20
38	6,61	7,78	99,7	82,60
39	6,61	7,76	99,7	80,40
40	6,61	7,76	99,7	80,60

Tabela VI.4 - Resultados dos ensaios de sorção para o P-PO₄ (mg/L) - Série IV.4 (continuação)

Nº ciclos	pHi	pHf	Ci	Cf
41	6,61	7,78	99,7	78,30
42	6,61	7,80	99,7	80,10
43	6,63	7,82	99,2	77,20
44	6,63	7,79	99,2	77,60
45	6,63	7,78	99,2	80,20
46	6,63	7,77	99,2	81,20
47	6,63	7,78	99,2	82,30
48	6,63	7,80	99,2	80,10
49	6,63	7,80	99,2	77,20
50	6,63	7,82	99,2	78,20
51	6,66	7,81	99,0	76,50
52	6,66	7,80	99,0	78,70
53	6,66	7,82	99,0	75,30
54	6,66	7,82	99,0	74,30
55	6,66	7,81	99,0	78,50
56	6,66	7,81	99,0	82,30
57	6,66	7,80	99,0	86,20
58	6,66	7,80	99,0	85,20
59	6,62	7,81	98,2	86,70
60	6,62	7,80	98,2	87,20
61	6,62	7,82	98,2	88,30
62	6,62	7,80	98,2	87,70
63	6,62	7,82	98,2	88,80
64	6,62	7,81	98,2	87,70
65	6,62	7,78	98,2	85,60
66	6,62	7,81	98,2	88,80
67	6,62	7,83	98,2	82,30
68	6,62	7,84	98,2	87,80
69	6,68	7,82	99,5	82,30
70	6,68	7,80	99,5	85,60
71	6,68	7,81	99,5	86,70
72	6,68	7,79	99,5	88,90
73	6,68	7,78	99,5	87,20
74	6,68	7,78	99,5	85,40
75	6,68	7,79	99,5	86,30
76	6,65	7,78	99,4	88,20
77	6,65	7,77	99,4	89,20
78	6,65	7,78	99,4	90,20
79	6,65	7,78	99,4	88,20
80	6,65	7,77	99,4	89,10

ANEXO VII - Resultados dos ensaios de biodegradação

(SÉRIES V.1 E V.2)

Tabela VII.1 - Resultados dos ensaios de biodegradação da Série V.1.1 para pH, temperatura e OD

Tempo (dias)	pH				Temperatura (°C)				OD (mg/L)			
	Afluente	P1	P2	P3	Afluente	P1	P2	P3	Afluente	P1	P2	P3
0	7,1	8,1	8,2	8,1	20,1	20,8	21,1	21,6	7,3	3,7	4,1	3,2
5	7,3	8,3	8,1	8,2	20,1	20,8	21,3	21,1	6,9	3,2	2,1	2,2
8												
12	7,3	8,1	8,1	8,2	22,2	21,8	22,2	22,2	3,6	2,8	2,4	3,1
15	7,2	8,2	8,3	8,2	19,8	20,8	21,1	21,5	6,6	3,2	1,1	1,2
19	7,0	7,9	8,0	8,1	20,2	22,1	22,3	22,2	6,1	3,5	4,4	4,4
22	7,1	8,1	8,0	7,9	19,6	20,8	21,0	21,2	6,5	2,8	1,8	1,8
29												
33	7,4	8,6	8,3	8,2	19,6	19,9	20,4	20,3	6,8	3,4	3,3	3,0
36	7,2	7,9	7,9	8,1	20,8	21,1	21,0	21,5	7,1	2,3	1,2	2,1
40	7,5	7,7	8,1	8,3	21,9	21,9	22,1	21,9	4,6	2,3	1,9	2,2
47	7,5	8,1	8,2	8,3	22,3	21,8	22,1	22,1	6,8	2,6	2,7	2,6

Tabela VII.2 - Resultados dos ensaios de biodegradação da Série V.1.1 para CQO e N-NH₄

Tempo (dias)	CQO (mg/L)				N-NH ₄ (mg/L)			
	Afluente	P1	P2	P3	Afluente	P1	P2	P3
0	101,6	108,3	100,2	103,0				
5	98,8	93,2	91,2	90,3	10,1	9,3	10,2	9,8
8	102,1	90,2	88,5	88,6	9,6	9,2	9,0	9,1
12	105,0	94,3	90,6	88,4				
15	102,1	83,6	79,2	78,3	9,6	9,1	9,3	9,0
19	103,0	93,2	89,9	102,0	10,3	8,7	8,8	4,8
22	104,0	71,0	78,0	73,0	11,2	8,2	7,1	6,8
29	94,4	78,1	78,3	77,9	9,4	8,1	8,0	8,5
33	104,0	93,4	90,4	96,5	9,9	8,2	9,2	9,5
36	101,5	77,3	71,6	70,1	9,8	7,3	7,1	7,2
40	101,5	68,7	79,5	68,8	9,7	9,1	9,2	9,1
47	92,6	41,3	44,6	46,1	11,1	9,1	9,0	9,5

Tabela VII.3 - Resultados dos ensaios de biodegradação da Série V.1.2 para pH, temperatura e OD

Tempo (dias)	pH				Temperatura (°C)				OD (mg/L)			
	Afluente	P1	P2	P3	Afluente	P1	P2	P3	Afluente	P1	P2	P3
0	6,7	7,4	7,8	7,7	22,4	22,7	22,9	23,0	6,1	0,5	2,0	2,4
5	6,9	7,3	8,0	7,7	21,7	21,7	21,5	21,6	3,1	1,3	1,8	1,2
8	6,4	6,9	7,1	7,8	21,7	21,6	21,6	21,6	5,1	0,3	2,7	3,1
12	7,8	7,9	8,1	8,3	17,9	19,6	17,7	19,9	50,7	22,3	58,4	62,2
15	7,4	7,8	8,2	8,3	21,9	22,0	22,1	21,9	4,0	1,3	1,9	1,5
19	7,3	7,5	7,6	7,9	22,3	22,6	22,7	22,7	2,7	4,5	2,5	2,5
22	7,2	7,6	7,6	7,6	20,5	20,8	21,0	20,7	2,7	2,2	1,4	1,6
29	7,1	7,9	7,9	7,6	21,9	22,0	21,9	21,9	3,4	5,3	2,3	1,8
33	7,9	7,4	7,6	7,9	21,4	21,3	21,3	21,3	3,8	0,96	1,1	1,8
36	6,6	7,3	7,5	7,7	20,8	21,0	21,3	21,0	2,5	1,6	1,3	1,7
40	6,6	7,4	7,6	7,7	20,6	20,8	21,0	21,1	6,4	0,9	0,9	0,9
47	7,8	8,4	9,3	9,6	21,6	24,4	24,2	24,0	5,6	0,6	2,2	2,3
50	7,1	7,5	7,8	7,9	20,6	21,1	21,5	21,2	6,3	0,8	0,9	0,8

Tabela VII.4 - Resultados dos ensaios de biodegradação da Série V.1.2 para CQO, N-NH₄ e PO₄

Tempo (dias)	CQO (mg/L)				N-NH ₄ (mg/L)				P-PO ₄ (mg/L)			
	Afluente	P1	P2	P3	Afluente	P1	P2	P3	Afluente	P1	P2	P3
0	197,0	151,0	177,0	172,0	20,6	19,1	19,0	18,6	11,0	11,2	11,3	10,9
5	215,0	221,0	189,0	219,0	19,2	18,3	18,2	18,3	11,1	11,4	11,7	11,4
8	210,0	212,0	157,0	160,0	19,0	19,0	18,3	18,6	11,3	11,8	11,0	11,8
12	181,0	207,0	158,0	161,0	19,3	16,6	17,3	17,1	11,4	11,1	12,5	12,1
15	177,0	279,0	165,0	163,0	19,6	18,1	17,5	17,8	11,3	12,8	11,7	12,9
19	199,0	166,0	180,0	172,0	20,9	19,7	20,1	20,6	11,9	11,3	21,3	12,0
22	167,0	173,0	141,0	129,0	19,5	15,8	18,5	21,2	11,1	12,9	15,1	13,5
29	189,0	152,0	133,0	145,0	18,2	20,0	18,7	19,1	11,8	12,4	13,1	13,5
33	177,0	168,0	171,0	163,0	17,8	17,8	18,0	17,1	13,2	13,5	13,2	12,8
36	203,0	154,0	148,0	146,0	19,8	16,7	15,2	15,1	10,6	10,1	9,8	9,6
40	201,0	141,0	128,0	118,0	19,5	16,3	15,5	15,4	11,1	10,6	10,5	10,6
47	195,0	142,0	131,0	125,0	20,0	17,8	19,3	19,5	8,3	7,9	9,0	19,7
50	189,0	122,0	115,0	111,0								

Tabela VII.5 - Resultados dos ensaios de biodegradação da Série V.1.3 para pH, temperatura e OD

Tempo (dias)	pH				Temperatura (°C)				OD (mg/L)			
	Afluente	P1	P2	P3	Afluente	P1	P2	P3	Afluente	P1	P2	P3
0	7,1	7,3	7,3	7,6	24,3	24,6	24,3	24,1	3,9	1,6	1,5	1,6
4	7,0	7,6	7,6	8,2	23,7	24,0	23,6	23,6	2,5	1,0	1,6	1,8
7	7,0	7,3	7,6	8,0	23,8	24,3	24,1	23,9	1,8	1,2	1,3	1,5
11	7,4	7,8	7,7	8,1	23,7	23,9	23,6	23,4	2,5	0,4	1,2	1,3
14	6,7	7,2	7,2	7,3	22,7	23,4	22,9	22,8	2,0	0,4	1,3	1,5
18	7,0	7,4	7,7	7,7	20,2	21,8	22,0	22,2	3,1	3,3	4,1	1,7
21	6,7	7,0	7,0	7,2	22,1	21,8	21,8	21,7	2,8	1,7	1,9	2,4
25	7,1	7,3	7,6	7,7	23,9	23,8	23,8	23,8	2,4	2,0	2,3	3,0
28	7,3	7,6	7,7	7,8	22,9	22,8	22,9	23,0	2,5	0,7	1,3	1,6

Tabela VII.6 - Resultados dos ensaios de biodegradação da Série V.1.3 para CQO, N-NH₄ e PO₄

Tempo (dias)	CQO (mg/L)				N-NH ₄ (mg/L)				P-PO ₄ (mg/L)			
	Afluente	P1	P2	P3	Afluente	P1	P2	P3	Afluente	P1	P2	P3
0	413,0	356,0	369,0	369,0	38,0	35,2	37,1	36,9	18,9	16,3	17,2	16,1
4	394,0	386,0	378,0	375,0	37,0	35,0	35,8	36,2	17,8	15,8	16,2	16,2
7	398,0	356,0	300,0	340,0	35,3	34,7	34,4	35,1	15,4	16,8	15,8	15,0
11	424,0	336,0	353,0	353,0	34,4	34,4	34,3	35,8	14,9	15,5	17,0	15,8
14	381,0	321,0	354,0	336,0	34,8	34,0	34,3	34,2	15,6	18,5	16,3	15,1
18	458,0	366,0	398,0	344,0	34,3	33,6	33,9	39,4	12,8	12,5	10,7	9,1
21	434,0	312,0	382,0	396,0	34,6	34,3	33,8	34,8	14,5	14,1	15,7	15,7
25	385,0	394,0	360,0	353,0	37,7	36,3	36,6	36,0	20,5	16,6	15,0	11,7
28	348,0	276,0	290,0	294,0	34,5	31,3	32,5	32,6	15,8	14,5	14,4	15,0

Tabela VII.7 - Resultados dos ensaios de biodegradação da Série V.1.4 para pH, temperatura e OD

Tempo (dias)	pH				Temperatura (°C)				OD (mg/L)			
	Afluente	P1	P2	P3	Afluente	P1	P2	P3	Afluente	P1	P2	P3
0	7,2	8,8	8,8	8,8	22,7	22,9	22,6	22,5	3,1	0,4	0,7	0,9
4	7,8	8,3	8,9	8,8	22,9	23,1	23,0	23,0	2,4	2,7	1,9	1,8
7	7,5	8,5	8,8	8,7	22,1	22,6	22,4	22,3	2,7	1,0	1,4	1,9
11	7,5	8,4	8,7	8,7	22,2	22,1	22,0	21,9	3,4	4,0	1,0	1,2
14	7,6	8,3	8,8	8,8	22,4	22,3	22,4	22,4	2,1	1,3	0,8	0,9

Tabela VII.8 - Resultados dos ensaios de biodegradação da Série V.1.4 para CQO, N-NH₄ e PO₄

Tempo (dias)	CQO (mg/L)				N-NH ₄ (mg/L)				P-PO ₄ (mg/L)			
	Afluente	P1	P2	P3	Afluente	P1	P2	P3	Afluente	P1	P2	P3
0	398	303,0	321,0	335,0	18,9	14,3	15,8	17,5	15,9	17,8	16,1	15,6
4	400	346,0	309,0	293,0	17,6	17,2	17,7	18,7	15,5	16,0	15,6	15,4
7	400	310,0	362,0	338,0	17,5	15,8	15,8	17,8	15,9	16,4	8,7	14,9
11	390	340,0	330,0	320,0	18,2	15,0	15,2	17,6	14,5	14,4	15,8	15,6
14					16,7	14,0	14,1	15,0	9,9	11,0	8,3	12,5

Tabela VII.9 - Resultados dos ensaios de biodegradação da Série V.2.1 para pH, temperatura e OD

Tempo (dias)	pH				Temperatura (°C)				OD (mg/L)			
	Afluente	P1	P3	Efluente	Afluente	P1	P3	Efluente	Afluente	P1	P3	Efluente
0												
4	7,2	8,3	8,3	8,3		20,5	20,5	20,8	6,0	2,1	1,6	2,3
7	7,4	8,3	8,3	8,3		20,7	20,8	20,8	6,9	2,5	2,4	2,6
10	7,4	8,3	8,4	8,3		20,5	20,6	20,8	6,4	1,4	1,6	2,3
14	7,5	8,3	8,3	8,3		20,8	20,7	20,7	6,2	1,9	1,9	4,5
17	7,4	8,2	8,3	8,2		20,8	21,2	21,6	7,3	2,8	1,3	2,1
21	7,4	8,1	8,2	8,2		21,1	21,2	21,4	6,7	2,2	1,4	2,5
24	7,2	8,1	8,2	8,3		19,8	21,0	20,6	6,7	2,0	2,6	2,2
28	7,3	8,1	8,2	8,2		21,5	21,5	21,5	7,7	2,0	2,3	2,6
31	6,0	8,1	8,2	8,0		21,3	21,9	22,1	7,6	3,1	3,0	3,0
35	7,3	8,0	8,1	8,0		22,5	21,7	22,1	4,9	2,4	2,5	2,3
38	7,4	8,0	8,1	8,1		22,5	22,5	22,5	7,1	2,8	2,6	2,2
42	7,3	8,1	8,2	8,2		22,1	22,1	22,1	4,9	1,5	1,4	2,3
45	7,4	8,1	8,1	7,9		22,7	22,7	22,7	5,6	2,0	1,5	1,9
49	7,4	8,0	8,0	7,9		22,7	22,9	22,8	4,8	1,9	1,5	2,0
51	7,6	8,0	8,1	8,0		22,4	22,5	22,5	4,9	1,9	1,3	2,1
54	7,2	8,1	8,1	8,0		21,9	22,0	22,3	4,8	1,3	1,1	1,9

Tabela VII.10 - Resultados dos ensaios de biodegradação da Série V.2.1 para CQO e N-NH₄

Tempo (dias)	CQO (mg/L)				N-NH ₄ (mg/L)			
	Afluente	P1	P3	Efluente	Afluente	P1	P3	Efluente
0								
4	118,0			21,2	10,2			10,3
7	121,0			26,3	10,8			5,9
10	101,0			28,3	9,8			6,3
14	180,0			11,5	10,7			6,2
17	117,0			14,2	9,9			6,4
21	181,0			66,3	10,7			6,3
24	102,0			18,1	10,3			6,7
28	95,1			54,2	10,8			6,4
31	113,0			22,7	10,2			6,9
35	80,0			9,1				
38	102,0			31,2				
42	106,0			18,1				
45	97,8			16,6				
49	121,0			6,2				
51	104,0			28,1				
54	99,9			8,2				

Tabela VII.11 - Resultados dos ensaios de biodegradação da Série V.2.2 para pH, temperatura e OD

Tempo (dias)	pH				Temperatura (°C)				OD (mg/L)			
	Afluente	P1	P3	Efluente	Afluente	P1	P3	Efluente	Afluente	P1	P3	Efluente
0												
3	7,1	8,4	8,4	8,2	20,0	20,8	20,8	20,8	5,7	2,1	1,5	2,9
7	7,4	8,3	8,3	8,3	20,6	20,6	20,6	20,6	7,6	1,8	2,0	2,7
10	7,0	8,3	8,4	8,3	21,0	21,2	21,2	21,4	6,3	2,0	2,2	2,9
14	7,2	8,3	8,4	8,4	22,2	22,2	22,2	22,1	7,1	0,8	1,6	1,1
17	7,1	8,3	8,4	8,3	21,4	21,5	21,5	21,6	6,1	1,7	1,1	1,5
21	7,2	8,2	8,3	8,3	21,8	21,8	21,8	21,8	7,2	1,6	1,9	2,5
24	7,1	8,2	8,3	8,3	20,3	20,9	20,9	21,1	10,3	1,5	1,4	2,2
28	7,2	8,4	8,4	8,3	21,4	21,3	21,3	21,4	7,1	2,0	1,8	2,6

Tabela VII.12 - Resultados dos ensaios de biodegradação da Série V.2.2 para CQO, N-NH₄ e PO₄

Tempo (dias)	CQO (mg/L)				N-NH ₄ (mg/L)				P-PO ₄ (mg/L)			
	Afluyente	P1	P3	Efluente	Afluyente	P1	P3	Efluente	Afluyente	P1	P3	Efluente
0												
3	200,0			70,2	19,4			17,9	22,1			23,8
7	212,0			80,3	19,0			16,7	23,5			23,2
10	213,0			77,8	19,0			16,6	25,3			24,6
14	158,0			49,8	19,6			16,3	22,3			24,8
17	200,0			43,8	20,0			15,5	22,1			24,1
21	247,0			44,0	19,6			15,5	24,4			23,2
24	243,0			56,3	18,6			15,7	22,0			21,1
28	232,0			39,7	19,5			15,6	18,6			21,9

Tabela VII.13 - Resultados dos ensaios de biodegradação da Série V.2.3 para pH, temperatura e OD

Tempo (dias)	pH				Temperatura (°C)				OD (mg/L)			
	Afluyente	P1	P3	Efluente	Afluyente	P1	P3	Efluente	Afluyente	P1	P3	Efluente
0												
3	7,2			8,5				22,6	10,1			1,4
7	7,4	8,4	8,4	8,5		22,6	22,7	22,6	8,8	1,3	1,3	2,6
11	7,2	8,1	8,4	8,4		21,8	21,7	21,3	7,2	2,3	2,1	3,2
14	7,3	8,3	8,4	8,4		21,1	21,4	21,5	7,0	1,6	1,5	2,3
17	7,0	8,3	8,4	8,3					7,1	2,5	2,3	2,9
21	7,2	8,4	8,1	8,4		21,4	21,9	22,1	8,1	3,2	2,0	3,3
25	7,1	8,3	8,4	8,4		20,2	21,8	22,0	6,1	1,5	2,3	2,6
28	7,2	8,3	8,4	8,3		22,1	22,1	21,6	7,1	2,1	1,3	1,8

Tabela VII.14 - Resultados dos ensaios de biodegradação da Série V.2.3 para CQO, N-NH₄ e PO₄

Tempo (dias)	CQO (mg/L)				N-NH ₄ (mg/L)				P-PO ₄ (mg/L)			
	Afluente	P1	P3	Efluente	Afluente	P1	P3	Efluente	Afluente	P1	P3	Efluente
0												
3	394,0			101,0	36,1			16,7	23,3			21,1
7	401,0			112,0	33,6			15,6				
11	232,0			108,0	54,2			17,5	22,6			21,1
14	385,0			185,0	35,5			19,1	21,8			21,7
17	371,0			202,0	41,1			21,1	23,2			21,7
21	400,0			204,0	39,4			21,0	24,3			23,5
25	408,0			149,0	35,7			21,1	23,7			22,8
28	423,0			174,0	36,6			22,7	22,0			21,3

Tabela VII.15 - Resultados dos ensaios de biodegradação da Série V.2.4 para pH, temperatura e OD

Tempo (dias)	pH				Temperatura (°C)				OD (mg/L)			
	Afluente	P1	P3	Efluente	Afluente	P1	P3	Efluente	Afluente	P1	P3	Efluente
0												
4	7,3	8,6	8,2	8,6					6,0	1,6	1,0	0,6
7	7,4	8,6	8,7	8,7					7,6	3,2	2,3	4,2
11	7,3	8,7	8,7	8,7					6,1	1,8	1,4	3,1
14	7,5	8,6	8,7	8,7					8,5	1,8	1,8	2,7
18	7,4	8,6	8,6	8,6					6,6	1,3	1,6	2,1
21	7,3	8,5	8,6	8,6					8,0	1,2	1,3	2,6
25	7,4	8,6	8,6	8,6					5,4	1,9	2,2	3,1
29	7,5	8,6	8,6	8,5					7,5	1,3	1,5	2,1
32	7,4	8,5	8,6	8,6					6,1	2,6	2,0	3,9

Tabela VII.16 - Resultados dos ensaios de biodegradação da Série V.2.4 para CQO, N-NH₄ e PO₄

Tempo (dias)	CQO (mg/L)				N-NH ₄ (mg/L)				P-PO ₄ (mg/L)			
	Afluente	P1	P3	Efluente	Afluente	P1	P3	Efluente	Afluente	P1	P3	Efluente
0												
4	405,0	184,0	289,0	155,0	21,8	15,0	16,5	16	23,0	22,3	21,4	21,5
7	458,0	136,0	186,0	192,0	21,7	15,1	15,9	16	24,3	22,6	22,7	22,7
11	360,0	114,6	202,0	153,6	19,9			11	21,4	23,1	22,4	22,5
14	417,0	162,8	183,0	134,0	26,4			8	24,4	22,2	23,2	23,2
18	441,0	122,0	118,2	145,8	16,3			11	24,4	23,6	23,5	23,0
21	362,0	185,2	156,4	121,0	21,2	14,5	15,1	14	24,6			23,4
25	407,0			122,2	18,8			14				
29	500,0			72,1	18,4			13				
32	488,0			94,1	19,8	12,8	12,7	12,5	23,3			21,8

Tabela VII.17 - Resultados dos ensaios de biodegradação da Série V.2.4 para pH, temperatura e OD

Tempo (dias)	pH				Temperatura (°C)				OD (mg/L)			
	Afluente	P1	P3	Efluente	Afluente	P1	P3	Efluente	Afluente	P1	P3	Efluente
0												
3	7,5	8,3	8,3	8,3		20,7	20,8	20,9	5,0	1,2	1,2	1,6
7	7,1	8,4	8,3	8,4		20,3	21,1	21,4	4,6	1,3	1,2	2,0
11	6,2	8,3	8,3	8,4	20,5	22,0	21,6	22,0	5,0	1,1	1,3	2,3
14	7,3	8,4	8,3	8,4	21,9	21,7	21,7	21,6	4,8	1,8	1,7	1,9
17	7,3	8,4	8,5	8,4	21,7	21,1	21,1	21,1	5,5	1,3	1,3	2,1
21	7,1	8,4	8,4	8,4	20,6	21,5	21,8	22,0	4,5	1,4	1,2	2,0
24	7,3	8,5	8,4	8,4	20,2	22,9	23,1	23,1	4,6	1,6	1,4	1,8
28	7,0	8,4	8,4	8,4	22,4	23,1	23,1	23,1	4,3	1,3	1,2	2,1

Tabela VII.18 - Resultados dos ensaios de biodegradação da Série V.2.4 para CQO e PO₄

Tempo (dias)	CQO (mg/L)				P-PO ₄ (mg/L)			
	Afluente	P1	P3	Efluente	Afluente	P1	P3	Efluente
0								
3	355,0			147,0	16,9			14,0
7	426,0			120,0	16,7			20,6
11	334,0			88,5	18,1			21,8
14	279,0			109,0	21,1			21,8
17	398,0			80,5	21,1			23,8
21	430,0			41,3	21,1			24,9
24	287,0			81,4	26,4			22,3
28	390,0			81,3	22,5			21,7