



Bruno Miguel Assis Catela

Licenciado em Engenharia de Materiais

**Estudo da adsorção de fosfatos em
colunas de leito fixo contendo cinzas
volantes de biomassa - efeito do TRH e da
carga de P**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Energia e Bioenergia

Orientador: Prof. Doutor Nuno Lapa,
Professor Auxiliar da FCT-UNL

Co-orientador: Mestre Eng^o Rui Barbosa,
Bolseiro de Doutoramento da FCT-UNL

Composição do júri:

Presidente: Doutora Benilde Simões Mendes – FCT/UNL

Arguentes: Doutor João Cândido Barbosa Morais – FCT/UNL
Mestre Maria Manuel Serrano Bernardo – FCT/UNL

Vogais: Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes – FCT/UNL
Mestre Rui Pedro Fernandes Barbosa – FCT/UNL



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2012

**Estudo da adsorção de fosfatos em colunas de leito fixo contendo cinzas volantes de biomassa -
efeito do TRH e da carga de P**

© Bruno Miguel Assis Catela

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da FCT-UNL e ao Mestre Eng^o Rui Barbosa, Bolseiro de Doutoramento da FCT-UNL, pela orientação do presente trabalho e por todo o apoio, conselhos e incentivos prestados, que juntamente com os conhecimentos transmitidos foram fundamentais para a realização desta dissertação.

À Professora Doutora Benilde Mendes, Professora Associada da FCT-UNL e Presidente do DCTB da FCT-UNL, por me ter possibilitado realizar esta dissertação no DCTB e pelas condições que proporcionou.

À minha família, por todo o apoio demonstrado ao longo da minha vida.

Aos meus amigos André Henriques e Diogo Falcão, por todas as lutas e conquistas.

Ao João Rafael, Hugo Fernandes, Raquel Vitorino, Andreia Alexandrino, Gonçalo Sousa e Pedro Jorge, por todo o companheirismo e amizade ao longo destes seis anos de vida académica.

Ao Hugo Godinho e Luís Santos, pela incontestável amizade e por terem ingressado comigo na mais enriquecedora e inesquecível experiência de vida.

À Sara Gil pela enorme paciência e apoio demonstrado durante a realização deste trabalho e por tudo aquilo que me ofereceu.

RESUMO

No presente trabalho foram realizados ensaios em coluna (leito fixo), com o objectivo de se estudar a remoção de P, presente numa água residual sintética (ARS), por recurso a cinzas volantes de biomassa como material adsorvente. As cinzas volantes de biomassa foram provenientes de uma Central de Biomassa, localizada no Centro de Portugal, que utiliza a tecnologia do Leito Fluidizado Borbulhante (LFB). Foram realizados dois ensaios. No ensaio 1 fez-se variar o Tempo de Retenção Hidráulico (TRH) da ARS no interior das colunas. No ensaio 2 fez-se variar a concentração inicial de P na ARS.

No ensaio 1, testaram-se valores de TRH de 2, 8 e 16 min, com uma concentração inicial de P, na ARS, de 18 mg P/L e uma massa de cinzas volantes de 4,525 g. Durante este ensaio registaram-se percentagens de remoção de P, para a razão Líquido-Sólido (L/S) de 0,1 L/g, de 76,7%, 84,63% e 89,22%, para os TRH de 2, 8 e 16 min, respectivamente. Com o aumento da razão L/S observou-se um decréscimo linear da eficiência de remoção de P, o qual foi mais acentuado para os menores valores de TRH.

No ensaio 2, testaram-se concentrações iniciais de P de 10, 20 e 40 mg P/L, para um TRH de 8 min e uma massa de cinzas volantes, de 6,700 g. Durante este ensaio obtiveram-se percentagens de remoção de P, para a razão Líquido-Sólido (L/S) de 0,1 L/g, de 98,8%, 86,6% e 80,8%, para as concentrações iniciais de P de 10, 20 e 40 mg P/L, respectivamente. Com o aumento da razão L/S registou-se um decréscimo linear na eficiência de remoção de P, o qual foi mais acentuado para as concentrações iniciais de P mais elevadas.

Os resultados obtidos foram modelados através das isotérmicas de Langmuir e Freundlich, tendo-se obtido coeficientes de determinação (R^2) significativos, com valores médios superiores a 0.9. Foi assim possível determinar-se os coeficientes de adsorção ($Q_{máx}$) do P nas cinzas volantes, obtendo-se valores de 3,959, 5,698 e 8.583 mg P/g_{cinzas} para TRH de 2, 8 e 16 min, respectivamente, e de 5,82, 6,46 e 22,93 mg P/g_{cinzas} para concentrações iniciais de P de 10, 20 e 40 mg P/dm³, respectivamente.

Os resultados obtidos neste estudo sugerem que a utilização de cinzas de biomassa poderá ser uma solução promissora para a remoção de P de águas residuais.

Palavras-chave: Cinzas volantes de biomassa, água residual sintética, remoção de fósforo, adsorção em leito fixo, isotérmicas de Langmuir, isotérmicas de Freundlich.

ABSTRACT

In this work, column assays (fixed bed) were performed with the objective to assess the removal of P from a Synthetic Wastewater (SW) by using biomass fly ashes as adsorbent material. The biomass fly ashes were collected in a Biomass Power Plant, located in the Middle region of Portugal. The technology of Bubbling Fluidized Bed (BFB) is used in this Power Plant for the combustion of forestry residues.

Two assays were performed. In the first assay, different Hydraulic Retention Times (HRT) of the SW inside the columns were tested. In the second assay, different initial concentrations of P in the SW were tested.

In the assay 1, HRT values of 2, 8 and 16 min were tested, with an initial concentration of P in the SW of 18 mg P/L and a mass of fly ashes of 4.525 g. During this assay, removal percentages of P of 76,7%, 84,63% and 89,22% were registered for HRT values of 2, 8 and 16 min, respectively, under a liquid-solid ratio (L/S) of 0.1 L/g.

In the assay 2, initial concentrations of P of 10, 20 and 40 mg P/ L in the SW were tested, for a HRT of 8 min and a mass of fly ashes of 6.700 g. During this assay, removal percentages of P of 98,8%, 86,6% and 80,8% were determined for the initial concentrations of P of 10, 20 and 40 mg P/ L, respectively, under a L/S ratio of 0.1 L/g. With the increase of the L/S ratios, a linear decrease in the efficiency of the P removal was observed, which was stronger for the highest initial concentrations of P.

The Langmuir and Freundlich isotherms were applied to the experimental data, and significant determination coefficients (R^2) were attained. Thus, it was possible to determine the adsorption coefficients ($Q_{\text{máx}}$) of P in the biomass fly ashes, which were obtained values of 3,959, 5,698 e 8.583 mg P/g_{ash} for HRT of 2, 8 e 16 min, respectively, and 5,82, 6,46 e 22,93 mg P/g_{ash} for initial concentration of P of 10, 20 e 40 mg P/dm³, respectively.

The results of this study suggest that the use of biomass fly ashes can be a promising solution for the removal of P from wastewaters.

Keywords: Biomass fly ashes, synthetic wastewater, phosphorus removal, fixed bed adsorption, Langmuir isotherms, Freundlich isotherms.

ÍNDICE DE MATÉRIAS

1.	Introdução.....	1
1.1.	Fósforo como Poluente.....	1
1.1.1.	Fontes de poluição de Fósforo.....	1
1.1.2.	Impacte do Fósforo nas massas hídricas	2
1.1.3.	Estratégias de combate à eutrofização das massas hídricas.....	5
1.2.	Cinzas de Biomassa.....	6
1.2.1.	Cinzas Provenientes da Combustão de Biomassa	6
1.2.2.	Propriedades Físicas e Químicas das Cinzas de Biomassa.....	8
1.3.	Adsorção de Poluentes em Cinzas.....	11
1.3.1.	Reacção de Adsorção	11
1.3.2.	Isotérmicas de Langmuir	13
1.3.3.	Isotérmicas de Freundlich.....	14
1.3.4.	Estudos sobre a adsorção de poluentes em cinzas	14
1.4.	Objectivos da presente dissertação.....	17
2.	Material e Métodos.....	19
2.1.	Caracterização das Cinzas Volantes	19
2.1.1.	Caracterização Física.....	19
2.1.2.	Caracterização Química.....	20
2.2.	Água Residual Sintética (ARS).....	21
2.2.1.	Composição	21
2.2.2.	Quantificação da concentração de fósforo total e fosfatos	21
2.3.	Tempo de Retenção Hidráulico (TRH) e determinação do caudal de ARS aplicado às colunas de absorção.....	23
2.4.	Ensaio em Coluna	25
2.4.1.	Ensaio 1	26
2.4.2.	Ensaio 2	27
2.5.	Isotérmicas de adsorção.....	28
2.5.1.	Isotérmicas de Langmuir	28

2.5.2.	Isotérmicas de Freundlich.....	31
3.	Resultados e Discussão	33
3.1.	Cinzas Volantes de Biomassa.....	33
3.1.1.	Caracterização Física.....	33
3.1.2.	Caracterização Química.....	34
3.2.	Ensaio em Coluna	35
3.2.1.	Ensaio 1	35
3.2.2.	Ensaio 2	38
3.3.	Isotérmicas de adsorção.....	41
3.3.1.	Ensaio 1	41
3.3.2.	Ensaio 2	44
4.	Conclusões.....	49
5.	Propostas de Trabalhos Futuros.....	51
6.	Referências Bibliográficas.....	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1:	Resumo dos impactes negativos derivados da eutrofização dos ecossistemas hídricos.....	5
Fig. 1.2:	Câmara de combustão de um sistema em leito fluidizado borbulhante.....	7
Fig. 1.3:	Formação de cinzas volantes (esquerda) e fundo (direita) num sistema de combustão em leito fluidizado.....	8
Fig. 1.4:	Imagem de cinzas volantes de biomassa, observadas por SEM.....	9
Fig. 1.5:	Energia potencial de uma reacção de adsorção..	12
Fig. 1.6:	Representação das isotérmicas de Langmuir.....	13
Fig. 1.7:	Dinâmica de adsorção de metais pesados (Pb^{2+} e Cu^{2+}) através de cinzas volantes de biomassa.....	15
Fig. 1.8:	Efeito da temperatura na adsorção de Boro, por cinzas volantes de carvão.....	16
Fig. 1.9:	Modelo de Langmuir aplicado na adsorção de Boro.....	16
Fig. 2.1:	Recta de calibração de fósforo total.....	22
Fig. 2.2:	Caudais da ARS em função do número de rotações (rpm) da cabeça da bomba peristáltica, para três diâmetros internos dos tubos de silicone.....	24
Fig. 2.3:	Sistema em coluna utilizado.....	25
Fig. 2.4:	Função <i>Solver</i> do <i>software</i> EXCEL 2010.....	30
Fig 3.1:	Concentração de P nos efluentes em função da razão L/S aplicada nas colunas, para os três TRH (2, 8 e 16 min) e para uma concentração de P na ARS de 18 mg P/L.....	36
Fig 3.2:	Eficiência de remoção de P da ARS, em função da razão L/S, para os três TRH ensaiados (2 min, 8 min e 16 min) e para uma concentração de P na ARS de 18 mg P/L.....	36
Fig 3.3:	Concentração de P nos efluentes, em função da razão L/S aplicada nas colunas contendo as cinzas volantes de biomassa, para as três diferentes concentrações iniciais de P na ARS e para o TRH de 8 min.....	39
Fig 3.4:	Eficiência de remoção de P da ARS, em função da razão L/S acumulada para cada uma das três concentrações iniciais de P de 10, 20 e 40 mg P/L.....	39
Fig 3.5:	Modelação de Langmuir e Freundlich para os ensaios com TRH de 2, 8 e 16 min, para uma concentração inicial de P de 18 mg P/L.....	41
Fig 3.6:	Relação entre os valores de $Q_{máx}$ obtidos pela modelação de Langmuir e os TRH testados no ensaio 1.....	42

Fig 3.7: Modelação de Langmuir e Freundlich para as concentrações iniciais de 10, 20 e 40 mg P/L na ARS.....	44
Fig 3.8: Relação entre os valores de $Q_{máx}$ obtidos pela modelação de Langmuir, para as concentrações iniciais de P de 10, 20 e 40 mg P/L	46

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1: Classificação do nível trófico dos ecossistemas aquáticos, em função da concentração de fósforo.....	3
Tabela 2.1: Parâmetros químicos analisados na fracção líquida dos digeridos e dos lixiviados das cinzas volantes, normas e metodologias utilizadas.	21
Tabela 2.2: Caracterização dos parâmetros operacionais utilizados no ensaio 1.	27
Tabela 2.3: Quadro resumo dos parâmetros utilizados no ensaio 2.	28
Tabela 3.1: Percentagem de massa (b.s.) das fracções granulométricas de cinzas volantes	33
Tabela 3.2: Determinação da massa específica aparente das cinzas volantes de biomassa.	34
Tabela 3.3: Caracterização química dos digeridos e lixiviados das cinzas volantes de biomassa (n= 2 replicados).....	35
Tabela 3.4: Percentagens de remoção de P para as razões L/S de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5 L/g, para cada um dos TRH testados no ensaio 1.	37
Tabela 3.5: .Percentagem de remoção de P da ARS para as razões L/S de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 e 0,6 L/g, relativamente às concentrações iniciais de P de 10, 20 e 40 mg P/L.....	40
Tabela 3.6: Parâmetros das isotérmicas de Langmuir e Freundlich, coeficientes de determinação, valores de F-Snedecor, p e F-crítico para os ensaios com diferentes TRH.	42
Tabela 3.7: Parâmetros das isotérmicas de Langmuir e Freundlich, coeficientes de determinação, valores de F-Snedecor, p e F-crítico para os ensaios com diferentes concentrações iniciais de P de 10, 20 e 40 mg P/L.	45

LISTA DE SIGLAS E ACRÓNIMOS

AEA – Agência Europeia do Ambiente

ARS – Água Residual Sintética

ARU – Águas Residuais Urbanas

CELPA – Associação da Indústria Papeleira

LFB – Leite Fluidizado Borbulhante

NEMPD - National Eutrophication Monitoring Programme Design

P - Fósforo

TRH – Tempo de Retenção Hidráulico

WRI – World Resources Institute

1. Introdução

1.1. Fósforo como Poluente

1.1.1. Fontes de poluição de Fósforo

O aumento da concentração de nutrientes, nomeadamente de fósforo, num ecossistema hídrico, está normalmente associado a dois tipos fontes: (Tsirtsis *et al.*, 2000; EEA, 2012)

- Fontes difusas, as quais estão associadas a elevadas áreas de solos que possuem elevadas concentrações de fósforo, devido habitualmente às actividades humanas que nelas se desenvolvem, como por exemplo as actividades agrícolas ou de pastoreio.
- Fontes pontuais, as quais estão confinadas a um local restrito e relativamente fácil de identificar. São exemplos desta contaminação a descarga de efluentes urbanos ou industriais, sem um tratamento de remoção de nutrientes, nomeadamente do fósforo.

Existem diferentes tipos de fontes difusas e pontuais, de entre os quais é necessário especificar-se alguns casos concretos, por serem os mais frequentes:

- Efluentes domésticos: Grandes quantidades de ortofosfatos podem ser adicionadas às águas residuais domésticas através dos detergentes, uma vez que estes compostos são os constituintes principais de muitos produtos de limpeza comerciais. Por outro lado, os fosfatos orgânicos são formados principalmente por processos biológicos, estando presentes em excreções humanas e restos alimentares, pelo que também fazem parte da composição destes efluentes (Garnier *et al.*, 1999).
- Efluentes industriais: Dentro de todas as actividades industriais, o sector agro-industrial e o sector da indústria papelreira são os que consomem mais água nos seus processos produtivos. Pela natureza orgânica das matérias-primas com que trabalham, as quais apresentam fósforo na sua composição química, estes sectores produzem elevados volumes de efluentes contaminados com fósforo, por unidade de matéria-prima processada ou de produto acabado (CELPA, 2005). No caso do sector papelreiro, por exemplo, e segundo a CELPA (2005), desde 2003 que, em Portugal, a indústria papelreira produz em média 60 g P/t de produção de papel por ano, o que equivale à emissão de 200 t P/ano para os ecossistemas hídricos. No que diz respeito aos efluentes agro-industriais, estes são geralmente ricos em nutrientes, apresentando elevados níveis de fosfatos orgânicos, resultantes de processos biológicos como excrementos de animais e restos alimentares. A gestão inadequada dos sistemas produtivos pode causar graves impactes sobre os ecossistemas aquáticos, através da descarga directa destes resíduos nas massas hídricas. Por exemplo, segundo a World Resources Institute (WRI, 2012), o ramo da aquacultura

acrescenta entre 7,2 a 10,5 kg P nas massas hídricas, por cada tonelada de peixe produzido mundialmente. Estes e outros dados (Rodrigues *et al.*, 2010; Ruiz *et al.*, 2011) apontam o sector agro-industrial como um dos principais causadores da eutrofização das massas hídricas, sendo necessário consciencializar os empresários e produtores para a boa gestão dos resíduos das suas indústrias.

- Fertilizantes agrícolas: Os ortofosfatos são aplicados como fertilizantes em solos agrícolas, sendo arrastados para as águas superficiais, por escoamento superficial derivado da precipitação, e para as águas subterrâneas, por percolação da água da chuva através dos solos (Mansor, 2005; Pellegrini, 2005).

1.1.2. Impacte do Fósforo nas massas hídricas

Durante os vários séculos, desde a revolução industrial, as actividades humanas têm causado alterações fortes na estrutura e função dos seus ecossistemas hídricos. O crescimento e as exigências do estilo de vida da população humana levaram a que cerca de um terço das massas hídricas continentais tenham sofrido alterações graves. Estas alterações promoveram a realização de acções políticas, que reuniram os vários líderes europeus em convenções regionais, como a convenção de Oslo-Paris para a protecção do Atlântico Nordeste, a convenção de Helsínquia para a protecção do Mar Báltico, a convenção de Barcelona para o Mediterrâneo, entre outras (Tilman *et al.*, 1999; Ferreira *et al.*, 2011). Estas convenções tinham como principal tema de discussão os impactes causados pela eutrofização dos ecossistemas hídricos.

Cargas elevadas de fósforo nas massas hídricas podem conduzir à aceleração do processo de eutrofização, causando mudanças ecológicas muito severas. Segundo Painting *et al.* (2007) e EEA (2012), o conceito de eutrofização define-se como o enriquecimento das massas de água com nutrientes, sobretudo compostos de azoto e fósforo, que promovem o crescimento acelerado de algas e formas superiores de plantas, causando uma perturbação indesejável no equilíbrio dos organismos e dos ecossistemas hídricos afectados.

A eutrofização das massas hídricas tem como consequência a proliferação de micro e macroalgas, causadoras de cor e turvação da água. O crescimento macroalgal irá ocupar grande parte da área da superfície da água inibindo assim a entrada da luz solar, provocando a redução substancial das concentrações de oxigénio dissolvido, conduzindo a situações de anaerobiose. Alguns destes “blooms” de microalgas são, na realidade, crescimentos acentuados de cianobactérias, muitas das quais libertam substâncias de elevada toxicidade para o meio hídrico, colocando em risco a biodiversidade do ecossistema e a utilização dessa massa hídrica para consumo humano e animal (Tilman *et al.*, 1999; NEMPD, 2002).

Os impactes causados pela eutrofização das massas hídricas são divididos em quatro grupos distintos: impactes ecológicos, impactes sobre a saúde humana, impactes sociais e impactes económicos.

➤ Impactes ecológicos

O rendimento de crescimento da biomassa é controlado pela presença de fósforo, sendo este considerado então como um nutriente limitante. O nível trófico dos ecossistemas hídricos pode ser classificado como Oligotróficos, Mesotróficos e Eutróficos, consoante a concentração de nutrientes neles existentes, em especial o fósforo. A Tabela 1.1 indica os valores médios de fósforo que caracterizam cada tipo de ecossistema hídrico, de acordo com o INAG (2012).

Tabela 1.1: Classificação do nível trófico dos ecossistemas aquáticos, em função da concentração de fósforo (adaptado de INAG, 2012)

Designação do Eco. Hídrico	Conc. P (mg P/m³)
Oligotrófico	<10
Mesotrófico	10 – 35
Eutrófico	>35

As invasões dos ecossistemas hídricos por macrofitas, algas e cianobactérias, são consideradas como um impacte directo sobre esses ecossistemas, dado que a presença destes organismos impede o crescimento de outros organismos, comportando-se como espécies competidoras pela captura de nutrientes e luz solar, o que faz agravar a perda de biodiversidade do ecossistema (Tilman *et al.*, 1999).

Estas invasões provocam turbidez nas massas de água, impedindo a penetração da luz solar na coluna de água, reduzindo assim a capacidade fotossintética nas camadas inferiores das massas de água. Esta redução fotossintética irá provocar um défice em oxigénio no meio, podendo conduzir à morte da fauna e flora (Tilman *et al.*, 1999).

O impacte sobre a biodiversidade animal é também um motivo de preocupação, pois reduzindo-se a integridade ecológica de um ecossistema, apenas as espécies animais mais tolerantes podem sobreviver (NEMPD, 2002).

➤ Impactes sobre a saúde humana

Um dos grandes problemas da eutrofização das massas hídricas, destinadas à produção de água para consumo humano, é a capacidade das cianobactérias produzirem e libertarem cianotoxinas para o meio

líquido, que podem afectar a saúde humana, por ingestão de água contaminada ou de pescado contaminado, ou por contacto com a pele e mucosas (NEMPD, 2002).

As cianotoxinas formam um grupo de substâncias químicas bastante diverso, com mecanismos tóxicos específicos em vertebrados. Um estudo efectuado por Codd (2000) determinou que as cianotoxinas provocam irritações na pele, reacções alérgicas e bolhas nas mucosas, dores musculares e articulares, gastroenterite, danos no fígado, infecção pulmonar e renal e uma série de efeitos neurológicos.

Devido ao elevado risco que as cianotoxinas representam para a saúde humana, é extremamente importante que as águas destinadas à produção de água para consumo humano tenham critérios bastante rigorosos de tratamento e armazenamento, de modo a evitar-se processos acentuados de eutrofização e de contaminação por cianobactérias.

➤ Impactes sociais

A proliferação das cianobactérias e de algas na superfície das massas de água torna-as turvas, coradas e com mau odor, sendo que se estas massas hídricas se encontrarem próximo de zonas urbanas, tornam-se num grave problema social. A eutrofização das massas hídricas junto a zonas urbanas pode promover impactes nas actividades lúdicas, pois a existência de grandes áreas de macrófitas pode inibir ou impedir o acesso a praias públicas e vias navegáveis, o que diminui a aptidão do uso da água para banhos em praias fluviais, desportos náuticos e pesca desportiva (NEMPD, 2002).

➤ Impactes económicos

Todos os impactes anteriormente descritos têm influência directa na economia da região onde o ecossistema hídrico afectado está inserido. O impacte económico é uma forma de quantificar a afectação monetária de todos os impactes causados pela eutrofização, numa determinada região.

A quantificação monetária destes impactes está normalmente associada a custos de tratamentos hospitalares causados pelos impactes sobre a saúde humana, à desvalorização de terrenos para construção, da quebra no sector do turismo e lazer e da necessidade de importação de bens alimentares como o pescado (Arheimer *et al.*, 2004).

Um estudo de Hein (2005), realizado na Holanda, demonstra que um tratamento de um rio ou lagoa eutrofizados tem um custo médio de 3,2 M€/t P introduzido no sistema hídrico. Num sistema onde, por ano, são feitas descargas com um valor médio de 5 toneladas, será necessário um investimento total de 16 M€/ano para se recuperar esse sistema.

A Figura 1.1 demonstra como se interligam os impactes associados à eutrofização e como todos eles provocam directamente impactes na economia local.

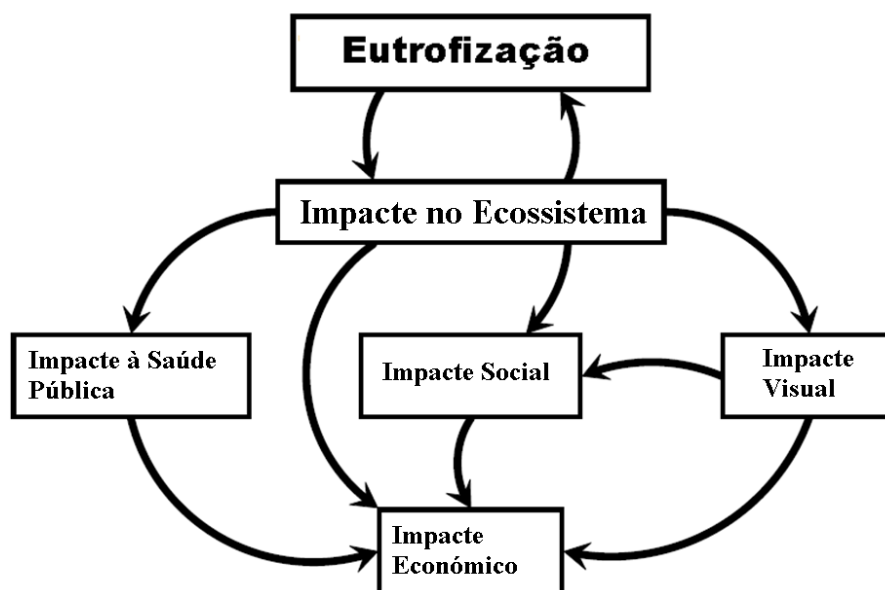


Fig. 1.1: Resumo dos impactes negativos derivados da eutrofização dos ecossistemas hídricos. Adaptado de NEMPD (2002)

Devido aos vários impactes negativos associados à eutrofização, a AEA (2005) apontou este fenómeno como um dos principais problemas ambientais europeus, sendo necessária a criação de estratégias para o seu combate, recorrendo a penalizações para indústrias e municípios que não cumpram com as normas ambientais de descargas de efluentes, nomeadamente no que diz respeito às concentrações de nutrientes.

1.1.3. Estratégias de combate à eutrofização das massas hídricas

Como se referiu anteriormente, as principais fontes de poluição de fósforo estão associadas a águas residuais, domésticas ou industriais (fontes pontuais), e também a escorrências superficiais e águas de percolação de terrenos agrícolas. Os casos mais discutidos, a nível europeu, são as contaminações de fosfatos através de fontes pontuais. Neste sentido, foram implementadas algumas directivas, com a finalidade de reduzir a descarga de nutrientes, incluindo fosfatos, para as massas hídricas (Mansor, 2005; Morujo, 2011).

Através da Directiva do Conselho nº 91/271/CEE, de 21 de Maio de 1991, alterada pela directiva nº 98/15/CE, de 27 de Fevereiro de 1998, referente ao tratamento de águas residuais urbanas, a qual foi transposta para a legislação nacional pelo Decreto-Lei nº 152/97, de 19 de Junho de 1997, observou-se

que as descargas tiveram um decréscimo na emissão de fosfatos através de fontes pontuais, em cerca de 30 a 60%, desde a década de 80 (INAG, 2012).

Esta legislação promoveu um esforço significativo no investimento para a redução da poluição, reduzindo os valores limite de descarga para 1,0 e 2,0 mg/L de fósforo total, em águas residuais urbanas tratadas. Alguns países estipularam, no entanto, valores mais reduzidos (0,5-0,8 mg/L), de modo a reduzir a eutrofização. Segundo aquela Directiva, caso ocorra a descarga de águas residuais para massas hídricas eutróficas ou que corram o risco de eutrofização, deverão ser implementados sistemas de tratamento de remoção de nutrientes mais eficientes (EEA, 2012).

Uma das medidas estratégicas que Portugal adoptou, para reduzir as zonas hídricas eutróficas, foi a criação, em 2002, do Inventário Nacional de Sistemas de Abastecimento de Água e de Águas Residuais (INSAAR, 2010), que tem como objectivo catalogar dados que permitam avaliar o consumo de água e a rejeição de águas residuais, as condições de dimensionamento e funcionamento das infra-estruturas, as áreas e populações servidas, a qualidade dos serviços prestados e, ainda, os custos e proveitos associados a esses serviços.

Hoje em dia, todas as indústrias, em Portugal, são obrigadas a registar e comunicar, em formulário próprio, todas as emissões poluentes que efectuam para o ambiente, ar, água e solo. Este registo é obrigatório para a obtenção de uma licença ambiental, sem a qual as instalações industriais não podem laborar (INSAAR, 2010).

1.2. Cinzas de Biomassa

1.2.1. Cinzas Provenientes da Combustão de Biomassa

A produção de energia eléctrica e calorífica proveniente da combustão de biomassa tem crescido cada vez mais, quer a nível europeu, quer a nível mundial. Hoje em dia, cerca de 14% da produção mundial destes dois tipos de energia é feita através da queima de biomassa florestal, agrícola e resíduos verdes urbanos Umamaheswaran e Batra, (2008). Para os países em desenvolvimento, a biomassa é a fonte de energia mais importante, fornecendo, em média, 35% do total de energia consumida (Demirbas *et al.*, 2009). Segundo Umamaheswaran e Batra (2008), a Índia está entre os quatro principais países produtores de energia através de queima de biomassa, tendo uma capacidade instalada de 630 MWh e um potencial de produção de 16 GWh de potência eléctrica.

Existem várias tecnologias industriais de combustão de biomassa, entre elas a mais utilizada é a de leito fluidizado borbulhante (LFB), devido a diversas características positivas que lhe estão associadas: elevada eficiência de conversão energética, melhor controlo de emissões de poluentes, entre outras (EBN, 2003). Neste processo produzem-se dois tipos de cinzas, as que se acumulam no

fundo do reactor, designadas por cinzas de fundo, e as que são transportadas pelos gases de exaustão, sendo captadas nos sistemas de tratamento de gases, designadas por cinzas volantes (Abelha, 2011). A Figura 1.2 exemplifica a formação das cinzas, em leito fluidizado borbulhante, no interior da câmara de combustão.

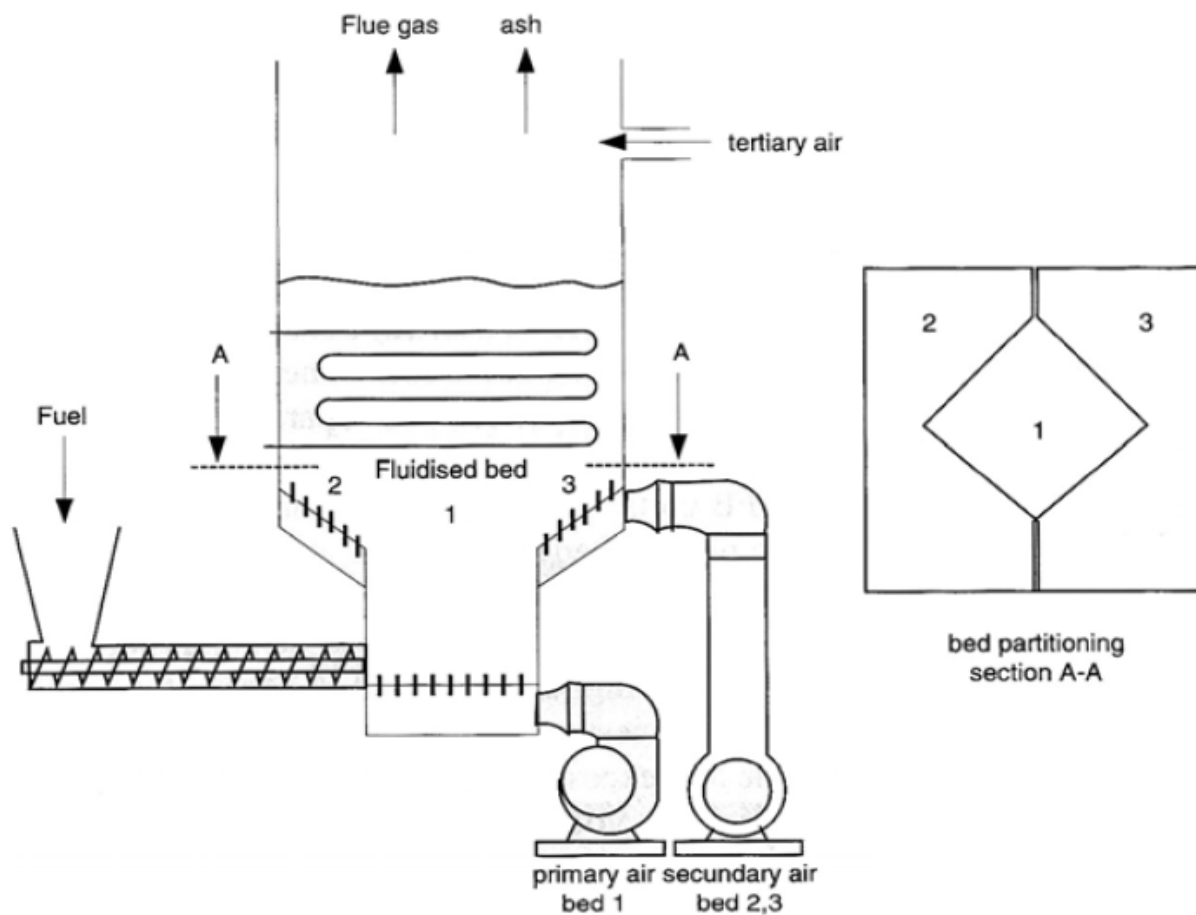


Fig. 1.2: Câmara de combustão de um sistema em leito fluidizado borbulhante (Abelha, 2011).

A formação das cinzas de fundo pode suceder segundo dois mecanismos: por deposição das cinzas sobre as partículas do leito ou por nucleação em fase gasosa. As cinzas volantes formam-se através da volatilização e nucleação de várias partículas (poeiras) (Lind *et al.*, 2000). A Figura 1.3 apresenta a formação dos dois tipos de cinzas indicados.

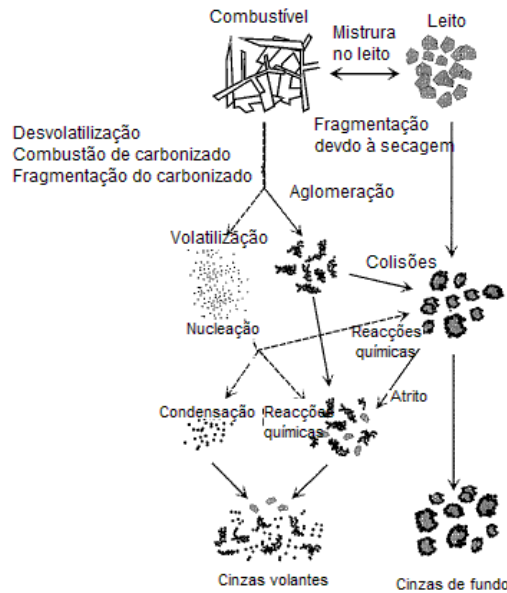


Fig. 1.3: Formação de cinzas volantes (esquerda) e fundo (direita) num sistema de combustão em leito fluidizado. (Pinto, 2011).

1.2.2. Propriedades Físicas e Químicas das Cinzas de Biomassa

O sistema de combustão em LFB produz, como foi descrito anteriormente, dois tipos de cinzas - volantes e de fundo. No contexto deste trabalho, apenas serão abordadas as propriedades físicas e químicas das cinzas volantes. A escolha das cinzas volantes, nomeadamente de biomassa, para a realização da presente dissertação, deveu-se aos resultados obtidos por Morujo (2011), os quais demonstraram que as cinzas volantes apresentam uma maior capacidade de remoção de fósforo do que as cinzas de fundo.

As propriedades físicas e químicas das cinzas volantes são influenciadas não só pelo tipo de combustível utilizado, mas também pelo tipo de tecnologia de combustão aplicado (Rajamma *et al.*, 2009; Girón *et al.*, 2012; Vamvuka e Kakaras, 2011; Koukouzas *et al.*, 2009).

As cinzas volantes apresentam, no entanto, um conjunto de propriedades químicas semelhantes entre si, independentemente dos tipos de biomassa ou sistema de combustão utilizados. De acordo com Esteves (2010), as cinzas volantes de biomassa são materiais pozolânicos, obtidos a temperaturas elevadas, de aproximadamente 800 °C, seguidos de um arrefecimento brusco. Este processo é favorável à formação de material silicioso amorfo e, portanto, bastante reactivo (Esteves, 2010). Geralmente, as cinzas volantes de biomassa têm, como constituintes básicos, metais alcalinos (sódio e potássio) e alcalino-terrosos (cálcio e magnésio), sob a forma de óxidos. Estudos realizados por Rajamma *et al.* (2009), Girón *et al.* (2012), Ruiz *et al.* (2011), Vamvuka e Kakaras (2011) e

Koukouzas *et al.* (2009) caracterizaram as cinzas volantes com níveis médios de 30% de Na₂O e de K₂O, 25,0% de CaO, 5,0% de MgO e de 7,0% para Al₂O₃.

Segundo os mesmos autores, as cinzas volantes de biomassa apresentam fisicamente um tamanho médio inferior (D50) a 200 µm, com formas predominantemente esféricas ou poligonais e de cor preta, como demonstra a Figura 1.4.

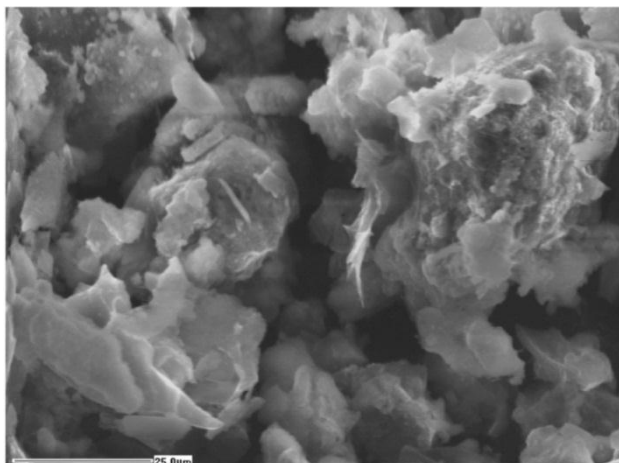


Fig. 1.4: Imagem de cinzas volantes de biomassa, observadas por Scanning Electron Microscope (SEM) (AEA 2005).

1.2.1 Possíveis Aplicações das Cinzas de Biomassa

Devido às políticas energéticas em vigor, que incentivam o uso de recursos renováveis, nomeadamente de biomassa, para a produção de energia, torna-se expectável que a quantidade de cinzas produzidas a partir da valorização energética destes recursos venha a aumentar no futuro próximo.

Com o aumento da produção de cinzas torna-se necessário desenvolver métodos para transformar este resíduo num subproduto com valor acrescentado, não só devido aos custos associados à construção de aterros, como à necessidade de reduzir a produção de resíduos resultantes da actividade humana (Umamaheswaran e Batra, 2008).

Existem algumas propostas da comunidade científica para a utilização das cinzas volantes como matéria-prima. Umamaheswaran e Batra (2008) propõem a utilização das cinzas volantes na produção de cerâmicos, devido à presença maioritária de óxidos na estrutura química. Estes cerâmicos poderiam ser utilizados, por exemplo, para isolamento, como filtros de membrana ou cerâmicos estruturais.

Segundo Pels, Nie e Kiel (2005), Camões (2005) e Barbosa *et al.* (2011), existem, neste momento, duas aplicações a serem utilizadas com alguma frequência. Estas duas aplicações são as seguintes:

- Como correctivo em solos agrícolas: Segundo o estudo de Pels *et al.* (2005), as cinzas podem ser utilizadas, em alguns casos, directamente como fertilizantes, ou em mistura com a terra ou até mesmo como matéria-prima para a produção de fertilizantes específicos. A sua utilização é limitada, pois os fertilizantes comerciais são compostos maioritariamente por azoto, fósforo e potássio (elementos essenciais para o crescimento das plantas). Contudo, as cinzas volantes de biomassa não são constituídas por todos estes elementos necessários ao crescimento e manutenção das plantas, como é o caso do azoto e do fósforo. Um outro factor limitante é a elevada concentração de óxidos presentes nas cinzas volantes, tendo como consequência o aumento do pH do solo, se usado directamente sem tratamento prévio. Por esta razão, não se pode considerar as cinzas volantes como fertilizantes naturais, mas sim como correctivos de solos agrícolas e agro-florestais, os quais têm que ser suplementados com outros nutrientes.
- Produção de betões: segundo o estudo de Camões (2005), foi desenvolvido um programa experimental para se avaliar o comportamento mecânico e o tempo de vida útil de betões constituídos por cimento e cinzas volantes. Os betões foram elaborados com 40% de cimento comercial e 60% de cinzas volantes. Estes betões foram depois sujeitos a testes de resistência mecânica. Os resultados obtidos permitiram concluir que estes betões têm as condições necessárias que permitem edificar construções, apresentando uma grande resistência a compressões e elevada durabilidade à fadiga mecânica. Segundo o estudo de Barbosa *et al.* (2011), foram elaborados betões com uma mistura de cimento e cinzas volantes com uma percentagem mássica de 10% (m/m) e 20% (m/m). Os resultados obtidos permitiram concluir que os betões suportaram forças de compressão com valores compreendidos entre 12 e 24 MPa e podem ser sujeitos a condições de humidade permanente e de insolação.

Como foi referido anteriormente, as cinzas provenientes da combustão da biomassa apresentam uma elevada concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Estes elementos químicos são habitualmente usados em processos de tratamento químico das águas residuais, como agentes de coagulação-floculação, pelo que as cinzas volantes poderão apresentar um bom potencial para remover fósforo dos efluentes.

Morujo (2011) realizou um estudo que teve como objectivo avaliar a capacidade das cinzas de biomassa (volantes e de fundo) em remover fosfatos presentes em efluentes contaminados.

Morujo (2011) estudou dois tipos de efluentes: 1) um efluente sintético, com uma concentração inicial teórica de 20 mg P/dm³; e 2) um efluente real, produzido numa indústria de produção de pasta e papel, com uma concentração inicial de 3,22 mg P/dm³. Cada efluente foi submetido a ensaios de

coagulação-floculação, em modo estático (*batch*), com dosagens crescentes de cinzas volantes de biomassa.

Os resultados obtidos revelaram que as adições de cinzas volantes, numa razão Sólido/Líquido (S/L) de 3,35 g/dm³, e de fundo, numa razão S/L de 9,05 g/dm³, para o ensaio com o efluente sintético, permitiram remover fósforo em cerca de 99% e 97%, respectivamente. No ensaio com o efluente industrial, as adições de cinzas volantes, numa razão S/L de 34,45 g/dm³, e de fundo, numa razão S/L de 46,59 g/dm³, permitiram remover fósforo em percentagens de cerca de 97% e 90%, respectivamente.

Este estudo permitiu verificar que as cinzas de biomassa, principalmente as cinzas volantes, apresentaram uma elevada capacidade para remover fósforo (Morujo, 2011).

A utilização das cinzas de biomassa poderá ser uma solução promissora para a remoção de fosfatos no tratamento de efluentes, transformando assim um subproduto num produto de maior valor acrescentado.

1.3. Adsorção de Poluentes em Cinzas

1.3.1. Reacção de Adsorção

Alguns estudos indicam que as cinzas volantes de carvão têm uma elevada capacidade de adsorção de poluentes presentes em meio líquido (Ahmaruzzaman, 2010). É assim importante analisar-se como funcionam as reacções de adsorção entre o meio líquido contaminado, sendo este material contaminante o adsorbato e material sólido designado por adsorvente.

Uma reacção de adsorção envolve a interacção entre uma fase líquida ou fluída com uma superfície de uma fase sólida. Neste processo, as moléculas presentes na fase líquida são atraídas para a superfície da fase sólida, devido à existência de forças atractivas designadas por forças de Van der Waals e também por interacções de polarização (dipolos), também designadas por forças electrostáticas. As forças de Van der Waals estão sempre presentes durante uma reacção de adsorção, enquanto as forças electrostáticas apenas são significativas para certos elementos com estruturas iónicas, como é o caso dos zeólitos (Sanhueza, 2001).

Deste modo, é possível concluir-se que existe uma mudança das propriedades da fase líquida, quando se exerce o contacto com a fase sólida, designando-se esta fase intermédia por fase termodinamicamente diferente. Sendo assim, é possível definir-se uma reacção de adsorção como uma força de atracção entre a fase líquida e a superfície sólida, que consegue superar as forças de atracção intermoleculares da fase líquida (Sanhueza, 2001).

A Figura 1.5 apresenta a evolução da energia potencial de uma reacção de adsorção em função da distância da superfície. A energia potencial do sistema adsorbato-adsorvente (soma de todas as interacções entre uma molécula de adsorbato e as moléculas da rede do adsorvente) passa por um mínimo de energia, designando-se por poço energético, com uma profundidade de $U(r_0)$ correspondente ao valor de energia de adsorção para o zero absoluto de temperatura. Os valores energéticos associados a uma reacção de adsorção podem ser determinados através de caracterização laboratorial ou por análise matemática das curvas isotérmicas. Como a Figura 1.5 indica, durante toda a reacção há libertação de energia, o que permite concluir que se trata de uma reacção exotérmica (Thomas e Crittenden, 1998).

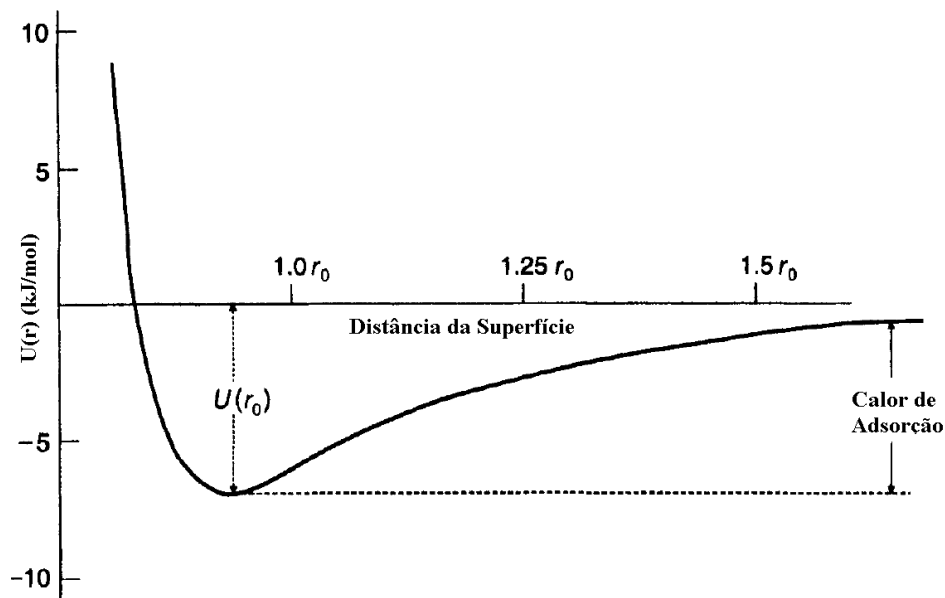


Fig. 1.5: Energia potencial de uma reacção de adsorção. Adaptado de Thomas e Crittenden (1998).

As partículas do adsorvente têm uma capacidade finita de reacção com as moléculas da fase líquida e, portanto, o contacto prolongado entre a fase líquida e a superfície sólida vai atingir um equilíbrio termodinâmico entre ambas as fases. Nesta condição, a taxa de adsorção torna-se nula, não ocorrendo mais ligações físicas entre a fase líquida e a superfície sólida.

No contexto deste trabalho, o material adsorvente (cinzas volantes de biomassa) torna-se, na fase de equilíbrio, num composto concentrado com fósforo, o que lhe confere características com valor acrescentado, podendo assim ser avaliado o seu reaproveitamento para outros fins (Thomas e Crittenden, 1998).

1.3.2. Isotérmicas de Langmuir

As isotérmicas de Langmuir são modelos matemáticos para descrever e quantificar uma reacção de adsorção. Segundo Atkins (1994), a teoria de Langmuir baseia-se no facto da adsorção ocorrer em uni-camada. Deste modo, uma vez que o número de sítios aptos para adsorverem a substância química são em número limitado, a cinética é limitada superiormente pela quantidade máxima teórica da substância química que pode ser adsorvida, por unidade de massa de adsorvente.

Segundo Ribeiro *et al.* (2006), o procedimento experimental consiste em colocar em contacto a solução em fase líquida com a superfície do composto em fase sólida e esperar que se atinja um equilíbrio físico-químico, a uma temperatura constante. Esta reacção é determinada pela equação 1.1.

$$Q = \frac{Q_{\text{máx}} \times C \times K}{1 + K \times C} \quad (\text{Eq. 1.1})$$

Em que C (mg/L) é a concentração de equilíbrio do poluente na fase líquida, Q (mg/g) é a quantidade de poluente, na fase líquida, adsorvida por massa de adsorvente, $Q_{\text{máx}}$ (mg/g) é a quantidade máxima de fase líquida adsorvida por massa de adsorvente e K (L/mg) representa a energia livre de adsorção que corresponde à afinidade entre a superfície da fase sólida com o poluente na fase líquida (Ribeiro *et al.*, 2006).

Segundo Barros e Arroyo (2009), as reacções de adsorção podem-se representar por isotérmicas e podem-se apresentar de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o rendimento da reacção de adsorção, tal como é representado na Figura 1.6.

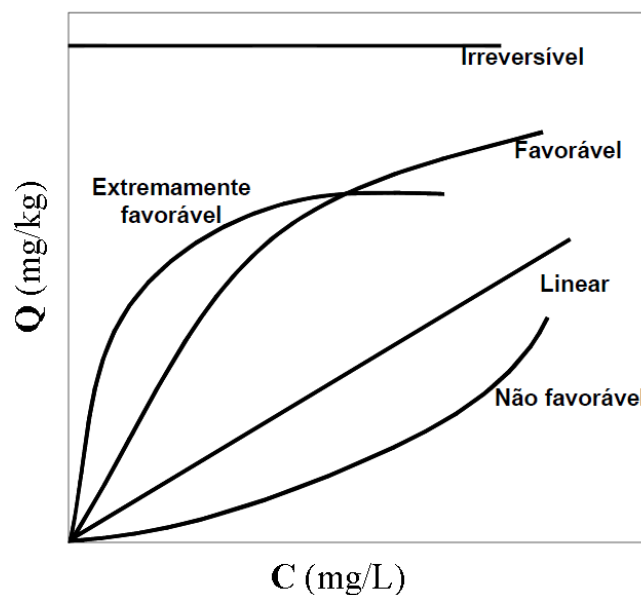


Fig. 1.6: Representação das isotérmicas de Langmuir (Sanhueza, 2001).

1.3.3. Isotérmicas de Freundlich

As isotérmicas de Freundlich são modelos matemáticos, tal como as isotérmicas de Langmuir, para descrever e quantificar uma reacção de adsorção. Segundo Souza *et al.* (2007), o modelo de Freundlich considera a não uniformidade das superfícies reais, sendo um modelo de adsorção multicamada. Contrariamente ao modelo de Langmuir, as cinéticas de Freundlich não são limitadas superiormente, porque se assume que não se conhece o número total de sítios disponíveis para o processo de adsorção. Por esta razão, a curva característica do modelo de Freundlich evolui sem um limite superior.

Segundo Ribeiro *et al.* (2006), o modelo de Freundlich é determinado pela equação 1.2.

$$Q = K_f * C^{1/n} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

Em que C (mg/L) é a concentração de equilíbrio do poluente na fase líquida, Q (mg/kg) é a quantidade de poluente, na fase líquida, adsorvida por massa de adsorvente, K_f (mg/g) é o coeficiente de adsorção de Freundlich, que mede a capacidade de adsorção do adsorvente no início do ensaio, e n é a constante de Freundlich, que define o tipo de evolução da curva do modelo (linear ou potência).

1.3.4. Estudos sobre a adsorção de poluentes em cinzas

Excluindo o trabalho de Morujo (2011), abordado no capítulo 1.2.1 do presente trabalho, não foram identificados na bibliografia outros estudos relativos à remoção de P através da utilização de cinzas volantes de biomassa, pelo que se referem em seguida trabalhos de remoção de outros poluentes.

Wang *et al.* (2008) realizaram um estudo sobre a adsorção de metais pesados em cinzas volantes de carvão, com a finalidade de observar a capacidade de adsorção que estas cinzas têm em efluentes contendo metais pesados, como o Pb^{2+} e o Cu^{2+} .

Neste estudo, os autores utilizaram cinzas volantes de uma central termoelétrica a carvão, com características semelhantes às descritas no capítulo 1.2.2 do presente trabalho. Os ensaios de adsorção foram realizados com efluentes contendo Pb^{2+} (9 mg Pb^{2+} /L) e Cu^{2+} (3,5 mg Cu^{2+} /L), com um razão S/L de 0,5 g/L e com um valor de pH (pH=5) e a uma temperatura (30 °C) constantes.

Os autores aplicaram as isotérmicas de Langmuir e Freundlich, como base nas equações apresentadas anteriormente. A Figura 1.7 apresenta a adsorção dinâmica dos iões Pb^{2+} e Cu^{2+} nas cinzas volantes. De acordo com a Figura 1.7, observou-se uma grande capacidade de adsorção por parte destas cinzas. A adsorção terminou após 140 horas de ensaio. No equilíbrio verificou-se que houve uma adsorção de

Pb^{2+} e Cu^{2+} de 18 e de 7 mg/g, respectivamente. Estes dados sugerem que este tipo de cinzas volantes tem maior afinidade para adsorver Pb^{2+} do que Cu^{2+} .

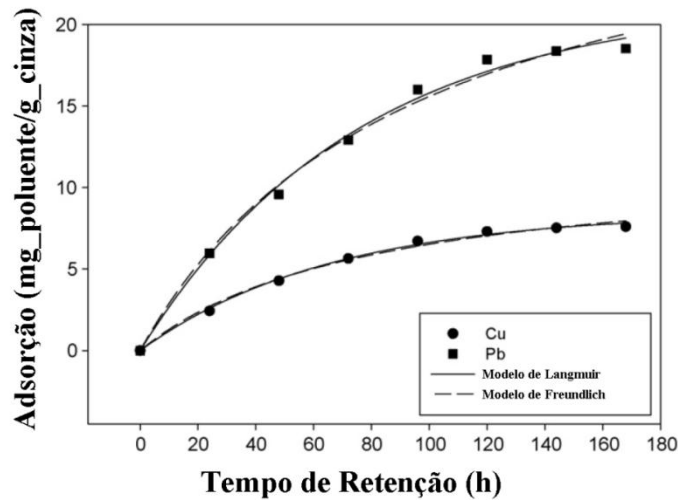


Fig. 1.7: Dinâmica de adsorção de metais pesados (Pb^{2+} e Cu^{2+}) através de cinzas volantes de biomassa. (Wang *et al.*, 2008)

Ozturk e Kavak (2005) realizaram um estudo com o objectivo de observar a capacidade das cinzas volantes, provenientes de um central a carvão, adsorverem Boro presente em águas residuais industriais.

Este estudo utilizou, como agente adsorvente, cinzas volantes com características físicas e químicas muito semelhantes às descritas no capítulo 1.2.2. As condições de ensaio foram as seguintes:

- Concentração inicial de Boro de 600 mg/dm^3 ;
- Razão S/L de 20 g/L;
- Volume de cada amostra líquida contendo Boro de 50 ml, o que corresponde a uma carga de Boro, por amostra, de 30 mg;
- Temperaturas de ensaio de 25, 35 e 45 °C;
- pH com um valor de 2,0.

A Figura 1.8 apresenta a adsorção dinâmica do Boro por parte das cinzas volantes, a três temperaturas distintas (25, 35 e 45 °C). Analisando a Figura 1.8 é possível concluir-se que o rendimento de remoção de Boro é inversamente proporcional à temperatura de reacção, pois para temperaturas mais baixas observou-se uma maior percentagem de remoção, sendo que houve uma remoção de cerca de 60%, 52% e 45% para as temperaturas de reacção de 25, 35 e 45 °C, respectivamente. Um outro factor que pode ser registado através Figura 1.8 é a saturação do agente adsorvente (cinzas volantes) ao fim de aproximadamente 900 min (15 horas) de ensaio, para as três temperaturas ensaiadas.

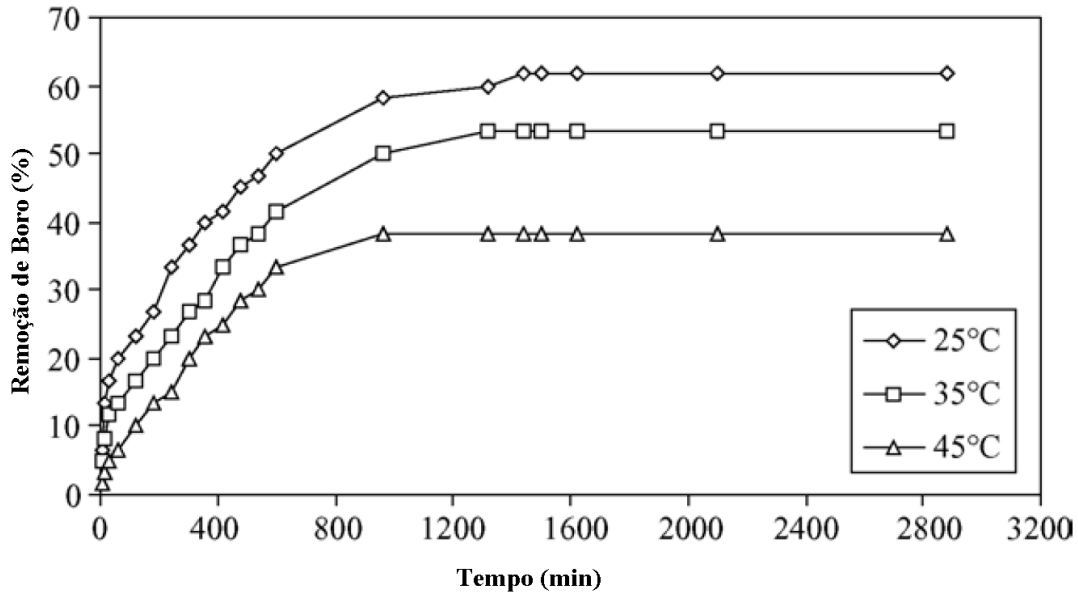


Fig. 1.8: Efeito da temperatura na adsorção de Boro, por cinzas volantes de carvão. (Adaptado de Ozturk e Kavak, 2005).

Os resultados obtidos foram analisados através do modelo de Langmuir, como ilustra a Figura 1.9. Os parâmetros C_e/q_e e C_e , apresentados na Figura 1.9, representam os parâmetros de Q e C , designados no capítulo 1.3.2 da presente dissertação, respectivamente.

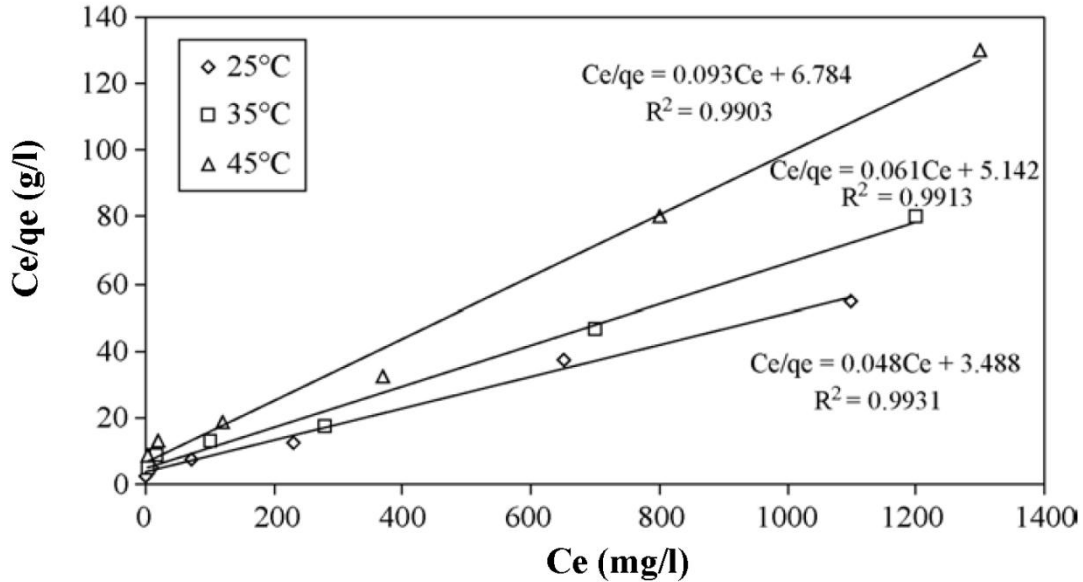


Fig. 1.9: Modelo de Langmuir aplicado na adsorção de Boro (Ozturk e Kavak, 2005).

Os autores deste estudo concluíram que as cinzas volantes funcionaram como bons adsorventes, com rendimentos bastante elevados, de cerca de 20,88, 16,39 e 10,80 mg B/g para as temperaturas de 25, 35 e 45 °C, respectivamente.

1.4. Objectivos da presente dissertação

A presente dissertação teve como objectivo principal o estudo da adsorção de fósforo, presente numa água residual sintética (ARS), em cinzas volantes de biomassa. O estudo de remoção de fósforo foi realizado em sistemas de leito fixo, os quais são designados na presente dissertação por sistemas em coluna. As colunas foram previamente preenchidas com cinzas volantes e areia do mar lavada. A ARS foi introduzida pela base da coluna, apresentando um movimento ascendente vertical no seu interior.

No presente estudo foi testado o efeito de duas variáveis na eficiência de adsorção do fósforo pelas cinzas volantes de biomassa: a) O tempo de retenção hidráulico (TRH) da ARS no interior das colunas; b) A concentração inicial de fósforo na ARS. Todos os resultados laboratoriais foram modelados com as isotérmicas de Langmuir e de Freundlich, com o objectivo de se determinar os parâmetros de eficiência de adsorção do P nas cinzas volantes de biomassa.

2. Material e Métodos

2.1. Caracterização das Cinzas Volantes

No presente trabalho foram utilizadas cinzas volantes de biomassa como material adsorvente. Estas cinzas foram recolhidas em Portugal, numa central de biomassa que produz electricidade a partir da combustão de resíduos de eucalipto e de pinheiro, num sistema de Leito Fluidizado Borbulhante (LFB). As cinzas volantes foram recolhidas no precipitador electrostático existente no sistema de tratamento dos gases de exaustão.

As cinzas utilizadas neste trabalho foram caracterizadas num estudo anteriormente realizado por Morujo (2011); Deste estudo serão apresentados apenas os parâmetros mais relevantes para o presente trabalho.

2.1.1. Caracterização Física

➤ Granulometria

No estudo da distribuição granulométrica das cinzas volantes, foram considerados seis intervalos de dimensões das partículas: <20 µm, 20 µm – 50 µm, 50 µm – 200 µm, 200 µm – 500 µm, 500 µm – 850 µm e 850 µm – 2000 µm.

A crivagem foi efectuada através de peneiros, cujas dimensões da malha eram de 20, 50, 200, 500, 850 e 2000 µm, e por recurso a um agitador de peneiros AS-200 Digit (Retsch). A agitação decorreu durante 90 min, com uma amplitude de 90 de 1,5 mm.

Após o processo de crivagem, cada uma das fracções foi pesada numa balança analítica Mettler-Toledo (precisão ±0,1g). Estas pesagens permitiram determinar a distribuição granulométrica das cinzas volantes. Como fracções de massa total inicial.

➤ Massa específica aparente:

O estudo da massa específica aparente foi efectuada através da pesagem de três amostras de cinzas volantes, com volumes totais de 10, 50 e 100 cm³. As amostras de cinzas volantes foram pesadas numa balança analítica Mettler-Toledo (precisão ±0,1g).

O cálculo da massa específica aparente das cinzas volantes, para cada amostra, foi determinado pela equação 2.1. O valor final de massa específica aparente das cinzas volantes, foi determinado pela média aritmética dos resultados da massa específica de cada amostra.

$$M_e = \frac{m_{cv}}{V_{cv}} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

em que,

- M_e : massa específica das cinzas volantes (g/dm^3);
- m_{cv} : massa de cinzas volantes (g);
- V_{cv} : Volume total de cinzas volantes da amostra (dm^3).

2.1.2. Caracterização Química

Para se proceder à caracterização química das cinzas volantes, foram realizados ensaios de digestão ácida e de lixiviação com água desionizada (Elix 5, Millipore).

A digestão ácida das cinzas foi efectuada com uma mistura de 3 ml (33% v/v) de ácido clorídrico e 9 ml (37% v/v) de ácido nítrico, em sistema de vasos fechados e com controlo de temperatura (norma USEPA 3051A, 2007), num reactor de microondas Ethos 1600 (Milestone). O programa de digestão incluiu dois passos: 1) 5,5 min até atingir a temperatura de $175\pm 5^\circ\text{C}$, com uma potência de 550W; 2) 4,5 min à temperatura de $175\pm 5^\circ\text{C}$, com uma potência de 500W.

Os ensaios de lixiviação decorreram de acordo com os requisitos técnicos indicados na Norma Europeia EN 12457-2 (2002). Este ensaio foi realizado num único ciclo de extracção, com uma duração total de 24 horas, em fluxo descontínuo. A extracção foi realizada com uma razão líquido/sólido (L/S) de 10 L/kg, com água desionizada (Elix 5, da Millipore), a uma temperatura constante de $20\pm 1^\circ\text{C}$. A razão L/S indica a relação entre o volume do agente de lixiviação (água desionizada) e a massa do material a lixiviar (cinzas volantes). Após a conclusão do ensaio de lixiviação, procedeu-se à filtração do lixiviado (cinzas volantes), através de membranas filtrantes de nitrato de celulose (“Whatman”), com uma porosidade de $0,45\ \mu\text{m}$.

As fracções líquidas dos digeridos e dos lixiviados foram analisados relativamente a um conjunto de dezoito elementos químicos (Al, Ba, Mo, As, Sb, Se, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, Pb, Zn, Ca, Hg), fósforo total e fosfatos, segundo as normas e metodologias apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Parâmetros químicos analisados na fracção líquida dos digeridos e dos lixiviados das cinzas volantes, normas e metodologias utilizadas.

Parâmetro	Norma	Metodologia
Al, Ba, Mo	APHA, <i>et al.</i> (2005)	EAA com chama. Método 3111D
As, Sb e Se	APHA, <i>et al.</i> (2005)	Formação de hidretos e quantificação por EAA. Método 3114 B
Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, Pb e Zn	APHA, <i>et al.</i> (2005)	EAA com chama, Método 3111 B
Ca	ISO 7980 (1986)	EAA com chama
Hg	APHA, <i>et al.</i> (2005)	EAA sem chama, Método 3112 B
Fósforo Total e Fosfatos	APHA, <i>et al.</i> (2005)	Colorimetria, Método 4500 – P E

EAA: Espectrometria de adsorção atómica

2.2. Água Residual Sintética (ARS)

2.2.1. Composição

A ARS utilizada, neste estudo, foi preparada com o reagente Hidrogenofosfato de Di-Sódio Dodeca-Hidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) e com água desionizada (Elix 5, Milipore).

A ARS foi preparada com diferentes concentrações de fósforo. Inicialmente realizou-se um ensaio com uma concentração de fósforo de 20 mg P/dm^3 e num segundo ensaio fez-se variar esta concentração para metade e para o dobro deste valor, ou seja, 10 mg P/dm^3 e 40 mg P/dm^3 .

2.2.2. Quantificação da concentração de fósforo total e fosfatos

A amostra destinada à determinação de fósforo total foi previamente digerida com 50 ml de ácido sulfúrico (98% v/v), para um volume total de 100 ml de amostra, a uma temperatura de $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

A determinação de fósforo total e fosfatos presentes nas ARS foi efectuada de acordo com o Método 4500 – PE (método colorimétrico) (APHA *et al.*,2005). Recorreu-se a um espectrofotómetro de marca Shimadzu (modelo UV-120-11) e as densidades ópticas foram medidas a um comprimento de onda de 880 nm.

Inicialmente foi elaborada uma recta de calibração de fósforo. Recorreu-se a um reagente com concentração inicial de fósforo conhecida, (solução *stock*) e foram preparados sete padrões com massas de fósforo de 0, 0,0025, 0,005, 0,01, 0,015, 0,02 e 0,025 mg.

Conhecendo-se a massa de fósforo de cada um dos padrões, procedeu-se à leitura da absorvância para cada uma das massas correspondentes e traçou-se a recta de calibração (Figura 2.1).

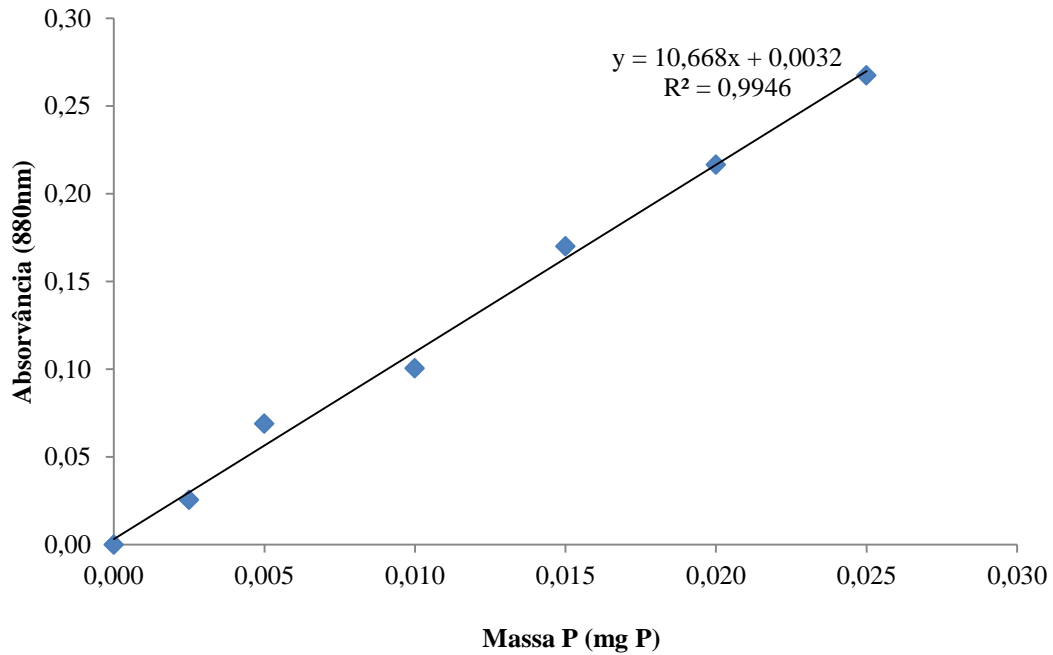


Fig. 2.1: Recta de calibração de fósforo total.

O cálculo da massa de fósforo foi efectuado pela equação 2.2:

$$Massa\ de\ P = \frac{Abs - 0,0032}{10,668} \quad (Eq. 2.2)$$

em que:

- *Massa de P*: Massa de fósforo (mg P);
- *Abs*: Absorvância das amostras, a 880 nm (adimensional)

A concentração de fósforo foi calculada, através da equação 2.3:

$$Conc.\ de\ P = \frac{Massa\ P}{V\ amostra} \quad (Eq. 2.3)$$

em que:

- *Conc. P*: Concentração de fósforo nas amostras (mg/dm³);
- *Massa de P*: Massa de fósforo (mg P);
- *V amostra*: Volume de amostra (dm³)

2.3. Tempo de Retenção Hidráulico (TRH) e determinação do caudal de ARS aplicado às colunas de absorção

A bombagem da ARS para o interior das colunas contendo cinzas foi efectuada por recurso a uma bomba peristáltica (Gilson Miniplus 3).

Uma das variáveis em estudo na presente dissertação foi o Tempo de Retenção Hidráulico (TRH) da ARS no interior da coluna.

O TRH da ARS corresponde ao tempo médio de contacto da ARS com um determinado volume de cinzas volantes, existente no interior da coluna. O caudal da ARS a ser aplicado a uma coluna pode assim ser calculado através da equação 2.4, conhecendo-se o volume de cinzas a introduzir na coluna e definindo-se o tempo de retenção pretendido:

$$Q_{ARS} = \frac{V_{cv}}{TRH} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

em que:

- Q_{ARS} : Caudal de ARS a aplicar na coluna (dm³/h);
- V_{cv} : Volume de cinzas volantes (dm³);
- TRH : Tempo de Retenção Hidráulico (h).

O V_{cv} foi determinado através da equação 2.5, em que M_{cv} foi calculado através da equação 2.1.

$$V_{cv} = \frac{m_{cv}}{M_{cv}} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

em que,

- V_{cv} : Volume total das cinzas volantes (dm³);
- m_{cv} : Massa de cinzas volantes (g);
- M_{cv} : Massa específica das cinzas volantes (g/dm³).

Para se proceder ao estudo dos débitos de caudal que a bomba peristáltica permite gerar foi necessário seleccionar tubos de alimentação de silicone com diferentes diâmetros internos. Nesta fase do estudo foram testadas três dimensões diferentes de diâmetros internos dos tubos 0,76 mm, 0,90 mm e 1 mm. Este ensaio permitiu seleccionar o tubo adequado ao caudal pretendido.

O caudal aplicado da ARS foi controlado pelo número de rotações da cabeça da bomba peristáltica, por minuto (rpm). Na Figura 2.2 é apresentada a relação entre o caudal da ARS e o número de rotações (rpm) da cabeça da bomba peristáltica, para os três diâmetros internos dos tubos.

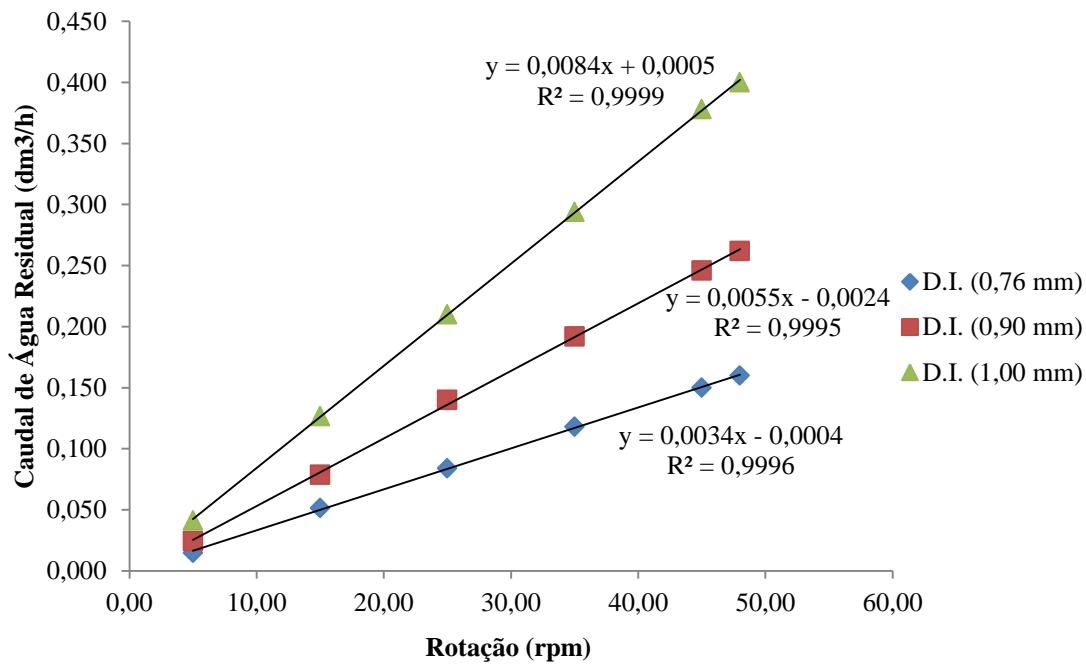


Fig. 2.2: Caudais da ARS em função do número de rotações (rpm) da cabeça da bomba peristáltica, para três diâmetros internos dos tubos de silicone.

Para se determinar as rotações necessárias para se obter um determinado caudal, recorreu-se à equação 2.6:

$$R = \frac{Q_{ARS} + a}{b} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

em que:

- R : Número de rotações por minuto da cabeça da bomba peristáltica (rpm);
- Q_{ARS} : Caudal da ARS a aplicar na coluna (dm³/h);
- a : Ordenada na origem da equação Q_{ARS} vs R do tubo de silicone seleccionado;
- b : Declive da equação Q_{ARS} vs R do tubo de silicone seleccionado.

2.4. Ensaios em Coluna

Os ensaios em coluna foram realizados a uma temperatura constante de 20 ± 1 °C e sem controlo do pH inicial da ARS. O valor do pH da solução de ARS era de 7.

Para cada condição experimental foram usadas duas colunas. Uma das colunas foi preenchida apenas com areia do mar lavada (ensaio de controlo) e a segunda coluna foi preenchida com cinzas volantes e areia do mar lavada, com uma granulometria entre 0,25-0,35 mm.

Cada coluna tinha um volume útil de 100 cm³.

A injeção da ARS foi efectuada, como foi referido anteriormente, com o auxílio de uma bomba peristáltica e por tubos de silicone de interligação do reservatório da ARS, com a bomba e com cada uma das colunas. Estes tubos de interligação possuíam um diâmetro interno de 1 mm. Apenas se alterou o diâmetro interno da secção do tubo de silicone situada na cabeça da bomba (zona de bombagem). Os tubos de interligação foram mantidos sempre com o diâmetro indicado anteriormente.

Para cada ensaio foram ainda utilizados dois recipientes em polipropileno. Um dos recipientes continha a ARS não tratada, tendo sido colocado a montante do sistema bomba-coluna. O segundo recipiente, igualmente de propileno, recebia a ARS tratada que saía da coluna.

A Figura 2.3 apresenta o sistema em coluna utilizado durante os ensaios.



Fig. 2.3: Sistema em coluna utilizado. 1) Coluna com areia e cinzas; 2) Recipiente com ARS; 3) Tubos de interligação; 4) Recipiente de recolha da ARS tratada; 5) Cabeça da bomba peristáltica.

A eficiência de adsorção de fósforo, por parte das cinzas volantes de biomassa, foi avaliada fazendo variar os seguintes parâmetros:

- TRH da ARS na coluna - Foram testados os tempos de retenção de 2, 8 e 16 min.
- Concentração inicial de fósforo na ARS - Foram testadas as concentrações iniciais de 10 mg P/dm³, 20 mg P/dm³ e 40 mg P/dm³.
- Massa de cinzas – Foram ensaiadas massas de cinzas volantes com valores de 4,525 e 6,67 g para os ensaios 1 e 2, respectivamente. A massa de cinzas utilizada no ensaio 1 foi determinada através da razão sólido-líquido (S/L), que no estudo de Morujo (2011), permitiu atingir uma remoção de fósforo superior a 90%. A massa de cinzas utilizada no ensaio 2 foi determinada a partir da modelação de Langmuir que foi aplicada aos resultados obtidos no ensaio 1, para a capacidade de adsorção máxima de fósforo ($Q_{máx}$) por parte das cinzas volantes.

O ensaio 1 decorreu até à saturação das cinzas volantes, ou seja quando as cinzas deixaram de apresentar qualquer capacidade de remoção de fósforo, e, conseqüentemente, as concentrações de fósforo da ARS à entrada e à saída da coluna eram aproximadamente iguais. O ensaio 2 decorreu até à razão líquido/sólido (L/S) ser igual a 0,60 dm³/g.

2.4.1. Ensaio 1

Este ensaio teve como objectivo principal o estudo do comportamento do rendimento de adsorção de fósforo por parte das cinzas volantes, em função da variação do TRH da ARS na coluna.

Durante este ensaio, a concentração de inicial de P e a massa de cinzas volantes mantiveram-se com valores constantes de 20 mg P/dm³ e 4,525 g, respectivamente.

O valor da massa de cinzas volantes foi determinado em função do estudo efectuado por Morujo (2011). Neste estudo, constatou-se que 0,905 g cinzas/dm³ de água residual permitiam atingir uma percentagem de remoção de fósforo superior a 90%.

Para o estudo da influência do TRH da ARS na coluna, foram considerados os valores de 2, 8 e 16 min. Este parâmetro influencia o caudal da ARS que foi aplicado à entrada da coluna. Através da equação 2.3 foi possível determinar-se os caudais associados a estes tempos de retenção, os quais foram de 0,204, 0,051 e 0,026 dm³/h, para os tempos de retenção de 2, 8 e 16 min, respectivamente.

As cinzas foram previamente misturadas aleatoriamente com a areia do mar lavada, antes da sua introdução na coluna.

A Tabela 2.2 resume os valores de todos os parâmetros utilizados durante o ensaio 1.

Tabela 2.2: Caracterização dos parâmetros operacionais utilizados no ensaio 1.

Parâmetro	Valor
Volume do reactor	100 cm ³
Diluyente do fósforo	Água desionizada
Dispersante das cinzas	Areia do mar lavada
Distribuição das cinzas volantes na coluna	Aleatória
TRH da ARS na coluna	2 min, 8 min e 16 min
Caudais da ARS	0,2040, 0,0510 e 0,0255 dm ³ /h
Concentração inicial de P	20 mg P/dm ³
Massa de cinzas volantes	4,525 g

2.4.2. Ensaio 2

Este ensaio teve como objectivo principal o estudo do comportamento do rendimento de adsorção de fósforo por parte das cinzas volantes, em função da variação da concentração inicial de fósforo na ARS.

Durante este ensaio o TRH e a massa de cinzas volantes foram mantidos constantes e com valores de 8 min e 6,670 g, respectivamente.

Os valores dos parâmetros de massa de cinzas e TRH foram estabelecidos a partir dos resultados obtidos pela modelação de Langmuir, quando esta foi aplicada aos resultados do ensaio 1. Obteve-se uma capacidade máxima de adsorção ($Q_{máx}$) de 5,70 mg P/g, para um tempo de retenção de 8 min. Foi estipulado um valor máximo de remoção de fósforo na ARS de 38 mg, o que resulta numa massa de cinzas colocada na coluna de 6,670 g.

Foram testadas as seguintes concentrações iniciais de fósforo na ARS: 10, 20 e 40 mg P/dm³.

Neste ensaio, as cinzas foram também previamente misturadas aleatoriamente com a areia do mar lavada, antes da sua introdução na coluna.

A Tabela 2.3 resume as condições do ensaio 2.

Tabela 2.3: Quadro resumo dos parâmetros utilizados no ensaio 2.

Parâmetro	Valor
Volume do reactor	100 cm ³
Diluyente do fósforo	Água desionizada
Dispersante das cinzas	Areia do mar lavada
Distribuição das cinzas volantes na coluna	Aleatória
TRH da ARS na coluna	8 min
Caudal da ARS	0,0510 dm ³ /h
Concentrações iniciais de P	10, 20 e 40 mg P/dm ³
Massa de cinzas volantes	6,670 g

2.5. Isotérmicas de adsorção

2.5.1. Isotérmicas de Langmuir

Como foi descrito no capítulo 1.3.2, a isotérmica de Langmuir, é um modelo matemático que tem como objectivo descrever, a evolução da adsorção de substâncias químicas num meio sólido adsorvente.

O objectivo principal deste modelo matemático é o de se determinar a capacidade máxima de adsorção do meio sólido, neste caso as cinzas volantes ($Q_{máx}$), e estudar o seu comportamento quando se faz variar os parâmetros carga hidráulica e concentração da substância submetida a adsorção.

A equação 2.7 descreve o método matemático, utilizado neste trabalho, para a modelação da isotérmica de Langmuir.

$$Q_{i,modelado} = \frac{Q_{máx} * C_i * K}{1 + K * C_i} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

em que,

- $Q_{i,modelado}$: Remoção de P pelas cinzas volantes, (mg P/g);
- $Q_{máx}$: Capacidade máxima de adsorção de P pelas cinzas volantes (mg P/g);
- C_i : Concentração de fósforo no equilíbrio (mg P/dm³);
- K : Constante de Langmuir (dm³/mg);

Os parâmetros Q_i e C_i são variáveis, enquanto os parâmetros $Q_{máx}$ e K que são determinadas pela aplicação da equação 2.7 a dados obtidos experimentalmente.

As isotérmicas de Langmuir são curvas de Q_i em função de C_i .

Primeiramente foi determinado o parâmetro $Q_{i,amostra}$, que representa a capacidade de adsorção determinado experimentalmente. O $Q_{i,amostra}$ foi determinado através da equação 2.8.

$$Q_{i,amostra} = \frac{(Ads P)_i}{M_c} \quad (\text{Eq. 2.8})$$

em que,

- $Q_{i,amostra}$: Capacidade de adsorção de P, determinada experimentalmente, pelas cinzas volantes (mg P/g);
- $(Ads P)_i$: Adsorção de fósforo pelas cinzas volantes (mg P);
- M_c : Massa de cinzas volantes (g).

A modelação de Langmuir foi realizada através do método da soma dos mínimos quadrados, com recurso à ferramenta *Solver* do *software* EXCEL 2010. Este método é descrito pela equação 2.9.

$$\sum \text{Mín Quad.} = \sum [Q(\text{amostra})_i - Q(\text{modelado})_i]^2 \quad (\text{Eq. 2.9})$$

em que,

- $\sum \text{Mín Quad.}$: Somatório dos Mínimos quadrados (adimensional)
- $Q_{i,modelado}$: Capacidade de adsorção de P pelas cinzas volantes determinada pelo modelo de Langmuir (mg P/g);
- $Q_{i,amostra}$: Capacidade de adsorção de P pelas cinzas volantes determinada experimentalmente (mg P/g).

A ferramenta *Solver* realizou sucessivos cálculos, alterando os parâmetros variáveis, até que o valor da soma dos mínimos quadrados fosse o mais pequeno possível. Foi dada a equação 2.9 como objecto e como variáveis os parâmetros de $Q_{máx}$ e K , pertencentes ao $Q_{i,modelado}$.

A Figura 2.4 apresenta o funcionamento da função *Solver*.

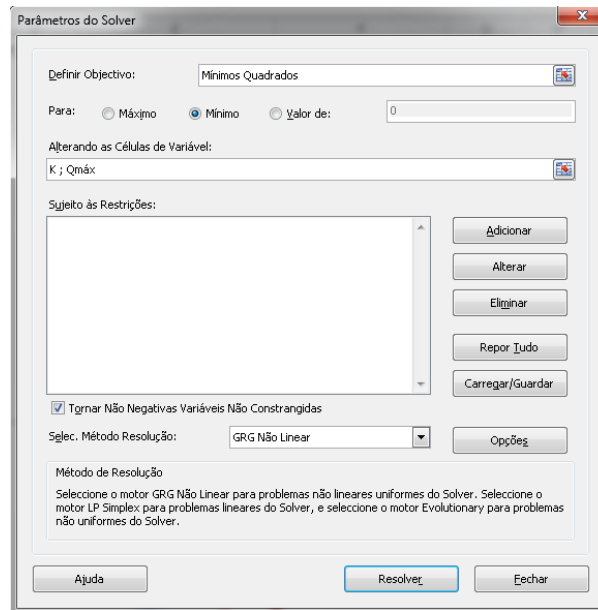


Fig. 2.4: Função Solver do software EXCEL 2010.

Após a modelação dos valores de adsorção, foi calculado o coeficiente de determinação (R^2), que quantifica o grau de bondade do ajustamento do modelo de Langmuir aos resultados determinados experimentalmente. O valor de R^2 varia entre 0 e 1. Quanto mais próximo de 1 estiver o valor de R^2 , menor será o erro associado à modelação.

A equação 2.10 descreve o método de cálculo do R^2 . (Spiegel, 1994)

$$R^2 = \frac{\sum(Q_{i,modelado} - \bar{Q}_{amostra})^2}{\sum(Q_{i,amostra} - \bar{Q}_{amostra})^2} \quad (\text{Eq. 2.10})$$

em que,

- R^2 : Coeficiente de determinação (adimensional);
- $Q_{i,modelado}$: Capacidade de adsorção de P pelas cinzas volantes determinada pelo modelo de Langmuir (mg P/g);
- $Q_{i,amostra}$: Capacidade de adsorção de P pelas cinzas volantes determinada experimentalmente (mg P/g).
- $\bar{Q}_{amostra}$: Capacidade média de adsorção de P pelas cinzas volantes determinada experimentalmente (mg P/g).

2.5.2. Isotérmicas de Freundlich

Como foi descrito no capítulo 1.3.3, a isotérmica de Freundlich é um modelo matemático que tem como objectivo descrever, a evolução da adsorção de substâncias químicas num meio sólido adsorvente.

O objectivo principal deste modelo matemático é determinar a capacidade de adsorção do meio sólido, neste caso as cinzas volantes (K_f), e estudar o seu comportamento fazendo variar os mesmos parâmetros que foram indicados para a isotérmica de Langmuir.

A equação 2.11 descreve o método matemático, utilizado neste trabalho, para a modelação da isotérmica de Freundlich.

$$Q_{i,modelado} = K_f * C_i^{1/n} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

em que,

- $Q_{i,modelado}$: Capacidade de adsorção de P pelas cinzas volantes determinada pelo modelo de Freundlich (mg P/g);
- K_f : Coeficiente de adsorção de Freundlich (mg P/g);
- C_i : Concentração de fósforo no equilíbrio (mg P/dm³);
- n : Constante de Freundlich (adimensional).

Os parâmetros Q_i e C_i são variáveis, enquanto os parâmetros K_f e n são constantes que são determinadas pela aplicação da equação 2.9 a dados obtidos experimentalmente. As isotérmicas de Freundlich são curvas de Q_i em função de C_i .

A modelação de Freundlich foi realizada com o mesmo método da modelação de Langmuir, através do método da soma dos mínimos quadrados, com recurso à ferramenta *Solver* do *software* EXCEL 2010. O coeficiente de determinação também foi calculado com recurso à equação 2.10.

3. Resultados e Discussão

3.1. Cinzas Volantes de Biomassa

3.1.1. Caracterização Física

➤ Granulometria

Na Tabela 3.1 apresentam-se as percentagens de massa, na base seca (b.s.), das diferentes fracções granulométricas que foram determinadas nas cinzas volantes de biomassa. Foram consideradas cinco fracções granulométricas, com dimensões inferiores ou iguais a 500 μm . A fracção mais representativa foi a classe granulométrica de 20-50 μm (48% m/m b.s.), seguida da fracção com partículas de dimensão entre 50-200 μm (36,3% m/m b.s). As partículas com dimensão superior a 500 μm representaram apenas 1,20% (m/m b.s.) de toda a massa de cinzas analisada.

Tabela 3.1: Percentagem de massa (b.s.) das fracções granulométricas de cinzas volantes

Fracção Granulométrica	Percentagem de massa (b.s.)
< 20 μm	10,0%
20 – 50 μm	48,0%
50 – 200 μm	36,3%
200 – 500 μm	4,5%
> 500 μm	1,2%

As cinzas volantes caracterizaram-se por possuírem maioritariamente partículas finas (material em pó). A caracterização granulométrica das cinzas volantes de biomassa estudadas na presente dissertação é concordante com os estudos realizados por Rajamma *et al.* (2009), Girón *et al.* (2012), Ruiz *et al.* (2011), Vamvuka and Kakaras (2011) e Koukouzas *et al.* (2009), pois, à semelhança do que estes autores registaram, apresentam dimensões predominantemente inferiores a 200 μm .

➤ Massa específica aparente

Na Tabela 3.2 apresentam-se os valores de leitura das massas de cinzas volantes para os volumes de 0,01, 0,02 e 0,03 dm^3 . Os resultados obtidos das leituras das massas foram de 6,7 g, 13,5g e 19,8g, respectivamente.

Através da equação 2.1, determinou-se o valor médio da massa específica aparente das cinzas volantes, com um valor de 665,6 g/dm^3 .

Tabela 3.2: Determinação da massa específica aparente das cinzas volantes de biomassa.

Volume Amostra (dm ³)	Massa Cinzas (g)
0,01	6,7
0,02	13,5
0,03	19,8
Massa Específica Aparente (g/dm ³)	
665,6	

3.1.2. Caracterização Química

A caracterização química dos digeridos e dos lixiviados das cinzas volantes encontra-se apresentada na Tabela 3.3. Nesta tabela encontram-se também registados os valores dos coeficiente de variação (cv) e os desvios-padrão (σ), para cada elemento químico que foi quantificado.

Na caracterização química dos digeridos foi possível verificar-se que os metais alcalinos e alcalino-terrosos foram os elementos que apresentaram as concentrações mais elevadas. Nos restantes grupos, os elementos Fe, Al e P apresentaram igualmente concentrações elevadas nas cinzas volantes. De todos os metais analisados, o Ca foi o que apresentou maior concentração, com um valor médio de 258639 mg/kg (b.s.). Os elementos Mo, Ni, Cd, Hg e Pb apresentaram concentrações abaixo dos respectivos limites de quantificação (LQ).

Na caracterização química dos lixiviados foi possível observar-se que, à semelhança do que foi registado nos digeridos, os metais alcalinos e alcalino-terrosos foram os elementos químicos que apresentaram as maiores concentrações. De entre estes, o elemento químico com a maior concentração média foi o Ca, com um valor de 15440 mg/kg (b.s.). Os elementos Ni, Fe, Cr, Cd, Zn, Hg, Pb e Se apresentaram concentrações inferiores aos respectivos LQ.

As concentrações de Ba, Ni, Cr, Zn e Pb determinadas no presente trabalho foram semelhantes às registadas por Singh *et al.* (2011), Koukouzas *et al.* (2009) e Girón *et al.* (2012), também em cinzas volantes de biomassa, com concentrações médias de Ba de 376 mg/kg (b.s.), Ni de 35 mg/kg (b.s.), Cr de 61 mg/kg (b.s.), Zn de 161 mg/kg (b.s.) e Pb de 26 mg/kg (b.s.).

Tabela 3.3: Caracterização química dos digeridos e lixiviados das cinzas volantes de biomassa (n= 2 replicados)

Elemento	Digeridos			Lixiviados		
	\bar{X}	σ	cv (%)	\bar{X}	σ	cv (%)
Metais alcalinos						
K (mg/kg b.s.)	17529	1372	7,8	1132	26,22	2,3
Na (mg/kg b.s.)	1953	269	13,8	338	13,4	4
Metais alcalino-terrosos						
Ca (mg/kg b.s.)	258639	33587	13	15440	315	2
Mg (mg/kg b.s.)	22317	2128	9,5	0,18	0,021	12,1
Ba (mg/kg b.s.)	336	33,4	9,9	50,3	1,7	3,4
Metais de transição						
Fe (mg/kg b.s.)	13531	228	1,7	< 0,60	n.a.	n.a.
Zn (mg/kg b.s.)	142	3	1,9	< 0,13	n.a.	n.a.
Cr (mg/kg b.s.)	48,6	3,7	7,6	< 0,5	n.a.	n.a.
Cu (mg/kg b.s.)	33,1	2,3	7	0,99	0,008	0,84
Mo (mg/kg b.s.)	<41,1	n.a.	n.a.	< 0,98	n.a.	n.a.
Ni (mg/kg b.s.)	<26,4	n.a.	n.a.	< 0,63	n.a.	n.a.
Cd (mg/kg b.s.)	<13,4	n.a.	n.a.	< 0,32	n.a.	n.a.
Hg (μ g/kg b.s.)	<503	n.a.	n.a.	< 12,0	n.a.	n.a.
Metais de pós-transição						
Al (mg/kg b.s.)	24278	1057	4,4	3,4	0,004	0,1
Pb (mg/kg b.s.)	<41,9	n.a.	n.a.	< 1,0	n.a.	n.a.
Semi metais						
As (μ g/kg b.s.)	6273	316	5	8,9	0,4	4,8
Sb (mg/kg b.s.)	1,8	0,064	3,6	0,0044	0,0009	20,3
Não metais						
P (mg/kg b.s.)	1554	182	11,7	1	0,2	19,6
Se (μ g/kg b.s.)	1612	154	9,5	< 9,1	n.a.	n.a.

\bar{X} : média; σ : desvios-padrão ; cv: coeficiente de variação; n.a.: não aplicável

3.2. Ensaios em Coluna

3.2.1. Ensaio 1

Como foi descrito no capítulo 2.4.1, do presente trabalho, o ensaio 1 teve como parâmetro variável o TRH (2 min, 8 min e 16 min) e como parâmetros fixos a concentração inicial de P na ARS (18 mg P/L) e a massa de cinzas volantes (4,525 g). O valor real da concentração inicial de P na ARS teve um erro de 10% em relação ao valor teórico (20 mg P/L), o qual se relaciona com erros associados à sua preparação no laboratório.

A Figura 3.1 apresenta as concentrações de P nos efluentes das colunas contendo as cinzas volantes de biomassa, em função do incremento da razão L/S, para cada um dos três TRH ensaiados.

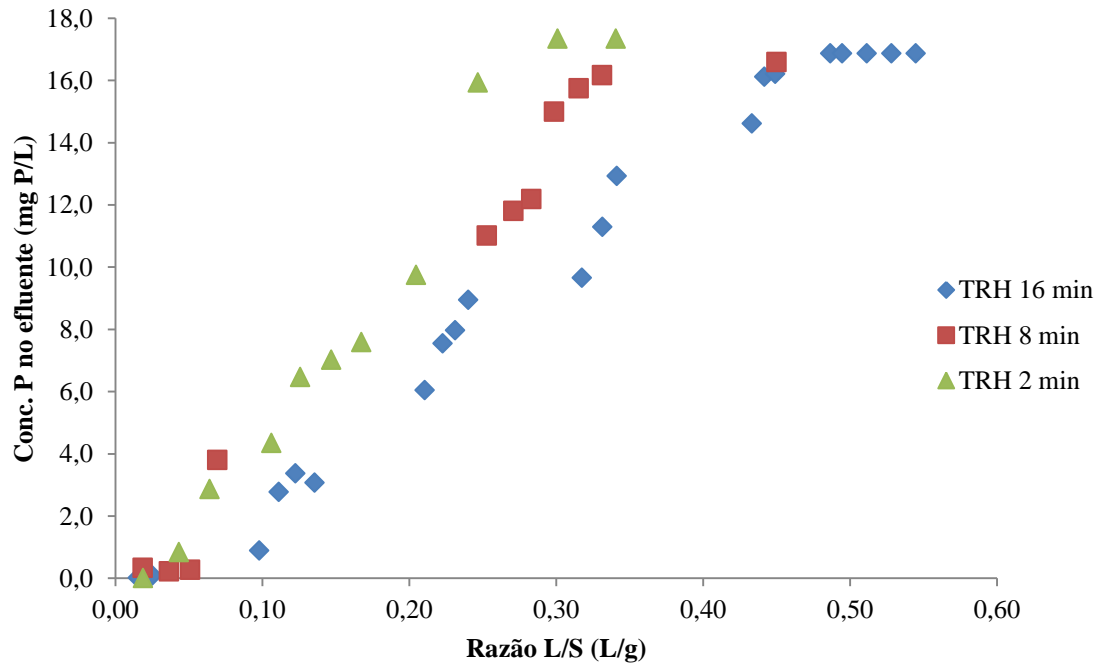


Fig 3.1: Concentração de P nos efluentes em função da razão L/S aplicada nas colunas, para os três TRH (2, 8 e 16 min) e para uma concentração de P na ARS de 18 mg P/L

A Figura 3.2 apresenta a eficiência de remoção de P, da ARS tratada, obtida para cada um dos três TRH, em função da razão L/S acumulada. É apresentada também a regressão linear para cada um dos ensaios de remoção de P com diferentes TRH.

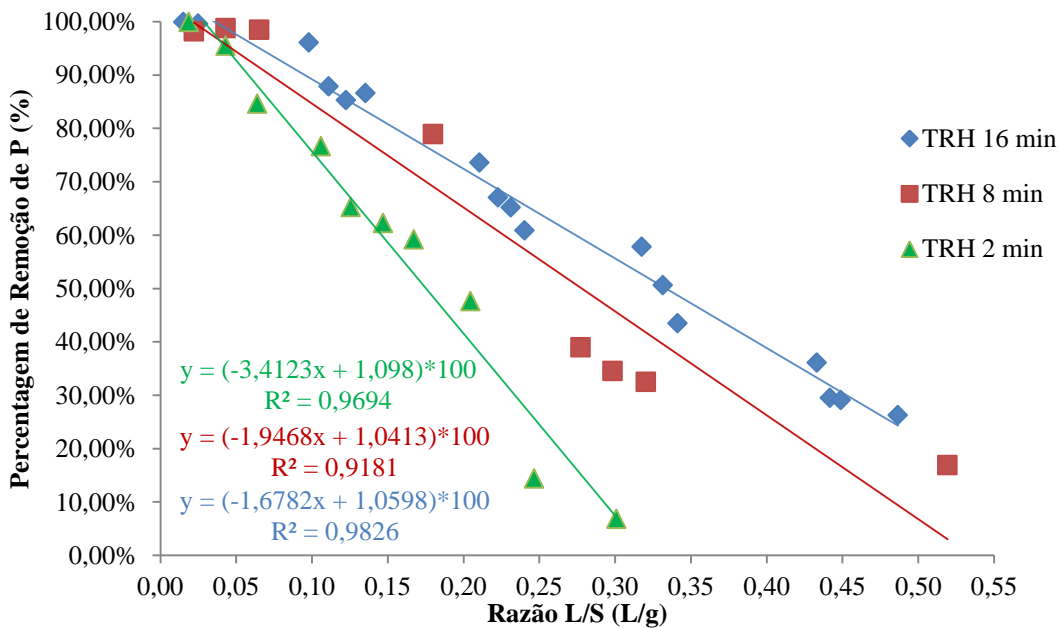


Fig 3.2: Eficiência de remoção de P da ARS, em função da razão L/S, para os três TRH ensaiados (2 min, 8 min e 16 min) e para uma concentração de P na ARS de 18 mg P/L

Na Tabela 3.4 apresentam-se as percentagens de remoção de P da ARS, obtidas através das equações das rectas de regressão linear (Figura 3.2), para as razões L/S de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5 L/g, para cada um dos TRH.

Tabela 3.4: Percentagens de remoção de P para as razões L/S de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5 L/g, para cada um dos TRH testados no ensaio 1.

	TRH (min)		
	2	8	16
Razão L/S (L/g)	Percentagem de Remoção de P (%)		
0,1	76,68%	84,63%	89,22%
0,2	41,55%	65,13%	72,44%
0,3	7,43%	45,63%	55,66%
0,4	n.d.	26,13%	38,88%
0,5	n.d.	6,63%	22,10%

n.d.: não determinado

Através da Figura 3.1 é possível observar-se que a saturação das cinzas volantes ocorreu nos valores de L/S mais baixos, quando foram ensaiados os menores valores de TRH. Para os TRH de 2 e 8 min, a saturação das cinzas volantes ocorreu para as razões L/S de 0,301 e 0,332 L/g, respectivamente. Para o TRH de 16 min, a saturação das cinzas volantes ocorreu apenas no valor de L/S de 0,487 L/g.

Através das regressões lineares das curvas de percentagem de remoção de P em função do incremento da razão L/S, foi possível verificar-se que, com o aumento da razão L/S, a percentagem de remoção de P decresceu, em média, 1,68, 1,95 e 3,41 pontos percentuais por cada incremento de 0,01 L/g na L/S, para os TRH de 16, 8 e 2 min, respectivamente. Significa isto que as cinzas volantes apresentaram um aumento da eficiência de remoção do P presente na ARS com o aumento do TRH ensaiado. Esta mesma conclusão é evidenciada pelos dados apresentados na Tabela 3.4. Para o TRH mais elevado (16 min), a percentagem de remoção de P foi sempre superior, para a mesma razão L/S. Os TRH de 8 min e 16 min apresentaram percentagens bastante similares até à razão L/S de 0,2 L/g, mas a partir deste ponto registou-se um decréscimo mais acentuado da percentagem de remoção de P para o TRH de 8 min. As percentagens de remoção de P para o TRH de 2 min foram sempre muito inferiores às obtidas para os TRH de 8 e 16 min.

Os resultados obtidos durante o ensaio 1 revelaram que a eficiência de remoção do P, por parte das cinzas volantes, foram mais baixas para o menor valor de TRH ensaiado (2 min), devido ao facto de que quanto menor for o TRH, menor probabilidade terá uma molécula de P, durante o seu percurso ascendente na coluna, de entrar em contacto com uma partícula de cinza volante e ser adsorvida para a fase sólida.

O TRH está inversamente relacionado com o caudal de ARS introduzido na coluna. Com o aumento do caudal de ARS aplicado na coluna, decresce a capacidade de movimento aleatório das moléculas de

P ao longo da coluna, originando-se sentidos preferenciais de movimento por parte destas moléculas, os quais também se designam por curto-circuitos.

A probabilidade de uma molécula de P entrar em contacto com uma partícula de cinza decresce se existir, por parte das moléculas de P, movimentos preferenciais no interior da coluna. Uma vez que a probabilidade de contacto das moléculas de P com as partículas de cinza decresce com o aumento destes movimentos preferenciais, este facto conduzirá a uma menor frequência reacções de adsorção de P por parte das cinzas volantes, atingindo-se consequentemente uma menor eficiência de remoção de P.

O aumento dos movimentos preferenciais das moléculas de P, para os TRH mais curtos, pode também explicar as diferentes razões L/S para as quais foram observadas a saturação das cinzas. No interior da coluna, a fracção de cinzas volantes que se encontra no sentido do movimento preferencial das moléculas de P, sofrem saturação mais rapidamente quando ocorrem curto-circuitos no movimento das moléculas de P no interior da coluna, o que acontece, como se viu anteriormente, quando os TRH são reduzidos. Quando os TRH são mais elevados, a ARS distribui-se de modo mais uniforme por toda a coluna, havendo uma redução dos curto-circuitos. Deste modo, uma maior massa de cinzas participa no processo de adsorção do P, pelo que a saturação é atingida para valores de L/S mais elevados.

3.2.2. Ensaio 2

Como foi descrito no capítulo 2.4.2 do presente trabalho, o ensaio 2 teve como parâmetro variável a concentração inicial de P da ARS (10, 20 e 40 mg P/L) e como parâmetros fixos o TRH (8 min) e a massa de cinzas (6,67 g).

A Figura 3.3 apresenta as concentrações de P nos efluentes das colunas contendo cinzas, em função do incremento da razão L/S, para as três concentrações iniciais de P ensaiadas.

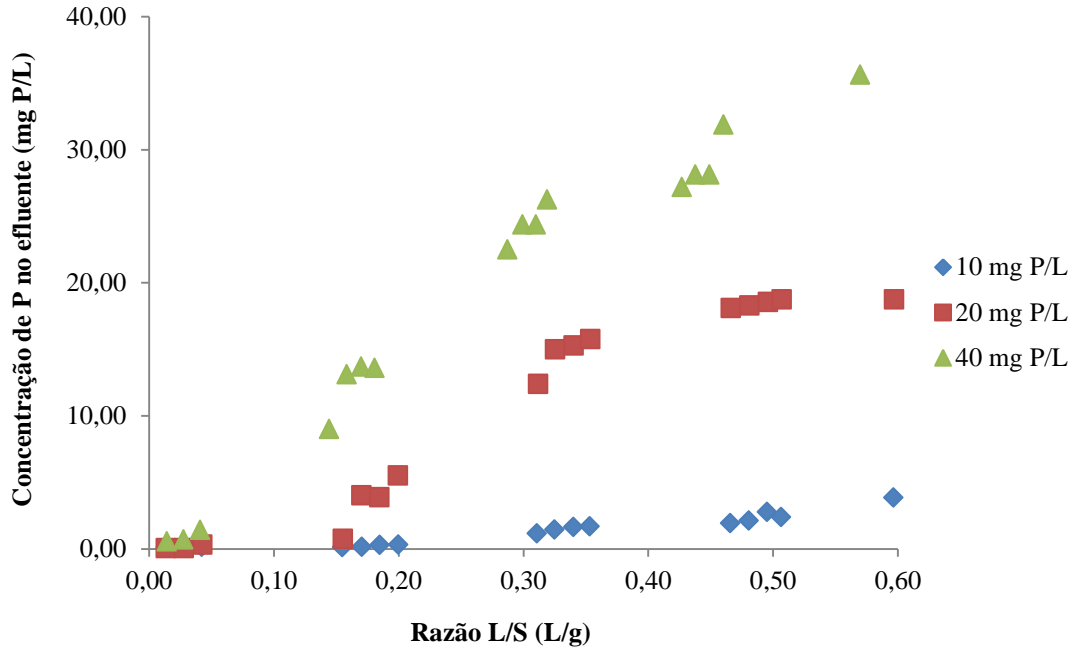


Fig 3.3: Concentração de P nos efluentes, em função da razão L/S aplicada nas colunas contendo as cinzas volantes de biomassa, para as três diferentes concentrações iniciais de P na ARS e para o TRH de 8 min.

A Figura 3.4 apresenta a eficiência de remoção de P, da ARS tratada, obtida para as três concentrações iniciais de P, em função da razão L/S acumulada. Nesta Figura é também apresentada a regressão linear para cada curva de eficiência de remoção de P.

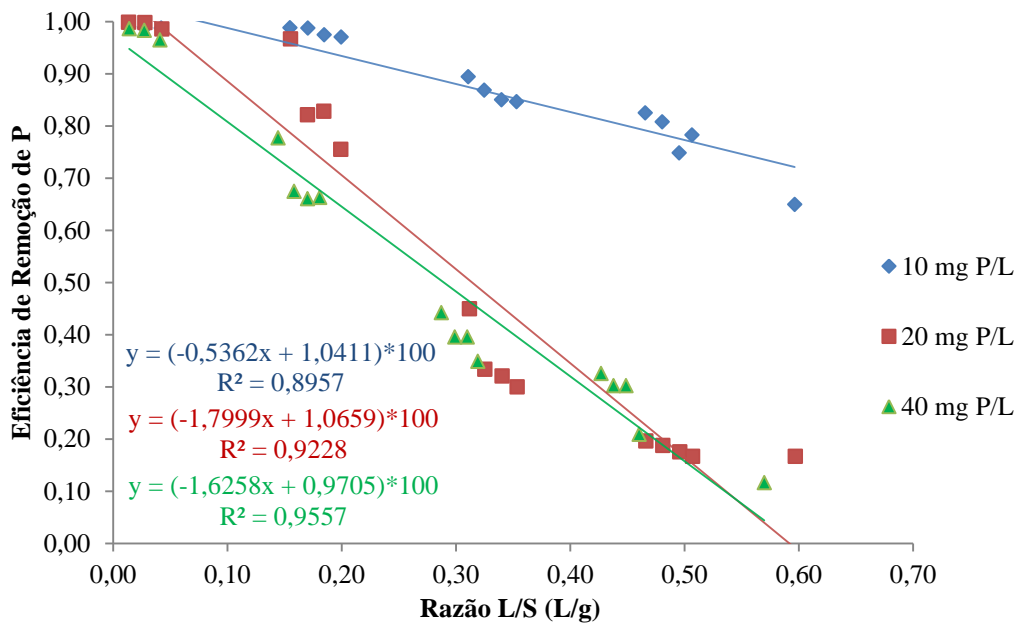


Fig 3.4: Eficiência de remoção de P da ARS, em função da razão L/S acumulada para cada uma das três concentrações iniciais de P de 10, 20 e 40 mg P/L

Na Tabela 3.5 apresentam-se as percentagens de remoção de P da ARS, obtidas através das equações das rectas de regressão linear (Figura 3.4), para as razões L/S de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 e 0,6 L/g.

Tabela 3.5: Percentagem de remoção de P da ARS para as razões L/S de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 e 0,6 L/g, relativamente às concentrações iniciais de P de 10, 20 e 40 mg P/L..

	Concentração Inicial de P (mg P/L)		
	10	20	40
Razão L/S (L/g)	Percentagem de Remoção de P (%)		
0,1	98,75%	86,60%	80,79%
0,2	93,39%	70,61%	64,53%
0,3	88,02%	52,62%	48,28%
0,4	82,66%	34,63%	32,02%
0,5	77,30%	16,64%	15,76%
0,6	71,94%	n.d.	n.d.

n.d.: não determinado

Através da Figura 3.3 verifica-se que para as concentrações iniciais de 20 e 40 mg P/L, as cinzas aproximaram-se da situação de saturação para a razão L/S acumulada de 0,6 L/g. Para a concentração inicial de 10 mg P/L, as cinzas não atingiram o ponto de saturação, mesmo para a maior razão L/S ensaiada de 0,6 L/g. Para o ensaio com a concentração inicial de 10 mg P/L, o volume de ARS que atravessou a coluna poderia ter sido prolongado para além da razão L/S acumulada de 0,6 L/g.

Através das regressões lineares das percentagens de remoção de P em função do incremento da razão L/S (Figura 3.4) foi possível verificar-se que a eficiência de remoção de P, por parte das cinzas volantes, decresceu, em média, 0,05, 1,8 e 1,63 pontos percentuais por cada incremento da razão L/S de 0,01 L/g para as concentrações iniciais de P de 10, 20 e 40 mg P/L, respectivamente. Esta observação permite concluir que a remoção de P foi mais eficiente no ensaio com a menor concentração de P na ARS (10 mg P/L).

A Tabela 3.5 demonstra que, para as concentrações iniciais de P mais elevadas (20 e 40 mg P/L) e para a mesma razão L/S, as percentagens de remoção de P foram sempre inferiores às que foram registadas para a menor concentração de P na ARS (10 mg/L). As concentrações iniciais de P de 10 e 20 mg P/L apresentaram percentagens de remoção de P bastante similares até à razão L/S de 0,1 L/g. A partir dessa razão L/S registou-se um decréscimo mais acentuado das percentagens de remoção de P para a concentração inicial de 20 mg P/L.

Os resultados obtidos durante o ensaio 2 permitem concluir que a eficiência de remoção decresce mais acentuadamente para concentrações iniciais de P mais elevadas. Este facto pode ser explicado pelo aumento da quantidade de moléculas de P a passar num determinado volume de cinzas quando a

concentração inicial deste elemento é mais elevada na ARS, o que irá provocar a saturação mais rápida das cinzas volantes.

3.3. Isotérmicas de adsorção

3.3.1. Ensaio 1

As isotérmicas de Langmuir e Freundlich foram ajustadas aos resultados obtidos no ensaio 1, com o objectivo de se determinar qual a capacidade máxima de remoção de P ($Q_{máx}$) e a intensidade inicial de adsorção de P (K_f), por parte das cinzas volantes de biomassa, para cada um dos TRH ensaiados.

A Figura 3.5 apresenta os resultados obtidos no ajustamento destes modelos aos resultados experimentais do ensaio 1.

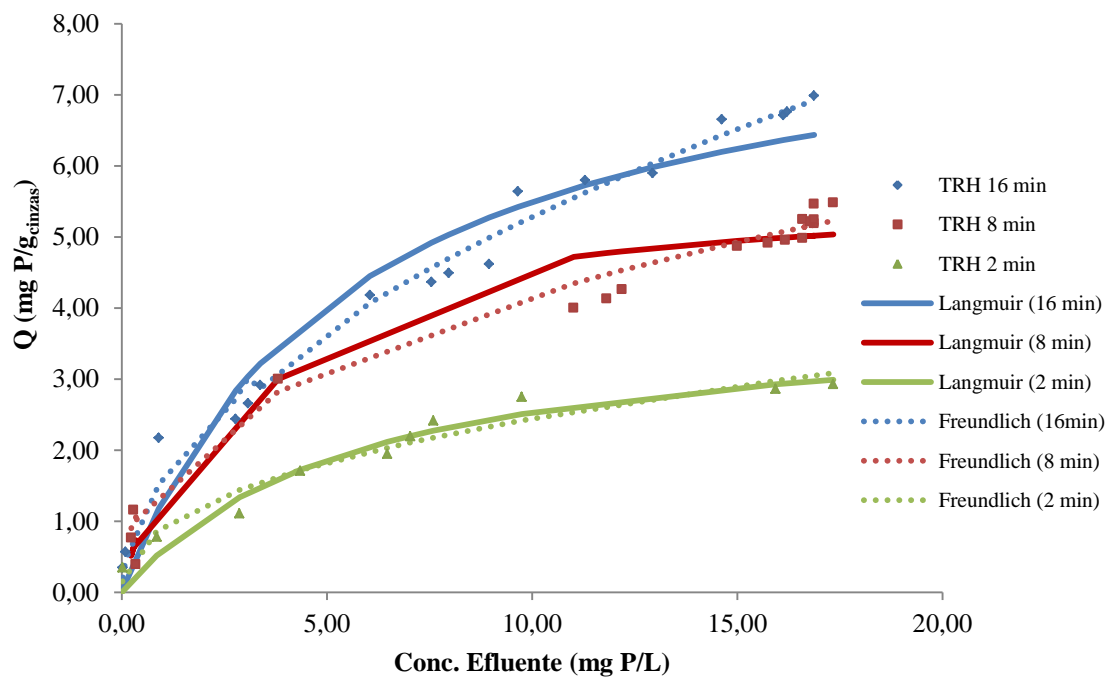


Fig 3.5: Modelação de Langmuir e Freundlich para os ensaios com TRH de 2, 8 e 16 min, para uma concentração inicial de P de 18 mg P/L.

A Tabela 3.5 apresenta os valores de $Q_{máx}$ e K , para a modelação de Langmuir, e os valores de K_f e n , para a modelação de Freundlich. Os coeficientes de determinação (R^2) e os valores do teste estatístico F-Snedecor (F) para um grau de confiança de 95%, são também apresentados nesta Tabela.

Tabela 3.6: Parâmetros das isotérmicas de Langmuir e Freundlich, coeficientes de determinação, valores de F-Snedecor, p e F-crítico para os ensaios com diferentes TRH.

TRH (min)	Langmuir						Freundlich					
	$Q_{máx}$ (mg P/g)	K (l/mg P)	R^2	F	$F_{crítico}$	p	Kf (mg P/g)	n	R^2	F	$F_{crítico}$	p
2	3,959	0,178	0,85	0,85	0,31	0,49	0,923	2,365	0,97	0,78	0,16	0,41
8	5,698	0,438	0,98	0,98	0,43	0,49	1,641	2,462	0,92	1,08	2,33	0,44
16	8,583	0,178	0,98	0,98	0,43	0,49	1,605	1,933	0,99	0,98	0,43	0,49

Os resultados obtidos para os coeficientes de F-Snedecor (F) determinam que a modelação de Langmuir ajusta-se estatisticamente a todos os dados obtidos para cada um dos TRH ensaiados, devido ao facto dos valores de $F < 1$ e $F > F_{crítico}$.

No caso da modelação de Freundlich, pode-se afirmar que para os TRH de 2 e 16 min o ajustamento estatístico do modelo aos dados experimentais foi significativo, pelo mesmo motivo dos resultados obtidos pelo modelo de Langmuir. Para o TRH de 8 min o ajustamento revelou ser também significativo, devido ao facto do valor de $F > 1$ e $F < F_{crítico}$.

Através da Tabela 3.7 é possível observar que os valores de adsorção máxima por unidade de massa de cinzas volantes ($Q_{máx}$) aumentaram com o aumento do TRH, tendo atingindo um valor máximo de 8,58 mg P/g para o TRH de 16 min e um valor mínimo de 3,96 mg P/g para o TRH de 2 min.

A variação do $Q_{máx}$ em função do TRH apresentou uma proporcionalidade linear (Figura 3.6), com uma proporção de 0,332 mg P/(g_{cinzas} · min).

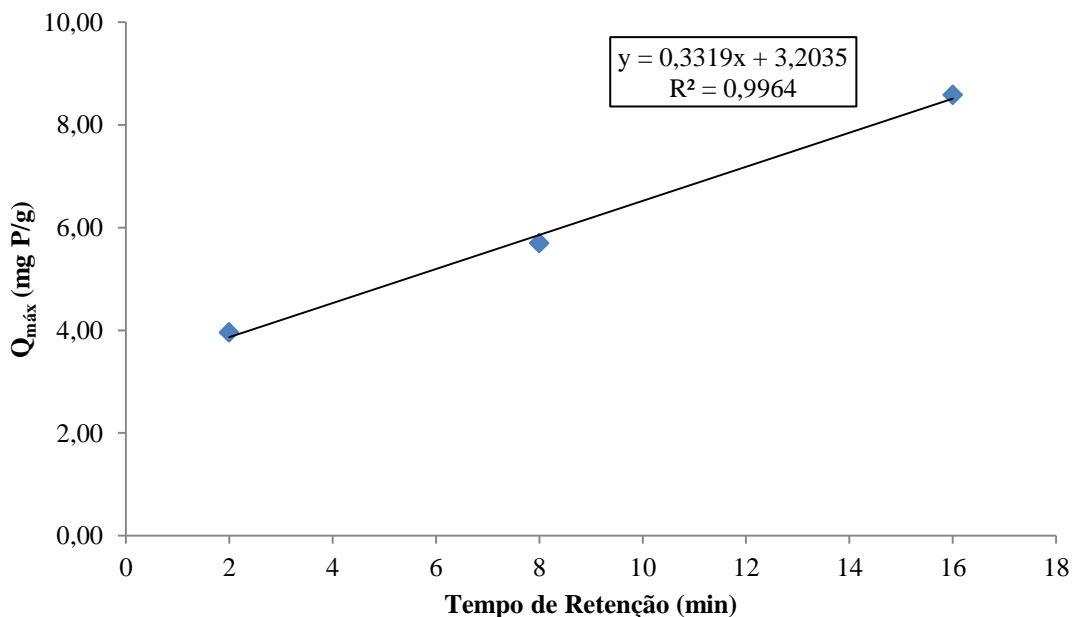


Fig 3.6: Relação entre os valores de $Q_{máx}$ obtidos pela modelação de Langmuir e os TRH testados no ensaio 1.

A linearização da relação entre os valores de $Q_{máx}$ (Figura 3.6) e dos TRH (equação 3.1) possibilita que se determine qual a adsorção máxima esperada para um determinado TRH, com um erro estimado inferior a 1% ($R^2=0,996$).

$$Q_{máx} = 0,3319 * TRH + 3,2035 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

em que,

- $Q_{máx}$: Capacidade máxima de adsorção de P pelas cinzas volantes (mg P/g);
- TRH : Tempo de Retenção Hidráulico (min)

Os resultados da constante de Langmuir (K) indicaram que as cinzas volantes apresentaram um maior poder de retenção de P para um TRH de 8 min. Para valores extremos de TRH, a capacidade de retenção de P foi sensivelmente a mesma.

A Tabela 3.6 apresenta valores de $n>1$ para todos os TRH ensaiados, o que confirma a tendência de linearidade do modelo de adsorção de P em função da adição deste elemento às colunas contendo cinzas.

Os valores de K_f demonstram que as cinzas volantes apresentaram uma menor capacidade de adsorção de P para o TRH de 2 min, com um valor de 0,923 mg P/g. Os TRH de 8 e 16 min apresentaram aproximadamente a mesma capacidade de adsorção de P, com valores de 1,641 e 1,605 mg P/g, respectivamente.

Segundo os estudos de Ugurlu e Salman (1998), Yamada *et al.* (2001), Li *et al.* (2006) e Lu *et al.* (2009), para ensaios em coluna de adsorção de P em cinzas volantes de carvão, foram determinados valores de $Q_{máx}$ e K , compreendidos entre 63,2 – 427 mg P/g e 0,04 – 0,21 L/mg P, respectivamente. Comparando os valores obtidos por estes estudos e os valores obtidos no ensaio 1, é possível concluir-se que as cinzas volantes de biomassa têm um $Q_{máx}$ inferior aos das cinzas volantes do carvão. Em relação à capacidade de retenção de P, as cinzas volantes de biomassa apresentam valores de K superiores, comparativamente às cinzas volantes do carvão.

Os estudos de Li *et al.* (2006) e Lu *et al.* (2009) apresentam resultados de $n>1$, sendo possível afirmar que tanto as cinzas volantes de carvão como as cinzas volantes de biomassa apresentam uma tendência de linearidade do modelo de adsorção de P. Com base nos valores publicados por estes autores, as cinzas volantes de carvão têm maior capacidade de adsorção de P do que as cinzas volantes de biomassa, apresentando valores de K_f compreendidos entre 6,17 e 13,47 mg P/g, os quais são superiores aos valores de K_f obtidos no ensaio 1.

Através do *software* Excel 2010, foi realizado o estudo da correlação, para um grau de confiança de 95%, dos parâmetros das modelações de Langmuir e Freundlich com os TRH. Os parâmetros de TRH e $Q_{máx}$ apresentaram uma correlação muito forte entre si, com um valor de coeficiente de correlação de 0,99. Em contrapartida, o parâmetro K não se correlacionou com o TRH. No que diz respeito à modelação de Freundlich, o TRH e K_f apresentaram uma correlação forte entre si, com um valor de coeficiente de correlação de 0,80. Os parâmetros n e TRH apresentaram uma correlação negativa forte, com um valor de coeficiente de correlação de -0,81, o que significa que para valores muito elevados de TRH, o modelo de adsorção de Freundlich transforma-se numa exponencial, devido ao aumento do valor de n .

3.3.2. Ensaio 2

As isotérmicas de Langmuir e Freundlich foram ajustadas aos resultados obtidos no ensaio 2, com a finalidade de se determinar qual a capacidade máxima de remoção de P ($Q_{máx}$) e a intensidade inicial de adsorção de P (K_f), por parte das cinzas volantes de biomassa, para cada concentração inicial de P na ARS.

A Figura 3.7 apresenta os resultados obtidos no ajustamento destes modelos aos resultados experimentais do ensaio 2.

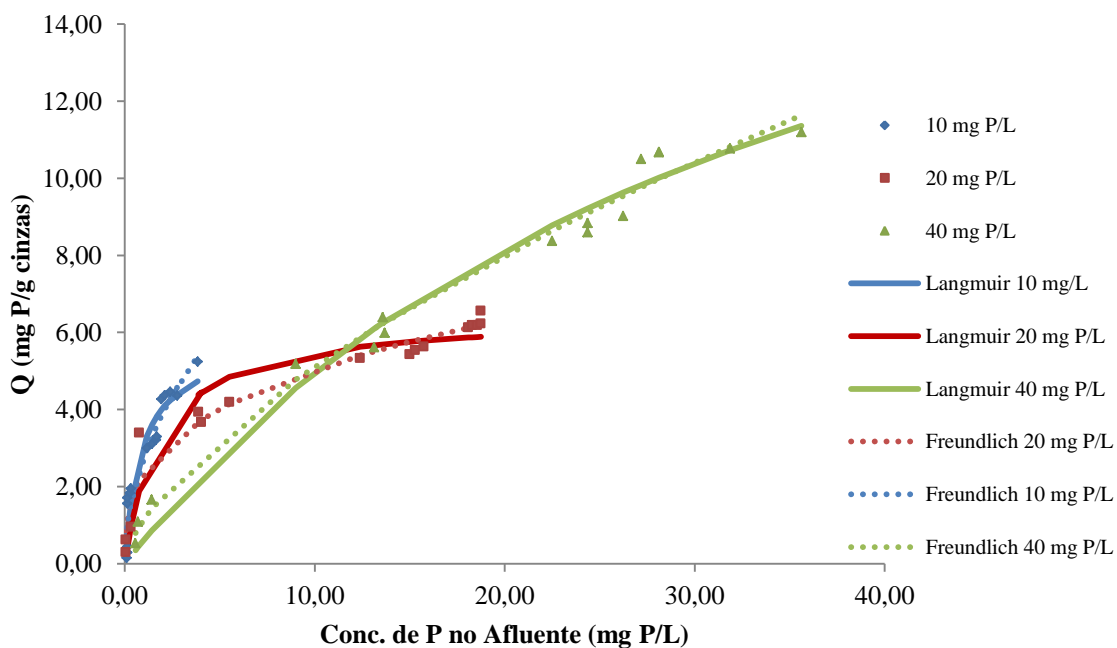


Fig 3.7: Modelação de Langmuir e Freundlich para as concentrações iniciais de 10, 20 e 40 mg P/L na ARS.

A Tabela 3.7 apresenta os valores de $Q_{máx}$ e K , para a modelação de Langmuir, e os valores de K_f e n , para a modelação de Freundlich. Os coeficientes de determinação (R^2) e os valores do teste estatístico F-Snedecor (F) são também apresentados nesta tabela.

Tabela 3.7: Parâmetros das isotérmicas de Langmuir e Freundlich, coeficientes de determinação, valores de F-Snedecor, p e F-crítico para os ensaios com diferentes concentrações iniciais de P de 10, 20 e 40 mg P/L.

Conc. ARS (mg P/L)	Langmuir						Freundlich					
	$Q_{máx}$ (mg P/g)	K (l/mg P)	R^2	F	$F_{crítico}$	p	K_f (mg P/g)	n	R^2	F	$F_{crítico}$	p
10	5,82	1,13	0,98	1,02	2,40	0,48	2,76	2,01	0,91	1,12	2,40	0,42
20	6,46	0,54	0,92	0,93	0,42	0,45	2,36	3,04	0,89	1,10	2,40	0,43
40	22,93	0,03	0,91	0,92	0,42	0,43	1,15	1,54	0,99	1,01	2,40	0,49

Os resultados obtidos para os coeficientes de F-Snedecor (F) permitem concluir que o ajustamento da modelação de Langmuir foi significativo para as concentrações iniciais de P de 20 e 40 mg P/L, devido ao facto de se terem obtido valores de $F < 1$ e $F > F_{crítico}$, para a concentração inicial de 10 mg P/L, o ajustamento do modelo também foi significativo pois $F > 1$ e $F < F_{crítico}$.

O ajustamento da modelação de Freundlich revelou ser significativa, do ponto de vista estatístico, para todas as concentrações iniciais de P, tendo-se obtido $F > 1$ e $F < F_{crítico}$.

Através da Tabela 3.8 é possível concluir-se que os valores de adsorção máxima por unidade de massa de cinzas volantes ($Q_{máx}$) aumentaram com o aumento da concentração inicial de P na ARS, atingindo um valor máximo de 22,93 mg P/g para a concentração inicial de P de 40 mg P/L e um valor mínimo de 5,82 mg P/g para a concentração inicial de P de 10 mg P/L.

A variação da $Q_{máx}$ em função da concentração inicial de P apresentou uma evolução exponencial, como é demonstrado na Figura 3.8.

A relação entre os valores de $Q_{máx}$ obtidos pela modelação de Langmuir (Figura 3.8) e as concentrações iniciais de P possibilita que se determine, pela equação 3.3, a adsorção máxima esperada para uma determinada concentração inicial de P, com um erro estimado inferior a 7% ($R^2=0,932$).

$$Q_{máx} = 3,09 * e^{(0,048 * Conc. P)} \quad (Eq. 1.3)$$

em que,

- $Q_{máx}$: Capacidade máxima de adsorção de P pelas cinzas volantes (mg P/g);
- $Conc. P$: Concentração inicial de P (mg P/L).

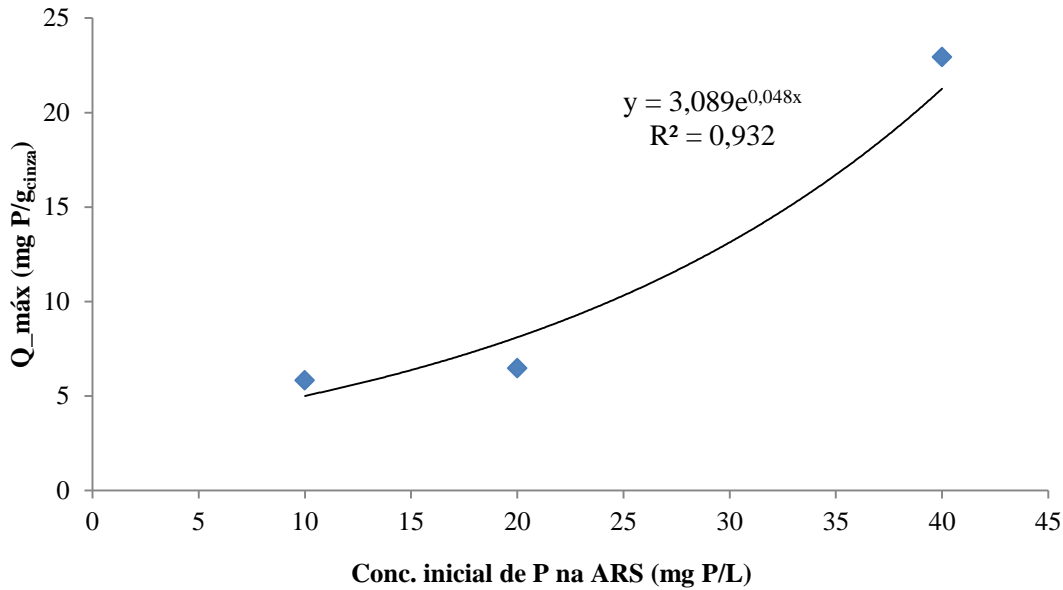


Fig 3.8: Relação entre os valores de $Q_{máx}$ obtidos pela modelação de Langmuir, para as concentrações iniciais de P de 10, 20 e 40 mg P/L

Os resultados da constante de Langmuir (K) permitem concluir que as cinzas volantes apresentaram maior poder de retenção de P para uma concentração inicial de P de 10 mg P/L. Com o aumento da concentração inicial de P na ARS verificou-se que o poder de retenção de P, por parte das cinzas volantes de biomassa, decresceu, pois para as concentrações iniciais de P de 20 e 40 mg P/L obtiveram-se valores de K de 0,544 e 0,028 L/mg P, respectivamente.

A Tabela 3.7 apresenta valores de $n > 1$ para todas as concentrações iniciais de P, o que confirma a tendência de linearidade da adsorção de P nas cinzas volantes.

Os valores de K_f demonstram que as cinzas volantes apresentaram maior capacidade de adsorção de P para concentrações iniciais mais baixas deste elemento químico. Com o aumento da concentração inicial de P presente na ARS registou-se uma diminuição dos valores de K_f .

Comparando os valores de $Q_{máx}$ (63,2 – 427 mg P/g) e K (0,04 – 0,21 L/mg P) apresentados por Ugurlu e Salman (1998), Yamada *et al.* (2001), Li *et al.* (2006) e Lu *et al.* (2009), com os resultados obtidos no ensaio 2 do presente trabalho, conclui-se que as cinzas volantes de biomassa apresentaram valores de $Q_{máx}$ inferiores aos das cinzas volantes de carvão e valores de K superiores aos destas cinzas, nomeadamente para as concentrações iniciais de P de 10 e 20 mg P/L.

Os trabalhos de Li *et al.* (2006) e Lu *et al.* (2009) permitem também verificar que os valores de K_f das cinzas volantes de carvão (entre 6,17 e 13,47 mg P/g) são superiores aos valores das cinzas volantes de biomassa que foram determinados no ensaio 2. É assim possível concluir que as cinzas volantes de carvão têm maior capacidade de adsorção de P do que as cinzas volantes de biomassa.

Através do *software* Excel 2010, foi realizado o estudo da correlação, para um grau de confiança de 95%, de todos os parâmetros determinados pelas modelações de Lagmuir e Freundlich, em relação à concentração inicial de P na ARS. A concentração inicial de P e os valores de $Q_{máx}$ apresentaram uma correlação muito forte entre si, com um valor de coeficiente de correlação de 0,96. A concentração inicial de P e os valores de K apresentaram uma correlação negativa muito forte, entre si, com um valor de coeficiente de correlação de -0,97. No que diz respeito aos parâmetros resultantes da modelação de Freundlich, concluiu-se que os valores de K_f e a concentração inicial de P apresentaram uma correlação negativa muito forte entre si, com um valor de coeficiente de correlação de -0,99.

4. Conclusões

A caracterização granulométrica das cinzas volantes de biomassa, permitiu concluir que estas eram constituídas maioritariamente por partículas finas (material em pó) com uma percentagem maioritária de 48% e 36,3% para as fracções granulométricas de 20 – 50 μm e 50 – 200 μm , respectivamente.

A caracterização química dos digeridos e dos lixiviados das cinzas volantes indicou a presença de elevadas concentrações de Ca, Al e Fe, permitindo considerá-las como materiais com um potencial elevado para removerem P a partir de águas residuais. De referir que as cinzas volantes apresentaram concentrações muito reduzidas ou inferiores aos limites de quantificação de metais pesados e semi-metais, pelo que não deverão constituir uma fonte de potencial toxicidade para as águas residuais submetidas ao tratamento de remoção de P.

Os dados experimentais dos ensaios de remoção de P permitiram verificar que as cinzas volantes apresentaram uma elevada capacidade de remoção de P da água residual sintética, nomeadamente para baixas razões L/S. Com o incremento da massa de P a passar nas colunas contendo cinzas volantes e, consequentemente, com o aumento da razão L/S, verificou-se uma diminuição da capacidade de adsorção de P por parte das cinzas volantes de biomassa, o qual se deve à sua saturação progressiva.

Os resultados do ensaio em que se testou o efeito do TRH na capacidade de remoção de P pelas cinzas volantes de biomassa (ensaio 1) indicaram que para os TRH de 2, 8 e 16 min, para uma razão L/S de 0,1 L/g e uma concentração inicial de P de 18 mg P/L, se obtiveram percentagens de remoção de P de 76,7%, 84,63% e 89,22%, respectivamente. Com o incremento da massa de P aplicada nas colunas, observou-se um decréscimo médio a suma remoção de 3,41%, 1,95% e 1,68% por cada incremento de 0,01 L/g na razão L/S, para os TRH de 2, 8 e 16 min, respectivamente. Pode-se assim concluir que, com a diminuição do TRH, ocorre a diminuição da percentagem de remoção de P, para a mesma razão L/S e ocorre também uma diminuição acentuada da percentagem de remoção de P com o aumento da razão L/S.

Os resultados do ensaio em que se testou o efeito da concentração inicial de P na sua capacidade de remoção pelas cinzas volantes de biomassa (ensaio 2) indicaram que, para as concentrações iniciais de P de 10, 20 e 40 mg P/L e para uma razão L/S de 0,1 L/g, se obteve uma percentagem de remoção de 98,8%, 86,6% e 80,8%, respectivamente. Com o incremento da aplicação da massa de P na coluna, observou-se um decréscimo médio da sua remoção de 0,05%, 1,80% e 1,63% por cada incremento de 0,01 L/g na razão L/S, para as concentrações iniciais de 10, 20 e 40 mg P/L, respectivamente. Pode-se assim concluir que, com o aumento da concentração inicial de P na ARS, ocorreu uma redução da percentagem de remoção de P, para a mesma razão L/S, e um decréscimo acentuado da percentagem de remoção de P com o aumento da razão L/S.

Com base nas isotérmicas de Langmuir e Freundlich aplicadas aos resultados do ensaio 1, foi possível determinar-se valores de $Q_{máx}$ de 3,959, 5,698 e 8,583 mg P/g, valores de K de 0,178, 0,438 e 0,178 L/mg P, valores de K_f de 0,923, 1,641 e 1,605 mg P/g e valores de n de 2,365, 2,462 e 1,933, para os TRH de 2, 8 e 16 min, respectivamente.

Quando se aplicou as mesmas isotérmicas aos resultados do ensaio 2 foi possível determinar-se valores de $Q_{máx}$ de 5,82, 6,46 e 22,93 mg P/g, valores de K de 1,13, 0,54 e 0,03 L/mg P, valores de K_f de 2,76, 2,36 e 1,15 mg P/g e valores de n de 2,01, 3,04 e 1,54, para as concentrações iniciais de 10, 20 e 40 mg P/L

Os resultados obtidos no presente trabalho permitem concluir que a utilização de cinzas volantes de biomassa, como adsorvente de P de águas residuais, é viável e que através de um estudo prévio da concentração de P presente na água residual e das condições de adsorção em coluna, é possível obter-se percentagens elevadas de remoção de P.

Com a continuidade do estudo sobre esta temática, é possível pensar-se em aplicar este método de adsorção de P numa escala industrial, transformando-se assim um subproduto com baixo valor (cinzas volantes de biomassa) num subproduto com um maior valor acrescentado. Este novo método de tratamento de efluentes poderá vir a originar impactes positivos, tanto a nível ambiental, como a nível económico.

5. Propostas de Trabalhos Futuros

Como foi verificado durante o presente trabalho, existe a possibilidade de se utilizar as cinzas volantes de biomassa na remoção de P presente em águas residuais, mas fica em aberto a possibilidade de investigação de outros parâmetros que possam influenciar a capacidade de remoção de P por parte das cinzas volantes de biomassa, como por exemplo o pH da água residual e a distribuição das cinzas volantes no interior da coluna.

Neste estudo, o pH da ARS foi mantido fixo com um valor próximo de 7,0, sendo necessário avaliar se existe alguma variação na eficiência de remoção de P caso o pH da AR varie para valores inferiores e superiores a 7,0.

No presente trabalho, a distribuição das cinzas no interior da coluna foi feita de modo aleatório, sendo importante avaliar-se se existe alguma variação na eficiência de remoção de P se a distribuição das cinzas for feita por camadas homogêneas ao longo da coluna.

Um outro trabalho que deverá ser realizado é a aplicação desta metodologia de remoção de P a efluentes reais. Os casos mais interessantes de estudo, seriam os efluentes provenientes dos seguintes sectores: a) indústria papelreira), b) indústria agro-industrial, c) zonas urbanas.

Um tema que não foi estudado durante este trabalho relaciona-se com o destino das cinzas volantes de biomassa após a sua utilização no processo de remoção de P das águas residuais. Este tema tem interesse para um estudo futuro, pois é possível pensar-se nessas cinzas como um material enriquecido com P, o qual pode ser utilizado como fertilizante em actividades agrícolas.

6. Referências Bibliográficas

Abelha P. (2011) Combustão, Material de apoio à disciplina - Produção de Energia a Partir da Biomassa, LNEG;

Agência Europeia do Ambiente (2005), *Source apportionment of nitrogen and phosphorous inputs into the aquatic environment*, Copenhagen: Denamark, disponível em <http://www.eea.europa.eu/pt>;

Águas Residuais Urbanas, (2012), disponível em http://www.inag.pt/index.php?option=com_content&view=article&id=162;

Ahmaruzzaman M. (2010), A review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36 (3), 327-363;

APHA/AWWA/WEF (2005), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, disponível em <http://www.apha.org/>

Arheimer B., Torstensson G., Wittgren B. (2004), Landscape planning to reduce coastal eutrophication: agricultural practices and constructed wetlands, *Landscape and Urban Planning*, 67 (1-4), 205-215;

Barbosa R., Lapa N., Lopes H., Gulyurtlu I., Mendes B. (2011), Stabilization/solidification of fly ashes and concrete production from bottom and circulating ashes produced in a power plant working under mono and co-combustion conditions, *Waste Management*, 31, p.2009-2019;

Barros M. e Arroyo P. (2005), *Métodos de Remoção de Crómio de Águas Residuais*, Departamento de Engenharia Química, Universidade de Maringá-PR-Brasil;

Camões A. (2005), *Betões de elevado desempenho com elevado volume de cinzas volantes*, Universidade de Aveiro;

CELPA (2012) – *Associação da Indústria Papeleira, Boletim Estatístico*, disponível em <http://www.celpa.pt>;

Cheung K.C., Venkitachalam T.H. (2000), Improving phosphate removal of sand infiltration system using alkaline fly ash, *Chemosphere*, 41, 243-249;

Codd G. (2000), Cyanobacterial toxins, the perception of water quality, and the prioritisation of eutrophication control, *Ecological Engineering*, 16, 51–60;

Demirbas M., Balat M., Balat H. (2009), Potential contribution of biomass to the sustainable energy development, *Energy Conversion and Management*, 50 (7), 1746-1760;

Esteves T. (2010), Uso de cinzas volantes da queima de biomassa na mitigação da RAS, Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro;

European Bioenergy Networks (2012), *Biomass Co-Firing - an efficient way to reduce greenhouse gas emissions*, Finland, disponível em <http://eubionet.vtt.fi>;

European Environment Agency (2012), *Report of: Source apportionment of nitrogen and phosphorus inputs into the aquatic environment*, disponível em <http://europa.eu.int>;

Ferreira G., Andersen H., Borja A., Bricker B., Camp J., Silva M., Garcés E., Heiskanen A., Humborg C., Ignatiades L., Lancelot C., Menesguen A., Tett P., Hoepffner N., Claussen U. (2011), Overview of eutrophication indicators to assess environmental status within the European Marine Strategy Framework Directive, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 93 (2), 117-131;

Garnier J. Gilles B., Deligne C., Billen C. (1999), Estimates of early-industrial inputs of nutrients to river systems: implication for coastal eutrophication, *The Science of the Total Environment*, 243/244, 43-52;

Girón R., Ruiz B., Fuente E., Gil R., Suárez-Ruiz I. (2012), Properties of fly ash from forest biomass combustion, *Fuel*;

Hein L. (2006), Cost-efficient eutrophication control in a shallow lake ecosystem subject to two steady states, *Ecological Economics*, 59 (4), 429-439;

INSAAR, *Relatório do Estado do Abastecimento de Água e do Tratamento de Águas Residuais*, Portugal, disponível em <http://insaar.inag.pt>;

Koukouzas N., Ward C., Papanikolaou D., Li Z., Ketikidis C. (2009), Quantitative evaluation of minerals in fly ashes of biomass, coal and biomass-coal mixture derived from circulating fluidised bed combustion technology, *Journal of Hazardous Materials*, 169 (1-3), 100-107;

Li Y., Liu C., Luan Z., Peng X., Zhu C., Chen Z., Zhang Z., Fan J., Jia Z. (2006), Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 374-383;

Lind T., Valmari T., Kauppinen E., Nilsson K., Sfiris G., Maenhaut W. (2000), Ash Formation Mechanisms During Combustion of Wood in Circulating Fluidized Beds, *Proceedings of the Combustion Institute*, 28, 2287-2295;

Lu S.G., Bai S.Q., Zhu L., Shan H.D. (2009), Removal mechanism of phosphate from aqueous solution by fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 95-101;

Mansor M. (2005), *Potencial de Poluição de Águas Superficiais por Fontes não Pontuais de Fósforo na Bacia Hidrográfica do Ribeirão do Pinhal*, Departamento da Água e Solo, Universidade Estadual de Campinas;

Morujo A. (2011), *Estudo da Utilização de Cinzas de Biomassa (Volantes e de Fundo) na Remoção de Fosfatos*, Departamento de Ambiente, Universidade Nova de Lisboa - FCT;

National Eutrophication Monitoring Programme Design (2012), *Eutrophication*, disponível em <http://www.dwaf.gov.za>;

Ozturk N., Kavak D. (2005), Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials*, 127 (1-3), 81-88;

Painting S. J., Devlin M. J., Malcolm S. J., Parker E. R., Mills D. K., Mills C., Tett P., Wither, Burt J., Jones R., Winpenny K. (2007), Assessing the impact of nutrient enrichment in estuaries: Susceptibility to eutrophication, *Marine Pollution Bulletin*, 55 (1-6), 74-90;

Pellegrini J. (2005), *Fósforo na água e no sedimento na microbacia hidrográfica do Arroio Lino*, Departamento de Ambiente, Universidade Federal de Santa Maria;

Pels J., Nie D., Kiel J. (2005), *Utilization of ashes from biomass combustion and gasification*, Netherlands, disponível em <http://www.ecn.nl>;

Pinto J. (2011), *Características da cinza de combustão de biomassa em leito fluidizado*, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro;

Rajamma R., Ball R., Tarelho L., Allen G., Labrincha J., Ferreira M. (2009), Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials, *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2-3), 1049-1060;

Ribeiro D., Martins G., Rodrigues A., Cunha J., Brito A., Nogueira R. (2006), *Reutilização de Águas Residuais: Modelação da Adsorção de Nutrientes no Solo*, Portugal, disponível em Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos - 8º Congresso da Água;

- Rodrigues G., Figueirêdo M., Caldeira-Pires A., Rosa M., Aragão F. (2010), Environmental performance evaluation of agro-industrial innovations – part 1: Ambitec-Life Cycle, a methodological approach for considering life cycle thinking, *Journal of Cleaner Production*, 18 (14), 1366-1375;
- Ruiz M. Sánchez R., López J., Pérez J. (2011), Effect of environmental regulation on the profitability of sustainable water use in the agro-food industry, *Desalination*, 279 (1-3), 252-257;
- Sanhueza J. (2001), *Métodos de Remoção de Crômio de Águas Residuais*, Universidade de Talca;
- Souza S., Lúcia H. Chaves G., Fernandes D. (2007), Isotérmicas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de zinco em solos do Estado da Paraíba, *Revista Brasileira de Ciências Agrárias*, 2 (2), 123-127;
- Spiegel M. R. (1994), *Estatística*, McGraw-Hill, 3ª Ed., p. 639;
- Steenari B.M., Karlsson L.G., Lindqvist O. (1999), Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration, *Biomass and Bioenergy*, 16, 119-136.
- Steenari B.M., Schelander S., Lindqvist O. (1999), Chemical and leaching characteristics of ash from combustion of coal, peat and wood in a 12 MW CFB – a comparative study, *Fuel*, 78, 249-258.
- Tan Z., Lagerkvist A. (2011), Phosphorus recovery from the biomass ash: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 3588-3602;
- Thomas W., Crittenden B. (1998), *Adsorption Technology & Design*, Elsevier Science & Technology Bookst;
- Tilman G. Smith V., Nekola J. (1999), Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems, *Environmental Pollution*, 100, 179 -196;
- Tsirtsis G., Arhonditsis G., Angelidis M., Karydis M. (2000), Quantification of the effects of nonpoint nutrient sources to coastal marine eutrophication: applications to a semi-enclosed gulf in the Mediterranean Sea, *Ecological Modelling*, 129, 209–227;
- Ugurlu A., Salman B. (1998), Phosphorous removal by fly ash, *Pergamon*, 24 (8), 911-918;
- Umamaheswaran K., Batra S. (2008), Physico-chemical characterisation of Indian biomass ashes, *Fuel*, 87 (6), 628-638;
- Vamvuka D., Kakaras E. (2011), Ash properties and environmental impact of various biomass and coal fuels and their blends, *Fuel Processing Technology*, 92 (3), 570-581;
- Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L. K., Vassileva C. G. (2012), An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification, *Fuel*;
- Wang S., Terdkiatburana T., Tadó O. (2008), Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash, *Separation and Purification Technology*, 58 (3), 353-358;
- World Resources Institute (2012), *Impacts*, disponível em <http://www.wri.org/project/eutrophication/about/impacts>
- Yamada K., Haraguchi K., Gancho C., Wongsiri B., Pena M. (2001), Removal of dyes from aqueous solution by sorption with coal fly ash, *International Ash Utilization Symposium*, 116;