



INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

Área Departamental de Engenharia Química

Valorização de cinzas volantes do carvão para remoção de poluentes em meio líquido

TERESA SOFIA CADETE ROSA

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

**Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica**

Orientadores:

Doutor Teodoro José Pereira Trindade

Doutor Nelson Guerreiro Cortez Nunes

Júri:

Presidente: Doutor João Fernando Pereira Gomes

Vogais: Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos

Doutor Nelson Guerreiro Cortez Nunes

Lisboa

Novembro de 2019



INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

Área Departamental de Engenharia Química

Valorização de cinzas volantes do carvão para remoção de poluentes em meio líquido

TERESA SOFIA CADETE ROSA

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Doutor Teodoro José Pereira Trindade

Doutor Nelson Guerreiro Cortez Nunes

Júri:

Presidente: Doutor João Fernando Pereira Gomes

Vogais: Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos

Doutor Nelson Guerreiro Cortez Nunes

Lisboa

Novembro de 2019

“O futuro dependerá daquilo que fazemos no presente.”

Mahatma Gandhi

Agradecimentos

A realização deste Trabalho Final de Mestrado só foi possível devido ao apoio e colaboração de um conjunto enorme de pessoas a quem gostaria de agradecer alguma forma.

Ao professor Teodoro Trindade, na qualidade de meu orientador, pelo incansável apoio e disponibilidade, empenho, paciência e amizade demonstrados desde o momento em que lhe propus este tema.

Ao professor Nelson Nunes, que também na qualidade de orientador, tenho a agradecer pelo apoio, orientação, conhecimentos transmitidos, dedicação, disponibilidade, paciência mesmo nos dias em que me mostrava mais pessimista.

À professora Ângela Martins com os seus conselhos, apoio, compreensão e disponibilidade na realização deste projeto.

À professora Teresa Santos e ao professor José Coelho que sempre disponibilizaram o acesso e ajuda na utilização de equipamentos e materiais e aos também docentes do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, professora Alexandra Costa, professor João Silva e professor José Virgílio Prata pela disponibilidade para me ajudarem na realização de determinadas análises e permitirem explorar outros caminhos.

A todos com quem contactei no Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) da Universidade Nova de Lisboa (UNL) que, de alguma forma, tenham contribuído para a realização deste trabalho, nomeadamente ao professor Nuno Lapa.

Agradeço a todos com quem contactei na Central Termoelétrica do Pego, por me terem acolhido e apoiado este projeto pessoal, por toda a simpatia, paciência e conhecimento que me foi transmitido, nomeadamente à Eng.^a Carla Sousa e à Maria João Ribeiro. À Ana Cláudia Santos, estudante do doutoramento em Geociências da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, na altura, também estagiária no Centro de Produção de Eletricidade do Pego (CPEP), devo um agradecimento por entre tantas possibilidades, me suscitar o interesse e me fazer querer saber mais sobre o tema que viria a ser a minha tese de mestrado.

Aos meus amigos que me acompanham desde sempre e, sobretudo aos que o ISEL me apresentou e que me acompanharam durante todo o percurso académico e em especial nesta fase final. Um muito obrigada por toda a amizade e apoio.

À minha família mais chegada e, em especial aos meus pais, um enorme obrigada por todo o apoio desmedido, por acreditarem em mim, nunca duvidarem das minhas capacidades e por terem sempre uma palavra de conforto nos momentos em que mais precisei. Agradeço toda a educação e confiança que me inculcaram ao longo de todos os passos da minha vida. Como também a possibilidade que me deram em poder ser quem sou tanto a nível profissional como pessoal.

Por último, mas não menos importante agradeço ao Nuno, que ouviu todas as minhas inquietações, desânimos e alentos, dando-me sempre motivação e o apoio que precisava. Um obrigada principalmente por me incentivar a ser e a dar o melhor de mim.

Resumo

A produção de energia de países industrializados é ainda dependente da conversão térmica de combustíveis fósseis. Assim, surge a necessidade não só da redução de emissões de poluentes gasosos, mas também do reaproveitamento dos resíduos destas indústrias. As cinzas volantes produzidas em centrais termoelétricas são um dos exemplos de resíduos industriais.

Este trabalho procurou estudar a viabilidade de valorização cinzas volantes do carvão como substrato adsorvente de substâncias químicas poluentes existentes em águas residuais e desta forma utilizar um resíduo no tratamento de um outro resíduo.

A composição e propriedades das cinzas volantes foram estudadas com vista a correlacionar estes elementos com a sua utilização enquanto material adsorvente. Entre as análises realizadas encontram-se a termogravimetria, ponto de carga zero, microscopia de varrimento eletrónico, difração raios-X, FTIR, distribuição granulométrica e análises elementares e ao teor de metais.

Para avaliar a capacidade de adsorção das cinzas foram realizados ensaios de remoção de corantes têxteis: Laranja Mordente 1 (Mo_1), Azul de Metileno (MeB), Azul de Metilo (Ac_{93}), Rodamina B (R_{hb}) e o Azul Mordente 9 (MB_9). Adicionalmente, foram testados poluentes emergentes como a Cafeína (C_{AF}), o Paracetamol (P_{ARA}) e o Ibuprofeno (I_{BU}). Foram também, otimizadas diferentes condições no modo de realização dos ensaios de adsorção. Aos resultados de adsorção foram aplicados os modelos de Langmuir, Freundlich e de Temkin. Optou-se por analisar somente os dados quantitativos do modelo da isotérmica de Langmuir por serem os que melhor descrevem os dados experimentais.

Os resultados mostraram uma grande variação da capacidade de adsorção em função dos diferentes substratos: com o corante aniónico Mo_1 obteve-se uma capacidade máxima de 125 mg/g e com o catiónico R_{hb} 6,7 mg/g; no caso dos poluentes emergentes obteve-se uma remoção máxima de 3 mg/g no caso do P_{ARA} .

As diferenças evidenciadas na capacidade de adsorção são relacionadas com as características dos adsorvato mas também com as características de química superficial das cinzas. A capacidade de adsorção depende maioritariamente de componentes como SiO_2 e Al_2O_3 , (maioritários na cinza) e o desenvolvimento de cargas positivas ou negativas na superfície que interferem fortemente com o fenómeno de adsorção.

Os estudos de lixiviação também realizados neste trabalho concluíram que as cinzas em estudo apresentaram concentrações muito reduzidas de metais pesados pelo que não constituem uma fonte de potencial toxicidade para as águas residuais ou efluentes a tratar.

Palavras-chave: energia, carvão, termoelétrica, emissões, resíduos industriais, cinzas, efluentes, corantes, poluentes emergentes, valorização, adsorção

Abstract

Energy production in industrialized countries still depends on the thermal conversion of fossil fuels. Thus, it is required not only to reduce pollutant gas emissions, but also to reuse solid waste from these industries. Fly ashes produced in thermal power plants is one example of industrial waste.

This work aimed to study the viability of coal fly ash utilization as an adsorbent substrate of chemicals pollutants presents in wastewater and promote the use of this residue in the treatment of another waste.

The composition and properties of fly ashes were studied in order to correlate these elements with their performances as adsorbent material. The characterization include thermogravimetry, zero charge point, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, FTIR, particle size distribution and elemental and metal content analysis.

In order to evaluate the adsorption capacity of the ashes, textile dye removal tests were carried out with Mordant Orange 1 (Mo₁), Methylene Blue (MeB), Methyl Blue (AC₉₃), Rhodamine B (Rhb) and Mordant Blue 9 (MB₉). In addition, emerging pollutants such as Caffeine (C_{AF}), Paracetamol (P_{ARA}) and Ibuprofen (I_{BU}) were also tested. Different experimental conditions were optimized in the way the adsorption essays were performed. Adsorption results were fitted by Langmuir, Freundlich and Temkin models. Only the Langmuir isotherm model was used to evaluate data because is the best formulation to describe the experimental results.

The results showed a large variation in adsorption capacity as function of the different substrates: anionic dye Mo₁ gave a maximum capacity of 125 mg/g and cationic Rhb 6,7 mg/g; for emerging pollutants a maximum removal of 3 mg/g was achieved for P_{ARA}.

The differences found in the adsorption performance were related with adsorbate and the surface chemistry characteristics of ashes. Adsorption capacity depends mainly on constituents such as SiO₂ and Al₂O₃ (mainly present in ashes) and the existence of positive or negative surface charges that strongly interfere with the adsorption phenomenon.

The leaching studies also performed led to the conclusion that this studied ashes had very low concentrations in heavy metals and therefore do not constitute a toxic source to the wastewater or effluent treated.

Keywords: energy, coal, thermoelectric, emissions, industrial waste, ashes, effluents, dyes, emerging pollutants, recovery, adsorption

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Índice	iv
Índice de Figuras	vi
Índice de Tabelas	viii
Glossário	ix
Siglas, Acrónimos e Abreviaturas	ix
Símbolos e Parâmetros	x
Capítulo I - Introdução	1
1. Introdução.....	2
1.1. Enquadramento e motivação	2
1.2. Objetivos	3
1.3. Estrutura da dissertação	4
Capítulo II – Produção de eletricidade	5
2. Produção de eletricidade.....	6
2.1. Tendências globais e no contexto de Portugal	6
2.2. Central Termoelétrica do Pego	9
2.3. Processo de geração de eletricidade	10
2.4. Gases de combustão	13
2.5. Estatística das cinzas volantes	16
2.6. Principais aplicações	18
Capítulo III – Adsorção em fase líquida	19
3. Adsorção em fase líquida.....	20
3.1. Conceitos base.....	20
3.2. Parâmetros afetadores do processo.....	20
3.3. Materiais adsorventes.....	21
3.3.1. Cinzas de carvão.....	22
3.4. Cinética de Adsorção.....	23
3.5. Isotérmicas de adsorção.....	24
3.5.1. Isotérmica de Langmuir.....	26
3.5.2. Isotérmica de Freundlich.....	26
3.5.3. Isotérmica de Temkin.....	27
3.6. Contaminantes aquosos	27
3.6.1. Corantes.....	28
3.6.2. Poluentes emergentes	29
Capítulo IV – Técnicas experimentais	31
4. Técnicas experimentais.....	32
4.1. Materiais.....	32
4.1.1. Adsorventes.....	32
4.1.2. Adsorvatos.....	34
4.2. Caracterização do adsorvente	35

4.2.1.	Análise textural	35
4.2.2.	Análise termogravimétrica e calorimétrica	37
4.2.3.	Ponto de carga zero.....	37
4.2.4.	Microscopia de varrimento eletrônico	39
4.2.5.	Difração raios-X	39
4.2.6.	Análise FTIR.....	40
4.2.7.	Distribuição granulométrica.....	40
4.2.8.	Análises LQCTP	42
4.2.9.	Análises próxima e elementar	47
4.2.10.	Teor de metais.....	48
4.2.11.	Testes de lixiviação.....	49
4.3.	Adsorção em fase líquida.....	51
4.3.1.	Parâmetros influenciadores do processo de adsorção.....	51
4.3.2.	Ensaio de adsorção	53
Capítulo V – Resultados experimentais e discussão		57
5.	Resultados experimentais e discussão	58
5.1.	Caracterização do adsorvente	58
5.1.1.	Análise textural	58
5.1.2.	Análise termogravimétrica e calorimétrica	59
5.1.3.	Ponto de carga zero.....	61
5.1.4.	Análise SEM.....	63
5.1.5.	Difração Raios-X.....	64
5.1.6.	Análise FTIR.....	65
5.1.7.	Análises LQCTP	67
5.1.8.	Distribuição granulométrica.....	69
5.1.9.	Análise próxima e elementar.....	71
5.1.10.	Teor de metais.....	72
5.1.11.	Testes de lixiviação.....	74
5.2.	Adsorção em fase líquida.....	77
5.2.1.	Parâmetros influenciadores do processo de adsorção.....	77
5.2.2.	Sistema cinza-corante.....	82
	5.2.2.1. Cinéticas de adsorção.....	82
	5.2.2.2. Modelos de adsorção	83
5.2.3.	Sistema cinza-poluentes emergentes.....	96
	5.2.3.1. Cinéticas de adsorção.....	96
	5.2.3.2. Modelos de adsorção	97
Capítulo VI- Conclusões e perspectivas de trabalho futuro		101
6.	Conclusões e perspectivas de trabalho futuro	102
6.1.	Conclusões.....	102
6.2.	Perspectivas de trabalho futuro	103
Contribuições.....		105
Referências		107

Índice de Figuras

Figura 1 - Crescimento mundial da energia primária 1990-2040 [% Mtep].....	6
Figura 2 - Evolução da potência instalada nos centros electroprodutores de Portugal continental. (Fonte: APREN,2019)	7
Figura 3 – Distribuição nacional da potência instalada para a produção de eletricidade a partir de carvão e de biomassa. (Fonte: Adaptado de e _{2p})	8
Figura 4 - Vista geral da Central Termoelétrica do Pego.	9
Figura 5 - Diagrama de funcionamento da central a carvão do CPEP.	10
Figura 6 –Pontos chaves do armazenamento e processamento do carvão	11
Figura 7 – Pontos chaves do processo de obtenção de energia na central termoelétrica	12
Figura 8 – Pontos chaves do processo de geração de energia no CPEP	15
Figura 9 - Panorama dos quantitativos de cinza volante produzida pelo CPEP em kton _{bs}	16
Figura 10 - Balanços anuais à CVC na central a carvão do CPEP no período de 2010-2017..	17
Figura 11 - Exemplos de possíveis formas para as isotermas de adsorção.....	25
Figura 12 - Isotérmicas de adsorção encontradas mais frequentemente para adsorção de soluções aquosas diluídas em materiais carbonáceos.....	25
Figura 13 – Tratamento preliminar das amostras de cinzas volantes de carvão	32
Figura 14 – Mufla Heareus M110 utilizada para calcinação e exsiccadores para arrefecimento entre calcinações, para obtenção da CV ₃	33
Figura 15 - Amostras em estudo com diferenças macroscópicas em termos de coloração	33
Figura 16 – Instalação experimental para determinação de isotérmicas de adsorção com azoto. Inclui uma linha de vácuo em vidro, válvulas de estanquicidade e sensores de pressão.	36
Figura 17 – Montagem para determinação da finura via húmida das CVC	42
Figura 18 – Passos intermédios para a determinação do teor de óxido de cálcio livre onde	44
Figura 19 – Passos intermediários de filtração para determinar o teor de sulfatos.....	46
Figura 20 - Montagem para digestão ácida necessária à determinação dos elementos metálicos presentes nas CVC.....	49
Figura 21 - Passos intermédios para determinação de teores de lixiviação.....	50
Figura 22 - Montagem de termoestatização e homogeneização utilizada no trabalho laboratorial para ensaios de adsorção.	52
Figura 23 - Métodos alternativos de separação da cinza do adsorvato.....	53
Figura 24 - Aplicação do método BET aos dados experimentais obtidos das isotérmicas de adsorção com N ₂ para CV ₁ , CV ₂ e CV ₃	58
Figura 25 – Análises TGA e DSC em atmosfera de azoto.....	59
Figura 26 – Termograma TGA das cinzas volantes obtido em atmosfera de ar atmosférico. ...	61
Figura 27 - Aplicação do método Drift, resultado do registo do pH inicial e final, donde pela interseção da bissetriz dos quadrantes pares se obtém o pH _{pzc} da CV ₁ e CV ₂	62
Figura 28 - Imagens obtidas por SEM: (a), (b), (c) e (d) - CV ₁ , (e) e (f) CV ₂ , (g) e (h) –CV ₃	63
Figura 29 - Difratogramas obtidos para (a) CV ₁ e (b) CV ₂ onde se identifica os seguintes componentes: M – Mulite, Q-Quartzo e Mt – Magnetite.	64
Figura 30 - Conjugação do espectro FTIR da amostra da CV ₁ e CV ₂	66
Figura 31 – Distribuição granulométrica da cinza do tipo (a) CV ₁ , (b) CV ₂ e (c) CV ₃	69
Figura 32 – Teores mássicos de metais (matéria inorgânica) presentes no material em estudo (CV ₁ e CV ₂).	73

Figura 33 - Normalização de dados para correlação de teor de metais entre cinzas analisadas.	73
Figura 34 – Teores de metais presentes nos lixiviados da CV ₁ e CV ₂	74
Figura 35 – Comparação dos 3 tipos de cinza avaliada por aplicação do modelo de Langmuir na forma não linear à RhB onde se utiliza em: (a) CV ₁ , (b) CV ₂ , (c) CV ₃	78
Figura 36 - Estudo da concentração final de corante obtida em função da massa de cinza utilizada. Uso do corante Mo ₁ com concentração inicial fixa, pH não controlado, temperatura de 30°C, agitação constante e massa de adsorvente a variar.	79
Figura 37 - Estudo do tempo de contacto necessário para equilíbrio de adsorção.	79
Figura 38 – Simulação do tempo de estabilização da temperatura pretendido para cada ensaio de adsorção.	80
Figura 39 – Ajuste obtido pela aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem, usando como caso de estudo a cinética obtida com o corante Mo ₁ , representativo dos restantes adsorvatos.	82
Figura 40 - Isotérmicas de adsorção de (a) e (b) Mo ₁ , (c) e (d) RhB, (e) e (f) MeB, (g) Ac ₉₃ , (h) MB ₉ , para CV ₁ e CV ₂ . Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir aplicado na sua forma não linear.	83
Figura 41 – Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir na sua forma não linear a 30°C, usando a CV ₃ com: (a) Corante aniónico Mo ₁ e em (b) Corante catiónico RhB.	85
Figura 42 – Isotérmicas de adsorção de (a) e (b) Mo ₁ , (c) e (d) RhB, (e) e (f) MeB, (g) Ac ₉₃ e (h) MB ₉ . Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich, aplicado na sua forma não linear.	86
Figura 43 – Visualização do intervalo de confiança que abrange os pontos experimentais de acordo com a afetação dos parâmetros pelas respetivas incertezas calculadas pelo Software Table Curve 2D v.5.01. Corante Mo ₁ , a 30°C com CV ₁	87
Figura 44 - Aplicação do modelo de Temkin com o adsorvato Mo ₁	90
Figura 45 - Avaliação da capacidade de remoção do corante (a) Mo ₁ , (b) RhB e (c) MeB, em função da variação do pH inicial. Ensaio com concentração fixa de corante e utilizando CV ₁ como adsorvente.	95
Figura 46 – Ajuste obtido por aplicação do modelo de pseudo-segunda ordem, com o P _{ARA} como poluente representativo dos restantes.	96
Figura 47 - Aplicação do modelo de Langmuir na forma não linear para avaliação das cinzas CV ₁ e CV ₂ como material adsorvente aos poluentes emergentes (a) C _{AF} , (b) P _{ARA} , (c) I _{BU}	97

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Sumário de etapas e tarefas desenvolvidas neste trabalho no contexto da valorização das CVC.	3
Tabela 2 – Valores máximos atingíveis para poluentes com o investimento realizado pelo CPEP nas unidades de tratamento dos gases de exaustão ²⁰	13
Tabela 3 – Capacidades de adsorção obtidas da literatura por aplicação do modelo de Langmuir para os adsorvatos em estudo no presente trabalho.....	22
Tabela 4 – Parâmetros utilizados nos ensaios de distribuição granulométrica dos três tipos de cinza volantes(CV ₁ , CV ₂ e CV ₃).....	41
Tabela 5 – Resultados médios obtidos das análises efetuadas no LQCTP.....	67
Tabela 6 - Determinações granulométricas resultantes do valor de tamanho de partícula abaixo de 10,50 e 90% e D _{médio}	70
Tabela 7 - Médias e incertezas obtidas da análise próxima realizada às cinzas volantes dos tipos CV ₁ e CV ₂	71
Tabela 8 – Análise elementar do conteúdo carbonáceo presente nas cinzas volantes do tipo CV ₁ e CV ₂	71
Tabela 9 - Valores dos replicados de pH e condutividade obtidos nos testes de lixiviação para CV ₁ e CV ₂	76
Tabela 10 – Gamas passíveis de quantificação e utilização dos adsorvatos mediante a sua estabilidade.....	81
Tabela 11 – Parâmetros das cinéticas de adsorção de pseudo segunda-ordem do corante Mo ₁ para a amostra CV ₁ e CV ₂	83
Tabela 12 – Caso de estudo dos parâmetros e incertezas ajustada ao modelo de Langmuir na forma não linear.....	87
Tabela 13 – Parâmetros obtidos por aplicação da isotérmica de Langmuir de Freundlich nas condições referenciadas.	89
Tabela 14 - Parâmetros obtidos por aplicação da isotérmica de Temkin na forma linear.....	90
Tabela 15 – Avaliação da influência de cada um dos parâmetros da isotérmica de Langmuir na capacidade de adsorção	92
Tabela 16 – Avaliação da influência dos corantes catiónicos e aniônicos na eficiência das CVC.....	93
Tabela 17 - Parâmetros obtidos por aplicação do modelo de Langmuir na forma não linear aos poluentes emergentes.....	98
Tabela 18 – Percentagens de remoção obtidas para a CV ₁ aquando da realização das isotérmicas de adsorção, tendo em conta a concentração final (C _f) relativamente à concentração inicial (C _i) obtida após ensaio de adsorção	99

Glossário

Siglas, Acrónimos e Abreviaturas

AC ₉₃	Corante Acid Blue 93
ACAA	<i>American Coal Ash Association</i>
APREN	Associação Portuguesa de Energias Renováveis
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
C _{AF}	Cafeína
CPEP	Central de Produção de Energia do Pego
CV ₁	Cinza conforme
CV ₂	Cinza não conforme
CV ₃	Cinza baixo teor de inqueimados
CVC	Cinzas volantes de carvão
DGEG	Direção Geral de Energia e Geologia
DSC	Calorimetria Diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
e _{2p}	Energias Endógenas de Portugal
ECOBA	<i>European Coal Combustion Products Association Specification</i>
EDP	Eletricidade de Portugal
ETA	Estação de Tratamento de Águas
FGD	Dessulfuração de gases de combustão (<i>Flue Gas Desulfurization</i>)
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GGV	Grupo gerador de vapor
GTA	Grupo turbina – alternador
I _{BU}	Ibuprofeno
ICP-AES	Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente
IEA	Agência Internacional de Energia (<i>International Energy Agency</i>)
LQ	Limite de Quantificação
LQCTP	Laboratório Químico da Central Termoelétrica do Pego
MB ₉	Corante Mordant Blue 9
M _e B	Corante Methylene Blue
Mo ₁	Corante Mordant Orange 1
Mtep	Megatonelada equivalente de petróleo
NE	Nordeste
P _{ARA}	Paracetamol
REN	Redes Energéticas Nacionais
RhB	Corante Rhodamine B
SCR	Redução Catalítica Seletiva (<i>Selective Catalytic Reduction</i>)
SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SSE	Soma dos quadrados do erro
SIR	Sistema de Retificadores Integrados
TGA	Análise termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
UV-VIS	Ultravioleta-visível (região espectral)
XRD	Difração de Raios-X (<i>X-Ray Diffraction</i>)

Símbolos e Parâmetros

A_{mono}	Å	Área ocupada pela molécula de N_2
A_s	m^2/g	Área superficial específica determinada pelo método BET
q_m	mg/g	Capacidade de adsorção na monocamada por massa de adsorvente
pH_{pzc}	-	Carga de ponto zero
R^2	-	Coefficiente de determinação
R^2 ajustado	-	Coefficiente de determinação ajustado
λ	nm	Comprimento de onda
$\lambda_{\text{máx}}$	nm	Comprimento de onda de máxima absorvância
C_0	g/L	Concentração inicial
C_e	mg/L	Concentração no equilíbrio na solução
A	L/g	Constante de equilíbrio de Temkin
K_F	mg/g	Constante de Freundlich
K_L	L/mg	Constante de Langmuir
R	J/mol	Constante universal dos gases
a	-	Declive
σ^2	-	Desvio padrão do ajuste
e_{ci}^2	-	Erro associado à concentração da solução $i=1$
n_F	-	Expoente de Freundlich
f_D	-	Fator de diluição/correção
$Dn_{(10)}$	μm	Valor do tamanho de partícula abaixo do qual se situam 10% da amostra
$Dn_{(50)}$	μm	Valor do tamanho de partícula abaixo do qual se situam 50% da amostra
$Dn_{(90)}$	μm	Valor do tamanho de partícula abaixo do qual se situam 90% da amostra.
pH	-	Logaritmo da concentração de íons de hidrogénio
pK_a	-	Logaritmo da constante de dissociação ácida
m_{mono}	mol	Massa de adsorvato formada na monocamada por unidade de adsorvente
MM	g/mol	Massa molecular
m_i	g	Massa registada na condição i
N_A	moléculas/mol	Número de Avogrado
$n.o.$	nm^{-1}	Número de onda
b	-	Ordenada na origem
P_0	Pa	Pressão de vapor de saturação
p	Pa	Pressão parcial do adsorvente
n_{ads}	mg	Quantidade adsorvida
q_e	mg/g	Quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por massa de adsorvente no equilíbrio
q_t	mg/g	Quantidade de soluto adsorvido no tempo t
L/S	-	Razão líquido/sólido (v/m)
T	°C	Temperatura
t	min	Tempo
INQ	% m/m	Teor de inqueimados
ton	-	Toneladas
B	J/mol	Varição da energia de adsorção
V_d	mL	Volume diluído
V_0	mL	Volume inicial da solução-mãe
V_p	mL	Volume pipetado

Capítulo I - Introdução

Neste capítulo relata-se o enquadramento teórico do tema proposto para “Valorização de cinzas volantes do carvão para remoção de poluentes em meio líquido”, assim como a apresentação dos objetivos do trabalho, explorados ao longo do documento.

1. Introdução

1.1. Enquadramento e motivação

A tendência mundial de consumo energético tem sido de aumento como resultado do crescimento da economia global. Verifica-se que atualmente cerca de 65% da energia elétrica consumida mundialmente é produzida a partir de combustíveis fósseis¹, sendo o carvão e o gás natural as principais matérias primas desta indústria.

Segundo a *International Energy Agency*¹ e a *World Coal Association*² o carvão fornece um terço de toda a energia utilizada mundialmente e representa 38% da geração de eletricidade. De acordo com a *American Coal Ash Association* estima-se que das centrais termoelétricas a carvão, sejam produzidas anualmente perto de 130 milhões de toneladas de cinzas³. É então de extrema importância fazer a gestão destes materiais sólidos que têm origem em dois pontos-chave do processo de combustão: (i) as cinzas de fundo (ou escórias) recolhidas na caldeira, e (ii) as cinzas volantes recolhidas como poeiras no sistema de tratamento dos gases de exaustão. Atualmente estes sólidos considerados resíduos são maioritariamente confinados em aterros, com os inerentes impactes ambientais. Somente uma parcela destes materiais é comercialmente valorizada pelas empresas cimenteiras mediante critérios de aceitação muito restritos⁴⁻⁷.

Sendo o problema apresentado uma questão ambiental relevante e atual, é importante contribuir com uma solução para a sua resolução. Uma via possível é a de encontrar novas aplicações para estes resíduos transformando-os em subprodutos valorizáveis.

A motivação deste trabalho final de mestrado é precisamente a procura de práticas sustentáveis, bem como a idealização de uma nova hipótese de ciclo de vida para este resíduo retirando-o desta mesma classificação. A via selecionada para valorizar as cinzas volantes foi como substrato adsorvente de substâncias químicas poluentes existentes em águas residuais. Procurou-se assim uma sinergia de objetivos simulando a utilização do resíduo como solução para descontaminação de efluentes líquidos, uma vez que o tratamento das águas residuais envolve custos elevados sendo essencial o desenvolvimento de tecnologias inovadoras com uma relação custo-eficácia equilibrada. Apesar das estações de tratamento de águas residuais (ETAR) terem evoluído no sentido de serem mais eficientes na descontaminação das águas, alguns poluentes como sejam os corantes e poluentes emergentes apresentam ainda alguma resistência aos tratamentos tradicionais, acabando por ser introduzidos no ambiente. Apostou-se assim na aplicação de cinzas volantes, obtidas a partir da queima de carvão nas centrais termoelétricas, como material adsorvente acessível, abundante e de baixo custo. Este material pretende ser uma alternativa viável à utilização do carvão ativado como adsorvente, o qual apesar de ser amplamente usado, apresenta algumas limitações. Além disso, o processo de adsorção tem vantagens importantes como sejam a simplicidade, a aplicabilidade a concentrações baixas, a possibilidade de regeneração e a reutilização dos adsorventes entre outras.

1.2. Objetivos

O objetivo do presente trabalho final de mestrado é a valorização das cinzas volantes de carvão (CVC) como material adsorvente para a remoção de substâncias poluentes em águas residuais. Usou-se como material de estudo as CVC produzidas na Central Termoelétrica do Pego. É reconhecido que a composição e as propriedades físico-químicas dos materiais em questão dependem da origem do carvão combustível assim como de parâmetros inerentes ao processo de combustão. Neste trabalho é da maior relevância conhecer em detalhe as propriedades e a composição das CVC em estudo, com vista a potenciar a sua utilização na aplicação pretendida. Assim, para se atingir o objetivo principal foram desenhadas três etapas: a) caracterização das CVC, b) ensaios de adsorção, e c) aplicação em contexto real. Na Tabela 1 apresenta-se um sumário das principais tarefas no âmbito de cada uma destas três etapas.

Tabela 1 – Sumário de etapas e tarefas desenvolvidas neste trabalho no contexto da valorização das CVC.

<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Caraterização das cinzas volantes do carvão (CVC)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Área superficial (BET) ✓ Estabilidade térmica (TGA e DSC) ✓ Carga de ponto zero (pHpzc) ✓ Morfologia (SEM) ✓ Mineralogia (Difração Raios-X) ✓ Grupos funcionais (FTIR) ✓ Distribuição granulométrica ✓ Massa volúmica, expansibilidade e índice de atividade ✓ Finura (via húmida) ✓ Teor de inqueimados, sulfatos, amónia, óxido de cálcio total e livre, cloretos, óxidos de silício ✓ Análise próxima e elementar ✓ Teor de elementos inorgânicos (ICP-AES)
<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Ensaio de adsorção</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Avaliação de diferentes CVC obtidas de diferentes pontos do processo de geração de eletricidade através de parâmetros como: massa de cinza, cinética, temperatura, pH da solução de adsorvato, separação adsorvente/adsorvato ✓ Realização de isotérmicas ✓ Quantificação da remoção de corantes do meio líquido bem como de poluentes emergentes
<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Aplicação em contexto real</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Avaliação de teores de lixiviação ✓ Implementação de <i>pellets</i>

1.3. Estrutura da dissertação

A dissertação está organizada em 6 capítulos, sendo que neste primeiro se faz a contextualização da problemática estudada, a justificação da sua escolha e do objeto de estudo nesta investigação.

No segundo capítulo aborda-se o contexto industrial da produção de eletricidade em Portugal, com foco na Central Termoelétrica do Pego e, na descrição geral do processo de combustão do carvão, identificando os parâmetros operatórios que influenciam a produção de CVC bem como as suas características. Fez-se também um levantamento dos quantitativos produzidos, comercializadas e depositadas em aterro bem como uma revisão bibliográfica de aplicações das CVC.

No terceiro capítulo faz-se um levantamento de conceitos teóricos inerentes ao processo de adsorção em fase aquosa. Além dos modelos descritivos dos processos de adsorção, faz-se igualmente uma contextualização dos contaminantes testados.

No quarto capítulo, realiza-se o levantamento das metodologias experimentais utilizadas nos ensaios laboratoriais de caracterização e de adsorção.

No quinto capítulo, apresentam-se os resultados obtidos, a discussão relativa à caracterização física, química e mineralógica das CVC, bem como as avaliações dos processos de adsorção com corantes como poluentes emergentes.

No sexto capítulo, é apresentado um sumário das principais conclusões do trabalho assim como as perspetivas de trabalho futuro.

Capítulo II – Produção de eletricidade

No presente capítulo apresenta-se o consumo de energia elétrica em Portugal tem aumentado de forma consistente nos últimos anos. A maior parte dessa energia tem origem térmica, derivada nomeadamente da queima do carvão que ainda levanta importantes questões ambientais. Pretende-se aqui fazer a contextualização da geração de eletricidade a partir desse combustível fóssil bem como dos resíduos sólidos produzidos que são o objeto do presente trabalho.

Tem-se como caso de estudo a Central Termoelétrica do Pego, que forneceu a cinza volante de carvão utilizada na realização experimental deste trabalho.

2. Produção de eletricidade

2.1. Tendências globais e no contexto de Portugal

Na situação socioeconómica presente, existe uma crescente dependência energética fundamentalmente devido ao aumento da população e da industrialização. Na Figura 1 apresenta-se a tendência mundial de crescimento da produção de energia elétrica bem como uma previsão do seu valor para 2040⁸. Os dados mostram que existe uma tendência de aumento percentual na produção de energia por vias renováveis (de que é exemplo a biomassa) e a diminuição da utilização de combustíveis fósseis. De ressaltar, no entanto, que em termos de quantitativos, face ao aumento do total de energia primária consumida no mercado europeu, a necessidade de carvão para satisfazer as necessidades populacionais continua a aumentar.

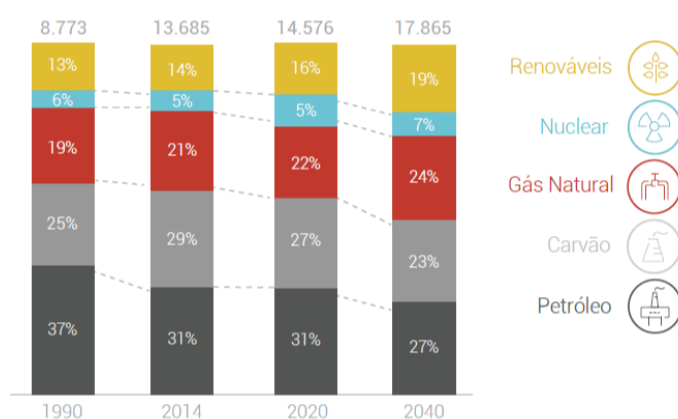


Figura 1- Crescimento mundial da energia primária 1990-2040 [% Mtep].
(EDP, 2017)⁸

Também pela Figura 2 se conclui, através da análise da evolução temporal da potência instalada em Portugal para as diversas fontes energéticas, que continua a existir necessidade de utilização maciça dos combustíveis fósseis para satisfazer a procura da energia necessária ao desenvolvimento da civilização nos próximos anos. Este é provavelmente o desafio mais importante e difícil com que nos veremos confrontados no século XXI. Apesar da disponibilização de energia produzida a partir de fontes renováveis ter vindo a aumentar, esta ainda apresenta valores muito baixos quando comparados com as restantes fontes de energia. É de notar que apesar da potência instalada, as energias renováveis têm total dependência das condições climáticas, portanto a eletricidade produzida pelas mesmas pode não ser suficiente para satisfazer a procura nacional. Assim, torna-se clara a atual necessidade da existência de uma fonte fóssil (englobando o carvão e o petróleo disponível) que permita colocar eletricidade na rede sempre que existam interrupções por parte das energias renováveis. As energias fósseis constituem-se como uma reserva de potência com disponibilidade para repor a energia no circuito elétrico nacional⁹.

Capítulo II – Produção de eletricidade –

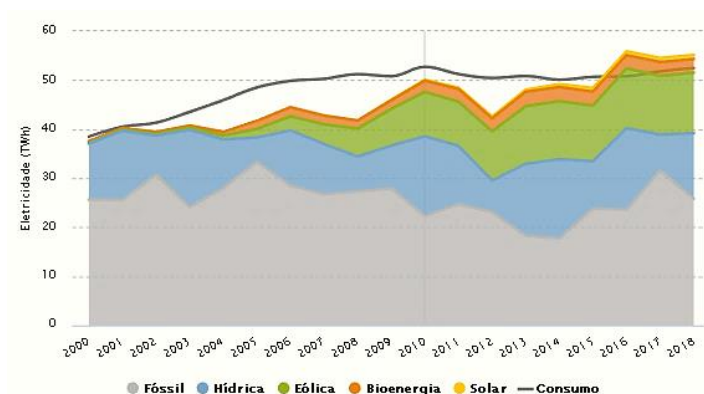


Figura 2 - Evolução da potência instalada nos centros electroprodutores de Portugal continental. (APREN,2019) ¹⁰

Contudo, atualmente, o sector energético é responsável por diversos e significativos impactes ambientais, sobretudo os associados à atividade de produção, tendo por foco as emissões atmosféricas. Dados mais recentes da *Associação Portuguesa de Energias Renováveis (APREN)*, indicam que em Abril de 2019 se verificou a utilização média de 17,30% de carvão e somente de 5,50% de bioenergias (queima de biomassa)¹⁰.

Em Portugal a produção de energia térmica e eletricidade a partir da combustão de biomassa tem sofrido um aumento, existindo um importante conjunto de unidades de cogeração e unidades dedicadas à produção de energia elétrica. Segundo dados recolhidos na DGEG, no que diz respeito à queima de biomassa, já em 2008 existia em Portugal uma potência instalada de 437 MW, que aumentou para 653 MW em 2017¹¹. Já a carvão, funcionam duas centrais uma localizada em Sines, com potência total instalada de 1256 MW e outra localizada no Pego com 628 MW, perfazendo um total de 1871 MW^{4,12}. Para Portugal, está previsto até 2021, o encerramento da Central Termoelétrica do Pego ou alternativamente a migração de carvão para biomassa.

A Figura 3 retrata o panorama nacional atual de centrais que utilizam carvão e biomassa como matéria-prima, bem como os quantitativos de energia gerados (informação detalhada no **Anexo A**). Verifica-se que em termos de potência instalada, embora as unidades de biomassa existam em maior quantidade, apresentam poderes caloríficos inferiores ao apresentado pelas unidades a carvão.

Capítulo II – Produção de eletricidade –

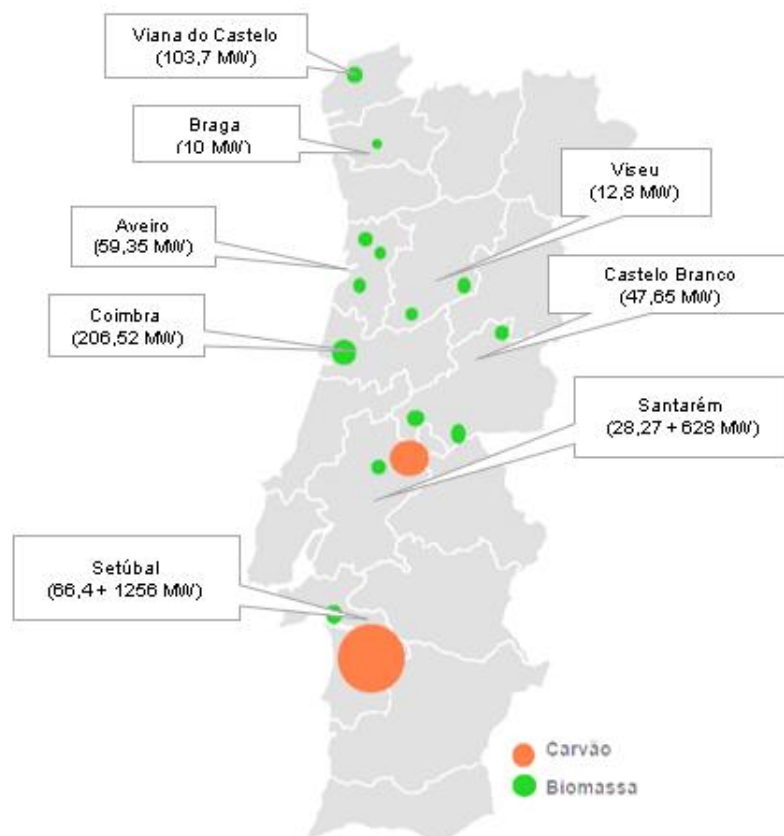


Figura 3 – Distribuição nacional da potência instalada para a produção de eletricidade a partir de carvão e de biomassa. (Adaptado de e_{2p})¹²

É interessante notar que de acordo com Ge *et al.*¹³ e Mostafa *et al.*¹⁴, as unidades termoelétricas que utilizam carvão e biomassa são geradoras de cinzas volantes passíveis de serem eficazmente aproveitadas e valorizadas¹⁵. Contrariamente às cinzas de carvão que têm aplicação direta, sobretudo na indústria cimenteira, a maioria das cinzas de biomassa são integralmente depositadas em aterro. A sua composição e, em particular o teor em metais pesados e poluentes orgânicos podem ser um fator limitante na utilização de cinzas resultantes da combustão de biomassa. Estas apresentam características diferentes das cinzas de carvão, em particular no que respeita à composição de espécies alcalinas, como o sódio, o cálcio ou o potássio, o que pode inviabilizar algumas estratégias de valorização deste material em face das aplicadas por exemplo às cinzas de carvão¹⁶.

Sendo o carvão ainda uma das principais fontes de energia para a geração de eletricidade, há uma necessidade de minimizar os impactos da sua utilização e, cada vez mais olhar para a sustentabilidade como um fator de importância extrema para o futuro da humanidade¹⁷⁻¹⁹.

2.2. Central Termoelétrica do Pego

A Central Termoelétrica do Pego, designada por Centro de Produção de Eletricidade do Pego (CPEP) é a central a carvão mais moderna em operação na Península Ibérica. A CPEP está situada 150 km a NE da cidade de Lisboa, na margem esquerda do rio Tejo, nas freguesias do Pego e Concavada, a cerca de 8 km da cidade de Abrantes (Figura 4). A central está preparada para garantir uma produção anual de cerca de 5×10^6 MWh, admitindo a utilização plena dos dois grupos produtores com uma disponibilidade de 99%⁴.



Figura 4 - Vista geral da Central Termoelétrica do Pego.

(Repositório Tejo Energia, 2019)⁴

A central a carvão foi construída pela EDP entre 1987 e 1995, com o objetivo de reforçar o sistema elétrico nacional, em resposta ao crescimento do consumo elétrico na década de 1990 e à necessária diversificação das fontes energéticas. A compra da central em 1993 num concurso público por um consórcio internacional representou um avanço, introduzindo o sector privado numa parte significativa da produção elétrica nacional. Além da Tejo Energia, a atual proprietária do CPEP, outras duas empresas estão incorporadas no projeto: a Pegop para a operação e manutenção da central e a CarboPego para o fornecimento do combustível.

No CPEP existe também uma Central a Gás que entrou em funcionamento em 2010 com dois grupos de ciclo combinado a gás natural (*CCGT – Combined Cycle Gas Turbine*), com dois grupos geradores de energia elétrica, cada um equipado com um gerador de vapor, um grupo turbina-alternador e um transformador principal. Atualmente, o CPEP possui uma potência elétrica instalada de 628 kW na central a carvão e 837 kW na central a gás natural.

2.3. Processo de geração de eletricidade

O processo industrial de geração de eletricidade na central termoelétrica do Pego com ênfase nos dois grupos a carvão, pode ser subdividido em dois grandes sistemas: (i) o grupo gerador de vapor (GGV), onde são produzidas por hora 950 ton de vapor, operando na totalidade da carga da caldeira que é alimentada por 108 ton/h de carvão, e (ii) o grupo turbina – alternador (GTA), que transforma a energia mecânica do vapor de água produzindo energia elétrica. O resultado da passagem de vapor de água nas turbinas gera energia elétrica, que é fornecida à Rede Elétrica Nacional (REN) para distribuição aos consumidores. Um esquema ilustrativo do processo é apresentado na Figura 5.

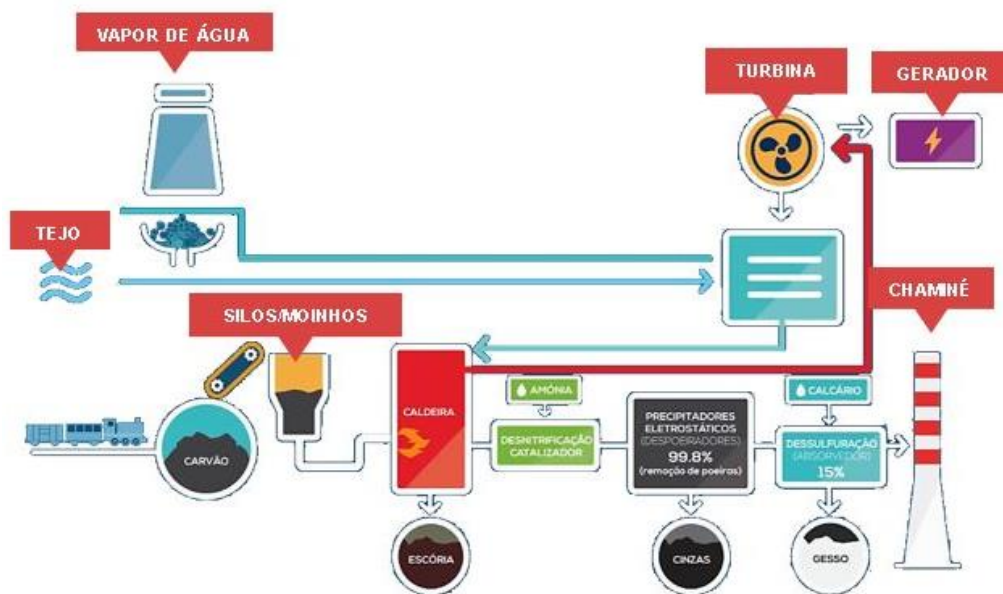


Figura 5 - Diagrama de funcionamento da central a carvão do CPEP. (Tejo Energia, 2019)⁴

O carvão que abastece a central é do tipo betuminoso, chegando por via marítima ao porto de Sines, proveniente de países como a Colômbia e África do Sul (**Anexo B.1**). A partir de Sines é transportado por caminho-de-ferro até à central, onde é descarregado automaticamente pela parte inferior dos vagões e conduzido em telas transportadoras para silos, no interior da instalação ou para o parque de carvão (Figura 6-a).

Capítulo II – Produção de eletricidade –



(a) Parque de carvão



(b) Moinhos de carvão

Figura 6 – Pontos chaves do armazenamento e processamento do carvão: (a) Parque de armazenamento do carvão; (b) Moinhos de bolas para trituração do carvão.

Cada grupo gerador é constituído por quatro moinhos de carvão, que são alimentados por quatro alimentadores de carvão independentes e pelo mesmo número de silos, cada um com uma capacidade de armazenamento de 400 toneladas de carvão. Destes silos o carvão é transportado pelos alimentadores para os moinhos, onde é seco e reduzido a um pó fino com granulometria de aproximadamente 0,09 mm (Figura 6-b). A baixa granulometria pretendida para o carvão tem por objetivo assegurar a queima completa na câmara de combustão da caldeira, reduzindo o teor em inqueimados das cinzas. Fatores como uma pulverização homogênea e a mistura do carvão com ar primário, são muito importantes na eficiência da combustão, determinando a velocidade de ignição, o comprimento da chama, o teor em inqueimados e a formação de espécies poluentes que aparecem nos gases de exaustão⁴.

Para a combustão do carvão se realizar, é necessário a presença de ar, sendo que neste processo existem três tipos de ar: (i) o ar primário, (ii) o ar secundário, e (iii) o ar de ignição. O ar primário tem como função a secagem do carvão nos moinhos e o transporte pneumático das partículas do carvão até aos queimadores. É de salientar que o aquecimento do ar primário é efetuado pelo contacto com os gases de exaustão da câmara de combustão. O ar secundário que advém da recolha de ar no topo da caldeira, tem por função assegurar a quantidade de ar necessário a uma combustão completa do carvão. O ar de ignição é o responsável pelo desencadeamento da reação de combustão num arranque a frio, ou seja, quando um grupo se encontra parado há mais de 36 horas. Este ar é introduzido numa zona que envolve os queimadores produzindo o arrefecimento da chama em condições normais de funcionamento. Este arrefecimento da chama é essencial no controlo da produção de NOx em particular do gerado por via térmica.

O carvão liberta voláteis que se inflamam e propagam a reação de oxidação à fração sólida do carvão. O carvão é assim queimado na câmara de combustão da caldeira que é envolvida por painéis tubulares onde circula a água. Parte da água é transformada em vapor e este é separado da água líquida ao nível do barrilete, passando depois por sobreaquecedores, até

Capítulo II – Produção de eletricidade –

atingir a temperatura de 530°C e uma pressão de 162 bar. Nestas condições o vapor segue através de tubagens de interligação para o corpo de alta pressão da turbina.

A energia cinética gerada pelo vapor de água promove o movimento das pás internas da turbina (Figura 7-a) transformando-se em energia mecânica e conduzindo à rotação da turbina a uma velocidade de 3000 rpm. Posteriormente o vapor retorna à caldeira onde é de novo aquecido no ressobre-aquecedor, recebendo energia dos gases de combustão que são posteriormente enviados para a chaminé. O vapor ressobre-aquecido volta à turbina para se expandir nos corpos de média e baixa pressão. Desta forma, o vapor de água passa duas vezes pela caldeira a fim de elevar o seu nível térmico e obter o máximo de rendimento em cada ciclo.



(a) Turbina de vapor



(b) Torres de arrefecimento

Figura 7 – Pontos chave do processo de obtenção de energia na central termoelétrica: (a) Turbina de vapor com corpos de alta, média e baixa pressões, (b) Torres de arrefecimento de água do processo.

A energia mecânica, obtida pela expansão do vapor nos três corpos da turbina (Figura 7-a), é enviada para um gerador que a converte em energia elétrica. Esta energia elétrica é posteriormente transformada de 18 para 400 kW nos transformadores principais e escoada para a rede elétrica da ligação da subestação do Pego à linha 400 kV. Esta linha elétrica vai desde o Pego até à Batalha e Rio Maior e daí para Cedilho, estabelecendo a interligação com a rede elétrica espanhola⁴.

Finalmente, ao sair da turbina, o vapor de água é encaminhado para o condensador onde atinge uma temperatura de cerca de 35°C retornando ao estado líquido. A água condensada é retirada do condensador através de bombas de extração e regressa novamente ao barrilete, tendo, entretanto, circulado, primeiro através de pré-aquecedores de baixa pressão, seguidamente pelo desgaseificador, bomba de alimentação da caldeira, em seguida pelos pré-aquecedores de alta pressão e finalmente pelo economizador. Fecha-se assim o ciclo água/vapor de funcionamento de cada um dos grupos da central.

A água que funciona como fluido refrigerante do condensador principal é aspirada pelas bombas situadas na bacia das torres de refrigeração e conduzida aos condensadores de onde segue para as torres de arrefecimento (Figura 7-b). Esta água circula em circuito fechado sendo reaproveitada e assim diminuir a quantidade de água efetivamente consumida. As torres de

Capítulo II – Produção de eletricidade –

arrefecimento arrefecem esta água quente com ar atmosférico por meio de um fluxo cruzado entre os dois fluidos.

Os gases quentes que saem da câmara de combustão, passam pelo sobreaquecedor, resso-bre-aquecedor e pelo economizador a fim de transferir para o vapor de água que neles circula a maior quantidade possível de calor. Estes gases são posteriormente tratados pelas unidades de redução de emissões (partículas, enxofre e azoto). Apresenta-se adicionalmente na Tabela 2 os valores máximos atingíveis para os poluentes referenciados^{20,21}.

Tabela 2 – Valores máximos atingíveis para poluentes com o investimento realizado pelo CPEP nas unidades de tratamento dos gases de exaustão. (Adaptado de Decreto-Lei n.º 127/2013)^{20,21}

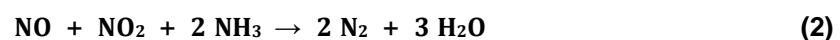
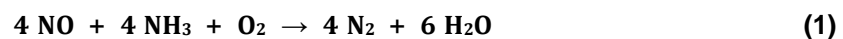
Tipos de Emissões	SO ₂	NO _x	Partículas
Valores máximos atingíveis (mg.Nm ⁻³)	200	200	20

2.4. Gases de combustão

(a) Espécies poluentes

Tendo em conta o ambiente e a necessidade de cumprir as obrigações legais no que diz respeito às emissões de poluentes gasosos para a atmosfera foram construídas unidades de desnitrificação (SCR, *Selective Catalytic Reduction*) e de dessulfuração (FGD, *Flue Gas Desulfurization*), para a redução dos teores de NO_x e SO₂ respetivamente, nos gases libertados para a atmosfera.

O processo SCR envolve a reação entre a amónia (NH₃) e os óxidos de azoto (NO e NO₂) existentes nos gases de combustão. De acordo com este mecanismo reativo tem-se como produtos azoto molecular (N₂) e vapor de água (H₂O), que são libertados para a atmosfera. A amónia é injetada nos gases de combustão, sob a forma de vapor, a temperaturas entre os 300 e os 400°C, sendo depois a mistura transferida para um reator onde, na presença de um catalisador, ocorrem em fase gasosa as reações indicadas em (1) e (2)^{21,22,23}.



Outro processo em destaque é o FGD que tem como função a eliminação do dióxido de enxofre, utilizando um reator do tipo absorvedor. Neste reator faz-se reagir calcário húmido moído com os gases da combustão, formando-se gesso, um subproduto de valor acrescentado uma vez que este material é muito usado na indústria de componentes para a construção civil.

Capítulo II – Produção de eletricidade –

Pela chaminé (Figura 8-d) são expelidos após tratamento os efluentes gasosos da central constituídos essencialmente pelo ar (O_2/N_2) resultante da combustão, vapor de água e dióxido de carbono. Poderão existir também em quantidades diminutas, partículas de pequenas dimensões não separadas pelos precipitadores, dióxido de enxofre e óxidos nitrosos não eliminados nas unidades de tratamento devidas. Os valores destas emissões são monitorizados em contínuo por analisadores na chaminé a uma altura de 87,2 m, cujos limites de emissão estão indicados na Tabela 2.

Refira-se ainda que na área circundante à central, existem seis estações de medição da qualidade do ar, para controlo dos níveis de emissões permitidos por lei.

A água utilizada na CPEP é proveniente do rio Tejo, e passa por um sistema de tratamento para ter as propriedades necessárias ao adequado funcionamento de todos os componentes que a utilizam.

O CPEP possui o seu Sistema de Gestão Ambiental certificado de acordo com os mais elevados padrões reconhecidos internacionalmente (ISO 14001:2004). Foi em 2009 que as unidades foram equipadas com o sistema de dessulfurização e o sistema de desnitrificação, sendo este último o primeiro a ser instalado em Portugal. No que diz respeito à redução de partículas, foi realizada uma modificação ao sistema de controlo dos precipitadores eletrostáticos, através da instalação do Sistema de Retificadores Integrados (SIR).

(b) Partículas:

Estima-se que 5 a 15% do material que compõe o carvão não é suscetível de ser queimado. Este material existe essencialmente sob a forma de uma poeira cinzenta e fina, constituída principalmente por partículas vítreas de forma esférica, com ou sem materiais de co-combustão, com propriedades pozolânicas. Este material é constituído essencialmente por SiO_2 e Al_2O_3 .

É a turbulência do escoamento gasoso no interior da caldeira e a baixa dimensão das partículas sólidas que vem possibilitar a existência de sólidos em suspensão nos gases da combustão. Os gases de combustão à saída da caldeira são encaminhados para aquecedores de ar regenerativos e posteriormente para precipitadores electrostáticos (Figura 8-a), designados despoeiradores. A finalidade dos precipitadores é a remoção das partículas sólidas de cinza que foram arrastadas pelos gases para fora da caldeira. A melhor solução encontrada em termos de custo/eficácia para a redução das emissões de partículas foi precisamente a modificação do sistema de controlo dos precipitadores eletrostáticos, através da instalação de sistemas retificadores integrados (SIR). Cada grupo possui dois precipitadores eletrostáticos, funcionando em paralelo, com uma eficiência de projeto para a remoção de cinzas e volantes da ordem de 99,8%, o que permite a obtenção de valores de partículas abaixo do valor limite de emissão que é de 20 mg.Nm^{-3} (Tabela 2).

Nos precipitadores eletrostáticos as partículas são removidas pela ação de uma diferença de potencial imposta entre um par de elétrodos positivo e negativo. Cada precipitador, por sua

Capítulo II – Produção de eletricidade –

vez, é constituído por uma estrutura exterior interligada às condutas de gases de exaustão e por um sistema de remoção de cinzas, tremonhas, localizado na parte inferior. Internamente existem placas coletoras verticais dispostas em filas paralelas de passagem de gases e por eléctrodos emissores que geram um campo eléctrico de precipitação de partículas. Os gases carregados de partículas de cinzas ao atravessarem o precipitador eletrostático sofrem ação dos eléctrodos emissores (iões negativos) e são atraídos pelas placas coletoras (iões positivos), onde as partículas sofrem deposição sob a forma de camadas. Estas camadas são removidas por intermédio de um sistema de batimento integrado constituído por martelos acionados por motores eléctricos, sendo as cinzas recolhidas na tremonha de fundo do precipitador.

As cinzas recolhidas são removidas para o sistema de manuseamento de cinzas e transportadas para silos onde são armazenadas (Figura 8-b). As cinzas volantes com valores de teor de inqueimados inferiores a 7% são conduzidas para um silo próprio, com capacidade de 8500 m³, enquanto as restantes, juntamente com as escórias retiradas do fundo da câmara de combustão, são arrefecidas e conduzidas para um silo designado por silo de arranque²⁴. As cinzas armazenadas no silo de arranque são posteriormente levadas para o parque de cinzas (aterro de resíduos), onde são depositadas juntamente com as cinzas volantes que não sejam utilizadas (Figura 8-c), nas condições indicadas na Licença Ambiental regulada pela APA²¹. O aterro do CPEP obedece assim às exigências legais referentes ao armazenamento e contenção deste tipo de materiais, ao situarem-se em terrenos impermeabilizados com pontos de controlo de eventuais contaminações por lixiviação.



(a) Precipitador eletrostático



(b) Silos de armazenagem

Figura 8 – Pontos chave do processo de geração de energia no CPEP (a) Pormenor da base do precipitador eletrostático, (b) Silos de armazenagem das CVC, (c) Aterro de resíduos do CPEP e (d) Chaminé para onde são enviados os gases de combustão após tratamento.

Capítulo II – Produção de eletricidade –



(c) Aterro de resíduos



(d) Chaminé

Figura 8 (continuação) – Pontos chave do processo de geração de energia no CPEP (a) Pormenor da base do precipitador eletrostático, (b) Silos de armazenagem das CVC, (c) Aterro de resíduos do CPEP e (d) Chaminé para onde são enviados os gases de combustão após tratamento.

2.5. Estatística das cinzas volantes

De forma a avaliar o panorama da Central Termoelétrica do Pego, enquanto unidade geradora de cinzas volantes, procedeu-se à análise de dados de operação, nomeadamente no que se refere aos quantitativos totais produzidos. Na Figura 9 é apresentada a evolução anual da produção de CVC entre 2010 e 2017. A máxima produção de cinzas verifica-se entre agosto e outubro, sendo que a partir desse período existe uma diminuição até aos meses de março a maio. Embora com variações dependentes das condições meteorológicas, padrões de consumo de energia e até do mercado energético internacional, a Figura 9 evidencia a consistência deste padrão de produção de cinzas na central a carvão do CPEP. É de notar que de toda a cinza produzida, apenas uma fração é vendável e dentro dessa fração outra é realmente vendida, sendo a restante cinza depositada em aterro.

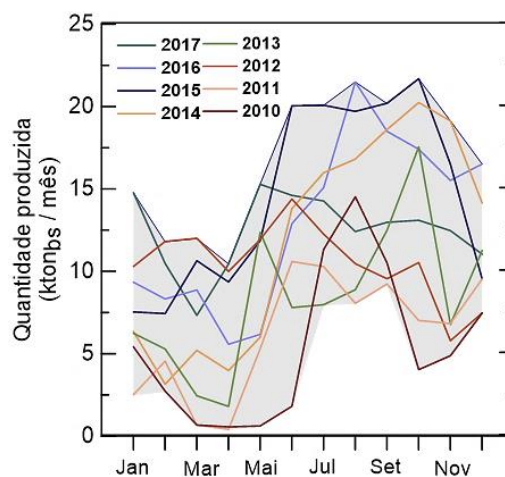
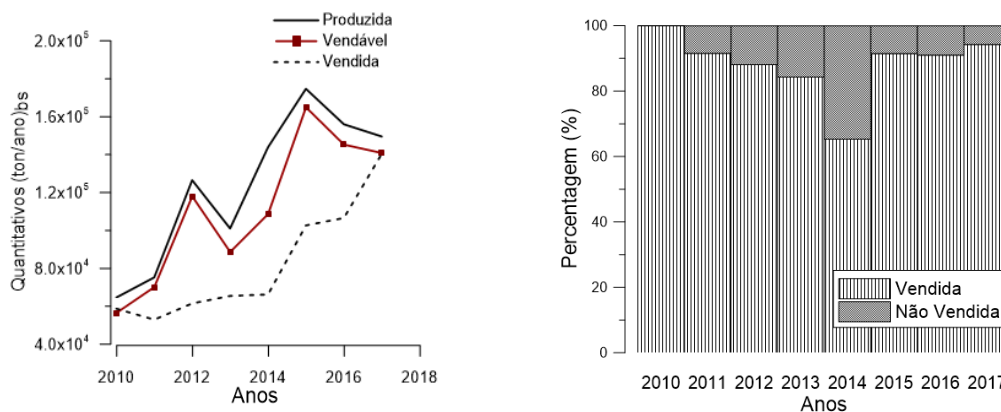


Figura 9 - Panorama dos quantitativos de cinza volante produzida pelo CPEP em $kton_{bs}$, mensalmente no período de 2010-2017. (Adaptado de Tejo Energia)⁴

Capítulo II – Produção de eletricidade –

O aumento das cinzas produzidas até 2017 é consequência de um aumento da produção de eletricidade face a 2010, sendo que a quantidade de cinzas vendáveis acompanha essa mesma produção, tal como se demonstra na Figura 10-a. As cinzas vendidas foram praticamente constantes e baixas até 2014 devido à crise sentida em Portugal. Após este período, houve um aumento nas vendas, estando atualmente num nível em que toda a cinza vendável é efetivamente vendida. Esta conclusão pode ser verificada através dos dados da Figura 10-b. Em 2014 a quantidade de cinza vendida representava somente 60% da quantidade total vendida.



(a) – Quantitativos de CVC

(b) – Variação percentual das CVC

Figura 10 - Balanços anuais à CVC na central a carvão do CPEP no período de 2010-2017: (a) Quantitativos de CVC produzidas, vendáveis e vendidas e (b) Variação percentual das CVC em termos de quantidades de vendidas e não vendidas. (Adaptado de Tejo Energia)⁴

2.6. Principais aplicações

As cinzas volantes obtidas do carvão são materiais de baixo custo e, sendo uma fonte de sílica e alumina, são vários os usos deste subproduto que podem ser listados. As distintas utilizações finais, dependem no entanto da severidade das propriedades requeridas para a sua utilização ser bem sucedida, em termos de composição, mineralogia, propriedades químicas e reatividade da superfície. Neste âmbito, para as principais aplicações das cinzas volantes do carvão destacam-se as áreas listadas seguidamente^{14,25-39}.

- (i) Construção civil, uma vez que são referidas como cimentícias ou pozolânicas, dependendo do conteúdo em CaO. São incorporadas na produção de cimento e produtos de betão, aditivos de materiais, fabricação de tijolos, etc.
- (ii) Indústria cerâmica, uma vez que as CVC contêm quantidades apreciáveis de SiO₂, Al₂O₃, CaO e Fe₂O₃, entre outros óxidos que são matéria prima essencial para este tipo de indústria.
- (iii) Agricultura por aplicação direta, sem pré-tratamento, nomeadamente na mineralização do solo. Dependendo da fonte, as cinzas podem ser ácidas ou alcalinas, o que permite a tamponação do pH do solo. Os sais de hidróxido e carbonato conferem às cinzas volantes características químicas que lhes dão a capacidade de neutralizar a acidez nos solos e fornecer alguns micronutrientes essenciais ao desenvolvimento das plantas.
- (iv) Proteção ambiental, no tratamento de efluentes e redução de poluentes (desde remoção de compostos orgânicos, gases de combustão e metais, adsorção de NO_x, SO_x, etc).
- (v) Aplicação como zeólitos ou material poroso tem ganhado notoriedade uma vez que são amplamente utilizados numa grande variedade de processos de separação e/ou catalíticos, nomeadamente de remediação ambiental.
- (vi) Catálise, sendo que os catalisadores suportados por cinzas volantes obtidas da queima do carvão apresentam considerável atividade catalítica para o SO_x e NO_x, produção de H₂, *hidrocracking* e oxidação de hidrocarbonetos.

A busca de usos aprimorados vem aliviar os problemas de tratamento e armazenamento, fornecendo um produto de valor agregado que pode ser comercializado. Aplicações, a partir dos resíduos das CVC, ainda em fase de desenvolvimento são a síntese de geopolímeros (alternativa ao cimento), aerogéis de sílica (materiais isolantes), nanotubos de carbono para dispositivos eletrónicos e a separação de isótopos radioativos e de terras raras.

Capítulo III – Adsorção em fase líquida

O presente capítulo reflete a exposição de alguns conceitos teóricos inerentes ao processo de adsorção bem como a contextualização dos contaminantes aquosos utilizados neste estudo.

O processo de adsorção tem demonstrado ser eficaz na remoção de poluentes em águas residuais relativamente a outras técnicas.

3. Adsorção em fase líquida

3.1. Conceitos base

A adsorção define-se como a interação de moléculas adsorvidas (adsorvato) com a superfície de um sólido (adsorvente). A superfície sólida tem na sua composição centros ativos que devido à sua especificidade eletrônica são capazes de interagir com o soluto presente na fase líquida, por processos diversificados. Tais processos podem ser classificados em duas categorias⁴⁰⁻⁴²:

(i) fisissorção, quando as moléculas adsorvidas estabelecem com os adsorventes ligações fracas, do tipo eletrostático, não fixas em locais específicos da superfície, mas sim sujeitas a um movimento de translação na interface; e

(ii) quimiossorção, que ocorre quando se estabelecem ligações químicas com o adsorvente, localizadas nos centros ativos do mesmo.

3.2. Parâmetros afetadores do processo

Existem muitos fatores físico-químicos a serem considerados no processo de adsorção uma vez que influenciam intrinsecamente a eficácia do mesmo, nomeadamente^{40,43-46}:

(i) Características físico-químicas do adsorvente (tipo e número de grupos funcionais, área superficial, teor mineral, etc.) e da natureza do adsorvato (tamanho molecular, grupos funcionais, conformação, etc.);

(ii) Concentração do adsorvato. Em geral a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorvato;

(iii) Temperatura. No caso da adsorção física, que é geralmente exotérmica, a sua extensão aumenta com a diminuição da temperatura. No caso particular da adsorção em fase líquida, pequenas variações de temperatura não alteram significativamente a capacidade de adsorção;

(iv) pH. Ao afetar a ionização das substâncias em solução o pH pode ter influência sobre o adsorvente se este possuir cargas de superfície, já que o ião H^+ é fortemente adsorvido;

(v) Interações específicas entre o soluto e o adsorvente ou entre soluto e outras substâncias adsorvidas. Quando o solvente é aquoso, as interações adsorvente-solvente dependem principalmente da polaridade da superfície do adsorvente que resulta de locais de caráter hidrofílico, associados a grupos superficiais ácidos e básicos e, da possível presença de espécies inorgânicas. O próprio caráter polar da molécula de água pode levar à ocorrência de aglomerados de moléculas de água à superfície do material adsorvente bloqueando o acesso aos microporos e inibindo o processo de adsorção.

3.3. Materiais adsorventes

O carvão ativado é, até aos dias de hoje, o adsorvente mais utilizado no tratamento de águas residuais, contudo, este tipo de material torna o processo dispendioso sobretudo devido ao tratamento químico necessário à sua regeneração. Possui, no entanto, excelentes propriedades como adsorvente, nomeadamente associadas à elevada área superficial, à natureza química da superfície e à estrutura porosa⁴⁵.

Os zeólitos são igualmente materiais utilizados como adsorventes. São sólidos microporosos cristalinos com estruturas bem definidas, geralmente contêm silício, alumínio e oxigénio na sua estrutura e catiões, água e/ou outras moléculas no interior dos poros, conferindo propriedades únicas a este tipo de matéria^{37,38,47}. A sua seletividade, ou seja a capacidade de adsorver preferencialmente certas moléculas em detrimento de outras, permitiu desenvolver uma vasta gama destes materiais com aplicações como “peneiros moleculares”.

A sílica gel é uma forma porosa e amorfa da sílica (SiO₂), que devido à sua estrutura interna única, composta por uma vasta rede de poros microscópicos interligados, permite a adsorção física e a condensação capilar de determinados adsorvatos.

A par do que foi dito anteriormente, vias alternativas ao carvão ativado, argilas, aluminas ativadas e às resinas de troca iónica, têm vindo a surgir no mercado. A atenção tem recaído sobretudo em subprodutos agrícolas e resíduos industriais com grande potencial de utilização como adsorventes de baixo custo^{48,49}. Estes materiais têm pouco ou nenhum valor económico de mercado e geralmente apresentam um problema de destino final, havendo por isso interesse na valorização destes produtos excedentários^{41,50}. A sua utilização direta ou conversão em carvão ativado vem adicionar valor económico, reduzir os custos de tratamento/deposição e mais importante, proporciona uma alternativa potencialmente gratuita aos carvões ativados existentes^{33,51}.

Também a utilização de cinzas volantes de carvão (CVC) tem sido estudada para a remoção de poluentes de matrizes aquosas e gasosas. Pelo seu elevado teor em sílica e alumina, além de permitirem a aplicação sem qualquer tratamento, podem ser um precursor na síntese de zeólitos e geopolímeros. Devido à capacidade de troca iónica, elevada área superficial e características únicas de poro, as CVC são usadas para remoção de metais pesados e espécies iónicas^{37,45,52–56}. Sendo as CVC o objeto de estudo deste trabalho veja-se na **Secção 3.3.1.** a sua utilização enquanto material adsorvente.

3.3.1. Cinzas de carvão

De acordo com vários autores, nomeadamente Ahmaruzzaman³⁴, as cinzas volantes de carvão (CVC) são adsorventes promissores na remoção de diversos poluentes como NO_x, SO_x, compostos voláteis, metais pesados, corantes e muitos outros compostos orgânicos presentes nas águas residuais^{37,57,58}.

A maior vantagem deve-se sobretudo à simplicidade e eficácia de utilização, sendo que qualquer tratamento adicional para melhorar a capacidade de adsorção é facultativo. Segundo Belviso³⁶, a eficiência deste material como adsorvente está dependente de propriedades como área superficial, porosidade, percentagem de CaO, inqueimados e quantidade de cinza utilizada, bem como da concentração elementos tóxicos, pH, temperatura e tempo de contacto adsorvente-adsorvato. Na Tabela 3 apresenta-se uma listagem de valores bibliográficos relativos à remoção de alguns dos compostos químicos utilizados no decorrer do trabalho.

Tabela 3 – Capacidades de adsorção obtidas da literatura por aplicação do modelo de Langmuir para os adsorvatos em estudo no presente trabalho, onde se tem RU - resíduos urbanos; CA – carvão ativado; CVC – cinzas volantes do carvão

Adsorvato	Adsorvente	q _m (mg/g)	Ref.
Mo ₁	RU	23,84	⁵⁹
MeB	CVC	6,04	⁵⁷
RhB		5,51	
MeB		1,47	
RhB		1,92	
MeB	CVC	8,23	⁴⁵
MeB		7,55	
MeB		7,07	
RhB		5,51	
RhB	CVC	14,92	⁶⁰
MeB	CVC	0,07	⁵⁴
C _{AF}	CA	296,1	⁶¹
I _{BU}	CA	149,5	⁶²
P _{ARA}	CA	7,81	⁶³

Conclui-se dos valores apresentados (Tabela 3) que diferentes valores de adsorção são obtidos, diferindo do adsorvato e do adsorvente utilizado. Com a utilização das CVC verificam-se diferenças de capacidade de adsorção avaliadas pelo parâmetro q_m, no caso mais extremo, aproximadamente 200 vezes superior no caso da RhB, relativamente ao MeB.

3.4. Cinética de Adsorção

A velocidade de adsorção de um soluto (adsorvato) no adsorvente é descrita pela cinética de adsorção a qual permite prever a velocidade a que cada adsorvato é removido da solução. As cinéticas de adsorção da maioria dos sistemas adsorvente-adsorvato são usualmente descritas pelos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem tem por base a adsorção de um soluto em fase líquida num adsorvente sólido, tendo sido proposto em 1989 por Lagergren^{61,62,64}. Este modelo é aplicável a um grande número de sistemas sólido-líquido, como iões metálicos, corantes e várias substâncias orgânicas em meios aquosos e para vários adsorventes.

A equação cinética de pseudo-primeira ordem considera que a força motriz é a diferença entre a concentração do soluto adsorvido no equilíbrio e a concentração do soluto adsorvido num determinado tempo, de modo que a velocidade de adsorção é determinada pela Equação 3:

$$\frac{d q_t}{d t} = k p_1 (q_e - q_t) \quad (3)$$

onde $k p_1$ é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, q_e e q_t ($\text{mg g}^{-1}\text{h}^{-1}$) correspondem respetivamente à velocidade de adsorção do soluto por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio e no tempo t .

Ao integrar a Equação 3 entre as condições iniciais de $t = 0$ a que corresponde $q_t = 0$, e um tempo genérico t , obtém-se a Equação 4, escrita na forma linearizada.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k p_1 \times t \quad (4)$$

Representando graficamente a variação temporal da quantidade adsorvida $\ln(q_e - q_t)$, de acordo com o modelo descrito pela Equação 4 obter-se-á uma linha reta cujo declive e ordenada na origem correspondem aos valores da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, $k p_1$ e da quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio, q_e .

Um modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi proposto por Ho e McKay (1999)⁶⁴. Tal como na equação de Lagergren, neste modelo a equação cinética considera que a força motriz do processo é proporcional à velocidade total de adsorção mas agora ao quadrado da mesma. A cinética de pseudo-segunda ordem é expressa pela Equação 5.

$$\frac{d q_t}{d t} = k p_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Tem-se $k p_2$ como constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$). Ao integrar a Equação 5 para as condições iniciais de $t = 0$ e de tempo genérico t obtém-se a Equação 6, apresentada na sua forma linearizada.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kp_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (6)$$

Assim, representando a evolução temporal da adsorção em função do quociente t/q_t , os valores deverão alinhar-se segundo uma reta cujo declive e ordenada na origem estão associados aos valores de kp_2 e q_e .

3.5. Isotérmicas de adsorção

As isotérmicas de adsorção em fase líquida são realizadas para determinar a capacidade das CVC em adsorver uma molécula em particular, o que permitirá diagnosticar a natureza do fenómeno de adsorção.

As determinações da capacidade de adsorção de uma espécie correspondem a uma relação entre a concentração de soluto adsorvido e a concentração do soluto na fase fluída, a temperatura constante. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, alcança-se a concentração final em equilíbrio de soluto na solução (C_e , em gramas ou moles por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e , em massa ou moles de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente). Através da representação gráfica dos valores de q_e versus C_e e pela análise do seu alinhamento pode-se inferir se o processo é ou não favorável à adsorção (Figura 11). De acordo com Nascimento *et al.*⁶⁴, a isotérmica do tipo linear traduz a proporcionalidade entre a massa de adsorvato retida por unidade de massa de adsorvente e a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já a isotérmica considerada favorável indica que a massa de adsorvato retida por unidade de massa de adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. A dita irreversível e desfavorável indica que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é independente da massa de adsorvato na fase líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa de adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respetivamente.

No caso da interface sólido-líquido, diz-se que a adsorção ocorre quando há enriquecimento do soluto na superfície do adsorvente sólido à custa do empobrecimento do soluto em solução. À medida que o soluto é adsorvido, a sua velocidade de adsorção vai diminuindo até se atingir um estado de equilíbrio. Este equilíbrio é dinâmico e característico para cada sistema de adsorção, sendo afetado pelos fatores como a estrutura molecular, tamanho da partícula de soluto, o tipo de material adsorvente, pH da solução, força iónica, tempo de contacto, a temperatura, etc., como indicado anteriormente^{33,62}.

Capítulo III – Adsorção em fase líquida –

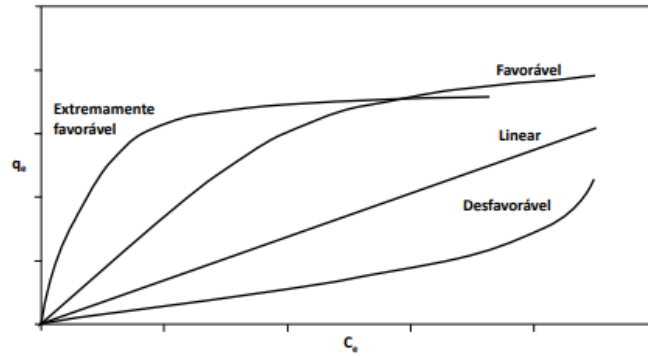


Figura 11 - Exemplos de possíveis formas para as isotermas de adsorção⁶⁴.

Existem diferentes formas associadas às curvas que descrevem as isotérmicas de adsorção em fase líquida. As formas das curvas que são geralmente encontrados para adsorção em materiais do género dos carvões ativados são de cinco tipos: isotérmica linear, de Langmuir (tipo L), de Freundlich (tipo F), de afinidade elevada (tipo H) e sigmoide (tipo S) (Figura 12). As isotérmicas do tipo linear são encontradas na parte inicial de todas as isotérmicas em superfícies homogêneas. A isotérmica de Langmuir, tipo L, são côncavas em relação ao eixo das abcissas e representam um processo de adsorção em que, à medida que a concentração da fase líquida aumenta, a quantidade adsorvida vai aumentando também até se atingir um patamar de saturação. O tipo F, é característico de superfícies heterogêneas, apresenta uma curvatura menos côncava que a de tipo L, sendo que quantidade adsorvida aumenta de forma constante contínua, não sendo atingido o patamar de saturação para baixas concentrações de soluto. As isotérmicas do tipo H são caracterizadas por uma inclinação inicial muito acentuada, seguida de um pseudo patamar, sendo um caso particular das isotérmicas do tipo de Langmuir. A isotérmica do tipo sigmoide é obtida quando existe uma atração moderada entre o adsorvato e o adsorvente, e ocorre uma forte competição das moléculas de solvente ou de adsorvatos pelos centros de adsorção⁶².

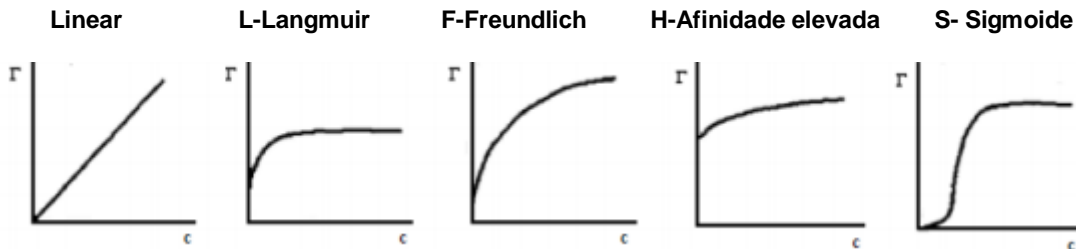


Figura 12 - Isotérmicas de adsorção encontradas mais frequentemente para adsorção de soluções aquosas diluídas em materiais carbonáceos⁶⁵.

Ao longo deste trabalho, foram empregues na análise das isotérmicas de adsorção em fase líquida, dois dos modelos mais amplamente utilizados nos sistemas sólido-líquido, sendo eles o

modelo de Langmuir (1918) e o modelo de Freundlich (1926) e, adicionalmente, o de Temkin (1940)⁶⁴.

3.5.1. Isotérmica de Langmuir

Mediante a aplicação do modelo de Langmuir (1918) pode estimar-se a capacidade de adsorção da cinza e o tipo de interações adsorvato-adsorvente. Neste modelo, a atração entre o adsorvato e a superfície do adsorvente baseia-se principalmente em forças electroestáticas ou de *Van der Waals*, tendo como base as seguintes premissas^{33,42,49,66,67}:

- (i) a adsorção ocorre em lugares específicos da superfície do adsorvente designados por centros ativos;
- (ii) cada molécula ocupa um centro ativo obstruindo a adsorção de outra nesse mesmo centro;
- (iii) a energia de adsorção é igual em todos os centros de adsorção.

A relação entre a quantidade adsorvida no adsorvente (q_e) e a concentração de equilíbrio do adsorvato (C_e) em solução pode ser descrita pela equação da isotérmica de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (7)$$

onde q_m é a capacidade de adsorção (mg/g), K_L é a constante de Langmuir (L/mg), que pode ser relacionada com a afinidade entre adsorvente e adsorvato e com a variação da área superficial e da porosidade do adsorvente. Os parâmetros q_m e K_L são característicos de cada sistema de adsorvente/adsorvato. Uma área superficial maior, bem como um volume de poro resultará numa capacidade de adsorção maior.

3.5.2. Isotérmica de Freundlich

O modelo da isotérmica de Freundlich é um modelo empírico proposto para processos que ocorrem em sistemas não ideais, superfícies heterogéneas e adsorção em multicamada⁶⁴. A expressão de Freundlich é uma equação exponencial que assume que o aumento da concentração do adsorvato em solução aumenta também a concentração de adsorvato na superfície de adsorvente. Esta isotérmica traduz-se numa expressão que define a heterogeneidade de superfície e a distribuição exponencial de sítios ativos e suas energias dada pela Equação 8.

$$q_e = K_F (C_e)^{1/n_F} \quad (8)$$

onde K_F é o coeficiente de adsorção e relaciona-se com a capacidade do adsorvente, q_e representa a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no

equilíbrio (mg/g), C_e é a concentração de equilíbrio do soluto na solução (mg/L) e n_F é a constante do equilíbrio de adsorção que traduz a intensidade de adsorção^{49,66,68}.

3.5.3. Isotérmica de Temkin

A isotérmica de Temkin é usada geralmente em sistemas de energia de superfície heterógena, tendo em conta os efeitos das interações indiretas adsorvente-adsorvato, desvalorizando concentrações extremamente baixas ou extremamente elevadas. O modelo assume que o calor de adsorção das moléculas na camada tende a decrescer de forma linear – e não logarítmica – com o aumento da adsorção das moléculas na camada do adsorvente^{64,69}. A isotérmica de Temkin pode ser descrita pela Equação 9.

$$q_e = \frac{R \times T}{B} \times \ln(A \times C_e) \quad (9)$$

Da linearização da Equação 9 resulta a expressão:

$$q_e = \frac{R \times T}{B} \times \ln A + \frac{R \times T}{B} \ln C_e \quad (10)$$

onde B é a variação da energia de adsorção (J/mol); A é a constante de equilíbrio de Temkin (L/g); R é a constante dos gases perfeitos (8,314 J/mol K) e T é a temperatura absoluta (K).

3.6. Contaminantes aquosos

O aumento da população mundial, da quantidade de resíduos sólidos, líquidos e gasosos gerados e consequentes descargas de efluentes industriais, domésticos e agropecuários cresce de forma exponencial a cada ano. A ausência de destinos finais sustentáveis para esses resíduos acarreta graves consequências para o ambiente, uma vez que estes materiais podem persistir por vários anos causando danos irreversíveis nos ecossistemas^{40,70}.

De facto, muitos métodos convencionais têm sido usados para o tratamento de águas residuais, como é o caso da precipitação, oxidação e eletrocoagulação. Porém limitam-se a uma quantidade restrita de poluentes por razões técnicas, alto custo de exploração ou pelos grandes volumes de efluentes que se verificam^{33,70,71}. Assim, apesar da seleção do tratamento apropriado depender da natureza dos contaminantes, da escala da operação, dos requerimentos específicos para a qualidade do efluente e do custo da regeneração do material adsorvente, a adsorção demonstra ser eficaz relativamente a outras técnicas de reutilização ou remoção de poluentes de águas residuais. Além do custo inicial, flexibilidade e simplicidade de design, facilidade de operação, insensibilidade a poluentes tóxicos, outro aspecto importante a ser tido em conta é que do processo de adsorção geralmente não resulta na formação de substâncias nocivas.

Capítulo III – Adsorção em fase líquida –

Nas secções seguintes, segue uma contextualização da problemática de contaminantes aquosos, nomeadamente corantes e poluentes emergentes, que serão objeto de estudo neste trabalho.

3.6.1. Corantes

É estimado que sejam produzidas anualmente mais de 7×10^7 ton e comercializados mais de 10 000 corantes, entre sintéticos e naturais. Estes quantitativos contribuem para uma preocupação ambiental acrescida associada às indústrias do setor têxtil, as quais são atualmente uma das maiores geradoras de efluentes^{49,50,54-56,60,72}. A remoção de espécies químicas coradas das águas residuais é um assunto que merece alta prioridade uma vez que as águas residuais deste tipo de indústria são caracterizadas por uma intensa coloração, salinidade, temperatura e variação de pH. A forte coloração das águas bloqueia a penetração da luz solar, e como em geral os corantes não são facilmente biodegradáveis, eles vão persistir no meio recetor afetando significativamente os ciclos da vida aquática^{33,49,50,54-56,72}.

Os corantes são substâncias orgânicas complexas de caraterizar, com alta absorvidade, contendo centros cromóforos baseados em grupo funcionais diversificados que lhes conferem propriedades físico-químicas também diversificadas⁷³. A literatura sobre corantes têxteis sintéticos é muito vasta e de difícil análise, não só pela diversidade existente mas também pela possibilidade do mesmo corante possuir diferentes nomenclaturas, uma vez que tanto podem ser agrupados pela sua estrutura química, pelo modo como a molécula é fixada à fibra têxtil ou ainda por outras propriedades. No contexto deste trabalho importa referir sobretudo as diferenças entre os corantes aniónicos e os catiónicos.

Os corantes ácidos aniónicos, solúveis em água, são aplicados a fibras como seda, lã, nylon e fibras acrílicas e são particularmente problemáticos tanto pela elevada solubilidade na água, como à sua difícil degradação pelas complexas estruturas aromáticas que possuem. Normalmente contêm grupos de sulfónicos, que geralmente estão presentes como sais de sulfonato de sódio, levando ao aumento da sua solubilidade na água e dando à molécula do corante carga negativa⁷⁴.

A segunda classe, a dos corantes básicos tem a designação de catiónicos associada à sua capacidade de formar catiões colorados em solução aquosa, podendo reagir com centros aniónicos na superfície do substrato, por atrações electroestáticas. Em geral, estes corantes possuem melhor resistência à degradação pela luz do que os aniónicos. Dentro da classe dos corantes catiónicos há uma enorme variedade de corantes com aplicações na indústria do papel, das fibras têxteis e até na medicina^{71,75}.

3.6.2. Poluentes emergentes

De acordo com a UNESCO, mais de 700 poluentes emergentes, os seus metabolitos e produtos transformados, são listados como presentes no ambiente aquático europeu⁷⁶. Nesta lista incluem-se principalmente produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, pesticidas, produtos industriais e domésticos, surfactantes, aditivos industriais e solventes. Apesar de serem substâncias potencialmente tóxicas, muitos deles são usados e libertados continuamente no ambiente. Mesmo em quantidades muito baixas são preocupantes os seus efeitos potenciais e a presença no meio é cada vez mais alvo de atenção da comunidade científica^{77,78}. A indústria farmacêutica, os hospitais e as clínicas são obviamente fontes desta classe de poluentes, porém, deve-se ter em consideração que uma contribuição significativa advém das águas residuais urbanas. Sabe-se que muitos dos medicamentos não utilizados são eliminados pelo sistema sanitário, além de que, a urina e outros excrementos contêm os próprios medicamentos metabolizados ainda que de forma incompleta. A principal via de entrada de fármacos no meio ambiente aquático recetor é através das estações de tratamento de águas residuais (ETAR). É importante reconhecer que independentemente da área geográfica, as águas residuais urbanas contêm este tipo de resíduos, diferindo apenas no tipo, quantidade e abundância relativa dos mesmos. Conta-se ainda com as descargas de efluentes industriais, domésticos e agropecuários e a transferência de poluentes durante a escorrência de águas pluviais como fonte desta classe^{40,78}.

O combate a esta problemática passa pelo desenvolvimento de processos de tratamento ao nível das estações de tratamento de águas residuais (urbanas e industriais), o qual deve ser realizado conjuntamente com uma avaliação do custo/benefício relacionada com a implementação deste tipo de processos de tratamento.

Capítulo IV – Técnicas experimentais

No presente capítulo são descritas as condições e metodologias implementadas tanto na recolha como na caracterização e aplicação das CVC para avaliação das potencialidades da sua reutilização como adsorvente em ensaios de adsorção de contaminantes aquosos.

4. Técnicas experimentais

Numa primeira abordagem do presente capítulo faz-se uma contextualização das cinzas volantes alvo de estudo na categoria de adsorventes e dos adsorvatos utilizados. Relativamente aos adsorvatos apresenta-se nos **Anexos C e D** algumas características consideradas aquando da discussão de resultados. Numa segunda abordagem relatam-se os métodos experimentais utilizados para a caracterização das cinzas volantes de carvão (CVC). Por fim, sumarizam-se os ensaios realizados para otimização da técnica experimental de avaliação dos parâmetros afetadores da capacidade de adsorção das cinzas bem com a metodologia utilizada nesses mesmos ensaios de adsorção.

4.1. Materiais

4.1.1. Adsorventes

Uma quantidade representativa de cinzas volantes resultantes do processo de combustão do carvão^a para produção de eletricidade, foi recolhida a 12 de Outubro de 2018, tendo-se uma fração:

- a) proveniente do silo onde são armazenadas as cinzas volantes do tipo CV₁, ou seja, em conformidade para venda, e
- b) do tipo da CV₂ proveniente do silo de arranque, onde são armazenadas as cinzas que não estão conformes ou não tiveram a procura comercial pretendida, conforme se descreve na **Secção 2.3**.



(a) Homogeneização



(b) Método de quartearmento

Figura 13 – Tratamento preliminar das amostras de cinzas volantes de carvão: (a) homogeneização das amostras e (b) aplicação do método de quartearmento para redução da dimensão da amostra.

^a No Anexo B disponibilizam-se as especificações do carvão queimado na altura da recolha.

Capítulo IV – Técnicas experimentais –

É de notar que os 2 tipos de cinza (CV_1 e CV_2) foram recolhidos sem qualquer tratamento preliminar, lavagem ou peneiração, sendo apenas realizada uma homogeneização e utilizado o método de quarteamento conforme se ilustra na Figura 13. Apenas nos casos dos ensaios para determinação do teor de sulfatos, óxido de cálcio total e cloretos (peneiração a $150\ \mu\text{m}$) bem como para a determinação do teor de óxido de cálcio livre (peneiração a $63\ \mu\text{m}$), foram efetuados os tratamentos de peneiração exigidos pelas normas correspondentes aos ensaios.

Além dos tipos anteriormente referenciados, através de calcinações sucessivas de uma fração de CV_1 , foi produzido o tipo de cinza denominado CV_3 , que viria a funcionar como amostra de controlo para compreensão da influência do teor de inqueimados no processo de adsorção. Assim, procedeu-se à pesagem de uma quantidade de CV_1 , sendo depositada em cápsulas de porcelana previamente taradas. A amostra foi colocada na mufla da Figura 14 regulada para a temperatura de $550 \pm 25^\circ\text{C}$, até obtenção de peso constante à temperatura ambiente. O arrefecimento das cápsulas foi efetuado no exsiccador de forma a não haver interferências da humidade exterior entre cada pesagem.

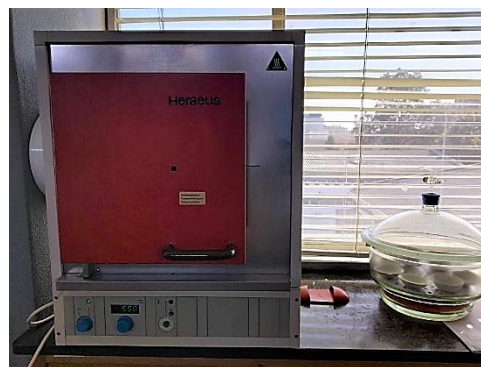


Figura 14 – Mufla Heraeus M110 utilizada para calcinação e exsiccador para arrefecimento entre calcinações, para obtenção da CV_3 .

Na Figura 15 mostram-se imagens dos três tipos de cinza utilizados neste trabalho. A olho nu é possível distinguir diferenças, em particular na cor, na forma, na distribuição granulométrica e na densidade das cinzas, dependente do conteúdo em inqueimados e/ou frações orgânicas não queimadas.



Figura 15 - Amostras em estudo com diferenças macroscópicas em termos de coloração e distribuição do tamanho das partículas.

4.1.2. Adsorvatos

No presente trabalho são utilizados um conjunto de compostos químicos do tipo corantes e do tipo poluentes emergentes para simular efluentes contaminados.

Na categoria dos corantes utilizou-se: Laranja Mordente 1 (Mo_1), Rodamina B (RhB), Azul Mordente 9 (MB_9) da *Sigma-Aldrich*, Azul de Metileno (MeB) da *DyStar* e o Acid Blue 93 (Ac_{93}) da *Merck*, todos eles cedidos pelo ISEL. Características adicionais são apresentadas no **Anexo C**.

Como poluentes emergentes representativos da classe foram ensaiados: Cafeína (CA_F), Paracetamol ($PARA$) e Ibuprofeno (IBU), os quais foram também cedidos pelo ISEL. Listam-se no **Anexo D** algumas propriedades características destes compostos.

São preparadas soluções-mãe de 1 g/L para todos os corantes Mo_1 , RhB, MeB, MB_9 e Ac_{93} , sendo que a partir destas soluções se fazem diluições para a construção das retas de calibração, avaliação de parâmetros e para os ensaios de adsorção em si. Adicionalmente para o Mo_1 , procedeu-se à preparação de uma solução-mãe de 0,025 g/L. Para a preparação das soluções-mãe, tendo como caso de exemplo o Mo_1 são pesados ($50,00 \pm 0,01$) mg na balança analítica KERN, modelo ADB (precisão de $\pm 0,01$ mg), deste corante no seu estado sólido. Essa massa é vertida para um balão de ($2000,0 \pm 0,6$) mL, perfazendo-se o volume com água destilada. Procede-se de forma idêntica para as restantes soluções usadas tanto para os padrões necessários às retas de calibração como para as necessárias aos ensaios de adsorção. De forma semelhante são preparadas soluções-mãe com concentrações de 25 mg/L de CA_F e $PARA$ e de 60 mg/L de IBU , aferidas com água ultrapura *Millipore*.

4.2. Caracterização do adsorvente

É crucial conhecer as propriedades físicas, químicas e mineralógicas das CVC pois são essas propriedades que vão potenciar a sua utilização enquanto matéria-prima nas diversas aplicações. Tais características dependem intrinsecamente da natureza e das propriedades do carvão bem como das condições sob o qual foram produzidas^{18,79}, tal como é descrito nas **Secções 2.3.** e **2.6.** Assim, no presente tópico, detalham-se algumas das técnicas experimentais realizadas para uma caracterização pormenorizada a nível físico, químico e estrutural de forma a uma maior compreensão da sua aplicabilidade enquanto material adsorvente.

4.2.1. Análise textural

Para a determinação da área superficial específica dos materiais é aplicado o modelo de *Brunauer Emmet e Teller* (B.E.T.) na sua forma linearizada, fazendo uso dos valores de quantidade adsorvida necessária para preencher uma monocamada e respetiva pressão relativa. O modelo B.E.T. admite o estabelecimento de um equilíbrio dinâmico entre a adsorção e a dessorção de uma espécie química, considerando a possibilidade de ocorrer adsorção em multicamadas em sólidos não porosos^{80,81}. Este modelo foi desenvolvido para analisar isotérmicas de adsorção do tipo II (**Anexo E.1.1.**) que são compatíveis com a adsorção física devido a forças de van der Waals, mas excluem o fenómeno de adsorção química^b. Assim, neste trabalho experimental, de modo a aplicar o modelo B.E.T. e a determinar a área superficial específica das cinzas foram realizadas isotérmicas de adsorção com azoto (N₂) a -196°C, numa instalação volumétrica manual (Figura 16). A instalação é constituída por duas bombas de vácuo combinadas: uma bomba rotatória (RV5) e uma bomba difusora (*Diffstak MK2*), ambas comercializadas pela empresa *Edwards*.

Antes da realização dos ensaios de adsorção a amostra de cinza volante (~ 50 mg) é colocada numa célula de adsorção e degasificada sob vácuo à temperatura de 300°C durante 2 h num forno tubular com controlador de temperatura (*Eurotherm 2416*). Após arrefecimento, a célula onde se encontra a amostra é imersa num banho de N₂ líquido (-196°C) e em seguida são feitas admissões de azoto gasoso a pressões sucessivamente mais elevadas até atingir uma pressão relativa superior a 0,95.

^b De notar que quando o processo envolve apenas forças de Van der Waals, sem alteração química das moléculas adsorvidas (o calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza do calor de condensação) estamos na presença de adsorção física (também designada por fisissorção)^{68,118}.



Figura 16 – Instalação experimental para determinação de isotérmicas de adsorção com azoto. Inclui uma linha de vácuo em vidro, válvulas de estanquicidade e sensores de pressão.

A área superficial específica é determinada pela isotérmica descrita pela Equação 11.

$$n_{ads} = n_n^m \times \frac{C_B \times p/p_0}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \times \left(1 - \frac{p}{p_0} + C_B \times \frac{p}{p_0}\right)} \quad (11)$$

Linearizando a Equação 11, obtém-se a Equação 12:

$$\frac{p}{n_{ads} (p_0 - p)} = \frac{1}{n_n^m \times C_B} \times \frac{C_B - 1}{n_n^m \times C_B} \times \frac{p}{p_0} \quad (12)$$

onde n_{ads} corresponde à quantidade adsorvida à pressão p e à temperatura T ; p_0 é a pressão de saturação do adsorvato à temperatura T ; a n_n^m é a quantidade adsorvida necessária para preencher uma monocamada^c e C_B é a constante B.E.T., dada por $C_B = \exp(E_1 - E_L/RT)$, em que E_1 e E_L correspondem, respetivamente, ao calor de adsorção relativo à primeira camada adsorvida e ao calor de condensação do adsorvato.

A Equação 12 foi aplicada aos dados experimentais obtidos através dos ensaios de adsorção de azoto a -196°C , representando-os graficamente na forma $\frac{\frac{p}{p_0}}{n_{ads} (1 - \frac{p}{p_0})}$ versus $\frac{p}{p_0}$. O declive (m) e a ordenada na origem (b) da reta ajustada, para uma gama restrita de pressões relativas, permitem calcular a quantidade adsorvida necessária para preencher uma monocamada n_n^m (mol/g), pela aplicação da Equação 13.

$$n_n^m = \frac{1}{m + b} \quad (13)$$

Após determinar o número de moles adsorvidas na monocamada é então possível calcular a área específica (A_s), através da Equação 14.

^c Índice m indicativo de monocamada e n de quantidade adsorvida.

$$A_s = n_n^m \times N_A \times A_{mono} \quad (14)$$

onde A_{mono} corresponde à área média ocupada por uma molécula de adsorvato na monocamada e N_A é o número de Avogrado ($6,023 \times 10^{23}$ moléculas/mol). Para a adsorção de azoto a -196°C , A_{mono} tem-se o valor de $0,162 \text{ nm}^2$, referenciado bibliograficamente⁸⁰.

4.2.2. Análise termogravimétrica e calorimétrica

O comportamento das cinzas relativamente à sua estabilidade térmica é avaliado com recurso à análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

A análise térmica simultânea (TGA/DSC) é um sistema combinado no qual se podem realizar os dois tipos de análise referidos anteriormente, usando uma única amostra e sob as mesmas condições experimentais. Esta combinação permite registar as variações de massa e entalpia, para cada valor de temperatura e reconhecer se as alterações de energia na amostra estão associadas a variações de massa ou se são devido a mudança de fase sólida.

Mediante a utilização de uma balança de alta precisão, o TGA avalia a evolução da massa das amostras das cinzas quando submetidas a uma rampa de temperatura em atmosfera controlada. Estas variações de massa são consequência das modificações físicas, químicas e estruturais dos materiais. A curva resultante, designada por termograma, fornece informação para o estudo de processos de reação, como por exemplo, oxidação, redução, decomposição, sublimação e outras reações com a atmosfera envolvente⁸².

A técnica de DSC, sendo uma variante da técnica de TGA, tem como pressuposto a medição direta e em contínuo da quantidade de energia (fluxo de calor) trocada entre a amostra e o meio ambiente em comparação com um material de referência. Para além de ser uma técnica mais sensível e de maior precisão, o DSC permite a determinação de parâmetros associado a transições vítreas nos materiais em função da temperatura as quais não são possíveis de observar através de TGA⁸².

Neste trabalho foram realizados ensaios em atmosfera inerte (N_2) e em atmosfera oxidativa (ar atmosférico). No primeiro caso, tanto para o TGA como para o DSC, utilizou-se um calorímetro *Netsch Luxx*, modelo STA 409 PC, onde a gama de temperatura utilizada no ensaio foi de 80 a 680°C a uma taxa de aquecimento de aproximadamente 7°C min^{-1} . Em atmosfera oxidativa foi utilizando o TGA Pyris 1 da Perkin-Elmer tendo-se definido condições idênticas às consideradas para a análise em atmosfera inerte. Nestas condições de ensaio a obtenção de cada termograma teve a duração de 3 horas.

4.2.3. Ponto de carga zero

A medição do valor do pH_{pzc} (PZC advém do acrónimo inglês *para Point of Zero Charge*) é uma das ferramentas mais utilizadas de caracterização da química superficial.

Capítulo IV – Técnicas experimentais –

A teoria que sustenta a técnica de determinação do ponto de carga zero assume que os prótons H^+ e os agrupamentos hidroxílicos OH^- são determinantes neste potencial uma vez que a carga superficial de cada partícula dependerá do pH da solução. Os agrupamentos superficiais de cada sítio ativo do adsorvente podem dissociar ou associar prótons da solução, apresentando características de centros ácidos ou básicos de Brønsted. Conseqüentemente, a superfície dos locais ativos pode apresentar carga positiva quando se associa com prótons provenientes da solução, sob condições ácidas, ou negativa quando ocorre perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas^{64,83,84}. Dependendo do meio, a superfície dos materiais pode apresentar carga negativa, levando à permuta de cátions; ou, quando a sua superfície apresenta carga positiva, levando à permuta de ânions. Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor do requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero (pHpzc).

Várias técnicas têm sido utilizadas para a determinação pHpzc de óxidos, hidróxidos, solos e outros materiais sólidos heterogêneos⁸⁵, sendo neste caso o objetivo de estudo as cinzas volantes do carvão fornecidas pelo CPEP. Tem-se como exemplo a titulação mássica (Método I) e o método Drift (Método II), sendo que em qualquer um dos métodos se assume que a amostra está seca e não contaminada. De notar que uma das limitações do Método I é combatida pelo método pHpzc Drift e surge quando a força iônica da mistura é baixa, podendo condicionar o valor de pH pelo que a adição de eletrólitos como íons monovalentes que não sejam adsorvidos pode ser benéfica, nomeadamente, Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- ou ClO_3^- . Outra limitação poderá ocorrer quando a amostra apresenta impurezas, já que o pHpzc determinado não será representativo, pois a existência de contaminações leva a um aumento do pH⁸⁴.

Todos os valores de pH foram lidos num aparelho de pH *Crison GLP22*. Assim, tem-se:

- Método I, que por consistir numa titulação mássica pressupõe a preparação de uma razão líquido-sólido (L/S) que não ultrapasse os 20% (v/m), já que acima deste valor as soluções tornam-se demasiado concentradas para permitir medir um valor real de pH⁸⁴.

Procede-se à adição de 20 mL de água Ultrapura *Millipore* (previamente fervida durante uma 1 h para remover o CO_2) a 1 g da cinza que se pretende analisar. À *posteriori*, a suspensão é agitada continuamente durante 1 h, ficando em repouso nas 24 h seguintes antes de ser lida a primeira medida de pHpzc^{83,86}. É de notar que a cinza não deverá conter humidade e é aconselhável a realização de 2 replicados.

- Método II, também denominado de pHpzc Drift como indicado em *Al-Degs et al.*⁷² e *Prahas et al.*⁸⁷, pressupõe a preparação de uma solução 0,01 M de NaCl borbulhada em azoto com o objetivo de fazer expelir o CO_2 dissolvido até alcançar um pH estável para esta poder ser utilizada.

Em cada frasco de vidro utilizado, são pesados 150 mg da cinza (CV_1 ou CV_2) e adicionados 50 mL da solução de 0,01 M de NaCl. Ajusta-se o pH numa gama de 2 a 12 para cada ensaio, recorrendo a soluções de HCl e NaOH. Deixa-se por 24 h num ambiente fechado, com agitação

constante a 25°C. Regista-se o pH inicial e final e traça-se um gráfico onde se procede à interseção da bissetriz dos quadrantes pares com os resultados obtidos.

4.2.4. Microscopia de varrimento eletrónico

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM do inglês *Scanning Electron Microscopy*) é uma técnica amplamente utilizada essencialmente para o estudo da morfologia das superfícies dos materiais.

As imagens análise SEM fornecem dados de uma área selecionada da superfície da amostra permitindo uma representação de aparência tridimensional da superfície da mesma, a partir das quais variações morfológicas podem ser observadas.

Faz uso de um feixe concentrado de eletrões de alta energia para produzir uma diversidade de sinais os quais dão origem a zonas mais ou menos iluminadas da qual deriva a topografia da amostra.

Os ensaios SEM das cinzas volantes foram efetuados num equipamento JEOL (modelo 7001F).

4.2.5. Difração raios-X

A análise mineralógica das amostras das cinzas de combustão é efetuada por difração de raio-X (XRD), visando a identificação das estruturas cristalinas, não sendo possível analisar por esta via os elementos que estão em fase amorfa. Este tipo de análise é muito útil na caracterização mineralógica de cinzas volantes dado que as partículas inorgânicas individualmente são geralmente muito pequenas para serem identificadas por microscopia ótica ou outras técnicas.

O princípio de funcionamento é baseado na interferência entre as ondas raios X com a nuvem eletrónica dos constituintes da rede cristalina do material. A análise dos difratogramas resultantes permitem assim deduzir a distribuição dos átomos, iões ou moléculas nessa mesma rede. A lei associada ao fenómeno de difração é a Lei de Bragg que apresenta a dependência do comprimento de onda do feixe de raios X, do ângulo de difração e do espaçamento na rede na amostra. Quando a *Lei de Bragg* é satisfeita, os raios X difratados podem ser detetados. A identificação das fases baseia-se posteriormente na comparação da posição dos picos mais frequentes no padrão usando padrões de substâncias conhecidas⁸⁸.

Utilizou-se um difractómetro *Gonio*, com goniómetro vertical e fonte de CuK α , com comprimento de onda de 1,54 nm, operado a uma voltagem de 40 kV e uma intensidade de corrente de 30 mA. Usou-se um monocromador de grafite entre 5 – 80°, com passo de 0,017°. A zona em que ocorreram os fenómenos de difração situou-se entre os 10 e os 70°.

4.2.6. Análise FTIR

O método de FTIR (do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) permite a identificação e/ou determinação de características estruturais dos materiais, principalmente no que se refere a grupos funcionais e ligações presentes na amostra. A espectroscopia no infravermelho mostra a presença de vários grupos funcionais na estrutura do material precisamente devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética num processo de vibração molecular. A radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. A cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional e, desta forma, as linhas sobrepõem-se dando origem às bandas observadas no espectro.

Para a realização da técnica, é necessária a preparação de pastilhas sólidas prensadas constituídas por brometo de potássio (KBr) misturado com a amostra a analisar para posterior utilização no espectrómetro. De referir que não sendo quantificada a proporção de cinza da mistura, o ensaio tem tipologia somente qualitativa.

As análises FTIR foram conduzidas com o espectrómetro *FTIR Bruker Vertex 70*, na gama de números de onda de 4000 a 500 cm^{-1} , com resolução 4 cm^{-1} .

4.2.7. Distribuição granulométrica

Uma análise granulométrica é essencial para determinação da distribuição de tamanhos das partículas em amostras sólidas pulverizadas.

Com este objetivo faz-se uso de uma técnica de análise difração laser que tem como princípio básico a medição da variação angular na intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra⁸⁹. Partículas grandes dispersam a luz em ângulos pequenos em relação ao ângulo de incidência e partículas pequenas dispersam a luz em ângulos maiores, permitindo assim analisar a distribuição de tamanhos e frequência das partículas de uma amostra. Observando os diferentes padrões de dispersão angular e, tendo por base a teoria de difusão da luz de *Mie*, é possível calcular a distribuição de tamanho das partículas presentes numa amostra. O tamanho de uma partícula é aqui descrito como o diâmetro de uma esfera de volume/peso equivalente⁹⁰.

A análise de distribuição granulométrica ou distribuição do tamanho médio de partículas foi realizada com recurso ao equipamento *Mastersizer 3000* por difração de raios laser. O equipamento permite a realização das análises a seco (por fluxo de ar) e via húmida. Por se ter em conta que as partículas de cinza dispersam com facilidade e não apresentam risco de desfragmentação pelo atrito causado pelo fluxo de alta velocidade, a via seca é a utilizada. Acresce que apesar do equipamento ser totalmente automático necessita da definição de

Capítulo IV – Técnicas experimentais –

parâmetros-chave para a correta adaptação às amostras. Destaca-se (i) a esfericidade^d assumida como forma predominante das partículas; (ii) o índice de refração^e; (iii) o índice de absorção e (iv) a massa volúmica^f das partículas. Os resultados da análise eventualmente poderão ser influenciados pela escolha destes parâmetros, tendo-se usado os valores apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros utilizados nos ensaios de distribuição granulométrica dos três tipos de cinza volantes (CV₁, CV₂ e CV₃)

	CV ₁	CV ₂	CV ₃
Índice de Refração de Partículas		1,60	
Índice de Absorção de Partículas	0,80	1,00	0,50
Densidade de Partículas (g/cm³)		2,50	
Dispersante	Dispersão Seca		
Índice de Refração Dispersante	1,00		
Dispersor Venturi	Standard		
Pressão alcançada (bar)	5,00		

Dadas as diferenças entre os três tipos de cinzas em termos físicos foi necessário otimizar as condições de ensaio até ser possível a realização do mesmo. Quando se pretende determinar a granulometria de um sedimento em que as classes texturais são mais grosseiras (caso da CV₂) ou mais finas (caso da CV₃), dado que a técnica tem por base a utilização de um peneiro, surgem dificuldades associadas à possível aglomeração e retenção nos mesmos⁹⁰. No caso da CV₂, que possui maior teor de humidade, partículas mais grosseiras e agregadas, ajustou-se uma velocidade de alimentação e tempo de contacto mais baixo. No caso da CV₃ também foi necessário um ajuste à velocidade de passagem do resíduo, bem como o tamanho do peneiro, para evitar a passagem repentina das partículas. Os resultados apresentados nas fichas de análise (**Anexo E.2.**) correspondem ao valor médio de medições consecutivas da amostra, cumprindo critérios de aceitação típicos para este tipo de determinação.

^d As partículas, de um modo geral, podem apresentar diferentes formas e esta característica irá influenciar diretamente algumas das suas propriedades como o empacotamento e a fluidez.

^e Os índices de refração e de absorção são variáveis de acordo com a natureza do material a analisar e propriedades texturais que podem interferir com a dispersão do feixe de luz aquando da análise. Valores adaptados de Jewell et al¹⁹.

^f Parâmetro determinado apenas para a CV₁ na **Secção 4.2.9.** à posteriori da análise de distribuição granulométrica, pelo que o valor apresentado é aproximado para todos os tipos de cinza.

4.2.8. Análises LQCTP

Foram determinados experimentalmente 8 parâmetros para caracterização das CVC (CV₁ e CV₂) de acordo com o que usualmente é realizado no próprio no Laboratório Químico da Central Termoelétrica do Pego (LQCTP), nomeadamente a finura, teor de inqueimados, óxido de cálcio livre e total, cloretos, sulfatos, óxido de silício e amónia. Os valores de massa volúmica, expansibilidade e índice de atividade resultaram de ensaios subcontratado pelo CPEP.

De notar que os procedimentos aplicados segundo os documentos normativos apresentados são válidos para as cinzas conformes que na realização deste trabalho são representadas pela CV₁, conforme se explica na **Secção 4.1**. Tanto a determinação do teor de amónia (devido às injeções de amónia realizadas no processo de desnitrificação (SCR), como referido na **Secção 2.4.)** bem como a determinação do óxido de silício foram testes extra realizados por serem considerados pertinentes. No caso do óxido de silício apesar de o procedimento empregue ter seguido os documentos normativos correspondentes da técnica, esta já não é acreditada pelo LQCTP. A determinação dos óxidos de alumínio, ferro e magnésio não foi realizada por falta de reagentes.

Não é usual aplicar os procedimentos a cinzas não conformes (com teor de inqueimados superior a 7%) pelo que os resultados apresentados para a CV₂ são meramente indicativos.

i. Finura (via húmida):

De acordo com EN 451-2⁹¹ a granulometria das CVC deve ser expressa em percentagem de massa de cinza com finura inferior a 0,045 mm. Este parâmetro é determinado por peneiração via húmida, não sendo portanto comparável com a análise descrita na **Secção 4.2.7**. Coloca-se 1 g de CVC (previamente seca) num peneiro de 0,045 mm e, de acordo com a montagem ilustrada na Figura 17, ajusta-se a pressão da água para (80 ± 5) kPa, coloca-se o peneiro sob o pulverizador e lava-se durante (60 ± 10) s. Depois de se proceder à lavagem do peneiro com 50 mL de água destilada, seca-se o resíduo obtido e leva-se a peso constante numa estufa a 105°C. Após arrefecimento é a pesagem final que irá permitir chegar ao valor de finura.



Figura 17 – Montagem para determinação da finura via húmida das CVC, de acordo com a norma EN 451-2.⁹¹

Em percentagem mássica chega-se ao resultado da finura via húmida f %(m/m) com aproximação a 0,10% através da Equação (15) onde se tem m_0 referente à massa da amostra

Capítulo IV – Técnicas experimentais –

inicial (g), m_p à massa do peneiro com o resíduo (g), após secagem, m_s à massa do peneiro (g) e f_D ao fator de correção do peneiro.

$$\% f \text{ (m/m)} = f_D \times \frac{(m_p - m_s)}{m_0} \times 100 \quad (15)$$

O resultado f de finura, da amostra expressa como fração do resíduo de 0,045 mm, via húmida é o valor médio entre dois ensaios para cada tipo de cinza analisado.

ii. Massa volúmica, expansibilidade e índice de atividade

Os ensaios descritos para determinação da massa volúmica, expansibilidade e índice de atividade da amostra de cinza são subcontratados pela Tejo Energia, sendo requisito para verificação da conformidade da CV_1 para venda às cimenteiras, resultando aqui de um teste adicional de caracterização. Informações adicionais encontram-se no **Anexo E.3.2**.

iii. Inqueimados (INQ)

O objetivo deste requisito é limitar a quantidade de resíduo de carbono não queimado nas CVC que é visto como um parâmetro diferenciador das mesmas. O procedimento seguiu a norma NP EN 196-2⁵.

A perda ao fogo é determinada em atmosfera oxidante por calcinação a uma temperatura de 950 ± 25 °C, sendo avaliada a perda de massa da amostra. Para isso, pesam-se ($1,00 \pm 0,05$) g do tipo de cinza a ser analisado (m_1) para um cadinho previamente calcinado e tarado. Depois de colocado no forno à temperatura exigida durante 1 h, procede-se à determinação do peso da toma de ensaio depois de calcinada (m_2).

O teor em INQ % (m/m) obtém-se através da Equação 16 onde m_1 é a massa da toma de ensaio (g) e m_2 é a massa de toma de ensaio calcinada (g).

$$\% \text{ INQ} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (16)$$

Em termos de repetibilidade, a diferença entre o resultado de dois testes efetuados sobre tomas da mesma amostra, pelo mesmo operador e utilizando o mesmo equipamento não deve exceder 0,08% (para um intervalo de 95%). Considera-se aceite o resultado médio entre os dois ensaios se não for excedido o valor de repetibilidade.

iv. Óxido de cálcio livre

O teor de óxido de cálcio livre deve ser determinado pelo método descrito na EN196-2⁵ e EN 450-1⁶.

Capítulo IV – Técnicas experimentais –

A análise faz uso do contacto de acetato de etilo e butanol com uma amostra de 1,0 a 1,5 g (m_0) durante três horas num balão ligado ao condensador *Friedrich* e ao tubo de adsorção, cheio de ascarite ou hidróxido de sódio (para evitar a reação do conteúdo do balão e do condensador com o dióxido de carbono atmosférico), conforme indicado na Figura 18-a. No final da filtração, recorre-se a uma titulação com ácido clorídrico e utilizando o indicador azul de bromofenol (Figura 18-b).

O teor de cálcio livre (CaO) expresso em percentagem de massa de cinzas volantes secas, deve ser calculado pela Equação 17, onde C_{livre} se refere à constante para determinação deste teor de valor absoluto de $2,80 \times 10^{-3}$, m_0 corresponde ao peso da porção de cinzas volantes secas (g) e V_1 ao volume da solução de HCl, gasto na titulação (mL).

$$\% \text{ CaO livre} = C_{livre} \times \frac{V_1}{m_0} \times 100 \quad (17)$$



(a) Condensador e tubos de adsorção



(b) Filtração

Figura 18 – Passos intermédios para a determinação do teor de óxido de cálcio livre onde: (a) Balão ligado ao condensador *Friedrich* e ao tubo de adsorção e (b) Filtração precedente da titulação.

v. Óxido de cálcio total

A análise é efetuada após dissolução completa da cinza, o que pode ter a duração de uma semana de ensaio. A solubilização da cinza é obtida por desagregamento por fusão com peróxido de sódio, seguida de ataques ácidos HCl e HF, calcinações e filtrações a quente. De notar ainda que o procedimento seguido para a CV₁ e CV₂ (2 replicados e um branco para cada uma), é descrito na norma NP EN 450-1⁶ e NP EN 196-2⁵.

Da fração da solução final depois da solubilização da amostra, é preparada uma outra fração que permita a utilização correta de um titulador potenciométrico. Utilizando calceína como indicador e, regulando o aparelho a 520 nm, procede-se a uma titulação com EDTA 0,03 mol/L. O volume V_1 gasto na titulação é determinado pela interseção da linha mais inclinada na zona de viragem do indicador com a linha de absorvância praticamente constante depois da viragem.

No final, o teor em óxido de cálcio em percentagem é calculado pela Equação 18.

Capítulo IV – Técnicas experimentais –

$$\%CaO = C_C \times f_D \times \frac{V_1}{m_1} \quad (18)$$

Tem-se f_D a representar o fator de diluição da solução de EDTA 0,03 mol/L, C_C uma constante de valor absoluto $1,6 \times 10^{-2}$, V_1 o volume final da solução de EDTA 0,03 mol/L gasto na titulação (mL) ao qual se retirou o volume gasto no branco, m_1 a massa da toma para o ensaio (g).

v.i. Óxido de silício

Para determinar o teor em SiO_2 , de interesse para o objetivo final do trabalho, é seguido o mesmo procedimento indicado para o óxido de cálcio total, diferindo apenas nas respectivas determinações. A técnica baseia-se na NP EN 196-2⁹² já obsoleta. No final da etapa de solubilização, é necessário preparar uma solução de forma a ler a absorvância num espectrofotómetro a 400 nm sem haver interferências.

O teor de óxido de silício impuro em percentagem, é calculado pela Equação 19.

$$\%SiO_2 \text{ (bruta)} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (19)$$

O teor em óxido de silício puro em percentagem, é calculado pela Equação 20.

$$\%SiO_2 \text{ (pura)} = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100 \quad (20)$$

O teor de óxido de silício solúvel em percentagem, é calculado pela Equação 21.

$$\%SiO_2 \text{ (solúvel)} = [SiO_2 \text{ lida}] \times 0,25 \quad (21)$$

Nas Equações 19, 20 e 21, m_0 é a massa da toma do ensaio (g), m_1 e m_2 é a massa do precipitado após primeira e última calcinação (descontando a massa do cadinho de platina) (g) e $[SiO_2 \text{ lida}]$ refere-se à concentração de SiO_2 lida no espectrofotómetro U-20.

vii. Cloretos

Este método determina o teor total de cloretos mais brometos e o resultado é expresso em ião cloreto (Cl^-). A amostra m_1 de $(5,00 \pm 0,05)$ g é tratada com ácido nítrico diluído fervente para o decompor e para eliminar os sulfuretos. O cloreto dissolvido é precipitado utilizando um volume conhecido de uma solução padrão de nitrato de prata. Depois da ebulição, o precipitado é lavado com ácido nítrico diluído e rejeitado. O filtrado e as águas de lavagem são arrefecidas abaixo de $25^\circ C$ e o nitrato de prata residual é titulado com uma solução de tiocianato de amónio (V_1), utilizando um sal de ferro (III) como indicador. Efetua-se a mesma operação, descrita em detalhe na NP EN 196-2⁵, sem a amostra de cinza e anota-se o volume (V_2) de tiocianato de amónio utilizado para a titulação do branco.

O teor em percentagem é depois calculado pela Equação 22 onde C_{Cl} se refere à constante para determinação deste teor de valor absoluto de $8,87 \times 10^{-3}$, V_1 ao volume da solução de

Capítulo IV – Técnicas experimentais –

tiocianato de amónio, gasto na titulação da amostra (mL); V_2 ao volume da solução de tiocianato de amónio, gasto na titulação do branco (mL) e m_1 ao peso da toma de amostra para o ensaio (g).

$$\% \text{Cl}^- = C_{\text{Cl}} \times \frac{(V_2 - V_1)}{m_1 \times V_2} \times 100 \quad (22)$$

viii. Sulfatos:

Os iões de sulfato são obtidos pela decomposição da cinza ao colocar $(1,00 \pm 0,05)$ g de amostra (m_0) em contacto com ácido clorídrico, deixando digerir a solução a uma temperatura ligeiramente abaixo da temperatura de ebulição. Após filtração do resíduo, verifica-se o desaparecimento dos iões cloreto no filtrado usando nitrato de prata.

Uma vez que os iões são precipitados entre pH 1,0 e 1,5, a solução é corrigida e, após o acerto há junção de cloreto de bário. Mantendo ligeiramente abaixo da temperatura de ebulição durante pelo menos 30 minutos, deixa-se repousar a solução durante 12 a 24 horas à temperatura ambiente antes da filtração. Recorre-se a uma segunda filtração com papel de filtro fino com água fervente até ao desaparecimento efetivo dos iões cloreto no filtrado (Figura 19). Por fim, faz-se calcinar a (950 ± 25) °C até massa constante, registando o peso do cadinho vazio e o peso do cadinho mais o precipitado depois da calcinação (m_1).



(a) Antes da Filtração



(b) Depois da Filtração

Figura 19 – Passos intermediários de filtração para determinar o teor de sulfatos onde: (a) Aparência das soluções aquando da filtração água fervente até ao desaparecimento dos iões cloreto no filtrado, (b) Soluções límpidas.

A dosagem é efetuada por gravimetria e o ião sulfato expresso em percentagem de acordo com a EN 196-2⁵ não devendo exceder 3,0% em massa. Surge assim a Equação 23 onde m_0 é a massa da toma do ensaio (g), m_1 é a massa do sulfato de bário obtida pela diferença entre o peso do cadinho e o precipitado depois da calcinação (g) e C_{SO_3} corresponde à constante de valor absoluto 3,43.

$$\% \text{SO}_3 = C_{\text{SO}_3} \times \frac{m_1}{m_0} \quad (23)$$

ix. Amónia:

O método de determinação da amónia utiliza $(1,00 \pm 0,01)$ g de CVC para a preparação de uma solução diluída em junção com tartarato de sódio, tartarato de potássio bem como o reagente de *Nessler*. Este último reage, quando adicionado a uma solução diluída de amónia, forma um composto de cor amarelada, podendo até flocular após certo tempo. A determinação espectrométrica deve ser efetuada antes que isso ocorra. Sendo este um ensaio extra não é regulado por nenhuma norma.

Aplica-se de forma direta a Equação 24 onde m_0 é a massa da toma do ensaio (g) e C_{NH_3} corresponde à concentração de amónia lida no *UV-Vis Spectrophotometer Hitachi U-2900* (ppm).

$$\% NH_3 = \frac{C_{NH_3}}{m_0} \times 100 \quad (24)$$

4.2.9. Análises próxima e elementar

Os procedimentos e cálculos efetuados relativos às análises próxima e elementar foram determinados de acordo com a norma ASTM D1762(84)⁹³, tendo sido efetuados 2 replicados para as CV₁ e CV₂, das quais se apresentam os valores médios bem como os desvios obtidos.

a) Análise próxima

(i) Para determinação dos teores de humidade nas cinzas volantes efetua-se a taragem do cadinho (m_0), durante um período predefinido até haver completa remoção de impurezas. Já com 1 g de amostra húmida (m_1), o cadinho tarado é colocado na estufa, a 105 ± 2 °C, durante um período de 2 h. Por fim, após arrefecimento num excicador, os cadinhos com as amostras secas são pesados (m_2). O teor de humidade das amostras de cinza, expresso em base húmida, % Humidade (m/m_{bh}), é calculado pela Equação 25.

$$\% \text{ Humidade } (m/m_{bh}) = \frac{(m_0 + m_1) - m_2}{m_1} \times 100 \quad (25)$$

Todas as massas são expressas em gramas (g), onde m_0 corresponde à massa do cadinho após ir à estufa, m_1 à massa da amostra húmida, ou seja, antes de ir à estufa e, por fim, m_2 representa a massa do cadinho com amostra seca, após o conjunto ser colocado na estufa.

Utilizam-se 2 replicados por amostra.

(ii) Para se determinar o teor de voláteis, mantém-se a temperatura de 950°C na mufla, durante 6 min. Por fim, deixa-se arrefecer e calcula-se o teor de voláteis das amostras de acordo com a Equação 26, onde m_3 representa a massa do cadinho com a amostra seca, após condições implementadas para determinação do teor de voláteis, expresso em percentagem mássica.

Capítulo IV – Técnicas experimentais –

$$\text{Voláteis (\% m/m)} = \left[\frac{m_0 + m_1 - m_3}{m_1} \times 100 \right] - \text{Humidade(\%)} \quad (26)$$

(iii) O teor de cinza é determinado como o resíduo obtido depois de queimada a amostra até se alcançar peso constante a 750°C, durante 7 h, sendo a Equação 27, onde m_4 representa a massa do cadinho com a amostra seca, após condições implementadas para determinação do teor de cinzas.

$$\text{Cinza (\% m/m)} = \frac{m_0 - m_1}{m_4} \times 100 \quad (27)$$

(iv) Por diferença das percentagens mássicas obtidas para o teor de cinza, voláteis e humidade, determina-se a percentagem de carbono fixo (C_{fixo}) presente nas amostras.

$$C_{\text{fixo}} (\% \text{ m/m}) = 100 - \text{Cinza} - \text{Voláteis} - \text{Humidade} \quad (28)$$

Apresentam-se as médias bem como os desvios padrões calculados segundo a norma anteriormente indicada no presente tópico.

b) Análise elementar

Uma amostra de cinza (CV_1 e CV_2) é submetida a uma microanálise elementar que permite determinar as percentagens mássicas de carbono, hidrogénio, enxofre e azoto. O oxigénio é obtido por diferença, uma vez que o equipamento utilizado não analisa diretamente este elemento, ou seja, para se obter o valor do teor de oxigénio é necessário subtrair de 100% o valor do teor dos compostos determinados e do teor em cinzas obtido na análise próxima.

4.2.10. Teor de metais

A análise dos elementos inorgânicos (teor em massa de diferentes metais nas cinzas) é realizada por espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido (ICP-AES), após digestão ácida.

A quantificação do teor em metais numa amostra é conseguida quando a mesma é submetida a altas temperaturas, provocando uma elevada quantidade de colisões e consequente ionização dos átomos. Uma vez no estado superior de energia, os átomos voltam ao seu estado fundamental, emitindo energia. A intensidade da radiação emitida a um dado comprimento de onda característico do elemento, é medida e usada para determinar a concentração do elemento de acordo com uma curva de calibração.

A digestão ácida é realizada em micro-ondas usando vasos fechados, conforme se mostra na Figura 20. Seguindo o procedimento apresentado na norma EN 15290⁹⁴, a temperatura de digestão é permanentemente controlada durante o processo de digestão.

Capítulo IV – Técnicas experimentais –

A extração ácida pressupõe a utilização de 3 mL de H₂O₂ 30 % (v/v), 8 mL de HNO₃ concentrado e 2 mL de HF (40 % v/v) por cada toma de 0,5 g de cinza. A digestão ácida das amostras decorre em vasos de digestão fechados e é efetuada em micro-ondas sendo que o programa de digestão ácida das amostras inclui duas etapas: a primeira etapa com uma rampa de 15 min até alcançar a temperatura de 190°C, e na segunda etapa, mantém-se a mesma temperatura, durante 20 min.

Após arrefecimento, é necessário neutralizar cada amostra com 20 mL de ácido bórico (4% v/v), utilizando-se um programa de neutralização em que no primeiro passo se efetua uma rampa de 3 min até se atingir 150°C, momento a partir do qual se mantém à mesma temperatura durante 20 min. Após a digestão das amostras, há filtração dos digeridos, em filtros *Whatman* de fibra de vidro, para balões volumétricos de 100 mL, que são posteriormente aferidos com água ultrapura.



(a) Vasos fechados



(b) Micro-ondas

Figura 20 - Montagem para digestão ácida necessária à determinação dos elementos metálicos presentes nas CVC: (a) Preparação dos vasos fechados e em (b) Micro-ondas (Milestone Ethos 1600).

Este procedimento é efetuado tanto nos replicados da CV₁ como CV₂ como nos brancos.

Estando as amostras prontas são quantificados os elementos pretendidos por ICP-AES, sendo que no presente trabalho selecionaram-se os seguintes: arsénio (As), chumbo (Pb), silício (Si), alumínio (Al), zinco (Zn), mercúrio (Hg), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), crómio (Cr), cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K), sódio (Na). Após análise normaliza-se a concentração de cada metal presente no sólido adsorvente.

4.2.11. Testes de lixiviação

É conhecido que CVC contém uma ampla gama de elementos inorgânicos muitas vezes em concentrações superiores às desejadas, causando grande preocupação ambiental, sendo esta a razão para que esta caracterização em termos de mobilidade de metais tenha sido elaborada.

Capítulo IV – Técnicas experimentais –

Existe de facto, uma ampla gama de testes de lixiviação padronizados com complexidade variável em termos de reagentes, temperatura, método de agitação, razão líquido/sólido (L/S), tempo de contacto, entre outros parâmetros, apropriados para fins específicos⁹⁵. Para o efeito, as cinzas volantes do carvão são submetidas a um ensaio de lixiviação, de acordo com a norma europeia EN 12457-2⁹⁶, com rácio líquido-sólido (L/S) de 10 L/kg.

São pesados 200 g de cada uma das amostras de cinza e adicionados a frascos de vidro de 2 L, contendo um volume de água desionizada *Millipore* com uma massa dez vezes superior à massa de amostra (cerca de 1050 mL de água desionizada). Ressalve-se que a CV₂ necessita da passagem por processo de peneiração de forma a garantir que a fração final a utilizar no ensaio tem diâmetro inferior a 4 mm, conforme indicado no documento normativo.

A lixiviação decorre com agitação constante, num agitador vertical, de tambor rotativo (Figura 21-a) a uma velocidade de 10 rpm, durante 24 h. No final do período de agitação, as amostras são decantadas durante um período de 30 min. Após a decantação, o sobrenadante é filtrado utilizando membranas filtrantes de acetato de celulose, com uma porosidade de 0,45 µm (Figura 21-b). O pH (*HANNA*) e a condutividade (*Thermo Scientific Orion Star A215*) são lidos para cada um dos ensaios. Todas as frações são acidificadas com a mesma quantidade de HNO₃ concentrado, até à obtenção de um pH < 2, sendo essa mesma quantidade regulada pela solução que tem maior valor de pH.



(a) Tambor rotativo



(b) Sistema de recolha de sobrenadante

Figura 21 - Passos intermédios para determinação de teores de lixiviação onde se tem em: (a) Tambor rotativo do tipo topo-base Heidolph usado para agitação das amostras e (b) Sobrenadante recolhido após decantação do filtrado utilizando membranas filtrantes Schleicher & Schuell.

Acresce que as soluções são armazenadas a 4°C até à realização do ensaio em ICP-AES, para posterior avaliação da possível lixiviação de alguns componentes presentes nas cinzas. A caracterização das amostras acidificadas inclui o mesmo conjunto de elementos analisados nos digeridos líquidos. Da mesma forma que se procede para o teor de metais, após análise ICP, normaliza-se a concentração de cada metal presente no sólido adsorvente, apresentando-se os resultados em unidade de massa metal por massa de cinza.

4.3. Adsorção em fase líquida

No presente tópico faz-se um levantamento dos parâmetros influenciadores do processo de adsorção tidos em linha de conta para a realização dos ensaios de adsorção, bem como o procedimento geral dos ensaios em si.

4.3.1. Parâmetros influenciadores do processo de adsorção

Nesta secção são apresentados e discutidos os resultados obtidos relativamente a parâmetros influenciadores e determinantes para o processo de adsorção, nomeadamente o tipo de cinza em estudo.

(i) Tipo de cinza

Ao longo do trabalho são referenciadas e estudadas em termos de eficácia de adsorção 3 tipos de cinza, tal como descrito na **Secção 4.1.1.** relativamente ao material adsorvente utilizado neste trabalho.

Tem-se a CV₁, cinza volátil conforme, assim chamada por estar dentro dos parâmetros requeridos para venda a cimenteiras sobretudo; a CV₂, cinza volátil não conforme, em que o aterro é o destino final quando a mesma não está conforme segundo especificações reguladas para venda ou é excedente e, por fim, a amostra de controlo CV₃, com baixo teor de inqueimados, resultante da calcinação sucessiva da CV₁.

Assim ensaios exploratórios de adsorção através de isotérmicas com as diferentes cinzas foram realizados.

(ii) Massa de cinza

De forma estabelecer uma quantidade de cinza a utilizar para ensaios são investigadas diferentes quantidades de massa avaliando o seu efeito no processo de adsorção.

Após a colocação de 40 mL de solução de concentração fixa de substrato previamente preparado, coloca-se um pequeno agitador magnético sendo os tubos depois tapados e imersos num banho termostático a 30°C, durante 1 h. Ao fim desse tempo procede-se à leitura dos valores de absorvância, após filtração utilizando filtros de membrana (*Millipore Durapore 0,45 µm HV*).

(iii) Tempo de contacto

O tempo de contacto necessário para se atingir o equilíbrio adsorção/desadsorção é estabelecido através de estudos cinéticos feitos para cada classe de adsorvato estudado e para cada tipo de cinza (CV₁ e CV₂).

Capítulo IV – Técnicas experimentais –

Mantendo-se uma massa de adsorvente pré-definida no tópico anterior e, uma velocidade de agitação constante, num banho termostaticado a 30°C, retira-se uma quantidade considerável de amostra a vários tempos.

Após separação do sobrenadante por filtração, lê-se o valor de absorvância correspondente e é depois possível inferir sobre o tempo a partir do qual não há variações significativas de remoção dos poluentes estudados.

(iv) Temperatura

No presente trabalho estudam-se temperaturas de 20 a 40°C, uma vez que nem sempre as descargas dos poluentes ocorrem à temperatura ambiente sendo por isso necessário simular outros cenários. Ressalve-se que segundo Sharma³³, temperaturas superiores a 45°C podem proporcionar danos locais na superfície do adsorvente e, conseqüentemente, diminuir a atividade superficial e reduzir a capacidade de adsorção.



Figura 22 - Montagem de termostatização e homogeneização utilizada no trabalho laboratorial para ensaios de adsorção.

Para avaliar qual o tempo que a solução contida nos tubos a serem testados demora a atingir a temperatura de *set-point* pretendida, com recurso a um banho termostático como o da montagem da Figura 22, é feito um estudo isolado recriando os ensaios de adsorção, mas com foco no tempo necessário a atingir a temperatura pretendida (20, 30 ou 40°C).

(v) pH

De forma a avaliar se a concentração do próprio adsorvato tem influência no pH procede-se à medição deste parâmetro no aparelho *Crison GLP22*, com e sem a presença de uma quantidade fixa de cinzas no sistema adsorvato-adsorvente.

Outro estudo recorre à utilização de uma concentração fixa de adsorvato, escolhida aleatoriamente, onde se mede o pH dos adsorvatos tanto na sua forma original como por alteração do mesmo, acidificando ou basificando o meio com recurso a soluções de HCl e NaOH de 0,01 M. Analisa-se o comportamento da banda correspondente ao adsorvato e os valores de absorvância lidos no espectrofotómetro.

(vi) Separação adsorvente/adsorvato

Duas abordagens são testadas na separação da cinza do corante recorrendo a: (i) filtros de membrana Millipore *Durapore 0,45 µm HV* ou a uma (ii) centrífuga *Hermle Z206A* durante 2 min, a 5000 rpm (Figura 23).



(a) Filtração



(b) Centrifugação

Figura 23 - Métodos alternativos de separação da cinza do adsorvato onde se tem em: (a) Filtração com recurso a filtros de membrana Millipore *Durapore 0,45 µm HV* e seringa e (b) Centrifugação.

Os estudos visam avaliar quais as limitações e vantagens de cada técnica, replicando ensaios de adsorção em que na fase final imediatamente antes de serem lidos os valores de absorvância se utilizava uma técnica ao invés doutra.

4.3.2. Ensaios de adsorção

Nesta secção relata-se o procedimento utilizado para avaliação da capacidade de adsorção do adsorvente em estudo, nomeadamente relativamente a:

(i) Construção de retas de calibração

Para cada adsorvato em estudo são preparadas diferentes soluções diluídas, posteriormente corrigidas com o respetivo fator de pureza nos casos que assim o exigem. Tais padrões são apresentados no **Anexo G.2.** e **G.3.**, no caso dos corantes e dos poluentes emergentes, respetivamente.

Na construção das curvas de calibração é realizado o varrimento das soluções na gama de comprimentos de onda correspondentes às bandas de absorção características dos adsorvatos (**Anexo C**).

O espectrofotómetro de duplo feixe utiliza na célula de referência água desionizada ou ultrapura *Millipore*, solvente usado na preparação das soluções coradas ou soluções representativas dos poluentes emergentes, respetivamente.

Capítulo IV – Técnicas experimentais –

As concentrações de adsorvato presentes em solução são depois calculadas usando a lei de Lambert-Beer, que relaciona a absorvância medida com a concentração das soluções e a absortividade molar (ϵ). A relação linear tem em conta a gama de concentrações estudadas e o percurso ótico (l) utilizado. Importa referir que com a generalidade dos corantes se utilizaram células de plástico com 10 mm de percurso ótico. No entanto, para o caso particular do Mo_1 , foram utilizadas células de quartzo (10 mm e 2 mm) de forma a garantir a concordância com a lei de *Lambert-Beer*, possibilitando assim a utilização de concentrações mais elevadas.

(ii) Propagação de erros

Pretendendo estabelecer o erro mínimo associado às soluções preparadas e utilizadas no contexto do trabalho surge a análise da propagação de erros. Associando às diferentes soluções preparadas com uma concentração genérica C_1 (mg/L) dada pela Equação 29, o erro mínimo no valor da concentração pode ser obtido através dos erros associados à massa (m_0), ao volume pipetado (V_p), ao volume da solução mãe (V_0) e ao volume da diluição (V_d) a que se procede para obter a solução com a concentração desejada. Deduz-se assim a Equação 30.

$$C_1 = \frac{m_0}{V_0 V_d} V_p = \frac{m_0}{V_0 V_d} \sum_{i=1}^n V p_i \quad (29)$$

$$e_{C_1}^2 = \left(\frac{\partial C_1}{\partial m_0} \right)^2 e_{m_0}^2 + \left(\frac{\partial C_1}{\partial V_p} \right)^2 \sum_{p=1}^n e_{V_p}^2 + \left(\frac{\partial C_1}{\partial V_0} \right)^2 e_{V_0}^2 + \left(\frac{\partial C_1}{\partial V_d} \right)^2 e_{V_d}^2 \quad (30)$$

No **Anexo G.1** apresentam-se os resultados obtidos para a propagação de erros, bem como algumas considerações adicionais.

(iii) Isotérmicas de adsorção

Durante o trabalho experimental são realizados ensaios *batch*, envolvendo um contacto contínuo entre as partículas de adsorvato e de adsorvente em estudo, com condições controladas e pré-definidas. Assim, de modo a avaliar a capacidade de adsorção das CVC procede-se à realização de isotérmicas de 20 a 40°C.

Depois da pesagem de 100 mg, valor tido como adequado e suficiente (salvo raras exceções indicadas), a cinza é colocada em tubos de centrífuga com cerca de 50 mL de capacidade. A cada tubo devidamente identificado são adicionados 40 mL das soluções diluídas previamente preparadas de cada adsorvato onde é colocado um pequeno agitador magnético. Os tubos são tapados e imersos num banho termostático às diferentes temperaturas, sendo que este banho é colocado sobre um agitador com multiposições para assegurar a correta homogeneização de todas as suspensões em simultâneo. Este processo ocorre segundo o tempo de contacto pré-

Capítulo IV – Técnicas experimentais –

definido na avaliação preliminar, tempo a partir do qual a amostra é filtrada e/ou centrifugada e à *posteriori* colocada para leitura no espectrofotômetro. Cada ponto experimental resulta de pelo menos, três alíquotas/varrimentos individuais assegurando um desvio nas leituras de absorvância inferior a 5%⁸⁶.

No caso dos corantes, foi utilizado o Espectrofotômetro de UV-Visível de feixe duplo (*Jasco V530*) e, no caso dos poluentes emergentes o *Evolution™ 300 UV-Vis Spectrophotometer* (*Thermo Fisher Scientific*).

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos, referentes às duas linhas de trabalho em termos de caracterização das CVC e da sua aplicação enquanto material adsorvente em meio líquido.

5. Resultados experimentais e discussão

5.1. Caraterização do adsorvente

5.1.1. Análise textural

A capacidade de adsorção de materiais porosos depende fortemente das suas propriedades texturais. Como referido na **Secção 4.2.1.** e no **Anexo E.1.1.**, o processo de adsorção gás-sólido pode ser estudado e aprofundado através da realização de isotérmicas de adsorção. Tais isotérmicas são obtidas a partir da representação gráfica do processo de adsorção, isto é, n_{ads} (usualmente expressa em mmol/g) em função da pressão relativa (p/p_0), conforme se mostra na Figura 24 na sua representação na forma não linear.

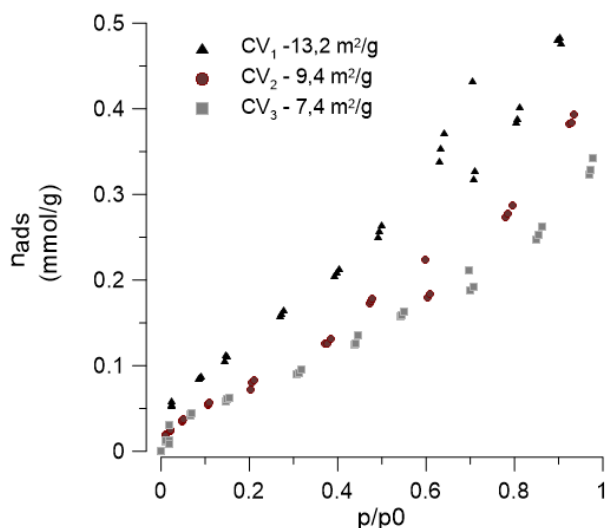


Figura 24 - Aplicação do método BET aos dados experimentais obtidos das isotérmicas de adsorção com N_2 para CV_1 , CV_2 e CV_3 .
y: quantidade adsorvida à pressão p (n_{ads})
em função de x: pressão relativa (p/p_0).

A aplicação da Equação 11 aos resultados apresentados no **Anexo E.1.** permitiu obter a representação gráfica da Figura 24. Numa primeira análise as isotérmicas parecem traduzir uma adsorção em multicamada evidenciada pelas duas inflexões verificadas, uma para valores de pressão relativa menores que 0,1 e outra para valores superiores a 0,8. A primeira inflexão é considerada como indicativa do preenchimento da primeira camada adsorvida, devido à diminuição da disponibilidade dos centros ativos^{68,97}.

Os resultados experimentais indicam áreas superficiais (A_s) muito próximos entre si, de 13,2, 9,4 e 7,4 m²/g para a CV_1 , CV_2 e CV_3 , respetivamente. A CV_3 é a que apresenta menor área por unidade de massa o que é justificado por ser constituída essencialmente por cinza sem conteúdo carbonáceo e, além disso, o facto de se ter destruído a sua estrutura aquando da sua calcinação reduziu-a a um pó fino com tendência à aglomeração promovendo um empacotamento muito idêntico ao de partículas grandes. Em oposição a CV_1 é a que possui maior valor de A_s . Amostras deste tipo possuem conteúdo em material carbonáceo que promove maior afastamento entre

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

partículas e, apesar de se estar na presença de materiais de natureza não porosa, existe porosidade interpartículas que se reflete no valor de área superficial. A CV₂ tem posição intermédia por ser formada por partículas de maior dimensão e aglomerados derivados de um maior teor de inqueimados e de humidade (**Secção 5.1.7.** e **5.1.9.**, respetivamente), refletindo-se numa menor área por unidade de massa relativamente à CV₁.

De acordo com Hower *et al.*⁹⁸ também o tipo de carvão gerador das cinzas terá influência nos valores obtidos de áreas superficiais. Sabe-se que as cinzas obtidas no CPEP são originadas por carvão do tipo betuminoso (cujas características estão detalhadas no **Anexo B**). As cinzas derivadas de carvões betuminosos, geralmente, têm A_s a variar de 10 a 80 m²/g, muito inferior a carvões com menor classificação⁹ (lenhite e sub-betuminosos) que normalmente apresentam valores que podem ir dos 200 aos 400 m²/g⁹⁸.

5.1.2. Análise termogravimétrica e calorimétrica

A TGA foi usada para estudar a estabilidade térmica das cinzas através da determinação da variação da massa da amostra em função da temperatura. Apresentam-se na Figura 25-a o termograma TGA e na Figura 25-b o termograma DSC, obtidos em atmosfera inerte de azoto.

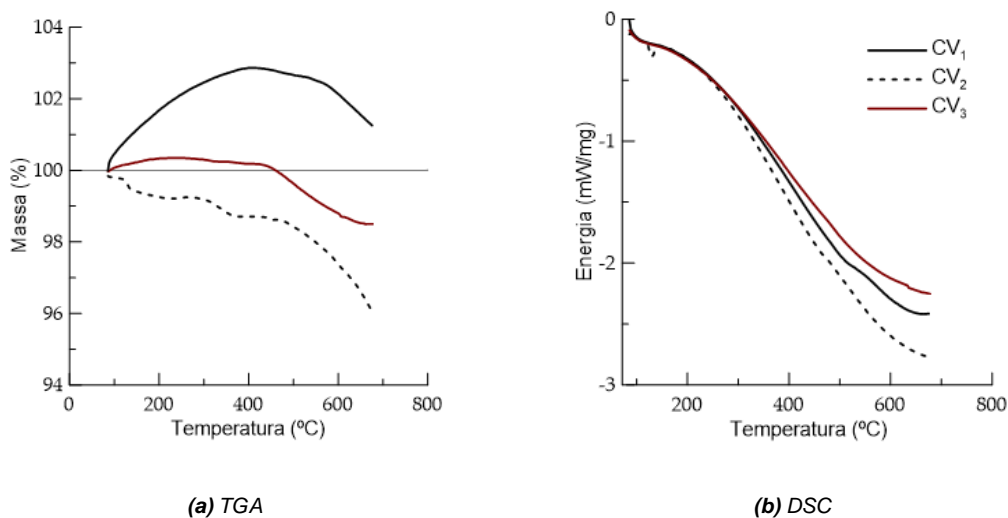


Figura 25 – Análises TGA e DSC em atmosfera de azoto, tendo-se respetivamente em (a) TGA com massa vs. temperatura e (b) DSC com energia calorífica vs. temperatura.

As alterações na massa das amostras começam a detetar-se logo após a temperatura inicial dos ensaios (80°C). Numa atmosfera inerte, quando as amostras são aquecidas ocorre

⁹ No **Anexo B** apresenta-se considerações adicionais acerca da classificação dos carvões e cinzas geradas.

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

inicialmente a perda de humidade da amostra, seguindo-se a volatilização de matéria orgânica, decomposição de carbonatos e evaporação de sais.

Para a cinza calcinada do tipo CV₃ existe uma variação mínima de massa até cerca dos 450°C a partir do qual existe uma perda de massa consistente de aproximadamente 1,5% até à temperatura final do ensaio. Tratando-se de uma cinza que sofreu calcinação, era esperado este tipo de resultado, sendo a perda de massa correspondente a quantidades residuais de inqueimados ainda presentes na amostra.

Para a cinza CV₁ o termograma apresenta um aumento contínuo de massa de aproximadamente 3% até aos 450°C, momento a partir do qual se verifica um abaixamento. Este resultado indica que a amostra não possui humidade nem espécies que se volatilizem a baixas temperaturas. O aumento de massa poderá dever-se a incorporação de azoto na estrutura porosa da cinza. Temperaturas mais elevadas contrariam o fenómeno de adsorção física pelo que a perda de massa ocorre a partir dos 450°C.

Para a cinza CV₂ existe um abaixamento de massa faseado até aos 500°C parecendo indicar uma perda de humidade e água de hidratação de espécies químicas assim como de volatilização de substâncias mais leves. A temperaturas mais elevadas continua a perda de massa que atinge os 4% à temperatura final do ensaio (aprox. 700°C).

Segundo Payá *et al.*⁹⁹, a perda de massa dos 400 aos 450°C é atribuída à libertação de água da forma lime hidratada, ou seja, da fração de minerais inorgânicos que contém principalmente óxidos e hidróxido de cálcio. De acordo com o mesmo autor, um grande decréscimo de massa a partir dos 750°C poderá ser atribuído ao processo de oxidação-redução entre carbono e óxidos de ferro presentes nas cinzas volantes.

Como em toda a técnica de análise, existem fatores que influenciam os resultados, no caso da termogravimetria, esses fatores são provenientes da própria amostra (massa, tamanho de partícula, calor de reação do material) ou das características instrumentais (velocidade de aquecimento, atmosfera de reação, geometria do porta-amostra e do forno¹⁰⁰). Assim o aumento de massa que se poderia julgar inesperado na CV₁ e CV₃, pode ser justificado tanto pelos fatores anteriormente enunciados como pela possibilidade indicada antes de aprisionamento das moléculas de N₂ entre partículas na CV₁ e CV₃ e posterior libertação (processo dinâmico).

Relativamente aos ensaios de DSC (Figura 25-b) as curvas representam a potência específica de energia absorvida pelo material (kW/mg) em função da temperatura. Os perfis obtidos para os três tipos de cinzas são muito semelhantes. A primeira inflexão comum a todos os tipos de cinza apresentados é um pico endotérmico por volta dos 85°C e relaciona-se com a variação de entalpia associada à libertação da água¹⁰¹. Para a cinza CV₂ aos 130°C poderá ter ocorrido um rearranjo da estrutura atómica associada a uma mudança de fase.

A fim de compreender os resultados obtidos no TGA/DSC em atmosfera inerte, procedeu-se à realização de ensaios TGA em atmosfera oxidativa, utilizando ar atmosférico. Os resultados obtidos, apresentados na Figura 26, não são coerentes. Os termogramas apresentam um

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

abaixamento contínuo de massa, aproximadamente linear, correspondente a perdas da ordem dos 20%. Estes valores não podem ser reais, indicando a possível existência de uma anomalia no equipamento utilizado. Devido a restrições instrumentais não foi possível repetir estes ensaios.

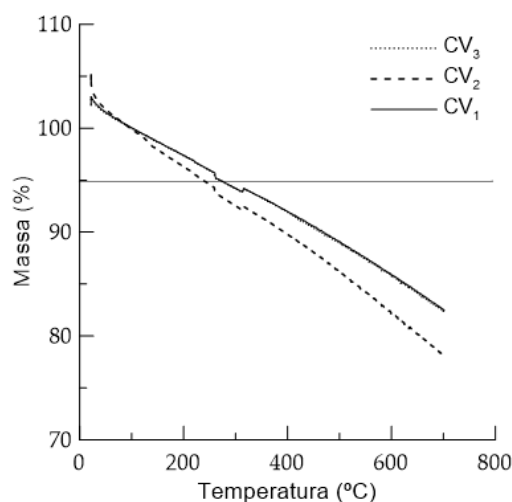


Figura 26 – Termograma TGA das cinzas volantes obtido em atmosfera de ar atmosférico.

5.1.3. Ponto de carga zero

Para entender o mecanismo de adsorção foi necessário determinar o ponto de carga zero (pHpzc) do adsorvente. O pHpzc definido como o ponto em que a superfície do adsorvente possui carga neutra, depende de vários fatores: a natureza da cristalinidade do material, razão Si/Al, conteúdo de impurezas, eficiência de adsorção de eletrólitos, grau de adsorção de iões, força da tensão superficial atuante durante a queima do carvão a elevadas temperaturas¹⁰², pelo que é aceitável que os valores possam variar mesmo tendo os materiais origens similares.

Pelo Método I (**Secção 4.2.3**), obtiveram-se após as 24 h de ensaio, pHpzc de 10 e 9 para a CV₁ e CV₂, respetivamente. É de notar que se tentou acompanhar o pHpzc utilizando este método ao longo do tempo, mas fatores como a carbonatação por exposição ao ar e o facto de não ter sido realizado em descontínuo (*batch*) sugere que os valores indicados anteriormente estão afetados de maior erro, ao contrário dos apresentados ao fim de 24 h.

Além disso, deve-se ter em consideração que o pH do sistema de cinza-água não é estático, altera-se com o tempo. Como determinados elementos presentes nas CVC migram com a percolação da água (**Secção 5.1.11**) as cinzas podem desenvolver progressivamente valores de pH mais neutros, afetando a mobilidade de alguns dos elementos e levando à alteração dos valores de pH.

Pelo Método Drift (Método II), a tendência mantém-se conforme se indica na Figura 27, diferindo apenas a CV₁ que passa a ter pHpzc aproximado de 11, possivelmente devido às

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

limitações dos métodos apresentadas aquando da descrição das técnicas experimentais (**Secção 4.2.3.**). Independentemente do valor absoluto encontrado, confirma-se aqui o carácter alcalino das cinzas usadas neste estudo^{13,14,95}.

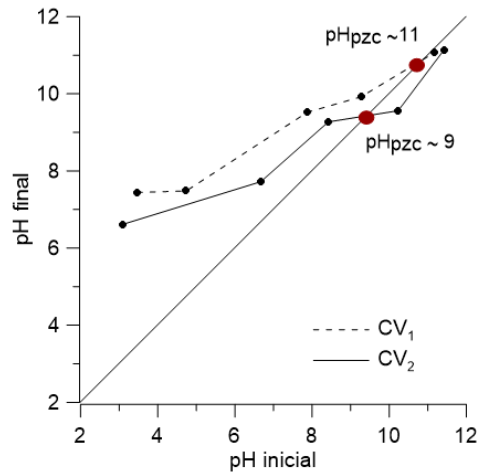


Figura 27 - Aplicação do método Drift, resultado do registo do pH inicial e final, donde pela interseção da bisetriz dos quadrantes pares se obtém o pH_{pzc} da CV₁ e CV₂.

A interface do material carregada interage com as espécies aquosas poluentes também elas carregadas, sendo este parâmetro de extrema importância por permitir prever o comportamento dos sistemas adsorvente-adsorvato. Se a superfície do adsorvente estiver carregada negativamente, favorece a remoção de cátions do líquido, sendo verificado um aumento de adsorção com o aumento do pH da solução; se por outro lado, a solução de adsorvato possuir valores de pH inferiores ao pH_{pzc} do material, a superfície do adsorvente é carregada positivamente e favorece a remoção de espécies aniónicas^{52,83,84}.

De acordo com Basu *et al.*³⁵, dependendo do tipo de carvão usado na combustão bem como o teor de enxofre do carvão parental, o pH das cinzas volantes varia de 4,5 a 12,0. No presente caso o carvão parental tem teores mássicos de enxofre, em base seca, de 0,72%, que originou cinzas com uma percentagem mássica de 0,26% deste elemento. Na **Secção 5.1.9.** aborda-se o modo como a presença deste e outros elementos afetam a acidez/basicidade da cinza.

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

5.1.4. Análise SEM

Os dados morfológicos característicos das cinzas volantes foram determinadas usando a técnica SEM. As imagens da Figura 28 permitem observar irregularidades de carbono não queimado, esferas vazias e sólidas além da agregação de alguns minerais^{14,103}.

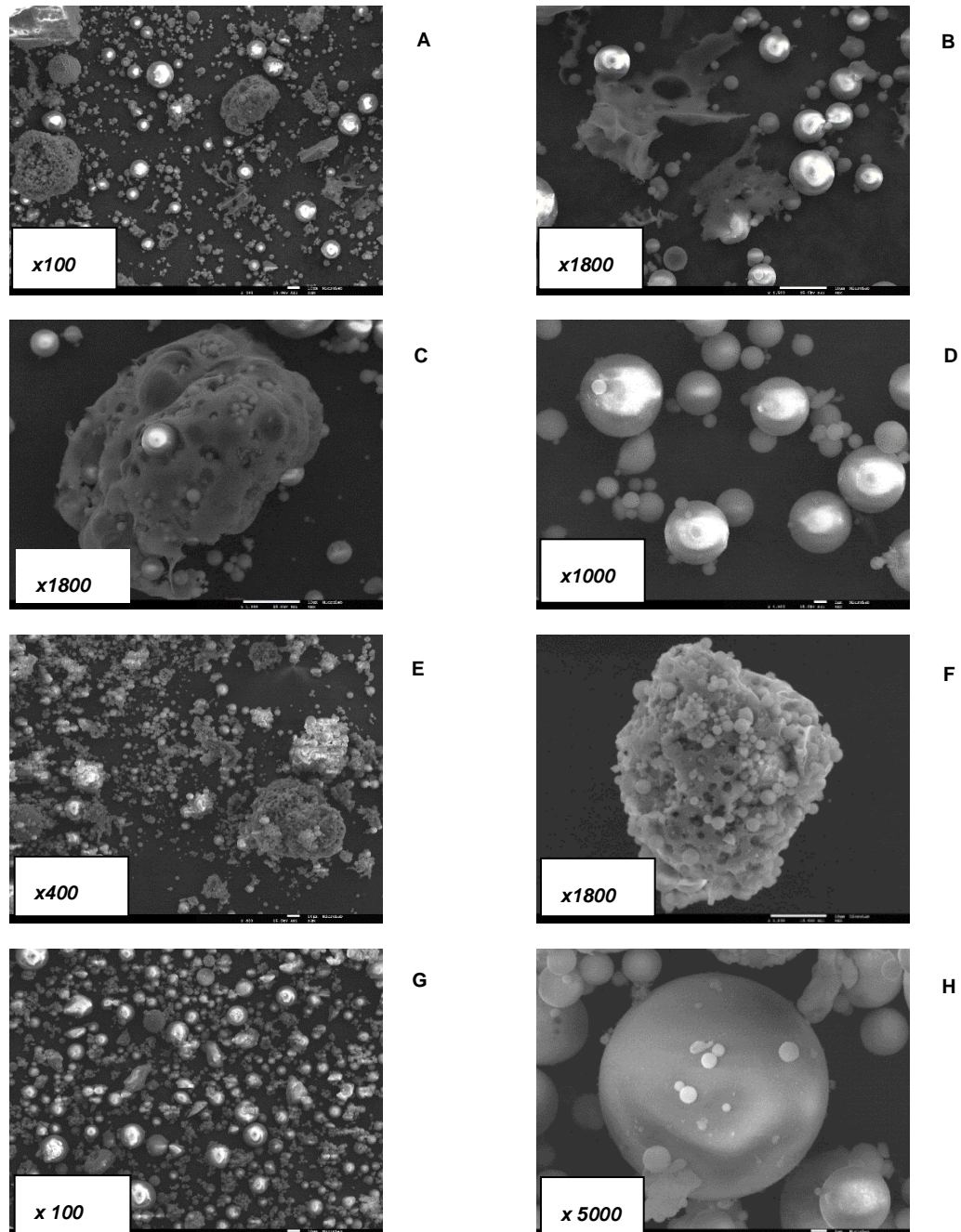


Figura 28 - Imagens obtidas por SEM: (a), (b), (c) e (d) - CV₁, (e) e (f) CV₂, (g) e (h) - CV₃.

As formas mais dominantes mostram a presença de (i) cenosferas que constituem frações de cinzas mais espessas, de forma esférica oca, típica de tamanhos diferentes com forma regular (grãos minerais e amorfos), explicitas nomeadamente em *d* e *h*; (ii) pleurosferas que resultam

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

na agregação de grãos menores incorporados em partículas maiores, visível na Figura 28-c e 28- f.

As cenoesferas derivam diretamente das condições de combustão do carvão dentro das caldeiras, mas também devido à expansão de gases como CO₂ e/ou vapor de água no carvão quando este é queimado. É comumente reconhecido que os óxidos de ferro são excluídos dos principais fatores responsáveis para a formação de vazios nas cenosferas. Quanto às formas mais irregulares (esferas não uniformes e cobertas com partículas menores) julga-se que sejam partículas magnéticas^{47,88,104,105}. De salientar por fim que, a aparência esponjosa na morfologia da cinza é característica precisamente da presença de espécies carbonáceas duma combustão não completa. Entre os tipos de cinzas analisados as diferenças são mais pronunciadas da CV₃ em relação às restantes e, tal dever-se-á à redução do teor de inqueimados aquando da calcinação. De notar que mais uma vez teria sido benéfico proceder ao fracionamento das amostras por tamanhos de partículas dado que também isso condiciona as imagens obtidas nesta análise. Apesar de se ter tido o cuidado de evitar os mesmos, no caso da CV₂ no seu estado original, esta apresenta um maior grau de humidade, existindo agregados maiores de matéria.

5.1.5. Difração Raios-X

A composição mineralógica³⁴ das cinzas volantes depende de fatores geológicos relacionados com a idade do carvão, área geológica, tipo de carvão, das próprias condições de combustão, sendo útil uma análise de difração raios-x (do inglês, XRD, ou seja, *X-Ray Diffraction*).

Pela Figura 29 verifica-se que o quartzo (SiO₂ cristalino) é o componente que mais caracteriza mineralogicamente as cinzas de carvão.

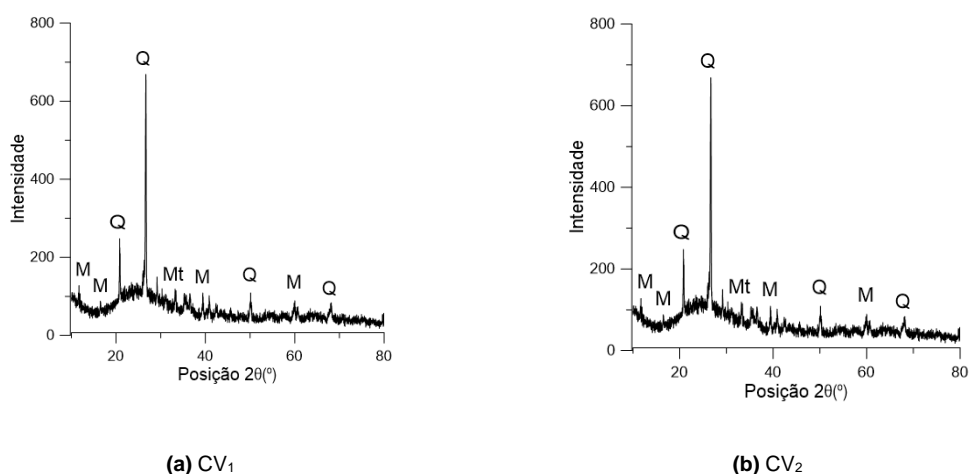


Figura 29 - Difractogramas obtidos para (a) CV₁ e (b) CV₂ onde se identifica os seguintes componentes: M – Mullite, Q-Quartzo e Mt – Magnetite.

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

Os difratogramas evidenciam um elevado número de picos em posições semelhantes de cinza para cinza indicando que as duas amostras recolhidas (CV₁ e CV₂) são bastante semelhantes entre si, possuindo principalmente minerais cristalinos como mulite, que pode formar duas formas estequiométricas (3Al₂O₃2SiO₂ ou 2Al₂O₃SiO₂) e quartzo (dióxido de silício, SiO₂) com picos característicos e identificáveis. Apesar de à primeira vista os difratogramas serem semelhantes, tem-se diferentes intensidades de picos refletidas em percentagens ligeiramente diferentes dos componentes referidos. Estima-se a existência de aproximadamente 77,9% de quartzo e 8,0% de mulite para a CV₁ e 87,2 e 5,1% para a CV₂, respetivamente. Pode-se também identificar, em menor quantidade percentual, magnetite (óxidos de ferro II e III, Fe₃O₄).

Põe-se ainda a hipótese da existência hematite (composto por óxido de ferro magnético, Fe₂O₃) bem como lime (mineral constituído sobretudo por óxidos e hidróxidos de cálcio), no entanto, os difratogramas obtidos não permitem constatar com precisão se estas últimas fases estarão efetivamente presentes ou se serão apenas ruído^{14,106}.

Relacionando ainda a fase mineralógica com as imagens SEM apresentadas anteriormente, importa referir que os grãos cheios visíveis, são formados por minerais fundidos, formando uma matriz de quartzo, dentro da qual existem bolhas de gás fechadas, sendo que na camada subsuperficial da matriz, pequenos cristais de mulite podem estar incorporados. Normalmente estes grãos podem ocorrer individualmente ou como grãos agregados, sendo que os de maior dimensão serão partículas de carbono não queimado, fuligem e grãos de quartzo. As frações mais finas serão formadas por minerais, cuja estrutura foi destruída durante os processos térmicos (descarbonatação, desidroxilação)^{14,34,47,88,104,105}.

5.1.6. Análise FTIR

Os resultados da análise FTIR das cinzas CV₁ e CV₂ são apresentados na Figura 30. Foram normalizados ao valor inicial de transmitância para possível comparação entre cinzas e, como esperado, verificou-se que os espetros obtidos são muito semelhantes entre si, variando apenas a intensidade relativa das bandas.

De acordo com vários autores nomeadamente Karaca *et al.*⁵⁵, a principal banda característica dos espetros de FTIR das CVC é efetivamente a faixa em torno de 1075 cm⁻¹, atribuída ao modo de alongamento assimétrico Si-O-Si ou Al-O-Si. Outra das bandas em destaque em ambas as cinzas, situa-se em torno dos 3441 cm⁻¹ (representada por O-Si-O), relacionando-se com os grupos OH das ligações Si-OH e com as moléculas de água adsorvidas à superfície da cinza. Pela Figura 30 pode também associar-se aos 795 cm⁻¹ as bandas de vibração Al-O; aos 558-560 cm⁻¹ o alongamento assimétrico de Si-O-Si e Al-O-Si e aos 420-500 cm⁻¹ as bandas de vibração de flexão das ligações a da Si-O e Al-O, no entanto não é possível inferir com rigor a posição e intensidade das bandas referidas devido à resolução e gama de comprimentos de onda utilizada. Apesar de não ser visível na amostra em estudo, tem-

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

se ainda referenciada na literatura aos 1622 cm^{-1} o alongamento das ligações O-H e H-O-H^{14,45,55,101,106,107}.

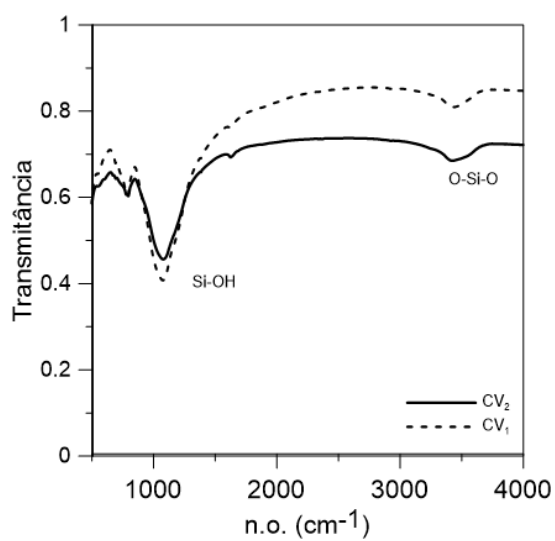


Figura 30 - Conjugação do espectro FTIR da amostra da CV₁ e CV₂.

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

5.1.7. Análises LQCTP

Neste tópico abordam-se os resultados das análises de caracterização das cinzas volantes efetuadas no LQCTP.

Tabela 5 – Resultados médios obtidos das análises efetuadas no LQCTP.

Parâmetro		CV ₁	CV ₂
Finura	(%m/m)	14,69	12,75
Massa Volúmica	(kg/m ³)	2340,00	n.r.
Expansibilidade	(mm)	1,00	n.r.
Índice de atividade	(%)	81,00	n.r.
Inqueimados^h	(%m/m)	5,31	8,68
Óxido de Cálcio Livre	(%m/m)	0,07	n.d.
Óxido de Cálcio Total	(%m/m)	0,92	0,77
Óxido de Silício	(%m/m)	56,00	54,80
Cloretos	(%m/m)	n.d.	0,008
Sulfatos	(%m/m)	0,36	1,23
Amónia	(ppm)	224,06	255,97

n.d. - não detetado, n.r. - não realizado

Nos **Anexos E.3.** encontram-se tabelados os valores que permitiram chegar aos resultados sumarizados na Tabela 5.

Os resultados do parâmetro “finura” (Tabela 5), ou seja, a percentagem de amostra que possui dimensão de partícula inferior a 0,045 mm, é superior na CV₁ relativamente à CV₂, veificando-se uma diferença percentual mássica de aproximadamente 2 (%m/m). Este parâmetro pode estar associado ao teor de inqueimados na cinza (% INQ) uma vez que da combustão incompleta do carvão resultam partículas de maior dimensão. Estes agregados de maiores dimensões tendem a ficar retidos na malha do peneiro utilizado na determinação deste parâmetro. Também pela distribuição granulométrica (**Secção 5.1.8.**) e pelas análises SEM (**Secção 5.1.4.**) se pode avaliar a dimensão das partículas constituintes da CV₂ relativamente à CV₁.

O teor de inqueimados nas cinzas volantes permite inferir sobre a eficiência da combustão. No final do procedimento de determinação do teor em inqueimados nas cinzas, a amostra é sujeita a temperaturas de 950°C em atmosfera oxidante. A matéria orgânica que possa ainda existir na cinza volante é eliminada restando exclusivamente matéria mineral, as cinzas.

^h O valor médio apresentado para a CV₁ resulta de 2 ensaios (com os respetivos replicados). Por se terem verificado discrepâncias entre os valores obtidos numa primeira fase com a CV₂ e se suspeitar de défice de homogeneização no estágio inicial foram realizadas repetições de ensaios em períodos temporais diferentes que poderão ter levado a afetações de resultados. Assim o valor apresentado para a CV₂ resulta de uma média aritmética de 12 ensaios. Ver **Anexo E.3.3.**

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

Conhecendo o teor de cinzas da amostra é possível determinar os inqueimados (C/H/N/O/S), constituídos essencialmente por carbono, tal como indicado na **Secção 5.1.9**. Idealmente se a combustão for completa todo o material carbonáceo é convertido em CO₂ e H₂O (NO₂ e SO₂). Como esperado para a CV₁, tendo sido recolhida do silo para onde é encaminhada a cinza que está conforme para venda, apresenta %INQ inferior a 7% (5,31 % m/m). No caso da CV₂, tendo sido recolhida do silo para onde são encaminhados os excedentes da CPEP, obteve-se uma cinza com %INQ superior a 7% (8,68% m/m).

Do ensaio subcontratado para a CV₁, verificou-se (i) uma massa volúmica de 2340 kg/m³; (ii) uma expansibilidade, com 1 mm, não excedendo os 10 mm regulados; (iii) um índice de atividade de 81% que se encontra dentro dos limites exigidos (inferior a 75 e 85%, ao 28 e 90 dias respetivamente). Tais parâmetros são determinantes no contexto da indústria cimenteira.

Ainda no contexto da análises efetuadas no LQCTP, de acordo com Xu *et al.*¹⁰⁵, o teor em óxido de cálcio livre é de elevada importância uma vez que na perspectiva da indústria cimenteira, valores elevados desta substância leva à instabilidade do cimento, podendo condicionar a sua utilização. O limite superior para este teor é de 1,6% em massa, sendo que pelos resultados (Tabela 5) se conclui que o valor detetado nas amostras é muito inferior ao limite no caso da CV₁ (0,07 %m/m) e não detetado no caso da CV₂. Relativamente ao teor de óxido de cálcio total também este é muito inferior quando comparado com o carvão queimado no CPEP, que de acordo com a ficha técnica apresentada em **Anexo B**, possui valores na ordem de 1,37% (m/m). Após combustão do carvão obtém-se cinzas do tipo da CV₁ com teores de 0,92 %m/m e do tipo da CV₂ de 0,77 %m/m. Os teores de cálcio presentes nas cinzas volantes são um fator importante ao interferir com o pH do meio. Além disso, o elemento Ca é um dos elementos que apresenta mais mobilidade em meio líquido (**Secção 5.1.11.**).

A presença de cloretos não foi detetada na CV₁ e é de 0,008% (m/m) na CV₂. Pela ordem de grandeza e inexistência num dos casos, demonstra-se que este elemento não é relevante. O teor em cloretos foi quantificado experimentalmente por ser um parâmetro exigido para verificar conformidade das cinzas volantes para as indústrias cimenteiras¹⁰⁵.

Quanto ao teor de sulfatos, atingem-se valores superiores na CV₂ (1,23 %m/m, valor 4 vezes superior ao verificado para a CV₁). De acordo com o trabalho de Xu *et al.*¹⁰⁵, a presença desta espécie reduz a porosidade e tamanho dos poros dos compósitos formados com a incorporação das cinzas volantes e têm implicações noutras características que conferem aos cimentos maior ou menor qualidade, sendo importante a sua determinação. No caso da adsorção, o teor em sulfatos nas cinzas terá implicações, por exemplo ao nível do pH_{pzc} da amostra CV₂, ao proporcionar maiores níveis de acidez.

Quanto aos teores em óxido de silício determinados experimentalmente verifica-se que são similares entre amostras (desvio de 1% relativamente ao valor mais baixo de 55 % verificado para a CV₂). Denote-se aqui que as diferenças entre óxido de silício que foi determinado via análises LQCTP e o determinado pela análise de difração raio-X (XRD) são justificados pela limitação desta última análise (apenas quantifica as amostras na sua fase cristalina). Assim, as

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

percentagens aqui demonstradas são relativas ao teor total dos óxidos de silício sendo os resultados da análise XRD englobadas neste total.

Quanto ao teor de amónia obtêm-se valores aproximados de 224 e 256 ppm para a CV₁ e CV₂, respetivamente. O sistema de tratamento dos gases de redução catalítica seletiva (SCR) (**Secção 2.3.**), pressupõe a injeção doseada de uma solução de amónia na fornalha da caldeira pelo é que perceptível que os valores encontrados para ambos os tipos de cinza possuam a mesma ordem de grandeza, estando apenas dependente desse mesmo doseamento de amónia.

Confrontando ainda o **Anexo B** onde se podem encontrar valores típicos para as cinzas produzidas a partir dos diferentes tipos de carvão, confirma-se que o carvão que deu origem aos tipos de cinza em estudo é do tipo betuminoso, caracterizado por ter como principais componentes além da sílica e alumina, óxido de ferro e de cálcio, com quantidades variáveis de carbono definido pelo teor de inqueimados.

5.1.8. Distribuição granulométrica

Para quantificar a distribuição de tamanho de partículas existentes nos três tipos de cinza volante, efetuaram-se análises granulométricas (**Secção 4.2.7.**). No **Anexo E.2.**, apresentam-se os relatórios da distribuição granulométrica para cada tipo de cinza (CV₁, CV₂, CV₃).

Os resultados obtidos estão sumarizados na Figura 31 onde se fez a representação gráfica dos mesmos através da construção de (i) curva de frequência percentual representada no gráfico pela curva a tracejado com uma banda ou mais (correspondendo a uma população de tamanhos de partículas diferentes) e da (ii) curva cumulativa em função do diâmetro.

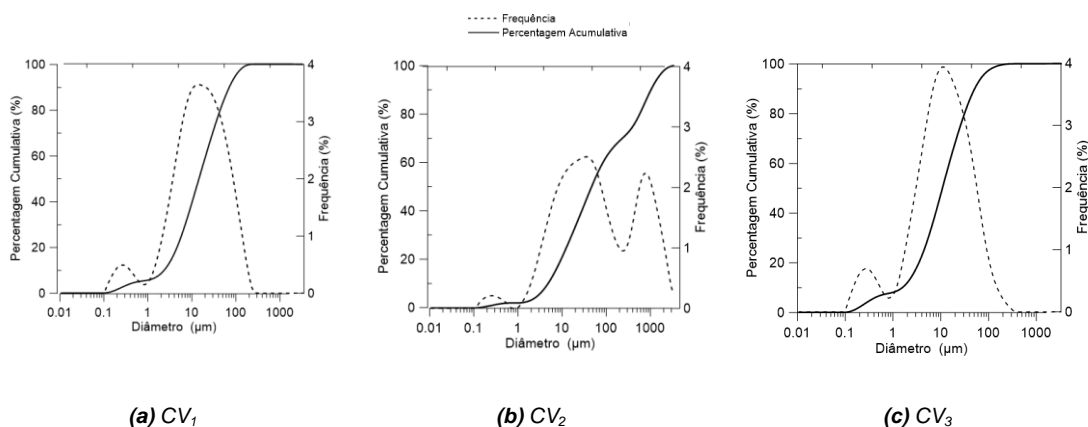


Figura 31 – Distribuição granulométrica da cinza do tipo (a) CV₁, (b) CV₂ e (c) CV₃

A distribuição de tamanhos de partículas da CV₁ e da CV₃ apresentam semelhanças com uma distribuição bi-modal com população de partículas menor para diâmetros menores e outra mais populosa para diâmetros maiores. Tal facto decorre da CV₃ ser originária da CV₁ e,

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

consequentemente, serem mais homogêneas e semelhantes em termos físicos e texturais entre si do que da CV₂. A CV₂ possui uma distribuição tri-modal com uma pequena população a pequenos diâmetros e duas bandas equivalentes para diâmetros superiores. As maiores frações de partículas de cinzas volantes têm diâmetros entre 0,5 e 10 µm, existindo desvios para estes valores na CV₂ devido ao conglomerado de partículas noutras maiores, resultado de um maior teor de humidade e inqueimados.

Avaliando os resultados, os valores modais para a CV₁, CV₂ e CV₃ são respetivamente de 15, 38 e 12 µm, enquanto que o valor de diâmetro médio aproximado é de 14, 16 e 11 µm, calculado por interpolação do valor médio aos 50% da curva cumulativa. Conclusões a cerca do valor do tamanho de partícula abaixo do qual se situam 10, 50 e 90% da amostra em questão encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Determinações granulométricas resultantes do valor de tamanho de partícula abaixo de 10,50 e 90% e $D_{médio}$.

Parâmetro	CV ₁	CV ₂	CV ₃
D _n (10) (µm)	2,66	5,35	1,78
D _n (50) (µm)	16,30	51,90	12,20
D _n (90) (µm)	79,80	1140,00	57,60
D _{médio} (µm)	14,41	15,83	10,75

É na CV₃ que se encontram valores mais baixos de diâmetro e na CV₂ oscilações mais elevadas decorrentes não só da tipologia da amostra como das condições aplicadas ao ensaio que tiveram de ser variadas para combater os problemas associados à técnica de determinação da distribuição granulométrica de um material do tipo da CV₂, conforme se indica na **Secção 4.2.7**.

Em Janoš⁵⁷, para uma cinza com distribuição média de tamanho de partícula de 20 e de 34 µm obtém-se uma A_s de 3,26 e de 5,47 m²/g, respetivamente, indicando um aumento de um parâmetro relativamente ao outro. No caso do presente trabalho tem-se para a CV₁, CV₂ e CV₃ uma distribuição de tamanho de partícula de 14, 16, 11 µm donde resulta uma A_s de 13,2, 9,4 e 7,4 m²/g. Tal como indicado na **Secção 5.1.1.**, a CV₃ é a que apresenta menor área por unidade de massa o que é justificado por ser constituída essencialmente por cinza com baixo conteúdo carbonáceo e, além disso, o facto de se ter destruído a sua estrutura aquando da sua calcinação reduziu-a a um pó fino com tendência à aglomeração promovendo um empacotamento muito idêntico ao de partículas grandes, embora seja constituída por partículas mais pequenas (menor distribuição de tamanho de partículas). Em oposição a CV₁ é a que possui maior valor de A_s , por haver um maior afastamento entre partículas e, apesar de estarmos na presença de materiais de natureza não porosa, existe porosidade interpartículas que se reflete no valor de área superficial. A CV₂ tem posição intermédia por ser formada por partículas de maior dimensão e aglomerados.

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

5.1.9. Análise próxima e elementar

Os resultados experimentais de análise próxima às cinzas volantes CV₁ e CV₂ são apresentados na Tabela 7.

O teor de humidade existente nos dois tipos de cinza volante é substancialmente diferente. Enquanto que na CV₁ é praticamente inexistente, na CV₂ assume o valor aproximado de 10,5 %. A CV₂ poderá ter sido exposta às condições atmosféricas uma vez que o seu destino final seria o aterro, contribuindo assim para o aumento deste parâmetro.

Tabela 7 - Médias e incertezas obtidas da análise próxima realizada às cinzas volantes dos tipos CV₁ e CV₂.

Parâmetro	Humidade (%)	Voláteis (%)	Cinza (%)	Carbono fixo (%)
CV ₁	0,07±0,03	3,40±0,12	94,13±0,00	2,39±0,16
CV ₂	10,46±0,06	4,49±0,14	88,29±0,15	2,52±0,06

Ambos os tipos de cinzas apresentam como esperado baixos valores de matéria de voláteis, os quais resultam de uma combustão quase completa do carvão, tal como é desejável numa central geradora de eletricidade.

O teor de cinzas é mais elevado na CV₁ do que em CV₂ (diferença percentual de $5,84 \pm 0,15$ % relativamente ao valor mais alto verificado para a CV₁ de 94,13 %). Este facto está diretamente ligado ao menor teor de inqueimados na CV₁.

Os resultados da análise elementar às cinzas volantes são apresentados na Tabela 8. Esta análise permite a quantificação dos heteroátomos presentes no material inqueimado das cinzas dos tipos CV₁ e CV₂. Os elementos doseados são o carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N) e enxofre (S). O elemento oxigénio (O) é obtido por diferença relativamente ao conteúdo em inqueimados, tal como descrito anteriormente na **Secção 4.2.9**.

Tabela 8 – Análise elementar do conteúdo carbonáceo presente nas cinzas volantes do tipo CV₁ e CV₂. Os valores expressos em percentagem mássica correspondem a determinações laboratoriais de C/H/N/S.

Elemento % (m/m)	CV ₁	CV ₂
C	5,07	5,85
H	n.d.*	0,61
N	0,26	0,25
S	0,26	0,52
O	0,28	4,48

*n.d. – não detetado

Analisando, os valores obtidos e apresentados na Tabela 8, como esperado, tem-se a percentagem relativa do elemento carbono, nas suas diversas formas, como a mais alta, para ambos os tipos de cinzas. Existem ainda diferenças significativas na presença de hidrogénio e enxofre, sendo que no primeiro caso o elemento passa a existir e, no segundo caso, duplica. Em

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

quantitativos de azoto os valores mantêm-se constantes. Para além da percentagem de carbono, é o elemento oxigénio o que mais contribui para a massa total de inqueimados da amostra. Este valor é mais pronunciado na CV₂, possivelmente devido a uma maior exposição ao ar atmosférico.

Tendo ainda em conta que os grupos de enxofre e azoto se comportam como bases de Lewis (contribuem para a basicidade das CVC), enquanto que o oxigénio e o hidrogénio conferem acidez e, também de acordo com o pH_{pzc} anteriormente determinado na **Secção 5.1.3.**, percebe-se que CV₁ seja a mais alcalina e a CV₂ ligeiramente menos alcalina devido à presença notável de teor de elementos que presumivelmente lhe conferem maior acidez⁹⁷.

5.1.10. Teor de metais

Na Figura 32 apresentam-se os resultados das análises às cinzas volantes dos tipos CV₁ e CV₂, relativas ao teor em metais. Foram analisados laboratorialmente os elementosⁱ arsénio (As), chumbo (Pb), silício (Si), alumínio (Al), zinco (Zn), mercúrio (Hg), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), crómio (Cr), cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K), sódio (Na). Os valores experimentais estão listados no **Anexo E.5.** e resultam da média de 2 ensaios a amostras dos dois tipos de cinzas volantes (CV₁ e CV₂)^j.

Os metais doseados foram divididos em duas categorias de acordo com o seu teor. Os elementos com teores superiores a 1000 mg/kg_{bs}, foram designados como metais maioritários (Figura 32-a) e os metais com teores inferiores a 1000 mg/kg_{bs}, designaram-se metais minoritários (Figura 32-b).

Os dois tipos de cinza (CV₁ e CV₂) apresentam tendências muito semelhantes. Na caracterização química dos digeridos das cinzas volantes verificou-se que os elementos Al, Fe e Si foram os que apresentam concentrações mais elevadas. O elemento Al foi o que apresentou maior concentração, com um valor médio de 115076 e 134799 mg/kg_{bs}, para a CV₁ e CV₂ respetivamente, representando um desvio de 17% entre os dois tipos de cinza. Seguem-se os elementos Si e Mg com desvios pronunciados entre as cinzas de 31 e 25%, respetivamente. Além dos já enunciados, tem-se metais alcalinos e alcalino-terrosos como Mn, Na e Zn com presença notória apesar da classificação de minoritários. Destaca-se a diferença entre cinzas relativamente ao elemento Zn, com um desvio percentual na ordem dos 65%.

ⁱ É de notar que dos elementos quantificados nas cinzas, os que estão presentes em maior quantidade no carvão, são o manganês (Mn), vanádio (Va), zinco (Zn) e crómio (Cr), pela ordem apresentada.

^j Estes resultados são meramente indicativos dado que não foi feita uma seleção de amostra dentro dum determinado intervalo de tamanho de partícula e, de acordo com Barbosa et al.¹²⁰ as conclusões acerca do teor de metais podem ser afetadas.

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

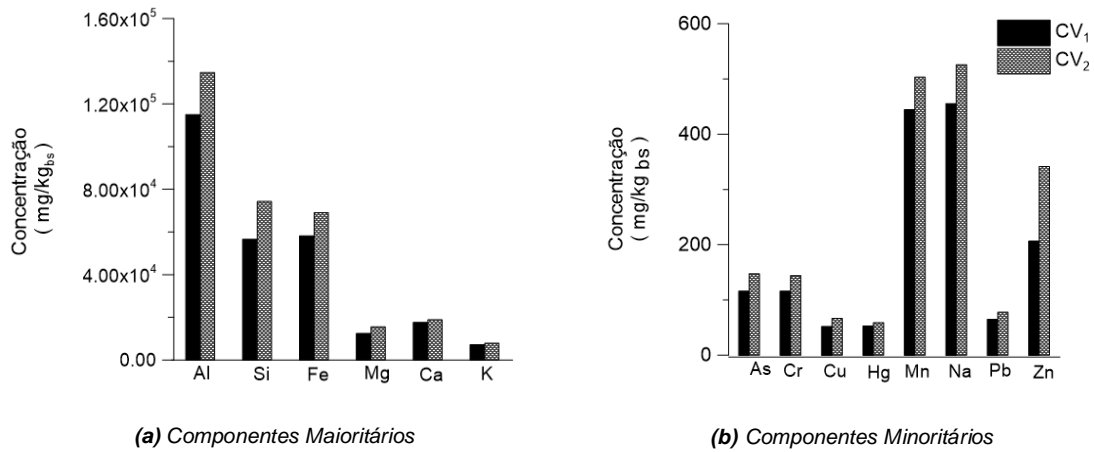


Figura 32 – Teores mássicos de metais (matéria inorgânica) presentes no material em estudo (CV₁ e CV₂).

Com a mesma tendência, a totalidade dos elementos analisados apresenta maiores teores de material inorgânico na CV₂ do que na CV₁ (Figura 33).

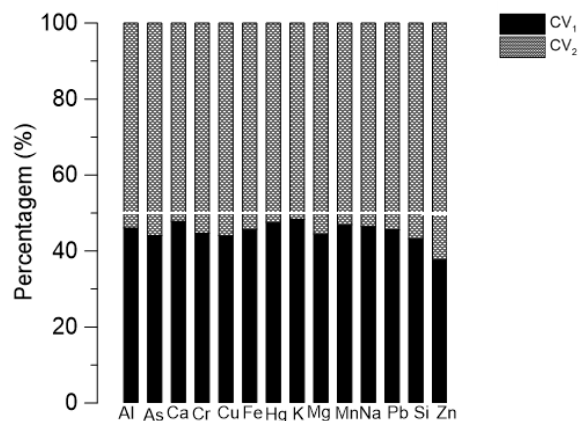


Figura 33 - Normalização de dados para correlação de teor de metais entre cinzas analisadas.

A utilização de cinzas volantes em meio aquoso envolve potencial de lixiviação de alguns dos elementos constituintes. A camada superficial de partículas de cinzas volantes, de espessura com ordem de grandeza dos micrómetros, contém uma quantidade significativa de material facilmente lixiviável depositado na superfície das CVC durante o arrefecimento após a combustão. Apesar de a CV₂, ter maior percentagem da maioria dos elementos (Figura 32 e 33), os valores na generalidade são semelhantes pelo que igual atenção deve recair pelos dois tipos de cinza.

Além da importância de quantificar o teor de metais, importa perceber quais os que sofrem maior mobilidade em meio aquoso, tal como se indica na **Secção 5.1.11.**, onde se pretende inferir se os elementos alvo de estudo constituem perigo para o meio.

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

5.1.11. Testes de lixiviação

O conhecimento dos elementos presentes nos lixiviados das cinzas é muito importante uma vez que, na tentativa de valorização deste material, é fundamental conhecer o seu nível de toxicidade e avaliar os potenciais riscos ambientais. Para compreender plenamente os problemas associados à deposição das CVC em aterro em termos de lixiviação, é importante ter presente que a natureza heterogênea deste material faz com que os elementos não sejam distribuídos uniformemente. Para serem obtidos resultados representativos afetados de erros menores será necessário recorrer a um plano de amostragem rigoroso de forma a que a amostra seja efetivamente representativa existente no aterro da CPEP.

Foram analisados os mesmos elementos referidos na **Secção 5.1.10.** relativamente ao teor de metais presente nas cinzas volantes. Elementos como arsénio (As), chumbo (Pb), silício (Si), alumínio (Al), zinco (Zn), mercúrio (Hg), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), crómio (Cr), cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K), sódio (Na) foram determinados e seguindo o mesmo raciocínio distinguiram-se os componentes em maioritários e minoritários.

A Figura 34 corresponde a uma representação dos teores obtidos experimentalmente para elementos inorgânicos presentes nos lixiviados das cinzas volantes dos tipos CV₁ e CV₂.

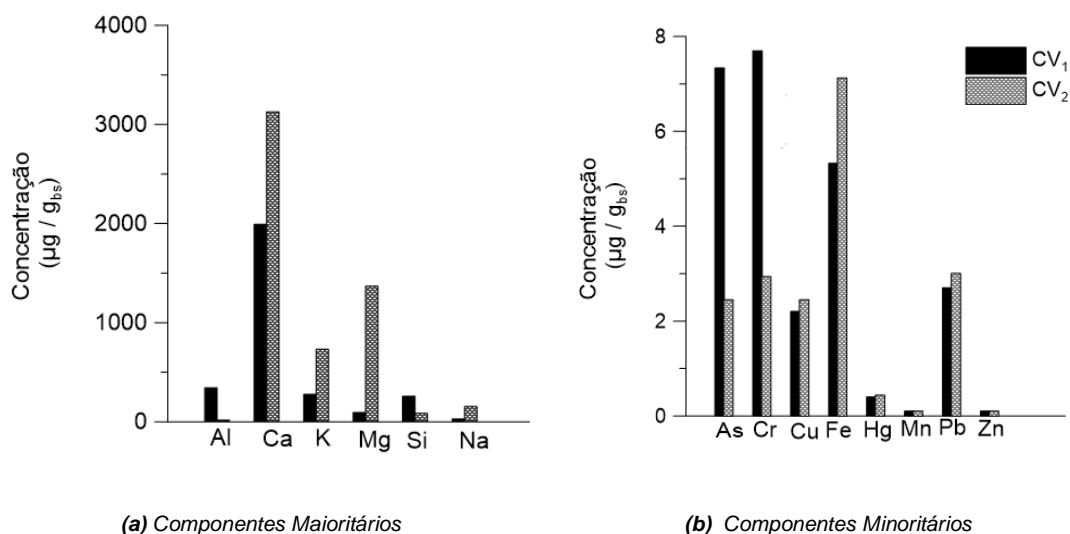


Figura 34 – Teores de metais presentes nos lixiviados da CV₁ e CV₂.

Como componentes que sofrem maior lixiviação e que ainda assim se apresentam maioritários na composição das cinzas volantes tem-se o Ca (CV₂ é 1,6 vezes superior ao valor apresentado pela CV₁ de 1991,42 µg/g_{bs}), Mg (CV₂ é em 15 vezes superior ao obtido para a CV₁ de 91,46 µg/g_{bs}) e K (CV₂ apresenta uma concentração de 729,02 µg/g_{bs}, superior 3 vezes relativamente à CV₁). Por outro lado, embora sofra menos lixiviação há uma diferença acentuada entre cinzas no elemento Al: enquanto na CV₁ apresenta valor de 341,03 µg/L, na CV₂

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

quantificou-se apenas 13,16 $\mu\text{g/g}_{\text{bs}}$ (desvio percentual de 96%). Relativamente aos elementos minoritários (inferiores a 10 $\mu\text{g/g}_{\text{bs}}$) tem-se Cu, Hg, Mn, Pb, Zn, em concentrações inferiores aos respetivos limites de quantificação (LQ) quando obtidos em $\mu\text{g/L}$. No entanto, tendo em linha de conta a quantidade de cinza utilizada para o ensaio bem como o rácio utilizado (descrito na **Secção 4.2.11.**) foi possível fazer normalização dos resultados e quantificar os mesmos embora sejam valores com ordem de grandeza diminuta. Os desvios mais notáveis entre cinzas revelam-se com os elementos, As (68 %), Cr (62 %) e com o Fe (34 %). Todos os resultados se encontram tabelados no **Anexo E.6.**

As diferenças obtidas dever-se-ão ao ponto de recolha das cinzas volantes e da sua consequente tipologia. A maior ou menor mobilidade dos elementos está dependente das diferentes transformações decorrentes durante e após a combustão da fração mineral do carvão, nomeadamente em termos de decomposição, volatilização, fusão, aglomeração ou condensação. Aquando do arrefecimento dos gases de combustão, elementos voláteis condensam na superfície das partículas das CVC, o que resulta num forte gradiente de concentração de elementos dentro de partículas de cinzas volantes mas também num gradiente de lixiviabilidade que difere de acordo com o estado/ponto de recolha da amostra⁹⁵.

Si, Al e Fe que estão amplamente presentes na constituição das cinzas volantes sofrem pouca lixiviação quando comparados com os quantitativos determinados na **Secção 5.1.10.** (o Fe passa à classificação de minoritário por observação da Figura 32-a e 34-b).

Procurou-se ainda classificar os resíduos em estudo, de acordo com os valores-limite definidos no Decreto-Lei n.º 183/2009 de 10 de Agosto¹⁰⁸. Os parâmetros indicados no **Anexo F** foram comparados com a caracterização química dos lixiviados, para posterior classificação dos resíduos quanto à deposição em aterro, para uma razão L/S de 10 L/Kg. Por comparação face ao que foi determinado, verifica-se as cinzas CV₁ e CV₂ são consideradas de não perigosas. O único caso que se encontra fora do limite é o elemento As no caso da CV₁ e que poderia levar a uma classificação de perigosa. No entanto a lixiviação de alguns metais, como As estão dependentes de forma significativa das condições *redox*, devido á exposição da amostra a ar atmosférico durante o armazenamento ou na realização do próprio teste de lixiviação¹⁰⁹.

Outro fator a ser tido em conta é que a mobilidade dos elementos na água é fortemente dependente do pH. Da literatura⁹⁷ sabe-se que o valor de pH pode ser controlado pela razão entre a presença de elementos alcalinos como o Ca e de elementos que se comportem como bases de que é exemplo o S. Pela análise elementar efetuada demonstra-se que a presença de S é aproximadamente o dobro na CV₂ relativamente à CV₁, e que o Ca é o componente mais lixiviável no caso da CV₂. A amostra CV₂ possui mais iões H⁺ que podem permutar com catiões metálicos e consequentemente levar a uma maior valor de condutividade e menor valor de pH da solução. Dos resultados apresentados na Tabela 9, verifica-se efetivamente uma diferença acentuada de pH nos lixiviados das duas cinzas em estudo (CV₁ e CV₂). Sabe-se também que a presença dos metais alcalinos e alcalino terrosos podem formar hidróxidos alcalinizando o meio e, pelas análises passíveis de realizar no LQCTP (**Secção 5.1.7.**), pode-se constatar que pelos

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

elevados teores de óxido de cálcio livre e total, largamente superiores no caso da CV₁ levam naturalmente a que o lixiviado dessa amostra fique automaticamente com pH mais elevado. De referir que o pH da solução é muito importante, pois determina a carga superficial das cinzas volantes e o grau de ionização das espécies em solução¹⁰⁹.

De acordo com Bernardo *et al.*⁹⁷ uma quantidade significativa de Ca, existente essencialmente na forma carbonatada, terá impacto favorável na adsorção de alguns contaminantes em solução aquosa. Outros metais alcalinos em menores quantidades ou catiões como o magnésio (Mg), segundo maior componente a sofrer lixiviação, no caso da CV₂ e K no caso do CV₁ podem contribuir para o equilíbrio de pH.

Tabela 9 - Valores médios obtidos para o pH e condutividade registados nos testes de lixiviação para CV₁ e CV₂.

Tipo de cinza	pH	Condutividade (µs/cm)
CV ₁	10,7	219,15
CV ₂	7,8	370,45

É importante referir que atualmente, a problemática da lixiviação de metais pesados de cinzas volantes obtidas no carvão, bastante atenuada no passado não constitui um problema atual, facto esse verificado com as cinzas em estudo. Apresentando concentrações muito reduzidas ou inferiores aos limites de quantificação de metais pesados e semi-metais, as CVC não deverão constituir uma fonte de potencial toxicidade para as águas residuais ou efluentes a tratar.

Deve-se ter ainda em consideração que além de (i) fatores físicos como tamanho de partícula, homogeneidade de fases minerais, tempo de contacto, fluxo do agente de lixiviação, temperatura, porosidade, permeabilidade da matriz sólida e geometria; (ii) fatores químicos como o equilíbrio químico, cinética, o pH, a possibilidade de complexação de espécies químicas o potencial redox, bem como processos de adsorção, troca iónica e atração eletrostática, afetam a mobilidade de alguns dos elementos¹¹⁰.

5.2. Adsorção em fase líquida

No presente capítulo descrevem-se os parâmetros influenciadores do processo de adsorção que vieram a permitir otimizar a técnica de ensaio de adsorção. Teve-se em conta o tipo e a massa de cinza utilizada, tempo de contacto, temperatura, pH e a separação adsorvente/adsorvato.

Posteriormente avaliou-se o efeito da remoção de corantes e poluentes emergentes em solução aquosa através do contacto com as CVC. Para tal foram realizados estudos cinéticos e isotérmicas de adsorção.

5.2.1. Parâmetros influenciadores do processo de adsorção

(i) Tipo de cinza

Ao longo do trabalho foram avaliados 3 tipos de cinza enquanto material adsorvente: (a) CV₁, cinza volátil conforme, (b) CV₂, cinza volátil não conforme e (c) CV₃, cinza com baixo teor de inqueimados.

As maiores diferenças na CV₁ e CV₂ atribuem-se ao teor de inqueimados (passagem de 5,31 para 8,68 %^om/m), óxido de cálcio livre (de 0,07 % m/m para não detetado), óxido de cálcio total (de 0,92 para 0,77%) e sulfatos (0,36 para 1,23 % m/m). Além disso destaca-se o valor de pH_{pzc} e área superficial específica, sendo que à exceção dos parâmetros referidos, as cinzas são semelhantes, pelo que também se esperaria comportamentos semelhantes na capacidade de adsorção, tal como é visível na Figura 35-a e 35-b. Por outro lado, a realização de ensaios com a cinza calcinada que visava perceber se efetivamente teria potencial de adsorção e avaliar qual a influência do teor de inqueimados (difere das demais por ter sido submetida a um processo de calcinação sendo o seu conteúdo em carbono reduzido). As evidências sugerem que não é a variação mínima de inqueimados que por si só que influencia a eficácia da sua utilização no processo de adsorção. Serão componentes como alumina, sílica, óxido férrico, óxido de cálcio, óxido de magnésio, além da matéria carbonácea nas suas mais diversas formas a influenciar a capacidade de adsorção, facto este que justifica a razão para que se consiga adsorver um dos corantes que serviu de caso de estudo, tal como descrito na **Secção 5.2.2.1.**

Assim, no decorrer deste trabalho são avaliadas as capacidades de adsorção com cinza do tipo da CV₁ e CV₂. Apresenta-se apenas o caso de aplicação com a amostra de controlo CV₃ no único caso em que a mesma apresentou capacidade de remoção (referenciado na Tabela 13 e apresentado na Figura 41-a para o corante Mo₁). No caso apresentado na Figura 35 com a RhB, compara-se precisamente o comportamento dos diferentes tipos de cinza onde se denota que aquando da utilização da CV₃ e posterior aplicação dos dados experimentais ao modelo de Langmuir na forma não linear, que esta não é eficazmente removida do meio, não se conseguindo obter sequer um ajuste razoável devido ao comportamento instável do sistema. À exceção do Mo₁, os restantes corantes estudados em ensaios exploratórios apresentaram

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

comportamento idêntico à RhB. Uma das conclusões mais importantes que se retira deste ensaio é precisamente relativamente ao teor de inqueimados. A base do processo adsorativo, mais do que dependente da fração carbonácea, está ligada à presença de componentes maioritários como sílica e alumina, caso contrário nenhum dos corantes seria adsorvido.

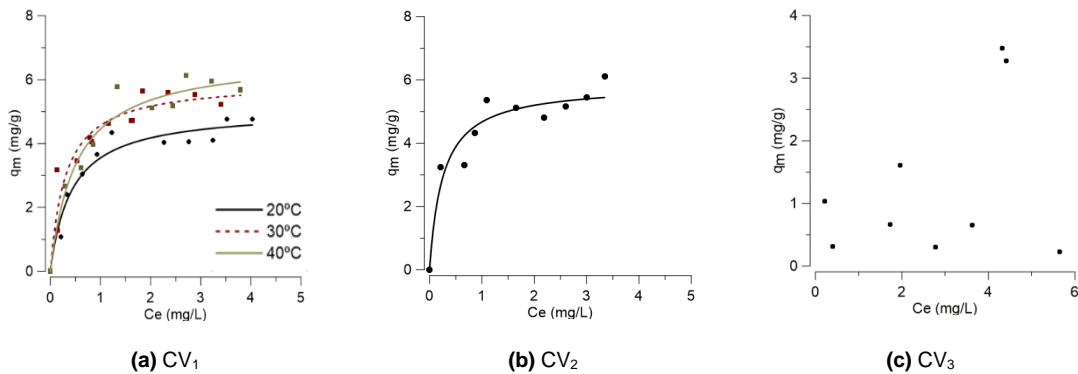


Figura 35 – Comparação dos 3 tipos de cinza avaliada por aplicação do modelo de Langmuir na forma não linear à RhB onde se utiliza em: (a) CV₁, (b) CV₂, (c) CV₃.

(ii) Massa de Cinza

A avaliação do efeito da quantidade de adsorvente utilizado na remoção da espécie poluente em solução, permite quantificar a eficácia do processo. Este estudo possibilita a determinação dos limites em que um adsorvato é adsorvido com uma dosagem mínima de adsorvente.

Como se mostra na Figura 36 à medida que se incrementa a quantidade de cinza utilizada para observação do fenómeno de adsorção maior a quantidade de corante adsorvido, resultado do aumento do número de locais de adsorção disponíveis.

Assim, optou-se por uma massa de 100 mg de cinza para estudos posteriores. A sobredosagem poderia resultar na sobreposição ou agregação de locais de adsorção e prejudicar o processo. A própria interação das partículas bem como o maior estado de agregação pode também levar a um aumento do caminho difusional³⁴. Um valor inferior aos 100 mg poderia ser insuficiente para observação e quantificação do fenómeno de adsorção ou levar a que o adsorvato fosse fracamente ligado ao adsorvente.

É de notar que no caso dos poluentes emergentes com apenas 100 mg o efeito de adsorção era praticamente impercetível e, portanto, recorreu-se à utilização 1000 mg de cinza volante.

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

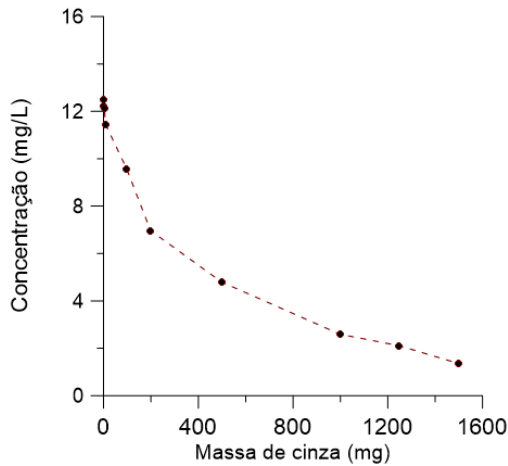
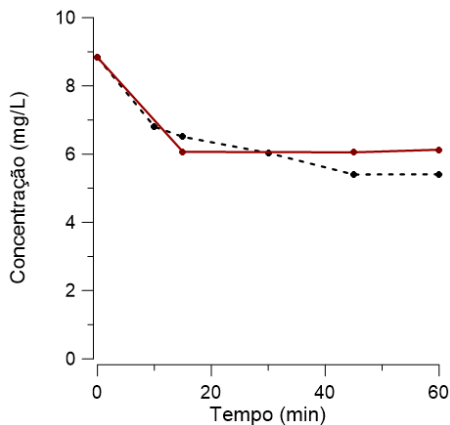


Figura 36 - Estudo da concentração final de corante obtida em função da massa de cinza utilizada. Uso do corante Mo_1 com concentração inicial fixa, pH não controlado, temperatura de $30^{\circ}C$, agitação constante e massa de adsorvente a variar.

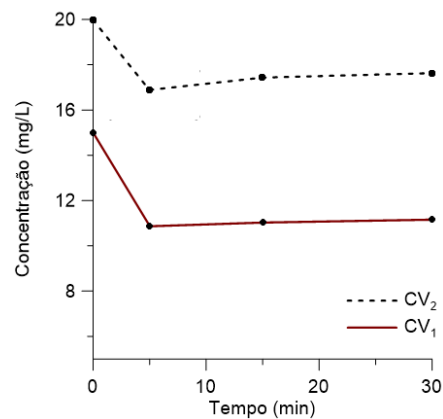
(iii) Tempo de Contacto

Apresenta-se o caso de estudo realizado com o Mo_1 e para o P_{ARA} de forma a avaliar o tempo de contacto mínimo para realização dos ensaios tanto com poluentes do tipo dos corantes como do tipo dos emergentes.

Um tempo de contacto de 15 e 45 minutos, conforme se utilize a CV_1 ou CV_2 (de acordo com a Figura 37-a) é suficiente para o efeito pretendido no caso dos corantes e de 5 minutos para os poluentes emergentes (Figura 37-b), sendo independente da CVC utilizada.



(a) Sistema cinza- Mo_1



(b) Sistema cinza- P_{ARA}

Figura 37 - Estudo do tempo de contacto necessário para equilíbrio de adsorção representando-se em: **(a)** cinza- Mo_1 e **(b)** cinza- P_{ARA} . Sistemas representativos dos restantes corantes e poluentes emergentes em estudo (ensaios com concentrações fixas e leitura de absorvância a tempos de contacto diferentes).

A partir dos tempos anteriormente referidos atinge-se um patamar que será resultado de um mecanismo dinâmico onde se verifica a formação de monocamada. Quando tal ocorre, atinge-

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

se um valor constante onde a quantidade de adsorvida sobre o material atinge o chamado equilíbrio dinâmico. Como seria de esperar a adsorção de espécies é mais rápida nos estágios iniciais e mais lenta perto do equilíbrio¹¹¹.

(iv) Estabilização da Temperatura

Apesar da temperatura ser um parâmetro a considerar no processo de adsorção e ser necessário simular diferentes gamas pelas razões enunciadas na **Secção 4.3.1.**, verificou-se que termoestabilizar as soluções antes de se efetuar efetivamente os ensaios de adsorção não tem impacto nos resultados conclusões obtidas.

Até se atingir a temperatura pretendida decorrem pelo menos 15 min, sendo que quanto maior a temperatura desejada maior o tempo até ocorrer estabilização, conforme se mostra na Figura 38.

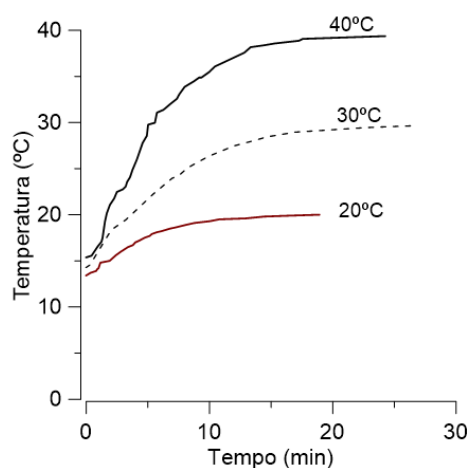


Figura 38 – Simulação do tempo de estabilização da temperatura pretendido para cada ensaio de adsorção.

(v) pH

Dependendo de substrato, denotou-se que existem pequenos desvios ao pH conforme a concentração da solução preparada, mas não significativos. Por outro lado, aquando da adição das CVC, devido ao carácter básico das mesmas, como seria de esperar, há um acréscimo no pH original dos adsorvatos. Em alguns casos, este aumento aquando da junção das CVC é crucial uma vez que também a estabilidade estrutural das moléculas de corante é afetada, como é o caso do corante Mo₁ em que para valores de pH inferiores a aproximadamente 10 apresentava coloração amarela e superior a 12, coloração vermelha. No entanto, a intensidade dos grupos cromóforos dos corantes pelo pH neste caso específico não afeta a quantificação do mesmo uma vez que no espectro de absorvância versus comprimento de onda, a deslocação da banda era lateral e não vertical pelo que não levaria a leituras erradas na absorvância. Com os corantes RhB e MeB, a sua coloração e correspondente comprimento de onda manteve-se inalterável com a mudança do pH pelo que nenhum problema de quantificação surgiu. Já com os corantes MB₉ e Ac₉₃ existiram dificuldades de quantificação e avaliação da capacidade de remoção dos poluentes, uma vez que se tornavam incolores a pH ácidos, havendo mesmo uma gama muito restrita onde se podia efetivamente trabalhar (abaixo de pH 4 e 3, respetivamente).

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

Na Tabela 10 encontra-se o resumo das gamas de trabalho passíveis de utilização para cada corante.

Tabela 10 – Gamas passíveis de quantificação e utilização dos adsorvatos mediante a sua estabilidade.

Adsorvato	Mo ₁	RhB	MeB	MB ₉	Ac ₉₃
pH	2 a 12			≤4	≤3
Estabilidade	pH ≤10 (amarelo), pH ≥12 (vermelho)	Espectro Inalterável		Gama restrita de utilização	

Relativamente aos poluentes emergentes, o pH não parece ser influenciador do processo uma vez que as moléculas se apresentam neutras abaixo dos valores das respetivas constantes de dissociação (pKa) (**Anexo D**). Mesmo para o único caso em que os ensaios de adsorção foram realizados acima do valor de pKa (I_{BU}), o pH não pareceu proporcionar nem alterações ao nível espectral nem ao nível da capacidade de adsorção como se constará na **Secção 5.2.3**. Suspeita-se da fraca dissociação do poluente bem como da pureza do mesmo. Assim, o pH de ensaio dos poluentes emergentes em estudo foi aproximadamente de 5, 8 e 7 para a C_{AF} , P_{ARA} , I_{BU} , respetivamente.

(vi) Separação Adsorvente/Adsorvato

Apesar do método de filtração ser suficiente para separar o sobrenadante do corante para posterior análise, dá azo a maior probabilidade de erro de leitura. Caso o filtro não se encontre bem colmatado ou a pressão exercida pelo êmbolo da seringa seja superior ao desejado poderá provocar projeção de partículas, provocando interferências nos resultados medidos e obrigar a repetições de ensaios.

Assim sendo, a fim de evitar interferências e possível presença de turvação nas medições de absorvância, no passo final dos ensaios de adsorção, antes de se proceder à sua leitura, concluiu-se ser preferível recorrer à centrifugação como método de separação do sobrenadante. O método foi aplicado no decorrer do trabalho, com todos os corantes e poluentes emergentes exceto com o Mo₁ e RhB por terem sido os primeiros a serem explorados.

A centrifugação traz vantagens em termos de rapidez e eficácia, uma vez que se trata de uma simples sedimentação acelerada.

5.2.2. Sistema cinza-corante

As retas de calibração utilizadas bem como os dados que deram origem aos gráficos de cinética e das isotérmicas encontram-se distribuídos nos **Anexos G.2., H e I**, respetivamente.

5.2.2.1. Cinéticas de adsorção

De modo a entender melhor a cinética do processo, aplicou-se o modelo de pseudo-primeira e segunda ordem ao sistema, de acordo com a **Secção 3.4.**, de forma a avaliar o sistema. Porém, além da própria literatura^{54,56,112} confirmar que este de tipo de material é descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem, aquando da simulação com o modelo pseudo primeira-ordem não se obteve um ajuste adequado, pelo que não é apresentado na Figura 39 para desejável comparação entre modelos.

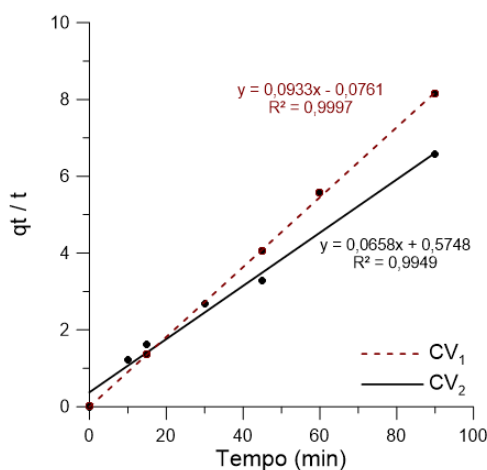


Figura 39 – Ajuste obtido pela aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem, usando como caso de estudo a cinética obtida com o corante Mo_1 , representativo dos restantes adsorvatos.

Paralelamente apresenta-se na Tabela 11, os parâmetros obtidos pelo modelo anteriormente indicado, que referem que efetivamente a CV_2 será a que possui uma capacidade de adsorção maior apesar de ser a CV_1 a mais rápida a atingir esse máximo. O facto de a CV_1 ser mais alcalina levará à criação de mais cargas positivas à superfície, o que poderá fazer com que a diferença de potencial elétrico criado seja mais rápida e, portanto, se atinja o equilíbrio de adsorção mais rapidamente que na CV_2 . Em linha de conta entram também aspetos difusionais associados à aglomeração e heterogeneidade na estrutura da CV_2 que em alguns casos poderá dificultar a retenção dos adsorvatos na sua estrutura.

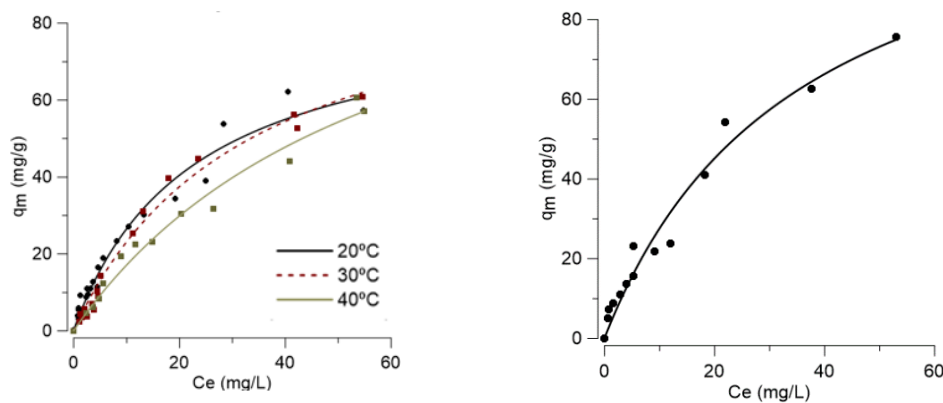
Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

Tabela 11 – Parâmetros das cinéticas de adsorção de pseudo segunda-ordem do corante Mo_1 para a amostra CV_1 e CV_2 . Kp_2 representa a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, q_e calc e q_e exp a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio calculado pelo modelo e obtido experimentalmente, e R^2 o ajuste obtido.

	Kp_2 (g/mg min)	q_e calc (mg/g)	q_e exp (mg/g)	R^2
CV₁	2,75	11,001	11,059	0,9997
CV₂	0,007	15,198	13,685	0,9949

5.2.2.2. Modelos de adsorção

Tal como discutido na **Secção 3.5.**, os dados experimentais das isotérmicas de adsorção podem ser ajustados a diferentes equações. Apresenta-se na Figura 40 as isotérmicas obtidas nas diferentes condições, segundo a aplicação do modelo não linear da isotérmica de Langmuir uma vez que se julga que uma representação de uma regressão não-linear minimiza a soma dos desvios quadrados da previsão (também chamado de soma dos quadrados do erro)^{64,67,70}. As regressões não lineares apesar de estimarem os parâmetros minimizando a SSE (soma quadrados erros), usam um algoritmo iterativo em vez da abordagem linear. Isto significa que para além de especificar o algoritmo, é necessário indicar valores iniciais, existindo assim a possibilidade de não convergir para uma solução ou convergir para um mínimo local em vez de um SSE mínimo global. Apesar destas limitações, autores com Osmari *et al.*¹¹³ sugerem que o uso de regressões não lineares origina regressões mais robustas, em que os resultados não são substancialmente alterados pela exclusão de pontos experimentais.



(a) Mo_1 , CV_1 , diferentes temperaturas

(b) Mo_1 , CV_2 , 30°C

Figura 40 - Isotérmicas de adsorção de **(a)** e **(b)** Mo_1 , **(c)** e **(d)** RhB , **(e)** e **(f)** MeB , **(g)** Ac_{93} , **(h)** MB_9 , para CV_1 e CV_2 . Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir aplicado na sua forma não linear.

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

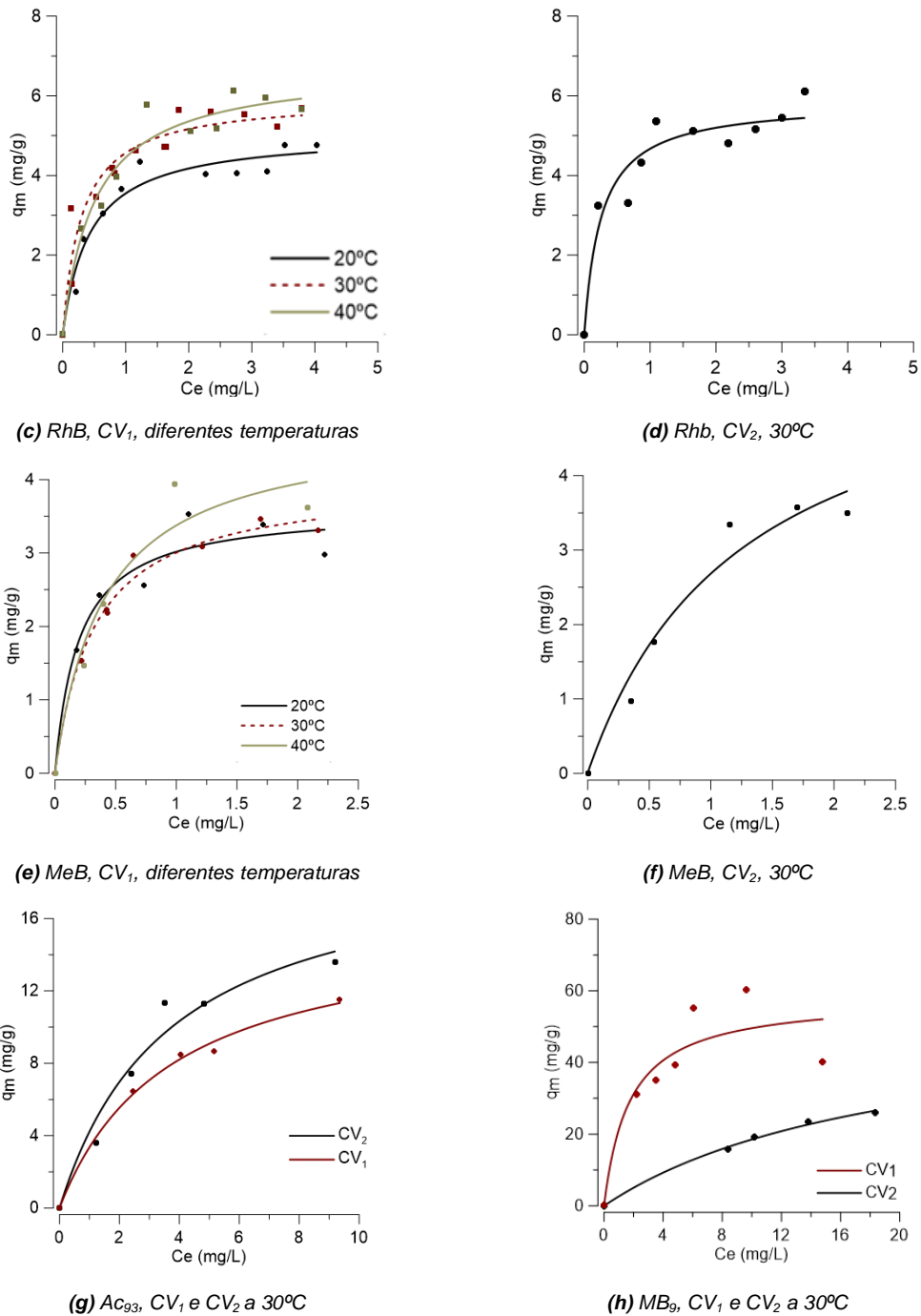


Figura 40 (continuação) - Isotérmicas de adsorção de (a) e (b) Mo₁, (c) e (d) RhB, (e) e (f) MeB, (g) Ac₉₃, (h) MB₉, para CV₁ e CV₂. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir aplicado na sua forma não linear.

Paralelamente realizaram-se ensaios de adsorção com a CV₃ e, por ser um caso particular, como já indicado na **Secção 5.2.1.** apresenta-se a Figura 41 com a aplicação dos dados experimentais ao modelo de Langmuir na sua forma não linear. Apesar de ter sido testada numa fase exploratória para a generalidade dos adsorvatos enunciados, apresenta-se apenas o comportamento da isotérmica em (a) com o corante aniónico Mo₁ (~80 mg/g) e em (b) com o corante catiónico RhB onde a capacidade de adsorção mediante utilização da CV₃ foi

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

praticamente eliminada. Neste último corante para além da diminuição da magnitude do fenómeno de adsorção (quando comparados com os valores para as outras cinzas CV₁ e CV₂) existe ainda uma elevada dispersão de resultados pelo que a própria isotérmica não é passível de ajuste.

É assim notório que com corantes catiónicos as CVC, que nas amostras CV₁ e CV₂ já apresentavam capacidades de adsorção relativamente baixas, nas amostras de CV₃ é eliminada. O mesmo se passa com os restantes corantes, à exceção do Mo₁.

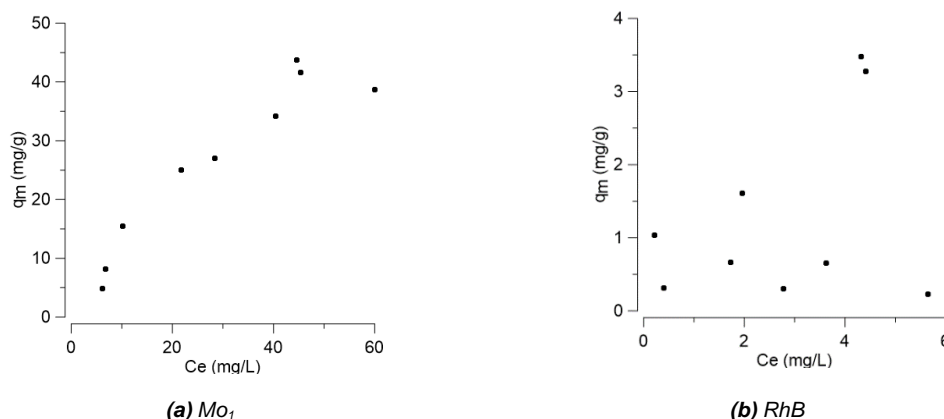


Figura 41 – Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir na sua forma não linear a 30°C, usando a CV₃ com: (a) Corante aniónico Mo₁, e em (b) Corante catiónico RhB.

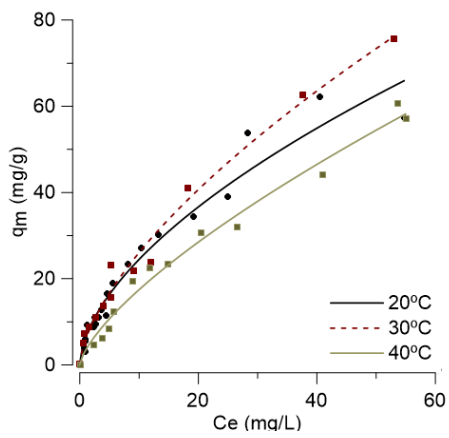
Como já foi referido, a realização de ensaios com a cinza calcinada (CV₃) visava avaliar qual a influência do teor de inqueimados. As evidências sugerem que não é a variação mínima de inqueimados que por si só faz variar a adsorção. Serão componentes como alumina, sílica, óxido férrico, óxido de cálcio, óxido de magnésio, além da matéria carbonácea^k nas suas mais diversas formas e o fenómeno de polarização^l destes componentes em função do pH do meio, a influenciar a capacidade de adsorção. De notar que as cinzas têm no seu conjunto uma percentagem elevada de SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ o que possibilita interações electrostáticas entre eletrões livres da molécula de corante com sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente. Este fator veio a revelar-se predominante relativamente ao baixo teor de carbono fixo e elementar, determinado pelas análises próxima e elementar e que se mantém praticamente constante na CV₁ e CV₂.

Apresenta-se adicionalmente na Figura 42 as isotérmicas obtidas nas diferentes condições, segundo a aplicação do modelo não linear da isotérmica de Freundlich, pelas mesmas razões enunciadas para o modelo descrito anteriormente.

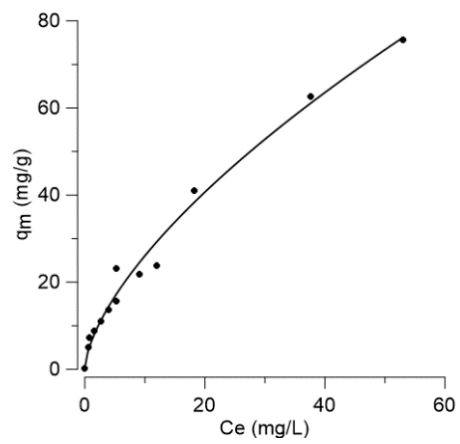
^k Matéria não queimada existente na cinza além do carbono.

^l Acumulação de cargas numa interface.

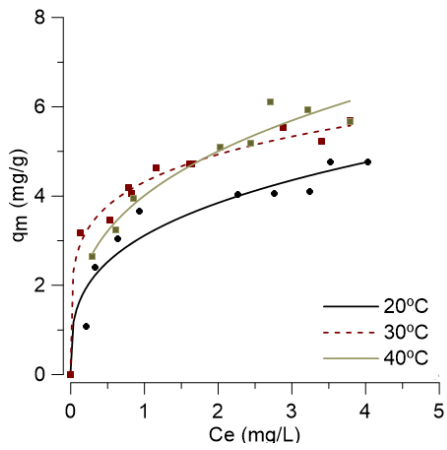
Capítulo V – Resultados experimentais e discussão



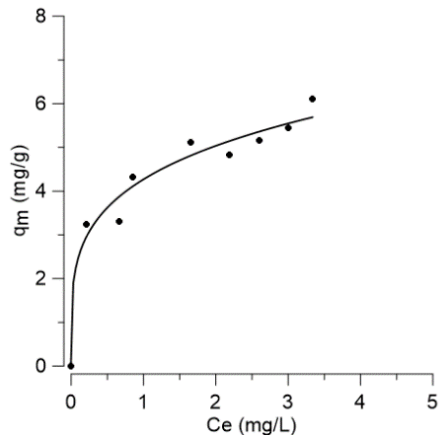
(a) Mo₁, CV₁, diferentes temperaturas



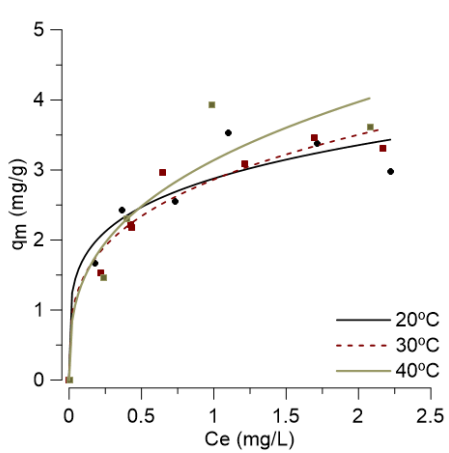
(b) Mo₁, CV₂, 30°C



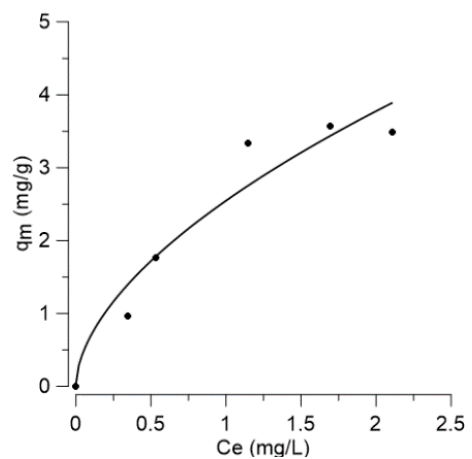
(c) RhB, CV₁, diferentes temperaturas



(d) RhB, CV₂, 30°C



(e) MeB, CV₁, diferentes temperaturas



(f) MeB, CV₂, 30°C

Figura 42- Isotérmicas de adsorção de (a) e (b) Mo₁, (c) e (d) RhB, (e) e (f) MeB, (g) Ac₉₃ e (h) MB₉.

Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich, aplicado na sua forma não linear.

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

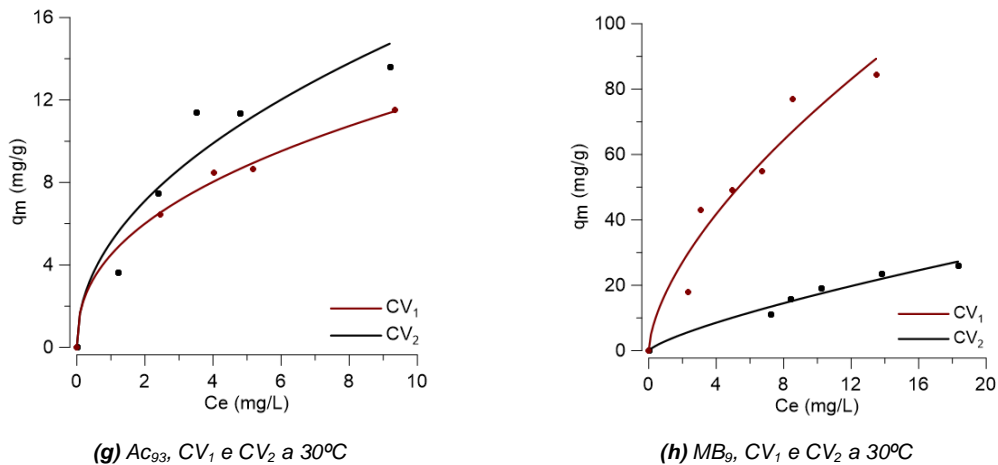


Figura 42 (continuação) – Isotérmicas de adsorção de (a) e (b) Mo_1 , (c) e (d) RhB , (e) e (f) MeB , (g) Ac_{93} e (h) MB_9 . Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich, aplicado na sua forma não linear.

É de notar que a determinação do modelo teórico bem como parâmetros e respetivas incertezas associadas foram obtidas com recurso ao *Software Table Curve 2D v.5.01*. depois de um tratamento preliminar no Excel onde alguns pontos experimentais foram desprezados por se afastarem da tendência dos restantes valores e, não serem considerados pontos de alavanca. Antes da análise dos parâmetros obtidos dos modelos aplicados, veja-se como exemplo demonstrativo o impacto das incertezas associadas a cada parâmetro, na Tabela 12.

Tabela 12 – Caso de estudo dos parâmetros e incertezas obtidas da isotérmica ajustada ao modelo de Langmuir na forma não linear. Mo_1 , a $30^{\circ}C$ com CV_1 .

Parâmetros		Incerteza (%)	Máximo	Mínimo
q_m (mg/g)	$99,6 \pm 7,259$	7,288	106,860	92,342
K_L (dm ³ /mg)	$0,030 \pm 0,004$	13,620	0,034	0,026

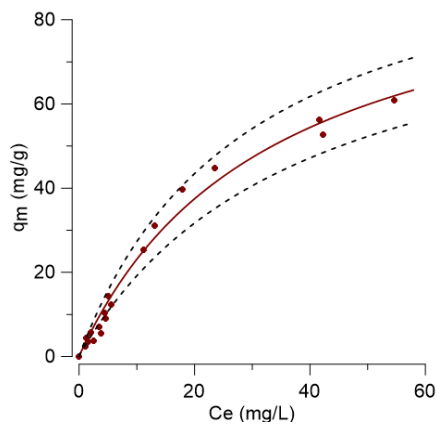


Figura 43 – Visualização do intervalo de confiança que abrange os pontos experimentais de acordo com a afetação dos parâmetros pelas respetivas incertezas calculadas pelo *Software Table Curve 2D v.5.01*. Corante Mo_1 , a $30^{\circ}C$ com CV_1 .

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

É perceptível que apesar de haver desvios entre os dados experimentais relativamente ao modelo teórico de ajuste, não há mudança das conclusões. De notar, no entanto, que corroborado pelo desvio padrão do ajuste (medida de erro mais utilizada para avaliação ajustes não lineares) se percebe que foi com este corante que existiram mais dificuldades de ensaio uma vez que não se chega a um patamar de equilíbrio de adsorção bem definido apesar dos esforços feitos neste sentido, nomeadamente pela utilização de soluções mais concentradas.

Tanto os parâmetros obtidos pelo modelo de *Langmuir* como pelo modelo de *Freundlich* são sumariados nas Tabelas 13, juntamente com os coeficientes de correlação obtidos (R^2 e R^2_{ajustado}), desvio padrão do ajuste (σ^2) e respetivas incertezas associadas aos parâmetros obtidos.

Tabela 13 – Parâmetros obtidos por aplicação da isotérmica de Langmuir q_m (mg/g) e K_L (dm³/mg) e de Freundlich K_F e n_F nas condições referenciadas.

R^2 coeficiente de determinação, R^2 ajustado coeficientes de determinação ajustados, σ^2 desvio padrão do ajuste.

Condições			Aplicação do modelo da isotérmica de Langmuir					Aplicação do modelo da isotérmica de Freundlich				
Adsorvato	Adsorvente	T(°C)	q_m (mg/g)	K_L (dm ³ /mg)	R^2	R^2 ajustado	σ^2	K_F	n_F	R^2	R^2 ajustado	σ^2
Mo1	CV ₁	20	85,7 ± 6,6	0,044 ± 0,007	0,9693	0,9661	3,2883	6,4 ± 0,67	1,71 ± 0,09	0,9624	0,9585	3,6393
		30	99,6 ± 7,2	0,030 ± 0,004	0,9855	0,9838	2,5290	4,8 ± 0,8	1,5 ± 0,1	0,9482	0,9424	4,8733
		40	119,4 ± 16,9	0,017 ± 0,004	0,9807	0,9768	2,8481	3,4 ± 0,5	1,41 ± 0,07	0,9854	0,9825	2,4760
	CV ₂	30	124,8 ± 16,1	0,028 ± 0,006	0,9694	0,9638	4,2536	5,9 ± 0,6	1,552 ± 0,008	0,9851	0,9822	2,9034
	CV ₃	30	73,0 ± 16,6	0,024 ± 0,011	0,93841	0,9178	3,8235					
RhB	CV ₁	20	5,1 ± 0,3	2,3 ± 0,5	0,9522	0,9403	0,3562	3,1 ± 0,2	3,3 ± 0,5	0,9373	0,9194	0,4215
		30	5,9 ± 0,3	3,3 ± 0,9	0,9182	0,9034	0,5060	4,324 ± 0,007	5,2 ± 0,4	0,9855	0,9819	0,2005
		40	6,7 ± 0,4	1,9 ± 0,5	0,9518	0,9398	0,4275	4,0 ± 0,1	3,1 ± 0,4	0,9415	0,9181	0,3387
	CV ₂	30	5,8 ± 0,4	3,9 ± 1,5	0,9181	0,8946	0,5345	4,3 ± 0,1	4,2 ± 0,7	0,9666	0,9555	0,4862
	CV ₃	30										
MeB	CV ₁	20	3,6 ± 0,3	5,1 ± 1,8	0,9493	0,9239	0,3000	2,9 ± 0,1	4,5 ± 1,5	0,9208	0,8813	0,3747
		30	3,9 ± 0,2	3,1 ± 0,5	0,9837	0,9773	0,1585	2,8 ± 0,1	3,4 ± 0,6	0,9585	0,9419	0,2536
		40	4,7 ± 0,7	2,5 ± 1,1	0,9484	0,8968	0,4225	3,1 ± 0,3	2,9 ± 1,1	0,9001	0,8002	0,5879
	CV ₂	30	6,0 ± 1,3	0,8 ± 0,3	0,9635	0,9391	0,3227	2,5 ± 0,2	1,7 ± 0,4	0,9389	0,8981	0,4147
AB₉₃	CV ₁	30	15,8 ± 1,3	0,26 ± 0,05	0,9942	0,9884	8,8480	4,5 ± 0,3	2,4 ± 0,2	0,9965	0,9930	0,2936
	CV ₂	30	19,9 ± 2,9	0,27 ± 0,08	0,9660	0,9490	0,6982	5,1 ± 0,9	2,1 ± 0,4	0,9313	0,8969	1,4219
MB₉	CV ₁	30	58,1 ± 11,4	0,6 ± 0,5	0,8291	0,7436	0,2793	17,6 ± 4,2	1,6 ± 0,3	0,9382	0,9073	8,1919
	CV ₂	30	55,4 ± 7,8	0,05 ± 0,01	0,9965	0,9930	1,0001	3,0 ± 0,9	1,3 ± 0,2	0,9712	0,9520	1,7996

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

Procedeu-se ainda à aplicação da isotérmica de Temkin na sua forma linear, segundo a Equação 9 para os sistemas com o adsorvato Mo_1 estando os resultados indicados na Figura 44.

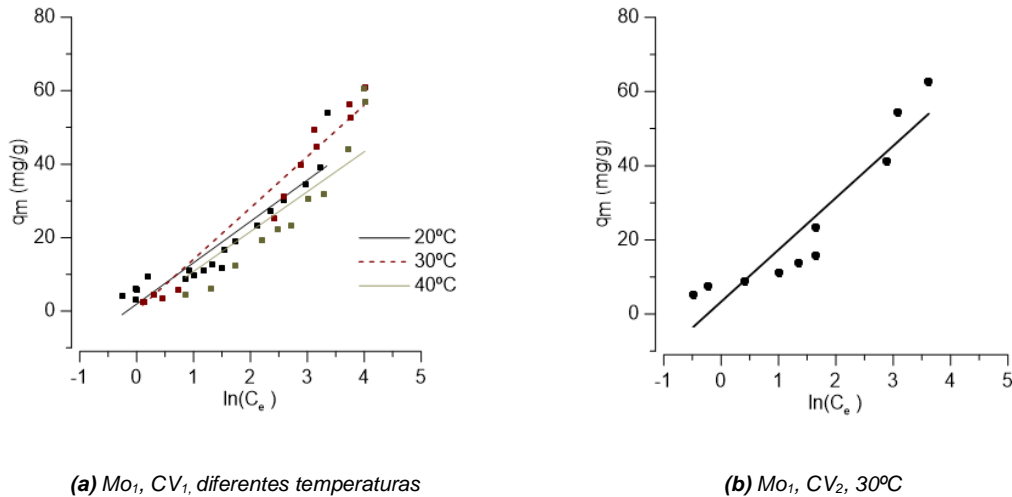


Figura 44 - Aplicação do modelo de Temkin com o adsorvato Mo_1 .

Da mesma forma apresentam-se os parâmetros obtidos por aplicação da isotérmica de Temkin na sua forma linear. Tal como mencionado na **Secção 3.5.3.**, a isotérmica Temkin é baseada no pressuposto de que a energia de adsorção diminui linearmente com o preenchimento da superfície devido às interações adsorvente-adsorvente. Os resultados da Tabela 14 mostram que a mesma não se adequa ao sistema, fato perceptível pelos desvios dos declives e ordenadas na origem obtidos.

Tabela 14 - Parâmetros obtidos por aplicação da isotérmica de Temkin na forma linear onde a se refere ao declive e b ordenada na origem da reta de ajuste do modelo; B à variação da energia de adsorção (J/mol); A à constante de equilíbrio de Temkin (L/g).

Condições	a	b	R^2	R^2 ajustado	B (J/mol)	A (dm ³ /g)	
20°C	$1,9 \pm 1,8$	$11,2 \pm 1,0$	0,8761	0,8611	216,5	1,2	
CV₁	30°C	$1,2 \times 10^{-4} \pm 2,1$	$14,0 \pm 0,8$	0,9682	0,9618	180,1	1,00
	40°C	$1,2 \times 10^{-5} \pm 7,5$	$10,9 \pm 2,6$	0,7987	0,7485	239,4	2,7
CV₂	30°C	$3,1 \pm 3,8$	$14,0 \pm 1,9$	0,8691	0,8317	179,8	1,2

Evidencia-se assim a dificuldade de aplicação deste modelo à fase líquida, uma vez que outros fatores que conferem complexidade ao sistema não foram considerados no

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

desenvolvimento do modelo⁶⁴. Destaca-se o pH, a organização das moléculas na superfície do adsorvente e até mesmo a solubilidade do soluto no meio líquido em questão.

Os ajustes obtidos da aplicação da equação de Temkin na sua forma linear revelam erros de ajuste elevados ainda assim é notório que um aumento de temperatura de 20 para 40°C traduz-se num valor de variação da energia de adsorção (B), bem como um aumento da constante de equilíbrio de Temkin. No entanto para os 2 tipos de cinza estudados, os parâmetros obtidos são praticamente constantes, o que está de acordo com a caracterização realizada na **Secção 5.1**.

Face aos resultados obtidos pela aplicação da isotérmica de Temkin para o sistema com o adsorvato Mo₁ optou-se por não usar este mesmo modelo noutros adsorvatos.

Por outro lado, evidencia-se que ambos os modelos de Langmuir e Freundlich são passíveis de ser utilizados para descrever o sistema adsorvente-adsorvato, embora seja o de Langmuir o menos afetado de erro. Pela análise numérica dos resultados das duas isotérmicas Langmuir e Freundlich a opção de ajuste recaiu na primeira. Esta seleção é validada pelo facto de a qualidade do ajuste dos dois modelos ser muito equivalente senão ligeiramente superior para a isotérmica de Langmuir e, principalmente pelo facto do modelo da isotérmica de Freundlich ser inteiramente empírico. Como se indica na **Secção 3.5.2.**, pelos pressupostos do modelo de Freundlich, a distribuição de energia para os locais de adsorção é essencialmente do tipo exponencial, ao invés do tipo uniforme como considerada no desenvolvimento da equação de Langmuir. Outra limitação que se verifica no modelo de Freundlich relaciona-se com a forma da equação aplicada que sugere que o valor de k_F pode continuar a aumentar, à medida que a concentração de equilíbrio (C_e) aumenta. Contudo, analisando o processo de adsorção, é fisicamente impossível, pelo que podemos concluir que dados experimentais que possuem elevados valores de C_e não são bem ajustados à equação de Freundlich, sendo todos estes fatores que fazem com que o modelo de Langmuir seja o que melhor se ajusta, indicando a formação de monocamada do adsorvato na superfície do adsorvente⁶⁴.

Para uma mais fácil interpretação dos resultados foi construída a Tabela 15, permitindo avaliar a influência de cada um dos parâmetros da isotérmica de Langmuir.

Compreendendo paralelamente que as maiores diferenças não se verificam nas capacidades entre cinzas mas sim no tipo de adsorvato alguns comentários justificativos são feitos na Tabela 16. Seguindo os pressupostos do modelo de Langmuir as CVC têm uma maior capacidade de remoção dos corantes na seguinte ordem Mo₁ > MB₉ > AC₉₃ > RhB > MeB.

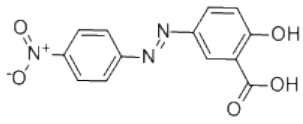
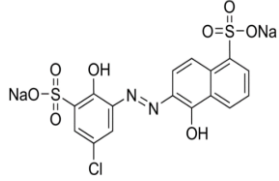
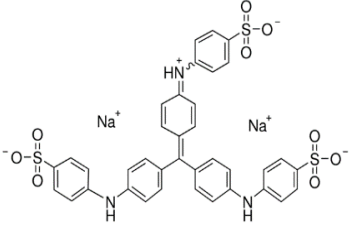
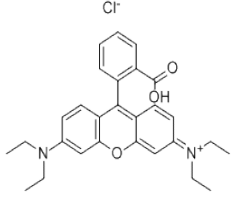
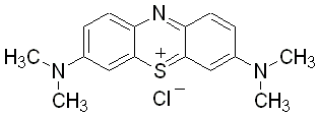
Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

Tabela 15 – Avaliação da influência de cada um dos parâmetros da isotérmica de Langmuir na capacidade de adsorção dos corantes por parte das CVC nas diferentes condições de ensaio.

Adsorvato	Observações	Comentários
Mo₁	$Cv_2 > Cv_1$ $T^{+-} \cdot q_m$	- O valor de q_m máx verifica-se com a Cv_2 . O maior tamanho de partícula e o maior estado de agregação poderá ter efeito benéfico na adsorção do Mo_1 à superfície da cinza, uma vez que é o corante que possui tamanho molecular inferior dentro dos estudados e, portanto, há maior possibilidade de retenção na molécula nos locais disponíveis;
		- O facto de a Cv_1 ser mais alcalina leva à criação de mais cargas positivas à superfície, o que poderá fazer com a diferença de potencial elétrico criado seja mais rápido e, portanto, se atinja o equilíbrio de adsorção mais rapidamente que na Cv_2 , o que se traduz na maior afinidade do parâmetro K_L (constante de equilíbrio) aos 20°C com Cv_1 ;
		- O facto da Cv_3 apresentar capacidade de adsorção indica que não é o teor de inqueimados exclusivamente a condicionar a capacidade de adsorção. Propriedades químicas e fase mineral, englobando grupos funcionais como SiO_2 e Al_2O_3 têm papel determinante.
RhB	$Cv_2 < Cv_1$ $T^{+-} \cdot q_m$	- A uma temperatura 40°C a adsorção é favorecida (promove-se o fenómeno de difusão);
		- Nas mesmas condições de temperatura as cinzas são semelhantes em capacidade de adsorção;
		- Nada se pode inferir sobre a constante de equilíbrio k_L dados os erros associados aos ajustes do parâmetro;
		- A capacidade de adsorção com a Cv_3 é praticamente eliminada.
MeB	$Cv_2 > Cv_1$ $T^{+-} \cdot q_m$	- Diferença pronunciada entre cinzas, sendo que é com a Cv_2 que se atinge o máximo de capacidade de adsorção evidenciada pelo parâmetro q_m ;
		- Relativamente à influência da temperatura, o seu aumento volta a favorecer o processo adsorativo;
		- Pelas mesmas razões apresentadas para o corante Mo_1 , é com a Cv_1 que se alcança maior valor de k_L .
*AB₉₃	$Cv_2 > Cv_1$	- Com o corante AB_{93} , verifica-se que a Cv_2 possui ligeiramente maior capacidade de adsorção, mas as afinidades adsorvente-adsorvato levam a que a constante k_L seja semelhante.
*MB₉	-----	- Pelos erros de ajuste verificados não se pode inferir com clareza sobre a maior ou menor capacidade de adsorção das cinzas face ao adsorvato.

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

Tabela 16 – Avaliação da influência dos corantes catiónicos e aniônicos na eficiência das CVC.

	Caraterísticas	Observações
Langmuir: q_m (mg/g) $Mo_1 > MB_9 > Ac_{93} > RhB > MeB$	<p>- MM: 287,23 g/mol - Cariz ácido (pH ~5)</p> <p>Mo₁</p> 	<p>- pH < pH_{pzc} favorece que a superfície do adsorvente seja carregada positivamente;</p> <p>- Grupos ácidos contendo oxigénio, têm um efeito positivo no processo de adsorção;</p> <p>- Mo₁ apresenta maior afinidade com a CVC. A sua estrutura e tamanho inferior do adsorvato relativamente aos demais, bem como interação da carga positiva (N⁺) com os grupos nas partículas que possam ter excesso de carga negativa das CVC pode ser benéfico;</p>
	<p>- MM: 502,81 g/mol - Cariz ácido (pH ~4)</p> <p>MB₉</p> 	<p>- Eletrões livres da molécula do corante e interações eletrostáticas entre os aniões e os locais protonados das CVC influencia o mecanismo de adsorção^{52,111,114};</p>
	<p>- MM: 799,81 g/mol - Cariz ácido (pH ~3)</p> <p>Ac₉₃</p> 	<p>- O MB₉ e o Ac₉₃ são menos adsorvidos que o Mo₁ devido ao excesso de iões OH⁻ que competem com os grupos SO₃⁻ presentes na molécula do corante⁵². Outra razão é o facto de possuírem pH inferiores ao Mo₁, levando a uma maior concentração de iões H⁺ presentes em solução e que competem com os catiões pelos sítios ativos disponíveis¹¹¹.</p>
Corantes Catiônicos	<p>- MM: 479,01 g/mol - Cariz básico (pH ~8)</p> <p>RhB</p> 	<p>- pH da solução de adsorvato ligeiramente menor que pH_{pzc}, não favorece remoção deste tipo de corante;</p> <p>- Normalmente catiões adsorvidos a altos valores de pH pela deposição de iões OH⁻ na superfície do adsorvente¹¹¹;</p> <p>- Os valores de q_m não variam o suficiente para inferir se a estrutura, tamanho interferem significativamente no processo;</p>
	<p>- MM: 319,85g/mol - Cariz básico (pH ~8)</p> <p>MeB</p> 	<p>- Presença de grupos ácidos na superfície do adsorvente, origina grupos funcionais oxigenados e favorece capacidade de adsorção dos corantes catiónicos.</p>

É de notar que excetuando a CV₃, em que se reduziu o teor de inqueimados, a CV₁ e CV₂ contêm teores aproximados de 5 e 8% respetivamente, e teores de carbono fixo e elementar relativamente próximos, podendo esta fração carbonácea interagir com os grupos funcionais que

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

contêm oxigénio do material corado¹¹¹. No entanto, o constituinte maioritário das cinzas volantes do carvão são realmente a sílica e alumina, que em contacto com a fase aquosa, formam compostos hidroxilados à superfície (influenciados pelas concentrações de iões H^+ e OH^-) que permitem o desenvolvimento de cargas positivas ou negativas na superfície do adsorvente. A superfície carregada interage com as espécies carregadas presentes em meio aquoso e a carga elétrica à superfície do adsorvente é também medida pelo ponto de carga zero (pHpzc), determinado na **Secção 5.1.3**. Assim compreende-se que a variação da capacidade de adsorção verificadas face ao material em estudo são maioritariamente determinadas pelo pH, considerando as diferenças de estrutura dos corantes bem pelo pHpzc das cinzas.

No caso dos corantes aniónicos associado ao pH dos mesmos, a adsorção é favorecida a baixos valores de pH (devido à associação de iões H^+)¹¹¹ e, embora as CVC façam aumentar o pH da solução de adsorvato original, não é um aumento pronunciado, pelo que o valor de pH se mantém inferior ao pHpzc. A superfície do adsorvente é carregada positivamente e é favorável para a interação com este tipo de corante. As interações dispersivas entre os eletrões π localizados na superfície do adsorvente e os eletrões livres da molécula de corante presentes nos anéis aromáticos das moléculas têm um papel dominante no processo de adsorção. No caso dos corantes MB₉ e o Ac₉₃, o excesso de iões OH^- competem com os grupos SO_3^- presentes na molécula do corante, levando a menores capacidades de remoção destes poluentes.

No caso dos corantes catiónicos, tem-se como condição favorável o pH do meio ser superior ao pHpzc, devido às atrações de Coulomb e a existência de maiores potenciais eletrostáticos⁵². Os grupos polares dos adsorventes estão envolvidos na formação de ligações com os corantes catiónicos e a interação entre a carga N^+ e S^+ presente na RhB e no MeB com grupos Si/O^- e Al/O^- faz com que haja adsorção. Em meio alcalino a sílica e a alumina são convertidas nos locais funcionais ionizáveis do tipo SiO_2^- e $Al_2O_3^-$ e, portanto, as ligações de corantes carregados positivamente nessas superfícies tornam-se muito favoráveis, resultando numa adsorção aprimorada deste tipo de poluente. Tendo os corantes catiónicos em estudo $pH \sim 8 < pHpzc$ (conforme determinado na **Secção 5.1.3**), não são tão retidos uma vez que não se verifica uma diferença de potencial elétrico acentuada. Este mecanismo seria favorecido se o pH fosse largamente maior que o pHpzc.

Considerações adicionais:

(i) Efeito do pH. Compreendendo a importância crucial do parâmetro pH, em termos de adsorção e estabilidade ou não do substrato, foram realizados ensaios para se perceber qual a implicação nas percentagens de corante removido (Figura 45). De notar que só foi possível realizar este estudo com o Mo₁, a RhB, e o MeB, porque como já foi referido o Ac₉₃ e o MB₉ não permitiam trabalhar numa gama de pH muito ampla.

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

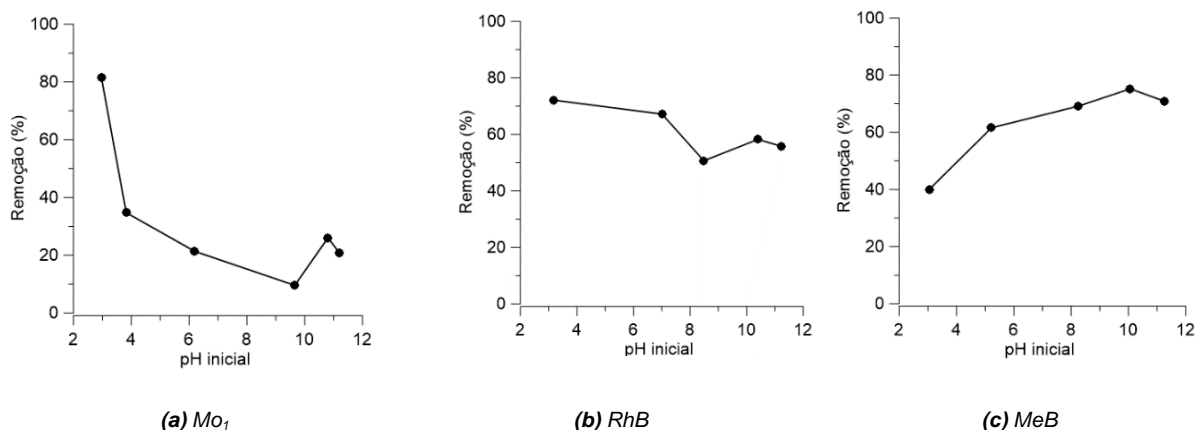


Figura 45 - Avaliação da capacidade de remoção do corante (a) Mo_1 , (b) RhB e (c) MeB , em função da variação do pH inicial. Ensaio com concentração fixa de corante e utilizando CV_1 como adsorvente.

Pela observação da Figura 45, concluiu-se assim que para o corante RhB e Mo_1 se potencia a sua remoção em gamas ácidas e para o MeB em gamas básicas, atingindo-se percentagens de remoção próximas de 80%, no seu máximo. É de notar que tanto a RhB como o MeB são corantes catiónicos que diluídos em água, têm pH alcalino no seu estado original e apresentam, no entanto, máximos de adsorção em condições diferentes o que poderá estar relacionado com os grupos/locais ionizáveis presentes nas próprias moléculas. A adsorção de MeB é elevada em valores elevados de pH (devido à deposição de cargas negativas OH^- e SiO^-/AlO^- , na superfície do adsorvente). No caso da RhB , o aumento da capacidade de remoção em gamas ácidas poderá dever-se à presença de grupo ácido na estrutura do corante que se pode dissociar à medida que o pH aumenta, aumentando também a carga negativa na molécula do corante¹¹¹.

(ii) Efeito da temperatura. De acordo com os princípios da termodinâmica a adsorção é um fenómeno exotérmico⁴³ e, deste modo, seria expectável que um aumento de temperatura conduzisse, na generalidade a um decréscimo da capacidade de adsorção. Porém, na literatura existem muitos casos que estão de acordo com resultados experimentais evidenciados no trabalho. De acordo com Galhetas⁴⁰ tem-se que o efeito da temperatura é positivo na capacidade de adsorção, onde a constante de adsorção q_m aumenta com o aumento da temperatura. Todas as isotérmicas são positivas, regulares e côncavas em relação ao eixo das abcissas referente à concentração. No caso particular da adsorção em fase líquida, a explicação destes resultados termodinamicamente ilógicos tem considerado diversas hipóteses. A mais comum admite que a elevada mobilidade das moléculas a temperaturas mais elevadas facilita a sua difusão nos microporos mais estreitos do adsorvente (efeitos difusionais), sendo aqui necessário ter em conta as propriedades dos corantes em estudo, sobretudo em termos de estrutura molecular e grupos moleculares presentes no mesmo. Outra possível explicação é o relacionamento da temperatura com algumas interações de natureza química. Assim, nos casos em que com um aumento de temperatura, há um aumento na quantidade de corante adsorvido, diz-se que o processo é endotérmico, a energia cinética, baseada na velocidade de difusão das intrapartículas do

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

adsorvato aumenta e aumenta também a quantidade de moléculas de corante e aumenta o número possível de locais ativos^{25,46,54,114,115}.

5.2.3. Sistema cinza-poluente emergentes

Depois de otimizada a técnica para a realização de isotérmicas de adsorção com os corantes, para os poluentes emergentes avaliou-se apenas de forma mais incidente parâmetros específicos. As retas de calibração utilizadas bem como os dados que deram origem aos gráficos de cinética e das isotérmicas encontram-se distribuídos nos **Anexos G.3., H e I**, respetivamente.

5.2.3.1. Cinéticas de adsorção

A cinética de adsorção dos poluentes emergentes foi também avaliada, sendo apresentado o caso de estudo cinético realizado com o P_{ARA}.

Da mesma forma que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é o que melhor se ajusta para o sistema CVC-corante, também para os poluentes emergentes o é, conforme se demonstra na Figura 46, pela observação dos R² de 0,9997 e 0,9975 no caso da CV₁ e da CV₂, respetivamente.

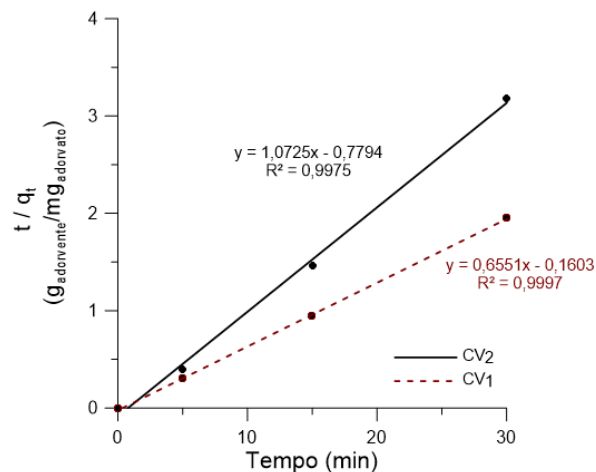


Figura 46 – Ajuste obtido por aplicação do modelo de pseudo-segunda ordem, com o P_{ARA} como poluente representativo dos restantes.

Para determinação dos parâmetros associados ao modelo em questão teriam de se obter mais pontos experimentais de forma a que a ordenada na origem tivesse valor positivo, de outra forma não agregam valor pelo que não são aqui apresentados.

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

5.2.3.2. Modelos de adsorção

Apresentam-se na Figura 47, as isotérmicas obtidas por aplicação dos dados experimentais ao modelo não linear da isotérmica de Langmuir. Para este tipo de poluente e, dadas as conclusões já retiradas para os corantes, a aplicação do modelo de Freundlich e de Temkin não é apresentada por não se adequar.

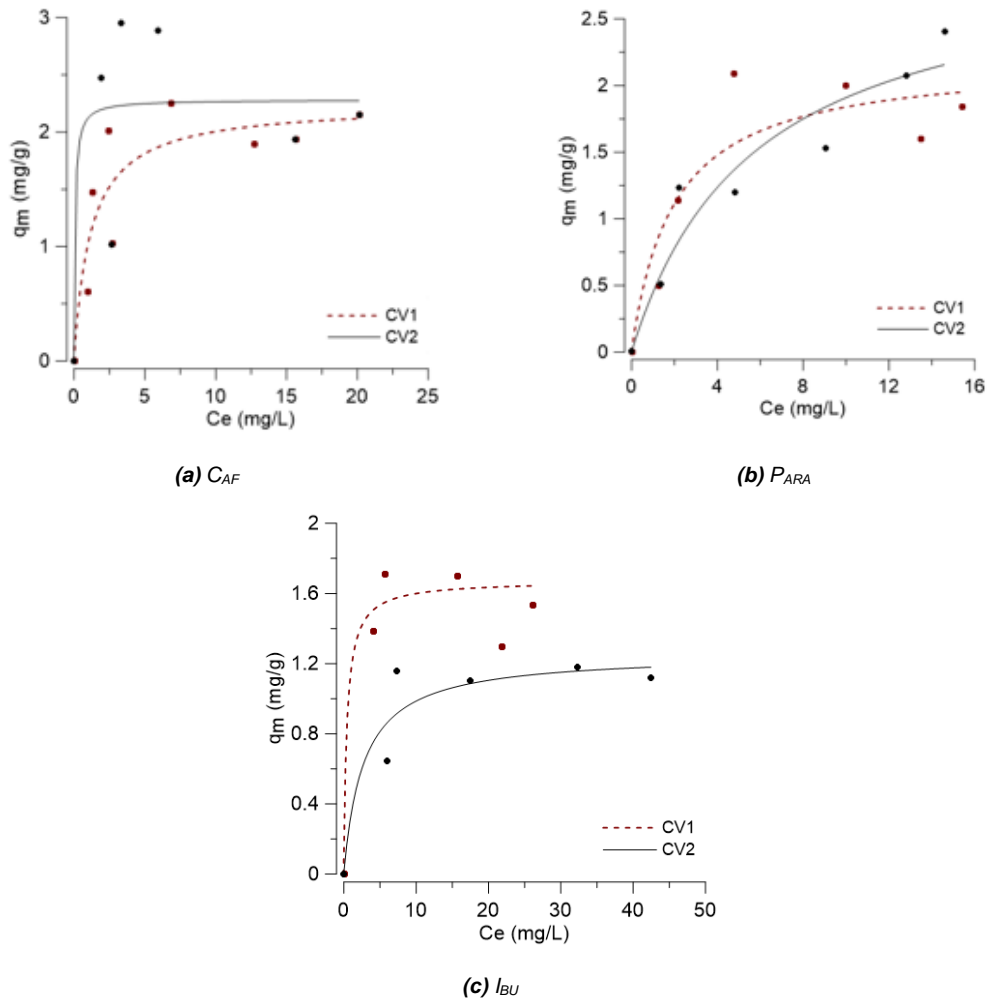


Figura 47 - Aplicação do modelo de Langmuir na forma não linear para avaliação das cinzas

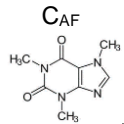
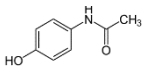
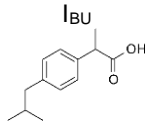
CV_1 e CV_2 como material adsorvente aos poluentes emergentes (a) C_{AF} , (b) P_{ARA} , (c) I_{BU} .

Temperatura de 30°C, agitação constante e sem variação de pH.

A partir da aplicação do modelo de Langmuir aos dados experimentais obtiveram-se os parâmetros sumarizados na Tabela 17, donde se verificaram algumas dificuldades de ajuste ao sistema.

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

Tabela 17 - Parâmetros obtidos por aplicação do modelo de Langmuir na forma não linear aos poluentes emergentes.

Adsorvato	Adsorvente	q_m (mg/g)	K_L (dm ³ /mg)	R^2	R^2 ajustado	σ^2	Conclusões
 CAF	CV ₁	2,1 ± 0,3	1,2 ± 0,8	0,8155	0,7232	0,3867	CV ₂ > CV ₁
	CV ₂	2,3 ± 0,5	13,2 ± 142,0	0,6269	0,4404	0,7158	
 PARA	CV ₁	2,2 ± 0,3	0,5 ± 0,3	0,8562	0,7843	0,3331	CV ₂ > CV ₁
	CV ₂	3,0 ± 0,6	0,2 ± 0,1	0,9185	0,8777	0,2613	
 IBU	CV ₁	1,7 ± 0,1	2,2 ± 2,9	0,9713	0,9426	0,1408	CV ₂ < CV ₁
	CV ₂	1,3 ± 0,2	0,4 ± 0,3	0,8993	0,8322	0,1667	

Em CAF (CV₂) e IBU (CV₁), o parâmetro K_L foi sobreparametrizado não tendo relevância.

Além dos gráficos apresentados na Figura 47, torna-se perceptível pelos valores de σ^2 (Tabela 17) que o sistema cinza-polvente emergente não se ajusta adequadamente ao modelo utilizado para descrever o fenómeno de adsorção. Ainda assim algumas considerações foram feitas. Com a CAF, o parâmetro q_m é muito semelhante entre os 2 tipos de cinzas e o parâmetro K_L encontra-se sobreparametrizado, pelo que não se pode inferir sobre afinidade do sistema em termos de velocidade de alcance do equilíbrio de adsorção; com o PARA apesar de ser com a CV₂ que se obtém um maior q_m parece ter uma maior afinidade com a CV₁ atingindo-se o equilíbrio de adsorção mais rapidamente; no caso do IBU, nada se pode concluir dado que os valores de q_m e K_L são também muito semelhantes, quando se tem em conta o valor da incerteza associada ao mesmo.

Conclui-se assim que as CVC, por comparação com os corantes, não resultam tão convenientemente na adsorção deste tipo de polvente. Mas se numa primeira instância, pelos valores apresentados de q_m , o sistema aparenta não resultar, pelas percentagens de remoção máximas na ordem dos 74%, 57% e 47% para a CAF, PARA e IBU respetivamente, conforme indicado na Tabela 18, vê-se aqui alguma potencialidade na utilização destes materiais tendo em conta o baixo custo. No entanto, para o efeito foi necessário aumentar a quantidade de adsorvente de 100 mg para 1000 mg e, como se sabe, uma maior quantidade de adsorvente levará consequentemente a uma maior quantidade de adsorvato retido, uma vez que se aumenta o número de sítios ativos, o que possibilita a retenção da molécula de soluto no adsorvente.

Capítulo V – Resultados experimentais e discussão

Tabela 18 – Percentagens de remoção obtidas para a CV₁ aquando da realização das isotérmicas de adsorção tendo em conta a concentração final (C_f) relativamente à concentração inicial (C_i) obtida após ensaio de adsorção

C_{AF}		
C_i (mg/L)	C_f (mg/L)	% de remoção
2,50	0,98	60,87
5,00	1,29	74,16
7,50	2,43	67,55
12,50	6,86	45,15
17,50	12,74	27,20
25,00	20,66	17,37
P_{ARA}		
C_i (mg/L)	C_f (mg/L)	% de remoção
2,50	1,26	49,79
5,00	2,14	57,30
10,00	4,76	52,37
15,00	9,97	33,55
17,50	13,48	22,97
20,00	15,39	22,03
I_{BU}		
C_i (mg/L)	C_f (mg/L)	% de remoção
7,50	4,04	46,19
10,00	5,69	43,07
15,00	7,89	47,40
35,00	24,32	30,50
40,00	29,17	27,07
45,00	32,74	27,24

Como se sabe a carga formada na superfície do material adsorvente quando em contacto com o adsorvato tem um papel crucial no fenómeno de adsorção. A retenção destas moléculas ocorre por adsorção física, associada a interações electrostáticas mas não tão pronunciadas como o que ocorre com espécies iónicas de que foram exemplo os corantes em estudo. Com o pH abaixo das respetivas constantes de dissociação, as moléculas encontram-se com ausência de carga (estado neutro) (**Anexo D**). No único caso, em que se trabalhou a pH superior ao pKa (I_{BU}) e se esperaria que funcionasse melhor relativamente aos restantes poluentes emergentes, pela sua suposta ionização, é na realidade o poluente menos retido na superfície do adsorvente. Por análise à aplicação do modelo de Langmuir, e pela proximidade de ordem de grandeza das capacidades de adsorção encontradas, pressupõe-se que o pH não é influenciador neste tipo sistema, uma vez que mesmo com possibilidade de ionização, esta será fraca e não terá impacto significativo nas capacidades de adsorção observadas.

Capítulo VI- Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

Neste capítulo, pretende-se assinalar as principais conclusões das várias vertentes deste trabalho de investigação. Ao nível das perspectivas de trabalho futuras, indicar-se-ão alguns tópicos de trabalho que ainda podem vir a ser desenvolvidos de modo a realizar estudos no seguimento do que já foi realizado.

6. Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

6.1. Conclusões

Pela análise dos resultados obtidos de caracterização e de adsorção no presente trabalho, conclui-se que é possível a aplicação de resíduos da indústria geradora de eletricidade enquanto adsorventes de baixo custo. O seu uso para este propósito serve como exemplo do estabelecimento de uma sinergia industrial de forma benéfica. Apesar do carvão ativado ser o material mais amplamente utilizado como adsorvente para remoção de poluentes em sistemas aquosos, pode apresentar custos económicos elevados e, portanto, há um interesse acrescido em relação a materiais de baixo custo (subprodutos ou resíduos) com capacidade de adsorção relevante e disponibilidade local. Vem-se assim valorizar o facto de ser possível utilizar resíduos de baixo valor como matéria-prima. Representa uma clara vantagem competitiva em relação às empresas que hoje comercializam os tradicionais adsorventes provenientes de matérias-primas mais caras e menos sustentáveis, como por exemplo o carvão mineral e a madeira.

A caracterização das cinzas volantes de carvão permitiu compreender de que forma as suas características condicionam a aplicabilidade como material adsorvente. O primeiro aspeto a ter em conta é a proximidade em termos físicos, químicos e estruturais entre a CV₁ e CV₂ quando sumarizados todos os ensaios, o que se reflete também nas capacidades de adsorção observadas.

Os materiais apresentaram áreas específicas pequenas (A_s na gama de 7 a 13 m²/g), sendo que parte da sua porosidade é interpartícula. Apesar das propriedades químicas das cinzas volantes serem influenciadas largamente pelas propriedades e condições de queima do carvão que lhe deu origem, tem-se como base comum componentes como a sílica e alumina, óxido de ferro e cálcio, com quantidades variáveis de carbono, medido pelo teor de inqueimados. As maiores diferenças em termos de análises químicas realizadas atribuem-se ao teor de inqueimados (passagem de 5,31 para 8,68% m/m), óxido de cálcio livre (de 0,07 % m/m para não detetado), óxido de cálcio total (de 0,92 para 0,77%) e sulfatos (0,36 para 1,23 % m/m), para a CV₁ e CV₂ respetivamente.

Um dos parâmetros de caracterização que se revelou crucial à compreensão do fenómeno de adsorção utilizando as cinzas como material adsorvente não poroso foi precisamente o pH_{pzc}. Apesar de conferir às cinzas em estudo propriedades alcalinas, é superior na CV₁ (~11) e, no caso da CV₂ assume valor 9. As diferenças das capacidades de adsorção verificadas para os corantes além de relacionadas com as próprias características do adsorvato, estão relacionadas com características de química superficial das CVC (pH_{pzc}).

Apesar da matéria carbonácea presente nas cinzas ter propriedades similares ao carbono ativado, sendo de grandeza diminuta, são efetivamente componentes como a sílica e alumina, que em contacto com a fase aquosa, permitem o desenvolvimento de cargas positivas ou negativas na superfície do adsorvente, favorecendo o fenómeno de adsorção particularmente

Capítulo VI – Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

com espécies carregadas eletricamente. O pH do meio vem modificar as cargas superficiais do material adsorvente, o grau de ionização do material presente na solução bem como a dissociação de grupos funcionais nos sítios ativos do adsorvente. Para valores de pH inferiores ao pH_{pzc} , a carga superficial é positiva e a adsorção de aniões é favorecida; e por sua vez para valores de pH superiores ao pH_{pzc} , a carga superficial é negativa e a adsorção de catiões é favorecida.

Entende-se assim que a adsorção é mais eficaz para espécies iónicas e, no caso específico do tipo de cinza utilizado, para corantes aniónicos. O maior valor registado pelo modelo de Langmuir na quantificação da capacidade de adsorção foi com o corante aniónico Mo_1 ($q_{máx} \sim 125$ mg/g), 20 vezes superior ao verificado para o corante catiónico M_eB . Sendo os poluentes emergentes espécies orgânicas com ausência de carga, abaixo das respetivas constantes de dissociação, estes não são eficazmente removidos. De ressaltar que os ensaios com poluentes emergentes foram meramente exploratórios porque de facto também na literatura não se encontrou histórico de ensaios semelhantes com cinzas volantes do carvão como adsorventes.

Estudos mais exaustivos poderão ser feitos, como se demonstra nas perspectivas futuras, de forma a aprimorar o seu uso e a ponderar utilizar as mesmas em contexto industrial diferente das cimentícias onde já são aplicadas, em grande escala.

6.2. Perspetivas de trabalho futuro

O presente trabalho de investigação ainda se encontra numa fase inicial de exploração pelo que se delineou fazer uma caracterização exaustiva do resíduo e aplicação na sua forma original sem tratamentos adicionais, de forma a perceber o seu comportamento como adsorvente. Face às diferentes abordagens que poderiam ter sido tomadas neste trabalho de investigação apresentam-se algumas perspetivas de trabalho que justificam ser trabalhadas num futuro próximo:

(i) Numa perspetiva de valorização e comercialização das CVC é necessário encontrar uma forma rentável de o fazer, avaliando a viabilidade técnica e económica da sua utilização.

Assim foram iniciados estudos em que se apostou na: (a) transformação das cinzas em pastilhas, tendo para isso sido prensadas a seco com pressões relativamente elevadas^m e (b) recorrer ao processo de pelletização onde se utilizaram diferentes rácios de CVC-H₂O e CVC-H₂O-material aglomeranteⁿ.

^m Dos ensaios prévios verificou-se problemas a nível da agregação das cinzas quando colocadas em meio líquido.

ⁿ De notar que foi usada lama proveniente de uma ETA bem como uma argila para formar pellets consistentes em meio líquido, eliminando custos adicionais e reaproveitando adicionalmente outro resíduo. No entanto, uma quantidade mínima de pellets manteve a sua forma original após cozedura.

Capítulo VI – Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

Os exemplares em condições foram testados, realizando-se isotérmicas de adsorção. No entanto ao ser utilizado um material não poroso, reduziu-se a área superficial abruptamente e, conseqüentemente a capacidade de adsorção. Além disso, materiais como argilas têm inerentes capacidade de adsorção pelo que estudos mais pronunciados teriam de ser realizado^{51,60,116}.

(ii) Ao invés de realizar os ensaios em *batch*, uma outra hipótese, seria realizar os mesmos simulando numa coluna em contínuo em leito fixo contendo os sólidos adsorventes e, estudar o tempo de vida útil deste material e, posterior, recuperação;

(iii) Realizar ensaios com um efluente real;

(iv) Proceder ao estudo da ecotoxicidade dos efluentes aquando da utilização das CVC;

(v) De forma a aumentar a capacidade de adsorção deste tipo de material vários tipos de ativações podem ser realizadas, nomeadamente, ativando alcalinamente com NaOH, KOH, Ca(OH)₂ ou LiOH para dissolução e cristalização em material zeólito específicos para cada tipo de material a ser adsorvido e/ou com outras aplicações;

(vi) Aprimorar o estudo dos corantes utilizados no decorrer deste trabalho em termos dos locais ionizáveis/passíveis de protonação, através da determinação de densidades de carga negativa, obtidos por exemplo por mapas de potencial eletrostático, ajudaria a compreender em plenitude tanto a influência do adsorvato como do adsorvente no processo de adsorção;

(vii) Outros tipos de poluentes em meio líquido são promissores a ser estudados, nomeadamente na remoção de metais pesados ou na remoção de espécies iónicas como amónia, nitratos, fosfatos, sulfatos. Dada a natureza alcalina das cinzas, estas são boas quando se pretende neutralizar efluentes ácidos e precipitar metais sob condições alcalinas

Contribuições

Da realização deste trabalho resultaram três comunicações em painel:

- T. Rosa, A. Martins, N. Nunes, M.T.Santos, T. Trindade; “Valorização de Cinzas Volantes na Descontaminação de Efluentes Industriais Corados”, 6ºIfeqb – Fórum de Engenharia Química de Lisboa, 7-9 de Maio de 2019, Lisboa, Portugal

- T. Rosa, M.T.Santos, A. Martins, N. Nunes, T. Trindade; “*Valorization of fly-ash residue as adsorbent for the removal of dyes from aqueous media*”, 7th International Conference on Sustainable Solid Waste and Management, 26-29 Junho de 2019, Heraklion, Grécia

- T. Rosa, M.T.Santos, A. Martins, T. Trindade, N. Nunes, “*Valorization of Coal Fly-Ash Residue as Adsorbent for Removal of Emerging Pollutants*”, 4ECQUL - 4º Encontro do Colégio de Química, 16-19 de Julho de 2019, Lisboa, Portugal

Encontra-se também em preparação um artigo intitulado de “*Coal fly-ash residue as adsorbent for the removal of dyes from aqueous media*”.

Referências

1. IEA. International Energy Agency: Coal. (2018). Disponível em: <https://www.iea.org/topics/coal/>. (Acedido: 20.^a Setembro 2009)
2. WCA. World Coal Association: Coal & Electricity. (2019). Disponível em: <https://www.worldcoal.org/coal/uses-coal/coal-electricity>.
3. ACAA. American Coal Ash Association: Coal Ash By The Numbers. (2014). Disponível em: <https://cen.acs.org/content/dam/cen/94/7/09407-cover-graphic.pdf>. (Acedido: 20.^a Agosto 2011)
4. TejoEnergia. Dados fornecidos pela Tejo Energia. (2019). Disponível em: <https://www.tejoenergia.com/>. (Acedido: 20.^a Agosto 2012)
5. CEN. EN 196-2 - Ensaio de Cimentos - Análise Química dos Cimentos. (2014).
6. CEN. EN 450-1 (2012) - Cinzas Volantes para Betão: Parte 1: Definição, especificações e critérios de conformidade. (2012).
7. CEN. EN 197-1 - Cimento - Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes. (2012).
8. EDP. Energias de Portugal: EnergyOutlook 2017 Edition. (2017).
9. Nunes, L. J. R. A Utilização de Biomassa como Alternativa Energética para a Sustentabilidade e Competitividade da Indústria Portuguesa Engenharia e Gestão Industrial. (Faculdade de Engenharia - Universidade da Beira Interior, 2015).
10. APREN. Portuguese Renewable Energy Association: Produção de Energias Renováveis. (2019). Disponível em: <https://www.apren.pt/pt/energias-renovaveis/producao>. (Acedido: 20.^a Setembro 2018)
11. DGEG. Direção Geral de Energia e Geologia: Dados Estatísticos. (2017). Disponível em: <http://www.dgeg.gov.pt>.
12. e2p. Energias Endógenas de Portugal: Base de Dados de Fontes Renováveis de Energia. (2019). Disponível em: <http://e2p.inegi.up.pt>.
13. Ge, J. C., Yoon, S. K. & Choi, N. J. Application of Fly Ash as an adsorbent for removal of air and water pollutants. *Applied Sciences (Switzerland)* **8**, (2018).
14. Mostafa Hosseini Asl, S. *et al.* Porous catalysts fabricated from coal fly ash as cost-effective alternatives for industrial applications: A review. *Fuel* **217**, 320–342 (2018).
15. Dias, A. D. C. M. Estudo da valorização de cinzas de biomassa na produção de materiais para a construção de recifes artificiais. (Faculdade de Ciências e Tecnologias, 2011).
16. Coelho, A. M. S. L. Gestão de Cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa. (Universidade de Aveiro, 2010).
17. Abu-faraj, ziad o. *Career Development in Bioengineering and Biotechnology. Bioengineering* **41**, (Springer New York, 2008).
18. Cheremisinoff, N. P. *Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production Vol.4 Clean Electricity Through Advanced Coal Technologies*. (Inc, Elsevier, 2012). doi:<https://doi.org/10.1016/C2009-0-20360-6>

19. Osborne, D. *The Coal Handbook: Towards Cleaner Production*. (2013).
20. Decreto-Lei n.º 127/2013. Disponível em:
<https://apambiente.pt/index.php?ref=17&subref=151>.
21. APA. Agência Portuguesa do Ambiente: Licença Ambiental PEGOP. (2007).
22. Gato, F. M. de F. M. Estudo Estatístico do Processo de Dessulfuração dos Gases de Combustão numa Central Termoelétrica a Carvão. (Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa, 2017).
23. Eng, J. & Bartholomew, C. H. Kinetic and Mechanistic Study of NO_x Reduction by NH₃ over H-Form Zeolites. *Journal of Catalysis* **171**, 27–44 (1997).
24. Azevedo, A. F. F. L. C. de. Betões de elevado desempenho com incorporação de cinzas volantes. (Universidade do Minho Escola de Engenharia, 2002).
25. Zaharia, C. & Suteu, D. Coal fly ash as adsorptive material for treatment of a real textile effluent: operating parameters and treatment efficiency. *Environmental Science and Pollution Research* **20**, 2226–2235 (2013).
26. Lindon KA, S. *Properties and Use of Coal Fly Ash: A Valuable Industrial By-product*. (Thomas Telford, 2015).
27. Lopes, H., Trindade, T., Gulyurtlu, I. & Cabrita, I. Characterisation of FBC ashes from co-combustion of coal with oily residues. **80**, (2001).
28. Mushtaq, F., Zahid, M., Bhatti, I. A., Nasir, S. & Hussain, T. Possible applications of coal fly ash in wastewater treatment. *Journal of Environmental Management* **240**, 27–46 (2019).
29. Novais, R. M. *et al.* Synthesis of porous biomass fly ash-based geopolymer spheres for efficient removal of methylene blue from wastewaters. *Journal of Cleaner Production* **207**, 350–362 (2019).
30. Yao, Z. T. *et al.* A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews* **141**, 105–121 (2015).
31. Jha, B. & Singh, D. N. *Fly Ash Zeolites. Advanced Structured Materials* **78**, (Springer Singapore, 2016).
32. Shah, A. K., Ali, Z. M., Farman, S. & Shah, A. Utilization of fly ash as low-cost adsorbent for the treatment of industrial dyes effluents - A comparative study research and reviews: utilization of fly ash as low-cost adsorbent for the treatment of industrial dyes. *Journal of Engineering and Technology* (2014).
33. Sharma, S. K. *Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater*. (John Wiley & Sons, Inc., 2015). doi:10.1002/9781118721001
34. Ahmaruzzaman, M. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science* **36**, 327–363 (2010).
35. Basu, M., Pande, M., Bhadoria, P. B. S. & Mahapatra, S. C. Potential fly-ash utilization in agriculture: A global review. *Progress in Natural Science* **19**, 1173–1186 (2009).
36. Belviso, C. State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues. *Progress in Energy and Combustion Science* **65**,

- 109–135 (2018).
37. Blissett, R. S. & Rowson, N. A. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. *Fuel* **97**, 1–23 (2012).
 38. Gollakota, A. R. K., Volli, V. & Shu, C.-M. Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review. *Science of The Total Environment* **672**, 951–989 (2019).
 39. González, A., Navia, R. & Moreno, N. Fly ashes from coal and petroleum coke combustion: Current and innovative potential applications. *Waste Management and Research* **27**, 976–987 (2009).
 40. Galhetas, A. M. P. Valorização de resíduos carbonosos de gasificação como precursores de materiais para adsorção de poluentes em fase aquosa. (2014).
 41. Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V. & Lofrano, G. Emerging Compounds Removal from Wastewater. *Green Chemistry for Sustainability* 15–38 (2012). doi:10.1007/978-94-007-3916-1
 42. Tien, C. Introduction to adsorption: Basic, Analysis, and Application. em *Introduction to Adsorption* (Elsevier, 2019). doi:10.1016/B978-0-12-816446-4.09991-7
 43. Geada, O. M. R. N. D. Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho. (Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2006).
 44. Deshannavar, U. B., Katageri, B. G., El-Harbawi, M., Parab, A. & Acharya, K. Fly ash as an adsorbent for the removal of reactive blue 25 dye from aqueous solutions: optimization, kinetic and isotherm investigations. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences* **66**, 300 (2017).
 45. Bello, O. S., Olusegun, O. A. & Njoku, V. O. Fly ash: An alternative to powdered activated carbon for the removal of eosin dye from aqueous solutions. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia* **27**, 191–204 (2013).
 46. Sharma, D. & Pal, J. Dye colour removal from fly ash based zeolite: a low cost adsorbent. **3**, 1355–1366 (2015).
 47. Prado, P. F., Nascimento, M., Yokoyama, L. & Cunha, O. G. C. Use of Coal Ash in Zeolite Production And Applications in Manganese Adsorption. *American Journal of Engineering Research (AJER)* **6**, 394–403 (2017).
 48. Keskinan, O. Isotherm models for predicting the dye adsorption potential of coon tail (*Ceratophyllum demersum*) and water milfoil (*Myriophyllum spicatum*). *Adsorption Science and Technology* **24**, 321–336 (2006).
 49. Belhachemi, M. & Addoun, F. Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons. *Applied Water Science* **1**, 111–117 (2011).
 50. Raval, N. P., Shah, P. U. & Shah, N. K. Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption. *Applied Water Science* **7**, 3407–3445 (2017).
 51. Wang, S., Boyjoo, Y., Choueib, A. & Zhu, Z. H. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water Research* **39**, 129–138 (2005).
 52. Chaari, I., Fakhfakh, E., Medhioub, M. & Jamoussi, F. Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays. *Journal of Molecular Structure*

- 1179, 672–677 (2019).
53. Koshy, N. & Singh, D. N. Fly ash zeolites for water treatment applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **4**, 1460–1472 (2016).
 54. Potgieter, J. H., Pearson, S. & Pardesi, C. Kinetic and thermodynamic parameters for the adsorption of methylene blue using fly ash under batch, column, and heap leaching configurations. (2018). doi:10.4177/CCGP-D-17-00011.1
 55. Karaca, H., Altıntığ, E., Türker, D. & Teker, M. An evaluation of coal fly ash as an adsorbent for the removal of methylene blue from aqueous solutions: kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Dispersion Science and Technology* **39**, 1800–1807 (2018).
 56. Kisku, G. C., Markandeya, Shukla, S. P., Singh, D. Sen & Murthy, R. C. Characterization and adsorptive capacity of coal fly ash from aqueous solutions of disperse blue and disperse orange dyes. *Environmental Earth Sciences* **74**, 1125–1135 (2015).
 57. Janoš, P., Buchtová, H. & Rýznarová, M. Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. *Water Research* **37**, 4938–4944 (2003).
 58. Iyer, R. S. & Scott, J. A. Power station fly ash - A review of value-added utilization outside of the construction industry. *Resources, Conservation and Recycling* **31**, 217–228 (2001).
 59. Gupta, V. K. *et al.* Removal of Dyes from Wastewater Using Bottom Ash. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44**, 3655–3664 (2005).
 60. Choudhary, N., Ram, S., Sharma, A., Sharma, S. & Chowdhary, V. Removal of Rhodamine-B from aqueous solutions using low cost adsorbents. *International Journal of Chemical Sciences* **13**, 2026–2038 (2015).
 61. Marques, S. Remoção de poluentes em solução aquosa por carvões activados. (Universidade de Lisboa - Faculdade de Ciências, 2011).
 62. Figueiredo, P. L. M. Adsorção de ibuprofeno e ácido clofíbrico em carvões activados. (Faculdade de Ciência e Tecnologia, 2012).
 63. Féris, M. A. E. de F. C. B. de C. R. de P. S. Adsorção de solução de paracetamol em carvão ativado granulado. *EBA - 12º Encontro Brasileiro sobre adsorção* (2018).
 64. Nasimento, F. R. *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 256 (2014). doi:10.13140/RG.2.1.4340.1041
 65. Moreno-Castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* **42**, 83–94 (2004).
 66. Allen, S. J., Mckay, G. & Porter, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science* **280**, 322–333 (2004).
 67. Kaur, Sumanjit, Rani Seema, Mahajan, R. K. Congo Red Biowaste Material. *Journal of Chemistry* **12** (2012).
 68. Silva, M. F. G. Remoção de compostos farmacêuticos de águas residuais por carvões activados. (Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa, 2013).
 69. A.O, D. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin – Radushkevich isotherms studies of

- equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry* **3**, 38–45 (2012).
70. Ghaffari, H. R. *et al.* Linear and Nonlinear Two-Parameter Adsorption Isotherm Modeling: A Case-Study. *The International Journal of Engineering and Science* **6**, 1–11 (2017).
 71. D'Antoni, B. M. ., Iracà, F. & Romero, M. Abstract review on: Current treatment technologies and practical approaches on textile wastewater Dyes Removal. 1–18 (2017). doi:10.13140/RG.2.2.11472.71689
 72. Yahya S. Al-Degs, Musa I. El-Barghouthi, Amjad H. El-Sheikh, G. M. W. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments* **77**, 16–23 (2008).
 73. Bessegato, G., Cardoso, J. C., Valnice, M. & Zanoni, B. Contribuições da fotocatalise heterogenea e fotoeletrocatalise no tratamento de efluentes contendo corantes. em *Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento* (2016).
 74. Kiron, M. I. Basic Dye/Cationic Dyes: Properties of Basic Dyes- Dyeing of Acrylic with Basic Dyes. (2019). Disponível em: https://textilelearner.blogspot.com/2011/03/defination-properties-working-procedure_7918.html. (Acedido: 20.^a Setembro 2019)
 75. Kiron, M. I. Acid Dyes: Properties of Acid Dyes - Mechanism of Dyeing with Acid Dyes. (2019). Disponível em: https://textilelearner.blogspot.com/2012/01/acid-dyes-properties-of-acid-dyes_21.html. (Acedido: 20.^a Setembro 2019)
 76. UNESCO. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization : Emerging pollutants in water and wastewater. (2017). Disponível em: <https://en.unesco.org/emergingpollutants>.
 77. Delgado, N., Capparelli, A., Navarro, A. & Marino, D. Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium. *Journal of Environmental Management* **236**, 301–308 (2019).
 78. Gaffney, V., Cardoso, V. & João, M. Contaminantes emergentes - fármacos : monitorização , avaliação do risco ambiental e do risco para a saúde humana. 15–27 (2016). doi:10.22181/aer.2016.0102
 79. Ram, L. C. & Masto, R. E. Fly ash for soil amelioration: A review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments. *Earth Science Reviews* **128**, 52–74 (2014).
 80. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **87**, 1051–1069 (2015).
 81. Gregg, S.J, Sing, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. *Academic Press* (1982).
 82. IPN. Página Web do Instituto Pedro Nunes. (2019). Disponível em: <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/2>. (Acedido: 20.^a Setembro 2009)
 83. Cristiano, E., Hu, Y. J., Siegfried, M., Kaplan, D. & Nitsche, H. A comparison of point of

- zero charge measurement methodology. *Clays and Clay Minerals* **59**, 107–115 (2011).
84. Santos, C. M. S. Estudos de adsorção sobre materiais porosos e preparação de carvões mesoporosos usando argilas porosas heteroestruturadas. (Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2008).
 85. Fiol, N. & Villaescusa, I. Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters* **7**, 79–84 (2009).
 86. Nunes, N. & Martins, A. Removal of contaminants in aqueous medium using activated carbon: The effect of adsorbate, ionic strength and surface chemistry. 55–60 (2016).
 87. Prahas, D.; Kartika, Y.; Indraswati, N.; Ismadji, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chem. Eng. J* **140**, (2008).
 88. Stoch, A. Fly ash from coal combustion - characterization. (Instituto Superior Técnico, 2015).
 89. Hower, J. C. *et al.* Generation and nature of coal fly ash and bottom ash. em *Coal Combustion Products (CCP's)* 21–65 (Elsevier, 2017). doi:10.1016/B978-0-08-100945-1.00002-2
 90. França, S. C. A. & Couto, H. J. B. *Capítulo 5 - Análise Microgranulométrica – Malvern E Sedigraph.* (2007).
 91. CEN. EN 451-2: Determination of fineness by wet sieving. (2017).
 92. CEN. NP EN 196-2 Métodos de Ensaio de cimentos - Parte 2: Análise Química de cimentos. (2006).
 93. ASTM International. ASTM D1762– 84: Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. (2007).
 94. CEN. BS EN 15290 - Solid biofuels- Determination of major elements - Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na e Ti. (2011).
 95. Izquierdo, M. & Querol, X. Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: An overview. *International Journal of Coal Geology* **94**, 54–66 (2012).
 96. CEN. EN 12457-2: Characterization of waste - Leaching - Compliance teste for leaching of granular waste material and sludges - Part 2: One stage batch test at a liquid solid ratio of 10 L/Kg for materials with particle size below 4 mm. (2002).
 97. Bernardo, M. *et al.* Removal of lead (Pb²⁺) from aqueous medium by using chars from co-pyrolysis. *Journal of Colloid and Interface Science* **409**, 158–165 (2013).
 98. Hower, J. C. *et al.* Coal-derived unburned carbons in fly ash: A review. *International Journal of Coal Geology* **179**, 11–27 (2017).
 99. J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, E. Ferris, and F. A. Thermogravimetric Methods for Determining Carbon. *Science* **28**, 675–686 (1998).
 100. Cabrita, I. Carvões activados para a remoção de compostos farmacêuticos em meio aquoso. (Universidade de Lisboa - Faculdade de Ciências, 2009).
 101. Alehyen, S., Achouri, M. E. L. & Taibi, M. Characterization, microstructure and properties of fly ash-based geopolymer. *Journal of Materials and Environmental Sciences* **8**, 1783–

- 1796 (2017).
102. Ferreira, P. C. Remoção de corantes de efluente têxtil por zeólitos de cinzas de carvão modificados por surfactante e avaliação dos efeitos tóxicos. (Universidade de São Paulo, 2015). doi:10.11606/T.85.2015.tde-17112015-095220
 103. Yu, J. *et al.* Analysis on Characteristics of Fly Ash from Coal Fired Power Stations. *Energy Procedia* **17**, 3–9 (2012).
 104. Visa, M. Novel Materials Based on Fly Ash For Advanced Industrial Wastewaters Treatment. (Universitatea Transilvania din Braşov Departamentul, 2014).
 105. Xu, G. & Shi, X. Characteristics and applications of fly ash as a sustainable construction material: A state-of-the-art review. *Resources, Conservation and Recycling* **136**, 95–109 (2018).
 106. Wee, J. H. A review on carbon dioxide capture and storage technology using coal fly ash. *Applied Energy* **106**, 143–151 (2013).
 107. Kuncoro, E. P. & Fahmi, M. Z. Removal of Hg and Pb in Aqueous Solution using Coal Fly Ash Adsorbent. *Procedia Earth and Planetary Science* **6**, 377–382 (2013).
 108. APA. Agência Portuguesa do Ambiente: Licenciamento - Deposição de Resíduos em Aterro - Decreto-Lei n.º 183/2009. (2009). Disponível em: <https://apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=943&sub3ref=945>.
 109. Kalembkiewicz, J. & Sitarz-Palczak, E. Efficiency of leaching tests in the context of the influence of the fly ash on the environment. *Journal of Ecological Engineering* **16**, 67–80 (2015).
 110. Gomes, J. F. P. & Pinto, C. G. Leaching of heavy metals from steelmaking slags. *Revista de Metalurgia (Madrid)* **42**, 409–416 (2006).
 111. Khan, T., Ali, I., Singh, V. & Sharma, S. Utilization of fly ash as low-cost adsorbent for the removal of methylene blue, malachite green and rhodamine B dyes from textile wastewater. *Journal of environmental protection science* **3**, 11–22 (2009).
 112. Lin, L., Lin, Y., Li, C., Wu, D. & Kong, H. Synthesis of zeolite/hydrous metal oxide composites from coal fly ash as efficient adsorbents for removal of methylene blue from water. *International Journal of Mineral Processing* **148**, 32–40 (2016).
 113. Osmari, T. A. *et al.* Statistical analysis of linear and non-linear regression for the estimation of adsorption isotherm parameters. *Adsorption Science and Technology* **31**, 433–458 (2013).
 114. Mohan, D., Singh, K. P., Singh, G. & Kumar, K. Removal of dyes from wastewater using flyash, a low-cost adsorbent. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **41**, 3688–3695 (2002).
 115. Satija, A. & Bhatnagar, M. Evaluation of Flyash for Removal of Rhodamine-B from Aqueous Solution. *International Journal of Research and Scientific Innovation (IJRSI)* **IV**, 37–40 (2017).
 116. Duarte, T. I. Espectroscopia in situ no estudo cinético da adsorção de produtos farmacêuticos poluentes em carvões activados. (Faculdade de Ciências e Tecnologia,

- Universidade Nova de Lisboa, 2014).
117. Schirmer, W. Molecular Transport and Reaction in Zeolites — Design and Application of Shape Selective Catalysis. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **191**, 282–282 (1995).
 118. Abreu, D. A. T. de. Remoção de poluentes de águas residuais usando resíduos da indústria alimentar. (Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2017).
 119. Jewell, R. & Rathbone, R. Optical Properties of Coal Combustion Byproducts for Particle-Size Analysis by Laser Diffraction. *Coal Combustion and Gasification Products* **1**, 1–6 (2009).
 120. Barbosa, R., Dias, D., Lapa, N., Lopes, H. & Mendes, B. Chemical and ecotoxicological properties of size fractionated biomass ashes. *Fuel Processing Technology* **109**, 124–132 (2013).

ANEXOS

ANEXO A - Potências instaladas geração de eletricidade usando biomassa

Tabela 1– Descrição das potências instaladas nas Centrais a Biomassa.

Designação	Distrito	Potência Instalada (MW)	Entrada em funcionamento
Biomassa Caima	Santarém	7,04	-----
Central de Biomassa de Corga de Fradelos	Braga	10,00	2017
Cogeração Amorim	Aveiro	1,00	2004
Cogeração Caima	Santarém	8,00	2001
Cogeração Celbi	Coimbra	70,96	1987
Cogeração Celtejo	Castelo Branco	23,69	1992
Cogeração da Figueira da Foz (Lavos)	Coimbra	95,00	2004
Cogeração de Cacia	Aveiro	35,10	2005
Cogeração de Setúbal	Setúbal	53,90	2004
Cogeração EUROPA&C Energia Viana	Viana do Castelo	103,70	2002
Cogeração SIAF	Viseu	3,80	1996
Termoelétrica Celbi	Coimbra	6,26	-----
Termoelétrica Centroliva	Castelo Branco	5,63	1998
Termoelétrica da Figueira da Foz	Coimbra	34,30	2009
Termoelétrica da PALSER	Castelo Branco	3,30	2010
Termoelétrica de Belmonte	Castelo Branco	2,53	2010
Termoelétrica de Constância	Santarém	13,23	2009
Termoelétrica de Mortágua	Viseu	9,00	1999
Termoelétrica de Ródão	Castelo Branco	12,50	2007
Termoelétrica de Cacia	Aveiro	12,50	2009
Termoelétrica de Setúbal	Setúbal	12,50	2009
Termoelétrica Terras de Sta. Maria	Aveiro	10,75	2008

ANEXO B – Carvões e cinzas geradas

A classificação dos carvões é resultado das transformações sofridas pelo material desde a sua formação, da quantidade de carbono e quantidade de energia que o mesmo pode produzir.

“*High rank coals*” incluem os carvões do tipo betuminoso e antracite, ao contrário da lenhite e do carvão sub-betuminoso que está incluído nos de menor qualidade. Na Tabela 2 indicam-se valores típicos de composição das cinzas produzidas a partir dos diferentes tipos de carvão mais utilizados.

Tabela 2 - Valores de composição típicos para as cinzas produzidas a partir dos diferentes tipos de carvão.

Componente(% m/m).	Betuminosos	Sub-Betuminoso	Lenhite
SiO₂	20 - 60	40 - 60	15 – 45
Al₂O₃	5 - 35	20 - 30	10 - 25
Fe₂O₃	10 - 40	4 - 10	4 – 15
CaO	1 - 12	5 - 30	15 – 40
MgO	0 - 5	1 - 6	3 – 10
SO₃	0 - 4	0 - 2	0 – 10
Na₂O	0 - 4	0 - 2	0 – 6
K₂O	0 - 3	0 - 4	0 - 4
INQ	0- 15	0- 3	0 -5

Os principais componentes das cinzas volantes de carvão betuminoso são a sílica, alumina, óxido de ferro e cálcio, com quantidades variáveis de carbono, medido pelo teor de inqueimados (INQ). Cinzas volantes de carvão derivadas de lenhite e sub-betuminoso são caracterizadas por maiores concentrações de óxido de cálcio e magnésio e percentagens reduzidas de sílica, óxido de ferro e menor teor de carbono, em comparação com cinzas volantes de carvão betuminoso.

As propriedades físicas das cinzas volantes variam muito, dependendo além do tipo de carvão, do tipo caldeira, teor de cinzas no próprio carvão, condições da combustão, ponto de recolha do processo bem como das condições do seu manuseio e armazenamento.

Da tabela apresentada, é evidente que cinzas originadas por carvão derivado da lignite ou sub-betuminoso normalmente contêm um teor mais elevado de óxido de cálcio e de compostos sulfatados e um menor teor de inqueimados.


De acordo com a *American Society for Testing Materials* (ASTM C618), cinzas que contenham mais de 70% de SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ são definidas como classe F, enquanto que as que contêm entre 50 e 70% dessa mesma mistura são definidas de classe C. De forma resumida, as cinzas classificadas de C, são normalmente produzidas durante a queima de carvões de “*low ranking*” e têm propriedades cimentícias (quando em contacto com a água). Por outro lado, as cinzas volantes Classe F com baixo teor de cálcio são geralmente produzidas a partir de a queima de carvão de “*higher-rank*”, sendo de natureza pozolânica (endurecem quando reagem com Ca(OH)₂ e água).


B.1. Especificações do carvão queimado aquando da recolha das CVC

Figura 1 - Especificações do carvão adquirido pelo CPEP.

28/09/2018/13:02/096420

Certificate N°: 1809240765





Page N°: 1/3

Minerals Services
Barranquilla
F480181
Job No. CL 6885E1

TO: CARBOPEGO-ABASTECIMIENTO DE COMBUSTIVEIS S.A.
QUINTA DA FONTE, EDIFICIO DOM JOSE, PACO DE ARCOS, PISO 0, ALA A, PORTO SALVO 2780-730
LISBOA

ANALYSIS CERTIFICATE

VESSEL
PORT OF
COMMENCED
COMPLETED
SHIPPER
CONSIGNEE
QUANTITY
PRODUCT

HUBERT FEDRY
PUERTO BOLIVAR, COLOMBIA
SEPTEMBER 16th, 2018
SEPTEMBER 16th, 2018
CERREJON
CARBOPEGO
164.655.00 MT
STEAM COAL IN BULK

This is to report that in accordance with instructions received from our Principal, CARBOPEGO-ABASTECIMIENTO DE COMBUSTIVEIS S.A., we have performed analysis of the submitted sample having following details:

ANALYSIS: Analysis performed on a SUBMITTED SAMPLE(s). Analysis performed in accordance with ASTM Standards or other internationally approved Standards.

The sample(s), to which the findings recorded herein (the "FINDINGS") relate, was (were) drawn and / or provided by the Client or a third party acting on Clients directions. The Findings constitute no warranty of the sample's representativity of all the goods and strictly relate to the sample(s). The Company accepts no liability with regard to the origin or source from which the sample(s) is /are said to be extracted.

CALCULATED COMPOSITE SAMPLE

*-MAJOR AND MINOR ELEMENTS	Result	Method
Sulphur trioxide, SO ₂	1.22 %	ASTM D5016-08e1 (A)
Aluminum Oxide, Al ₂ O ₃	20.24 %	ASTM D6349-13 (A)
Barium Oxide, BaO	0.10 %	ASTM D6349-13 (A)
Calcium Oxide, CaO	1.37 %	ASTM D6349-13 (A)
Strontium Oxide, SrO	<0.05 %	ASTM D6349-13 (A)
Phosphorus Pentoxide, P ₂ O ₅	0.13 %	ASTM D6349-13 (A)
Iron Oxide, Fe ₂ O ₃	7.55 %	ASTM D6349-13 (A)
Magnesium Oxide, MgO	1.95 %	ASTM D6349-13 (A)
Manganese Oxide, MnO ₂	0.08 %	ASTM D6349-13 (A)
Potassium Oxide, K ₂ O	2.33 %	ASTM D6349-13 (A)
Silicon Dioxide, SiO ₂	62.08 %	ASTM D6349-13 (A)
Sodium Oxide, Na ₂ O	1.01 %	ASTM D6349-13 (A)
Titanium Dioxide, TiO ₂	0.91 %	ASTM D6349-13 (A)

SGS Colombia S.A.S.
Km. 8 Via Aeropuerto Ernesto Cortissoz
Barranquilla,
Colombia
Phone: +57 5 376 9500 Ext 521
Fax: +57 5 376 9503

This document is issued by the Company subject to its General Conditions of Service ([http://www.sgs.com/Products/Conditions.html](#)). Attention is drawn to the limitations of liability, indemnification and jurisdictional issues established therein.

This document is to be treated as an original within the meaning of UCP 600. Any holder of this document is advised that information contained herein reflects the Company's findings at the time of its intervention only and within the limits of client's instructions, if any. The Company's sole responsibility is to its Client and this document does not exonerate parties to a transaction from exercising all their rights and obligations under the transaction documents. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful and offenders may be prosecuted to the fullest extent of the law.

The authenticity of this document may be verified at <https://sgs.com/sgs.com/en/V2/confirm/certificate/authorize/certificateCertificate.jsp>.

Figura 1 (continuação) - Especificações do carvão adquirido pelo CPEP.

23/09/2018/06420

Certificate N°: 1809240765



SGS

Page N°: 2/3

*COMPLETE PROXIMATE ANALYSIS IN COAL	As Received	Dry Basis	Method
Total Moisture, pct.wt.	10.54		ISO 589:2008(A)
Ash, pct.wt.	11.31	12.64	ISO 1171:2010(A)
Volatile Matter, pct.wt.	33.57	37.52	ISO 582:2010(A)
Fixed Carbon (by diff), pct.wt.	44.58	49.84	ISO 17246:2010 (by diff)
Sulfur, pct.wt.	0.65	0.72	ISO 19579:2006(A)
Gross Calorific Value (BTU/Lb)	11313	12546	ISO 1928:2009(A)
Gross Calorific Value (Kcal/Kg)	6265	7025	ISO 1928
Gross Calorific Value (GJ/TM)	26.31	29.41	ISO 1928
Gross Calorific Value (J/g)	26314	29414	ISO 1928
*TRACE ELEMENTS ANALYSIS		Result	Method
Cobalt, Co (A)		2.83 µg/g	ASTM D6357-11
Copper, Cu (A)		8.85 µg/g	ASTM D6357-11
Chromium, Cr (A)		18.64 µg/g	ASTM D6357-11
Molybdenum, Mo (A)		1.87 µg/g	ASTM D6357-11
Nickel, Ni (A)		9.83 µg/g	ASTM D6357-11
Lead, Pb (A)		4.81 µg/g	ASTM D6357-11
Vanadium, V (A)		32.78 µg/g	ASTM D6357-11
Zinc, Zn (A)		22.71 µg/g	ASTM D6357-11
Arsenic, As (A)		3.86 µg/g	ASTM D6357-11
Beryllium, Be (A)		0.43 µg/g	ASTM D6357-11
Antimony, Sb		1.42 µg/g	ASTM D6357-11
Cadmium, Cd		0.17 µg/g	ASTM D6357-11
Manganese, Mn		58.31 µg/g	ASTM D6357-11
*ULTIMATE ANALYSIS	As Received	Dry Basis	Method
Ash, pct.wt.	11.31	12.64	ISO 1171:2010(A)
Sulfur, pct.wt.	0.65	0.72	ISO 19579:2006(A)
Carbon, pct.wt.	63.5	70.0	ISO 20541:2010(A)
Hydrogen, pct.wt.	4.27	4.78	ISO 29541:2010(A)
Nitrogen, pct.wt.	1.37	1.53	ISO 29541:2010(A)
Oxygen (by diff)	8.41	9.41	ISO 17247:2005 (by diff)
*CHLORINE ANALYSIS ESCHIKI METHOD	As Received	Dry Basis	Method
Chlorine, Cl %	0.021	0.023	ISO 587:1997 (A)
*TRACE ANALYSIS ICP-BORON		Result	Method
Boron, B		36.08 µg/g	ASTM D6357-11
*TRACE ELEMENTS ANALYSIS SILVER BY ICP		Result	Method
Silver, Ag		<1 µg/g	ASTM D6357-11
*TRACE ELEMENTS ANALYSIS SELENIUM BY ICP		Result	Method
Selenium, Se		2.19 µg/g	ASTM D3684-01/D6357-11
*FLUORINE ANALYSIS	As Received	Dry Basis	Method
Fluorine, F (µg/g)	39	44	ASTM D3761-10(A)
*FUSION TEMP OF ASH OXIDIZING ATMOSPHERE		Result	Method
Deformation Temperature, DT		1360 °C	ISO 540-2008 (A)
Sphere Temperature, ST		1380 °C	ISO 540-2008 (A)


SGS Colombia S.A.S.
 Km. 8 Via Aeropuerto Ernesto Cortissoz
 Barranquilla,
 Colombia
 Phone: +57 5 376 9500 Ext 521
 Fax: +57 5 376 9503


This document is issued by the Company subject to its General Conditions of Service (www.sgs.com/col/terms-and-conditions.aspx). Attention is drawn to the limitations of liability, indemnification and jurisdictional issues established therein.
 This document is to be treated as an original within the meaning of UCP 600. Any holder of this document is advised that information contained hereon reflects the Company's findings at the time of its intervention only and within the limits of client's instructions, if any. The Company's sole responsibility is to its Client and this document does not exonerate parties to a transaction from exercising all their rights and obligations under the transaction documents. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful and offenders may be prosecuted to the fullest extent of the law.
 The authenticity of this document may be verified at <https://sgscolombia.sgs.com/en/v2/commerce/certificate/authenticateCertificate.jsp>.

Figura 1 (continuação) - Especificações do carvão adquirido pelo CPEP.

02-98/1102/66/82

Certificate N°: 1809240765





Page N°: 3/ 3

Hemisphere Temperature, HT	1410 °C	ISO 540-2008 (A)
Flow Temperature, FT	1430 °C	ISO 540-2008 (A)

*-FUSION TEMP OF ASH REDUCING ATMOSPHERE		
Deformation Temperature, DT	1260 °C	ISO 540-2008 (A)
Sphere Temperature, ST	1310 °C	ISO 540-2008 (A)
Hemisphere Temperature, HT	1370 °C	ISO 540-2008 (A)
Flow Temperature, FT	1410 °C	ISO 540-2008 (A)

*-HARDGROVE GRINDABILITY INDEX		
Hardgrove Grindability Index	51	ASTM D409M-12(A)
Hardgrove Grindability Moisture	5.20 %	ASTM D409M-12(A)




*-NET CALORIFIC VALUE			
	As Received	Dry Basis	Method
Net CV at Constant Pressure(BTU/Lb)	10810	12207	ISO 1928-2009
Net CP at Constant Pressure(GJ/TM)	25.14	28.39	ISO 1928-2009
Net CP at Constant Pressure(J/g)	25143	28392	ISO 1928-2009
Net CP at Constant Pressure(Kcal/Kg)	6005	6781	ISO 1928-2009

*-MERCURY ANALYSIS		
Mercury, Hg	0.053mg/kg	ASTM D6722

(*)These test results are accredited by the (ORGANISMO NACIONAL DE ACREDITACIÓN DE COLOMBIA - ONAC) in accordance with the requirements of NTC-ISO / IEC- 17025: 2005 for the scope established in the Accreditation Certificate N° 13-LAB -015. The validity of this Certificate can be verified in www.onac.org.co.

Barranquilla, Colombia
SEPTEMBER 24th, 2018

SGS COLOMBIA S.A.S

Should you have any request or complaint regarding the authenticity of this document please do not hesitate to contact us to co.servicioalcliente@sgs.com, phone number in Colombia 57 1 7422274 ext 1107.

OPERATIONS CHIEF

SGS Colombia S.A.S.
Km. 8 Vía Aeropuerto Ernesto Cortissoz
Barranquilla,
Colombia
Phone: +57 5 376 9500 Ext 521
Fax: +57 5 376 9503

This document is issued by the Company subject to its General Conditions of Service www.sgs.com/ver/v2/common/conditions/sgs. Attention is drawn to the limitations of liability, indemnification and jurisdictional issues established therein.
This document is to be treated as an original within the meaning of UCP 600. Any holder of this document is advised that information contained hereon reflects the Company's findings at the time of its intervention only and within the limits of client's instructions, if any. The Company's sole responsibility is to its Client and this document does not exonerate parties to a transaction from exercising all their rights and obligations under the transaction documents. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful and offenders may be prosecuted to the fullest extent of the law.
The authenticity of this document may be verified at <https://regionla.sgs.com/ver/v2/common/certificate/autenticidadCertificate.jsp>.

ANEXO C – Ficha técnica dos corantes utilizados

Tabela 3- Propriedades Caraterísticas do M₀₁.

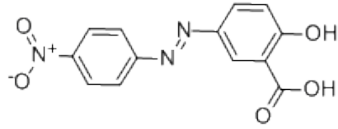
Mordant Orange 1 (M₀₁)	
<i>Sigma-Aldrich</i>	
Estrutura	
Fórmula Molecular	$C_{13}H_8N_3NaO_5$
Peso Molecular (g/mol)	287,23
Pureza	70%
Solubilidade	Sim
Adsorção λ_{máx}	385 nm
Utilizações	Indicador pH, prevenção de corrosão de estruturas de concreto armado.

Tabela 4 - Propriedades Caraterísticas da RhB.

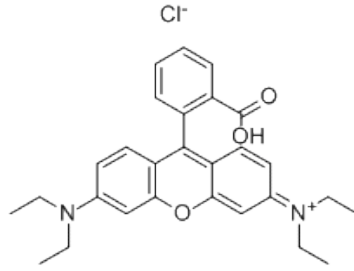
Rhodamine B (RhB)	
<i>Sigma-Aldrich</i>	
Estrutura	
Fórmula Molecular	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Peso Molecular (g/mol)	479,01
Pureza	≥ 95%
Solubilidade	1,00 (25°C, g/L)
Adsorção λ_{máx}	542 - 554 nm
Utilizações	HPLC

Tabela 5 - Propriedades Características do MeB.

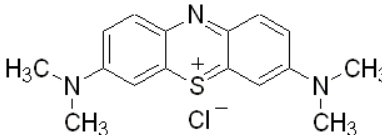
Azul de Metileno (MeB)	
<i>DyStar</i>	
Estrutura	
Fórmula Molecular	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Peso Molecular (g/mol)	319,85
Pureza	82%
Solubilidade	40,00 (20°C, g/L)
Adsorção λ máx	661 nm
Utilizações	Corante bacteriológico; indicador; antídoto para hipoxia

Tabela 6 - Propriedades Características do MB₉.

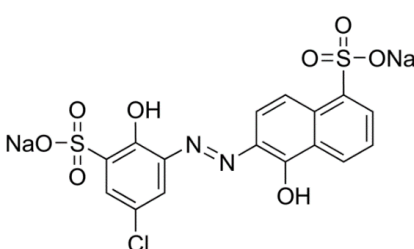
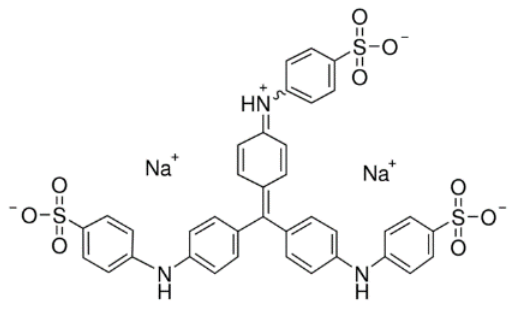
Azul Mordente 9 (MB₉)	
<i>Sigma-Aldrich</i>	
Estrutura	
Fórmula Molecular	$C_{16}H_9ClN_2Na_2O_8S_2$
Peso Molecular (g/mol)	502,81
Pureza	50%
Solubilidade	50,00 (80°C, H ₂ O)
Absorção λ máx	516 nm
Utilizações	Indústria têxtil

Tabela 7 - Propriedades Características do AB₉₃.

Azul Ácido 93 (Ac₉₃)

Merck

Estrutura	 <p>The chemical structure shows a central quinonoid ring system. It consists of a central ring with two double bonds and two nitrogen atoms. Each nitrogen atom is bonded to a phenyl ring, which has a sulfonamide group (-NH-SO₃⁻) at the para position. The central ring also has a double bond to a nitrogen atom, which is bonded to a phenyl ring with a sulfonate group (-SO₃⁻) at the para position. The overall structure is symmetrical and includes two sodium ions (Na⁺) as counterions.</p>
Fórmula Molecular	$C_{37}H_{27}N_3Na_2O_9S_3$
Peso Molecular (g/mol)	799,81
Pureza	≥ 60%
Solubilidade	70 (20°C, g/L)
Absorção λ máx	595 - 605 nm
Utilizações	Coloração policromática de tecidos conectivos; produção de papel, têxteis e couro

ANEXO D – Ficha técnica poluentes emergentes

Tabela 8 -Propriedades Caraterísticas da CAF.

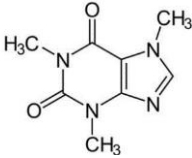
Cafeína (CAF)	
Estrutura	
Fórmula Molecular	$C_8H_{10}N_4O_2$
Peso Molecular (g/mol)	194,19
Solubilidade	18,70 (25°C, mg/L)
pKa	8,3
Absorção λ máx	273 nm
Utilizações	Estimulante cardíaco, cerebral e respiratório, estimulante do sistema nervoso central, diurético

Tabela 9 - Propriedades Caraterísticas do PARA.

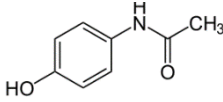
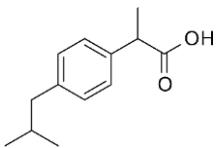
Paracetamol (PARA)	
Estrutura	
Fórmula Molecular	$C_8H_9NO_2$
Peso Molecular (g/mol)	151,16
Solubilidade	14,00 (25°C)
Absorção λ máx	243 nm
pKa	9,0
Utilizações	Analgésico, anti-inflamatório e antipirético.

Tabela 10 - Propriedades Caraterísticas do IBU.

Ibuprofeno (IBU)	
Estrutura	
Fórmula Molecular	$C_{13}H_{18}O_2$
Peso Molecular (g/mol)	206,29
Solubilidade	21,00 (25°C, mg/L)
Absorção λ máx	223 nm
pKa	5,2
Utilizações	Anti-inflamatório, analgésico e antifebril

ANEXO E – Caracterização das cinzas

E.1. Área superficial

Tabela 11 – Dados para determinação da A_s da CV_1 .

P (Pa)	$\frac{P}{p_0}$	n_{ads} (mmol ads/g)	$\frac{p/p_0}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} \times n_{ads}$
2,3E+03	0,02	5,00E+00	0,44
2,4E+03	0,02	5,35E-02	0,44
2,5E+03	0,03	5,51E-02	0,44
8,7E+03	0,09	5,84E-02	0,44
8,9E+03	0,09	8,48E-02	1,11
9,3E+03	0,09	8,58E-02	1,13
1,5E+04	0,14	8,76E-02	1,15
1,5E+04	0,15	1,06E-01	1,59
1,5E+04	0,15	1,12E-01	1,52
2,7E+04	0,27	1,11E-01	1,57
2,8E+04	0,27	1,58E-01	2,32
2,8E+04	0,28	1,61E-01	2,33
4,0E+04	0,39	1,65E-01	2,34
4,0E+04	0,40	2,04E-01	3,17
4,1E+04	0,40	2,09E-01	3,16
5,0E+04	0,49	2,14E-01	3,16
5,0E+04	0,49	2,50E-01	3,87
5,1E+04	0,50	2,58E-01	3,80
6,4E+04	0,63	2,63E-01	3,78
6,4E+04	0,63	3,38E-01	5,02
6,5E+04	0,64	3,54E-01	4,89
7,1E+04	0,70	3,72E-01	4,79
7,2E+04	0,71	4,32E-01	5,51
7,2E+04	0,71	3,18E-01	7,58
8,1E+04	0,80	3,27E-01	7,48
8,2E+04	0,81	3,85E-01	10,64
8,2E+04	0,81	3,89E-01	10,75
9,1E+04	0,90	4,02E-01	10,72
9,1E+04	0,90	4,81E-01	18,40
9,2E+04	0,91	4,83E-01	18,97
2,3E+03	0,02	4,77E-01	20,25

Tabela 12 - Dados para determinação da A_s da CV_2 .

P (Pa)	$\frac{P}{p_0}$	n_{ads} (mmol ads/g)	$\frac{p/p_0}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} \times n_{ads}$
1,01E+03	0,01	0,02	0,58
1,05E+03	0,01	0,02	0,55
1,11E+03	0,01	0,02	0,61
2,16E+03	0,02	0,02	0,91
2,20E+03	0,02	0,02	0,91
2,26E+03	0,02	0,03	0,90
4,83E+03	0,05	0,04	1,43
4,92E+03	0,05	0,04	1,42
5,05E+03	0,05	0,04	1,38
1,07E+04	0,11	0,05	2,18
1,09E+04	0,11	0,06	2,16
1,12E+04	0,11	0,06	2,21
2,06E+04	0,20	0,07	3,54
2,10E+04	0,21	0,08	3,26
2,14E+04	0,21	0,08	3,24
3,76E+04	0,37	0,12	4,72
3,81E+04	0,38	0,13	4,81
3,89E+04	0,38	0,13	4,77
4,78E+04	0,47	0,17	5,18
4,81E+04	0,47	0,18	5,16
4,85E+04	0,48	0,18	5,16
6,07E+04	0,60	0,22	6,69
6,11E+04	0,60	0,18	8,47
6,17E+04	0,61	0,18	8,50
7,90E+04	0,78	0,27	13,02
7,97E+04	0,79	0,28	13,25
8,05E+04	0,79	0,29	13,48
9,37E+04	0,92	0,38	32,09
9,42E+04	0,93	0,38	34,21
9,48E+04	0,94	0,39	37,15

Tabela 13 - Dados para determinação da A_s da CV_3 .

P (Pa)	$\frac{P}{p_0}$	n_{ads} (mmol ads/g)	$\frac{p/p_0}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} \times n_{ads}$
1,10E+03	0,01	0,01	1,07
1,14E+03	0,01	0,01	1,05
1,19E+03	0,01	0,01	1,05
1,93E+03	0,02	0,01	1,56
1,96E+03	0,02	0,01	2,44
1,96E+03	0,02	0,03	0,67
6,68E+03	0,07	0,04	1,69
6,84E+03	0,07	0,04	1,74
7,05E+03	0,07	0,04	1,71
1,49E+04	0,15	0,06	3,01
1,52E+04	0,15	0,06	2,93
1,55E+04	0,15	0,06	2,93
3,11E+04	0,31	0,09	4,93
3,16E+04	0,31	0,09	5,00
3,23E+04	0,32	0,10	4,90
4,43E+04	0,44	0,12	6,32
4,47E+04	0,44	0,13	6,30
4,53E+04	0,45	0,13	5,98
5,50E+04	0,54	0,16	7,56
5,53E+04	0,55	0,16	7,61
5,57E+04	0,55	0,16	7,50
7,05E+04	0,70	0,21	10,84
7,10E+04	0,70	0,19	12,55
7,17E+04	0,71	0,19	12,67
8,62E+04	0,85	0,25	23,09
8,66E+04	0,86	0,25	23,40
8,73E+04	0,86	0,26	23,75
9,82E+04	0,97	0,32	97,26
9,85E+04	0,97	0,33	108,40
9,90E+04	0,98	0,34	127,14

E.1.1. Isotérmicas de adsorção gás-sólido

A adsorção de gás é uma ferramenta bem estabelecida para a caracterização da textura de sólidos porosos e pós finos. O processo de adsorção de gás pode ser estudado e aprofundado através da realização de isotérmicas de adsorção, obtidas a partir da representação gráfica da extensão da adsorção, isto é, n_{ads} (usualmente expressa em mmol/g) em função da pressão relativa (p/p_0), onde p_0 é a pressão de saturação do adsorvato, à temperatura a que decorre o ensaio. Pela observação das isotérmicas experimentais é possível tirar algumas conclusões sobre a textura porosa do material.

Segundo a IUPAC as isotérmicas de adsorção gás-sólido podem classificar-se em seis tipos sendo que cada tipo está associado a um determinado mecanismo, pelo que através da análise da configuração das curvas experimentais podem tirar-se algumas conclusões sobre a textura porosa do material, assim apresentam-se as isotérmicas para adsorção de gases

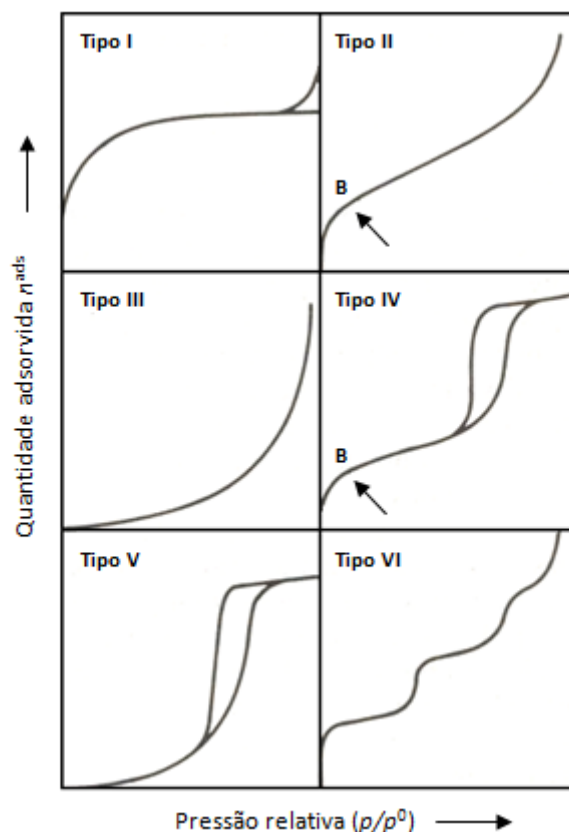


Figura 2 - Classificação da IUPAC para as isotérmicas de adsorção de gases.

Isotérmicas tipo I: caracterizam-se pela existência de um patamar que começa a ser definido a partir de pressões relativas baixas. Estão associadas a materiais exclusivamente microporosos, como alguns carvões ativados e zeólitos. O patamar corresponde ao preenchimento dos microporos e sua altura está relacionada com o volume deste tipo de

porosidade. Este tipo de isotérmicas está também associado ao fenómeno de adsorção química, onde o valor limite corresponderá à adsorção de uma monocamada nos centros ativos.

Isotérmicas tipo II: traduzem uma adsorção em multicamada e estão associadas à adsorção física que pode ocorrer em sólidos não porosos. São caracterizadas por possuir duas inflexões, uma para valores de pressão relativa menores que 0,1 e outra para valores superiores a 0,9. A primeira inflexão, assinalada na figura como o ponto B, é considerada como indicando o preenchimento da primeira camada adsorvida.

Isotérmicas tipo III: são pouco frequentes e traduzem-se numa isotérmica convexa em relação ao eixo das abcissas, indicando a ocorrência de uma adsorção pouco energética bem como um mecanismo de adsorção em que as interações gás-sólido são particularmente fracas.

Isotérmicas tipo IV: apresentam um patamar a pressões relativas altas, e podem também apresentar um ciclo de histerese, que ocorre quando o mecanismo de preenchimento de mesoporos por condensação capilar é diferente do mecanismo de dessorção dos mesmos.

Isotérmicas tipo V: são características de materiais com micro e mesoporos, em que a adsorção é baseada numa fraca interação gás-sólido. Devido a este facto, são de difícil interpretação e pouco comuns.

Isotérmicas tipo VI: estão associadas a superfícies uniformes não porosas e traduzem um mecanismo de adsorção em multicamada. Nestes casos ocorre o fenómeno de adsorção cooperativa em que as camadas que vão sendo adsorvidas vão facilitar a adsorção da camada seguinte, ou seja, a interação entre as camadas é superior à afinidade entre a superfície e o adsorvato.

E.2. Distribuição granulométrica

Figura 3 - Relatório distribuição granulométrica relativas a CV₁.

Analysis_Dry Dispersion

Malvern Instruments

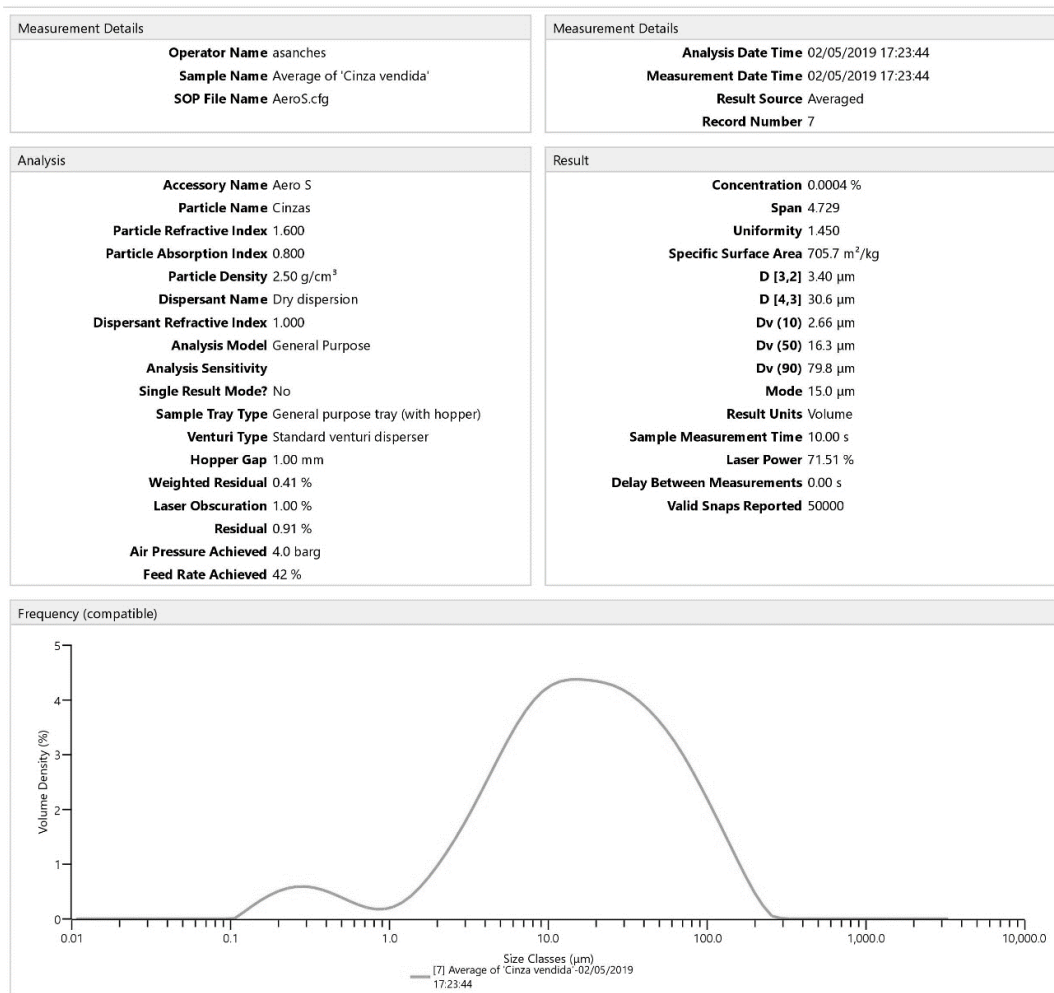


Figura 4 - Relatório distribuição granulométrica relativas a CV₂.

Analysis_Dry Dispersion

Malvern Instruments

Measurement Details Operator Name asanches Sample Name Average of 'Cinza aterro' SOP File Name AeroS.cfg	Measurement Details Analysis Date Time 02/05/2019 17:45:51 Measurement Date Time 02/05/2019 17:45:51 Result Source Averaged Record Number 32
Analysis Accessory Name Aero S Particle Name Cinzas Particle Refractive Index 1.600 Particle Absorption Index 1.000 Particle Density 2.50 g/cm ³ Dispersant Name Dry dispersion Dispersant Refractive Index 1.000 Analysis Model General Purpose Analysis Sensitivity Single Result Mode? No Sample Tray Type General purpose tray (with hopper) Venturi Type Standard venturi disperser Hopper Gap 1.50 mm Weighted Residual 0.46 % Laser Obscuration 1.47 % Residual 1.29 % Air Pressure Achieved 4.0 barg Feed Rate Achieved 93 %	Result Concentration 0.0013 % Span 21.942 Uniformity 6.217 Specific Surface Area 318.6 m ² /kg D [3,2] 7.53 μm D [4,3] 340 μm Dv (10) 5.35 μm Dv (50) 51.9 μm Dv (90) 1140 μm Mode 37.1 μm Result Units Volume Sample Measurement Time 30.00 s Laser Power 71.53 % Delay Between Measurements 0.00 s Valid Snaps Reported 150000

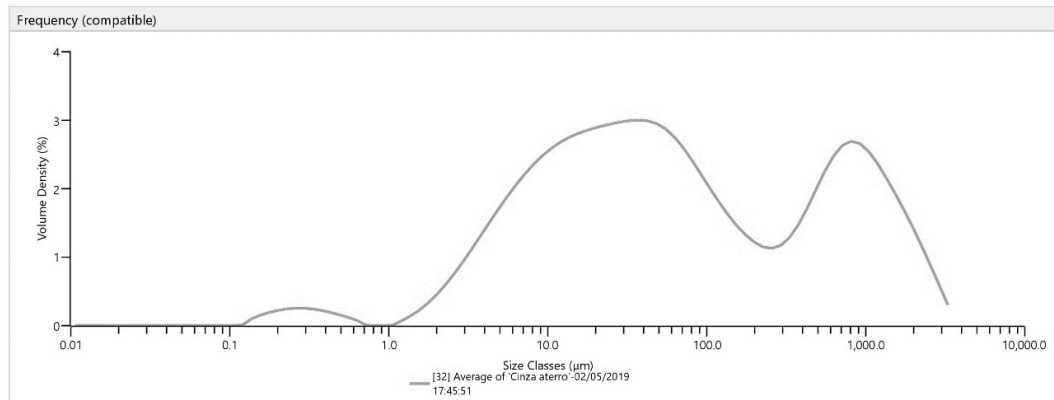
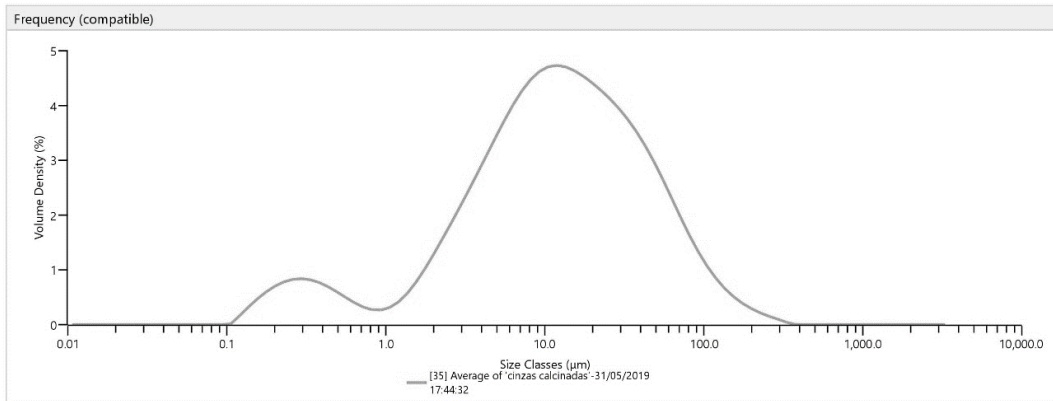


Figura 5 - Relatório distribuição granulométrica relativas a CV₃.

Analysis_Dry Dispersion

Malvern Instruments

Measurement Details Operator Name jsilva Sample Name Average of 'cinzas calcinadas' SOP File Name AeroS.cfg	Measurement Details Analysis Date Time 31/05/2019 17:44:32 Measurement Date Time 31/05/2019 17:44:32 Result Source Averaged Record Number 35
Analysis Accessory Name Aero S Particle Name Cinzas calcinadas Particle Refractive Index 1.600 Particle Absorption Index 0.500 Particle Density 2.50 g/cm ³ Dispersant Name Dry dispersion Dispersant Refractive Index 1.000 Analysis Model General Purpose Analysis Sensitivity Single Result Mode? No Sample Tray Type General purpose tray (with hopper) Venturi Type Standard venturi disperser Hopper Gap 3.00 mm Weighted Residual 0.12 % Laser Obscuration 4.08 % Residual 0.23 % Air Pressure Achieved 4.0 barg Feed Rate Achieved 41 %	Result Concentration 0.0015 % Span 4.581 Uniformity 1.500 Specific Surface Area 936.1 m ² /kg D [3,2] 2.56 µm D [4,3] 23.5 µm Dv (10) 1.78 µm Dv (50) 12.2 µm Dv (90) 57.6 µm Mode 11.9 µm Result Units Volume Sample Measurement Time 15.77 s Laser Power 71.00 % Delay Between Measurements 0.00 s Valid Snaps Reported 2419



E.3. Análises LQCTP

E.3.1. Finura via húmida

Observe-se a Tabela 14, baseada em 2 ensaios (com 2 replicados) que permitiu obter uma média para a finura da amostra de 14,69 e 12,75%(m/m), respetivamente para a CV₁ e CV₂.

Tabela 14 - Valores de granulometria obtidos por via húmida.

	CV ₁		CV ₂	
	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂
f	14,69	14,70	12,61	12,89
Média	14,69		12,75	
Repetibilidade	0,01		0,28	

E.3.2. Massa volúmica, expansibilidade, índice de atividade

A massa volúmica entendida como massa volúmica média das partículas de cinzas volantes, incluindo os vazios no interior das partículas é regulada pelo documento normativo NP EN 196- 6:2010. A expansibilidade das cinzas volantes por outro lado, é determinada numa pasta preparada com 30% de cinza volante e 70% de cimento de referência (ambos em massa) de acordo com a NP EN 196-3_ 2005 + A1.2009 EN 450-1:2012. E, por fim, o índice de atividade fornece a razão (em percentagem) entre a resistência à compressão de provetes normalizados de argamassa preparados com 75% de cimento de referência e 25% de cinzas volantes (em massa), e a resistência à compressão de provetes normalizados de argamassa preparados apenas com cimento de referência, ambos ensaiados com a mesma idade.

Apresentam-se os resultados na Figura 6.

Figura 6 – Resultado da análise requerida pelo CPEP para determinação da massa volúmica, expansibilidade e índice de atividade.

1 | Identificação

Cliente/Requerente: Central Termoelétrica do Pego
Origem da amostra: Central Termoelétrica do Pego
Data de receção da amostra: 2018/10/18

2 | Ensaio de Cinzas Volantes - Resultados

A colheita e a conservação da(s) amostra(s) até à data da entrada no LNEC foram da responsabilidade do cliente.

Identificação da amostra*	Tipo de cinza*	Data de colheita:	--
Amostra 2519	N: 15 B 2350 kg/m ³	Início dos ensaios:	2018/11/26
		Fim dos ensaios:	2018/11/28

Determinações	Resultados	Documentos normativos
Massa volúmica (kg/m ³)	2340	NP EN 196-6: 2010
Expansibilidade (mm)	1	NP EN 196-3: 2005 + A1:2009 NP EN 450-1: 2012 Secção 5.3.3 ✓

*Dados fornecidos pelo cliente.

Lisboa, LNEC, 4 de dezembro de 2018

O COORDENADOR DA UBC/AEF


 Eng^a Sofia Ribeiro

LNEC DEPARTAMENTO DE MATERIAIS Núcleo de Betões, Pedra e Cerâmicos
 Av. do Brasil 101 • 1700-066 LISBOA • PORTUGAL • tel. (+351) 21 844 30 00 • fax: (+351) 21 844 30 20 • lnecc@lnecc.pt www.lnecc.pt

Não é permitida a divulgação parcial dos resultados constantes deste Boletim na qual se faça referência ao LNEC, a não ser que seja obtida expressa autorização. Salvo indicação em contrário, os elementos identificadores das amostras ensaiadas são simples transcrição de informações recebidas ou de anotações apostas enviadas, não sendo por isso de responsabilidade do LNEC. Os resultados só são válidos para os itens ensaiados.

LNEC-2040



Figura 6 (continuação)– Resultado da análise requerida pelo CPEP para determinação da massa volúmica, expansibilidade e índice de atividade.

2 | Ensaios de Cinzas Volantes - Resultados

Aditamento ao boletim 0576/2018-UBC de 2018-12-04

A colheita e a conservação da(s) amostra(s) até à data da entrada no LNEC foram da responsabilidade do cliente.

Identificação da amostra* Amostra 2519	Tipo de cinza* N: 15 B 2350 kg/m ³	Data de colheita: -- Início dos ensaios: 2018-10-25 Fim dos ensaios: 2019-01-23
--	---	--

Ensaios físicos

Determinações	Resultados		Documentos normativos
	28 dias	90 dias	
Tensão de rotura (MPa) do cimento de referência **	54,7	58,5	NP EN 450-1: 2012 ✓
do cimento com 25% de cinzas	44,4	56,4	
Índice de atividade (%)	81	96	

* Dados fornecidos pelo cliente.

** A verificação das características normalizadas do cimento de referência foi da responsabilidade da UBC/AEF.

Lisboa, LNEC, 23 de janeiro de 2019

O COORDENADOR DA UBC/AEF

SRL
Eng^a Sofia Ribeiro

LNEC DEPARTAMENTO DE MATERIAIS Núcleo de Betões, Pedra e Cerâmicos
Av. do Brasil 101 • 1700-066 LISBOA • PORTUGAL • tel. (+351) 21 844 30 00 • fax: (+351) 21 844 30 20 • lnecc@lnecc.pt www.lnecc.pt

Não é permitida a divulgação parcial dos resultados constantes deste Boletim na qual se faça referência ao LNEC, a não ser que seja obtida expressa autorização. Salvo indicação em contrário, os elementos identificadores das amostras ensaiadas são simples transcrição de informações recebidas ou de anotações apostas enviadas, não sendo por isso da responsabilidade do LNEC. Os resultados só são válidos para os itens ensaiados.

LNEC-2040



E.3.3. Inqueimados

Apresenta-se nas Tabelas 15 e 16 a compilação dos resultados obtidos a partir do procedimento indicado na **Secção 4.2.8.** e após aplicação da Equação 16, permitindo a obtenção de uma média de inqueimados (INQ) na ordem dos $5,31 \pm 0,37$ no caso da CV₁ e $8,68 \pm 0,78$ no caso da CV₂.

Tabela 15 - Teor de INQ relativos à CV₁.

	Outubro de 2018		Novembro de 2019					
	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂
%INQ	4,93	4,97	5,66	5,73	5,35	5,27	5,24	5,33
Média	5,31							
Amplitude geral	0,75							

Tabela 16 – Teor de INQ relativos à CV₂.

	Março 2019		Maio de 2019				Junho de 2019					
	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂
%INQ	7,64	7,72	8,88	8,82	8,68	8,88	9,11	9,17	8,76	8,68	9,21	8,57
Média	8,68											
Amplitude	1,56											

E.4.4. Determinação do óxido de cálcio livre

Tabela 17 - Percentagens relativas ao óxido de cálcio livre.

	CV ₁		CV ₂	
	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂
CaO (%m/m)	0,0694	0,0700	n.d.	n.d.
Média	0,070		n.d.	
Repetibilidade $x_1-x_2 \leq 0,04$	0,001		n.d.	

n.d. – não detetado

O teor de óxido de cálcio livre da amostra deve ser igual à média das duas determinações calculado à segunda casa decimal, mas expressa apenas com uma casa decimal.

Considera-se o valor médio entre duas aproximações, se este não exceder a repetibilidade ($2 \times$ o desvio padrão da repetibilidade = $2 \times 0,03\% = 0,06\%$)

E.3.5. Óxido de cálcio total e do dióxido de silício

O resultado do ensaio entre duas determinações é aceite caso não seja excedido o valor de repetibilidade definido por 0,30, conforme indicado na Tabela 18.

Tabela 18 – Percentagens relativas ao óxido de cálcio total.

	CV ₁		CV ₂	
	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂
%CaO	0,91	0,94	0,76	0,77
Média	0,92		0,77	

Repetibilidade	0,03	0,02
-----------------------	------	------

Relativamente aos valores de óxido de silício, chegou-se aos valores indicados na Tabela 19.

Tabela 19 - Dados referentes à percentagem mássica de sílica.

	CV₁		CV₂	
	x₁	x₂	x₁	x₂
Sílica impura				
Média	55,60	57,48	53,65	54,23
Sílica pura				
Média	54,28	55,84	53,37	53,60
SiO₂ Solúvel	1,02	0,81	1,29	1,37
% SiO₂ Total	55,30	56,65	54,67	54,97
Média	56,0		54,8	

E.3.6. Determinação do teor de cloretos

Dadas as circunstâncias dos resultados obtidos, verificou-se que a presença de cloretos é nula no caso da CV₁ e na ordem de 0,008 no caso da CV₂, admitindo-se a possibilidade de conter apenas vestígios não identificados pelo método praticado.

O resultado do ensaio é dado pela média das duas determinações em %, com duas casas decimais e o resultado apresentado com aproximação às décimas. Em termos de repetibilidade, a diferença, entre o resultado de dois testes efetuados sobre tomas da mesma amostra, pelo mesmo operador e utilizando o mesmo equipamento não deve excedendo 0,010% (para um intervalo de 95%).

E.3.7. Determinação do teor de sulfatos

Tabela 20 – Percentagens de SO₃ determinadas.

	CV₁		CV₂	
	x₁	x₂	x₁	x₂
%SO₃	0,36	0,36	1,22	1,24
Média	0,36		1,23	
Repetibilidade x₁-x₂ ≤ 0.14	0,00		0,02	

Em termos de repetibilidade, a diferença, entre o resultado de dois testes efetuados sobre tomas da mesma amostra, pelo mesmo operador e utilizando o mesmo equipamento não excede 0,14% (para um intervalo de confiança 95%), conforme exigido pela norma correspondente ao ensaio.

E.3.8. Determinação da amónia (teste extra)

Tabela 21 - Teores de amónia determinados.

	CV ₁		CV ₂	
	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂
Teor de Amónia (%m/m)	228,47	219,65	215,1	296,8
Média	224,06		255,97	

E.4. Análise próxima

Tabela 22 - Teores de humidade, voláteis, cinzas e de carbono total obtidos para a CV₁ e CV₂.

Cinza	Humidade (%)	σ	Voláteis (%)	σ	Cinzas (%)	σ	C _{Fixo}	σ
CV ₁	0,04	0,03	3,28	0,12	94,13	0,00	2,55	0,16
CV ₁	0,11		3,53		94,13		2,23	
CV ₂	10,40	0,06	4,35	0,14	82,46	0,15	2,80	0,06
CV ₂	10,52		4,64		82,16		2,68	

onde σ se refere ao desvio padrão.

E.5. Teor de metais

As médias obtidas são resultados de dois duplicados de cada amostra (CV₁ e CV₂) ao qual não foi descontado o valor do branco por ser insignificante quando comparadas as ordens de grandeza.

Tabela 23 - Médias e amplitudes de ensaios obtidos para determinação do teor de matéria inorgânica (metais) para os componentes maioritários.

Componentes	CV ₁		CV ₂	
	Médias (mg/kg _{bs})	Amplitude entre ensaios (%)	Médias (mg/kg _{bs})	Amplitude entre ensaios (%)
Al	115076,09	±6,26%	134799,38	± 10,69%
Si	56601,59	±21,91%	74370,28	±15,39%
Fe	58166,88	±6,45%	69111,97	±14,51%
Mg	12469,84	±2,36%	15578,62	±10,58%
K	17689,28	±9,06%	18911,13	±3,88%
Ca	7213,18	±0,79%	7881,80	±14,19%

Tabela 24 - Médias e amplitudes de ensaios obtidos para determinação do teor de matéria inorgânica (metais) para os componentes minoritários.

Componentes	CV ₁		CV ₂	
	Médias (mg/kg _{bs})	Amplitude entre ensaios (%)	Médias (mg/kg _{bs})	Amplitude entre ensaios (%)
As	116,32	±0,05%	147,71	±8,21%
Cr	116,58	±2,78%	144,20	±7,79%
Cu	52,48	±2,37%	66,68	±2,58%
Hg	53,53	±3,13%	59,07	±4,52%
Mn	445,18	±5,37%	503,60	±11,92%
Na	456,09	±1,66%	526,23	±4,55%
Pb	65,30	±14,91%	77,97	±6,46%
Zn	207,03	±2,22%	341,83	±0,70%

E.6. Testes de lixiviação

Tabela 25 - Médias e amplitudes de ensaios obtidos para determinação do teor de matéria inorgânica (metais) para os componentes majoritários.

Componentes	CV ₁		CV ₂	
	Médias (µg/g _{bs})	Amplitude entre ensaios (%)	Médias (µg/g _{bs})	Amplitude entre ensaios (%)
Al	341,03	±1,71%	13,16	±3,30%
Ca	1991,42	±2,22%	3123,67	±9,43%
K	273,77	±0,55%	729,02	±5,42%
Mg	91,46	±0,67%	1364,18	±4,44%
Si	253,84	±3,05%	79,97	±0,43%
Na	26,48	±1,625%	148,84	±4,96%

Tabela 26 - Médias e amplitudes de ensaios obtidos para determinação do teor de matéria inorgânica (metais) para os componentes minoritários.

Componentes	CV ₁		CV ₂	
	Médias (µg/g _{bs})	Amplitude entre ensaios (%)	Médias (µg/g _{bs})	Amplitude entre ensaios (%)
As	7,34	±6,36%	2,46	±59,68%
Cr	7,70	±0,74%	2,95	±3,78%
Cu	2,20	±0,00%	2,46	±0,00%
Fe	5,32	±23,58%	7,13	±6,22%
Hg	0,40	±0,00%	0,45	±0,00%
Mn	0,10	±0,00%	0,11	±0,00%
Pb	2,70	±0,00%	3,02	±0,00%
Zn	0,10	±0,00%	0,11	±0,00%

ANEXO F – Valores limites de deposição de cinzas em aterro

Tabela 27 - Valores-limite, definidos no Decreto de Lei nº153/2009, quanto à deposição em aterro, para uma razão L/S = 10 L/kg.

Resíduos aceites em aterro (mg/kg de matéria seca)			
Parâmetro	Inertes	Não Perigosos	Perigosos
As	0,50	5,00	25,00
Ba	20,00	100,00	300,00
Cd	0,04	2,00	5,00
Cr total	0,5	20,00	70,00
Cu	2,00	50,00	100,00
Hg	0,01	0,50	2,00
Mo	0,50	10,00	30,00
Ni	0,40	10,00	40,00
Pb	0,50	10,00	50,00
Sb	0,06	0,70	5,00
Se	0,10	0,50	7,00
Zn	4,00	50,00	200,00
Cl⁻	800,00	50 000	25 000
F⁻	10,00	250,00	500,00
SO₄²⁻	1000,00	20 000	50 000
Fenóis	1,00	-	-
COD	500,00	1000,00	1000,00
SDT	400000	60000	10 000

ANEXO G – Retas de calibração

G.1. Preparação das soluções padrão da reta de calibração do Mo₁ a concentrações baixas

Para a preparação da solução mãe foram pesados ($50,00 \pm 0,01$) mg de Mo₁, na balança KERN, modelo ADB (precisão de $\pm 0,01$ mg) no seu estado sólido, vertendo-se para um balão de ($2000 \pm 0,6$) mL. Perfez-se o volume com água. Procedeu-se de forma idêntica para os restantes padrões, conforme se demonstra na Figura 7 e na Tabela 28.



Figura 7 - Colorações diferenciadoras das diferentes soluções preparadas.

Tabela 28 – Preparação dos padrões de Mo₁ para construção de reta de calibração a concentrações baixas.

Padrão	Volume a pipetar de m ₀ (mL)	Quantidade Preparada (mL)	Concentração (mg/L)
1	4,00±0,10	200,00±0,15	0,350
2	10,00± 0,02	200,00±0,15	0,875
3	(10,00± 0,02)×2	200,00±0,15	1,750
4	(10,00± 0,02)×2; 8±0,1	200,00±0,15	2,450
5	(20,00±0,038)×2	200,00±0,15	3,50
6	(20,00±0,038)×3	200,00±0,15	5,250
7	50,00±0,05	200,00±0,15	8,750
8		Solução-mãe	

De acordo com as metodologias apresentadas para análise de erros, apresentam-se os valores finais calculados de forma individual de cada parcela de erro relativamente à massa da solução mãe (m₀), volume pipetado para preparação de soluções subsequentes (V_p), volume da solução mãe (V₀) e volume do balão onde foi realizada diluição para obter soluções padrão (V_d) conforme indicado pela Equação 30 da **Secção 4.3.2**. Apresenta-se também o desvio-padrão e as incertezas calculadas.

Tabela 29 – Valores dos erros calculados relativamente à massa pesada para a solução mãe (m_0), volume pipetado para preparação de soluções subsequentes (V_p), volume da solução mãe (V_0) e volume do balão onde foi realizada diluição para obter soluções padrão (V_d); desvios-padrão e incerteza.

C ₁ (mg/L)	Erros					Parâmetros		
	m ₀ (A)	V _p (B)	V ₀	V _d	Erro Total	Desvio Padrão	2σ	Incerteza (%)
1,60E-05	1,56E-10	2,25E-14	1,41E-13	1,60E-05	4,00E-03	0,00	0,01	2,29
1,00E-04	6,25E-12	1,41E-13	8,79E-13	1,00E-04	1,00E-02	0,01	0,02	2,29
4,00E-04	1,25E-11	5,63E-13	3,52E-12	4,00E-04	2,00E-02	0,02	0,04	2,29
7,84E-04	1,69E-10	1,10E-12	6,89E-12	7,84E-04	2,80E-02	0,03	0,06	2,29
1,60E-03	4,51E-11	2,25E-12	1,41E-11	1,60E-03	4,00E-02	0,04	0,08	2,29
3,60E-03	6,77E-11	5,06E-12	3,16E-11	3,60E-03	6,00E-02	0,06	0,12	2,29
2,50E-03	3,91E-11	3,52E-12	2,20E-11	2,50E-03	5,00E-02	0,05	0,10	1,14
2,50E-09	0,00E+00	2,25E-04	0,0000	2,50E-09	1,50E-02	0,02	0,03	0,17

Conclui-se que o maior erro será o da solução mãe preparada e, sobretudo do equipamento utilizado uma vez que a pesagem de uma quantidade diminuta associada ao erro da balança dá azo a erros maiores do que os que são introduzidas pelo leitor no que se refere a preparação de diluições e aferição das mesmas (presença de três componentes de natureza volumétrica).

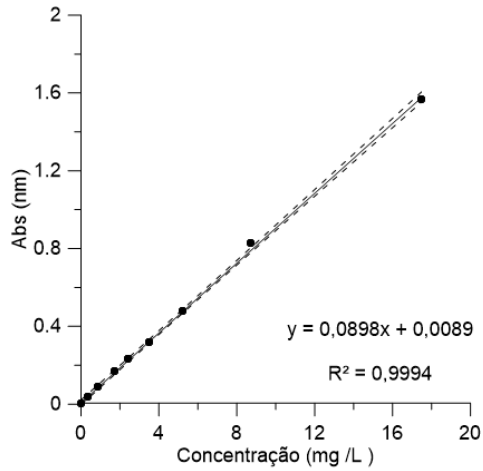
Os resultados não têm ainda assim impacto da obtenção da reta de calibração final que permitiu a obtenção do gráfico apresentado na Figura 8-a (**Anexo G.2.**). As incertezas mínimas obtidas variaram de um mínimo de 0,17 a 2,29%.

G.2. Representações retas de calibração dos corantes em estudo

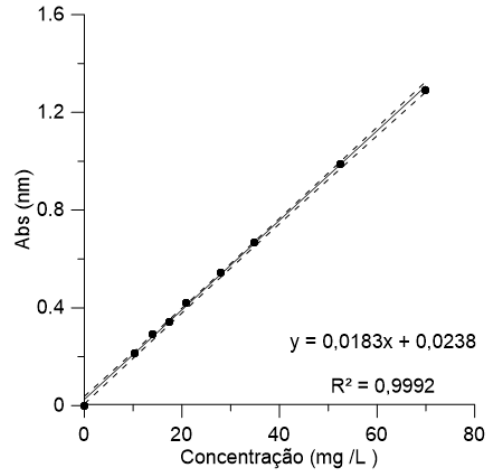
As curvas de calibração (Figura 8) para determinação da concentração dos mesmos, foi obtida medindo a absorvância num espectrofotómetro de feixe simples no comprimento de onda correspondente ao do adsorvato e indicado no Anexo C. Foram preparadas soluções padrão com concentrações conhecidas, conforme indicado na Tabela 31. De notar que os valores apresentados foram afetados pelas purezas correspondentes de cada corante.

Tabela 30 – Padrões utilizados para a construção das retas de calibração dos diferentes corantes.

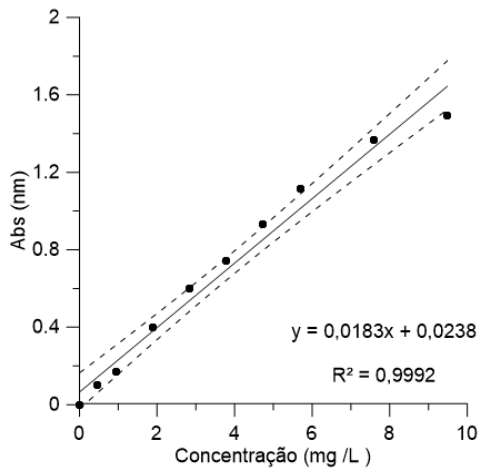
	Padrões (mg/L)							
(a) Mo ₁ conc. baixas	0,50	1,25	2,50	3,50	5,00	7,50	12,50	25,00
(b) Mo ₁ conc. altas	15,00	10,00	25,00	30,00	40,00	50,00	75,00	100,00
(c) RhB	1,00	3,00	5,00	10,00	15,00	20,00	25,00	
(d) MeB	1,20	2,00	2,80	4,00	5,20	6,00	8,00	
(e) AB ₉₃	1,00	3,50	8,00	9,00	20,25	22,50		
(f) MB ₉	1,00	3,00	5,00	10,00	15,00	20,00	25,00	



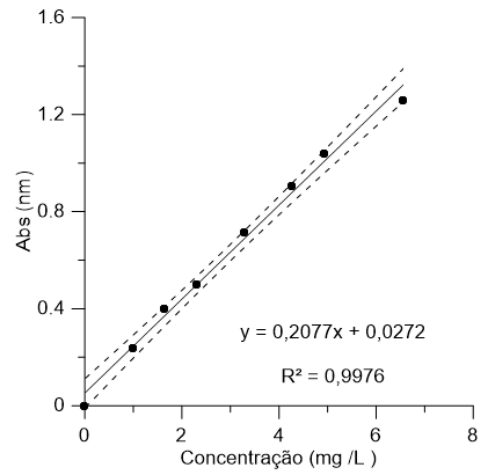
(a) Corante Mo₁ a concentrações mais baixas



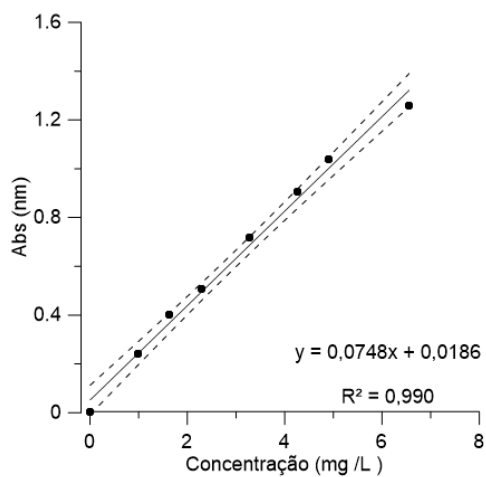
(b) Corante Mo₁ a concentrações mais altas



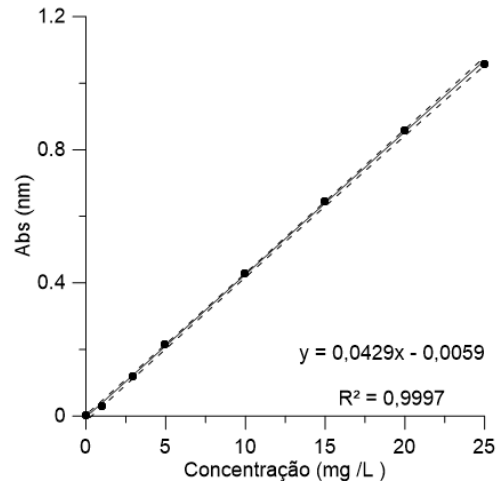
(c) Corante RhB



(d) Corante MeB



(e) Corante AB₉₃



(f) Corante MB₉

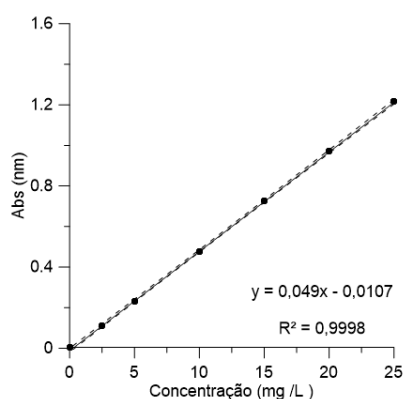
Figura 8 – Gráficos e respectiva equação de ajuste dos corantes em estudo. Representação de intervalo de confiança de 95% onde se encontram inseridos os pontos obtidos para a construção da reta de calibração.

G.3. Representações retas de calibração dos poluentes emergentes em estudo

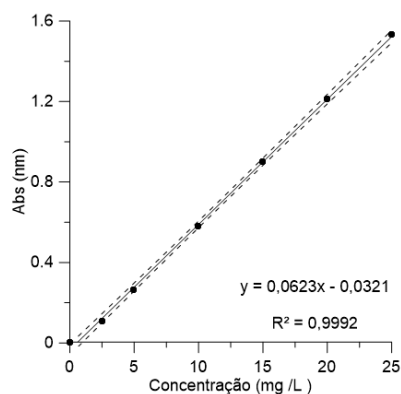
Para construção das retas de calibração dos poluentes emergentes em estudo (Figura 9), foram preparadas soluções padrão com concentrações conhecidas indicadas na Tabela 31.

Tabela 31 - Padrões utilizados para construção de retas de calibração dos poluentes emergentes.

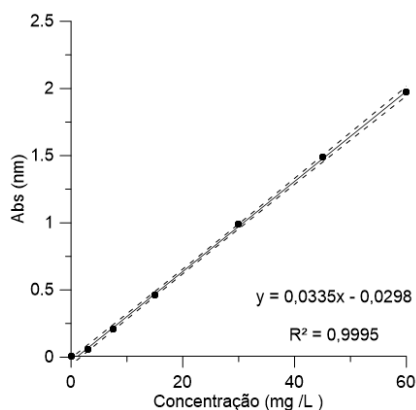
		Padrões (mg/L)					
(a) C_{AF}	(b) P_{ARA}	2,50	5,00	10,00	15,00	20,00	25,00
(c) I_{BU}		3,00	7,50	15,00	30,00	45,00	60,00



(a) Reta de Calibração obtida para a C_{AF}



(b) Reta de Calibração obtida para o P_{ARA}



(c) Reta de Calibração obtida para o I_{BU}

Figura 9 - Gráficos e respetiva equação de ajuste dos poluentes emergentes em estudo. Representação de intervalo de confiança de 95% onde se encontram inseridos os pontos obtidos para a construção da reta de calibração.

Anexo H - Cinética do processo de adsorção

Tabela 32 - Resultados obtidos nos ensaios de adsorção usando o corante Mo_1 como caso de estudo; pH não ajustado; quantidade de cinza em solução de 100mg.

CV ₁		CV ₂	
Tempo (min)	Concentração final (mg/L)	Tempo (min)	Concentração final (mg/L)
0	8,84	0	8,82
15	6,08	10	6,79
45	6,06	15	6,50
60	6,14	30	6,02
		45	5,39
		60	5,40

Tabela 33 - Resultados obtidos nos ensaios de adsorção usando o poluente emergente P_{ARA} como caso de estudo; pH não ajustado; quantidade de cinza em solução de 1000mg.

CV ₁		CV ₂	
Tempo (min)	Concentração final (mg/L)	Tempo (min)	Concentração final (mg/L)
0	15,00	0	20,00
5	10,88	5	16,90
15	11,04	15	17,44
30	11,17	30	17,64

Anexo I - Isotérmicas de adsorção

Nas Tabelas 34 a 46 apresentam-se os resultados obtidos para os ensaios realizados para o estudo das isotérmicas de adsorção.

Tabela 34- Dados das isotérmicas de adsorção de Langmuir do Mo_1 com CV_1 e CV_2 a diferentes temperaturas.

CV ₁ , 20°C		CV ₁ , 30°C		CV ₁ , 40°C		CV ₂ , 30°C	
C _e mg/L	q _m mg/g	C _e mg/L	q _m mg/g	C _e mg/L	q _m mg/g	C _e mg/L	q _m mg/g
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,775	3,880	1,116	2,494	2,345	4,627	0,621	5,044
0,970	5,868	1,136	2,458	3,705	6,172	0,810	7,241
0,989	3,018	1,349	4,392	4,876	8,401	1,536	8,730
0,991	5,441	1,583	3,437	5,613	12,404	2,790	10,908
1,220	9,089	2,092	5,647	8,949	19,351	3,937	13,640
2,332	8,618	2,532	3,788	11,770	22,541	5,239	23,070
2,492	10,918	3,476	7,086	14,841	23,285	5,246	15,542
2,722	9,453	3,849	5,526	20,395	30,500	9,084	21,759
3,243	10,974	4,424	10,256	26,505	31,899	12,072	23,758
3,751	12,608	4,713	8,990	40,928	44,115	18,228	41,016
4,464	11,422	5,116	14,334	53,558	60,696	21,988	54,122
4,608	16,384	5,651	12,379	55,044	57,177	37,642	62,569
5,636	18,887	11,142	25,244			52,979	75,539
8,233	23,181	13,192	31,037				
10,347	27,063	17,901	39,596				
13,333	30,099	23,621	44,788				
19,229	34,364	41,676	56,212				
24,955	38,913	42,344	52,649				
28,346	53,794	54,687	60,839				
40,494	62,066						
54,824	57,315						

Tabela 35 - Dados das isotérmicas de adsorção de Langmuir da Rhb com CV_1 e CV_2 a diferentes temperaturas.

CV ₁ , 20°C		CV ₁ , 30°C		CV ₁ , 40°C		CV ₂ , 30°C	
C _e mg/L	q _m mg/g	C _e mg/L	q _m mg/g	C _e mg/L	q _m mg/g	C _e mg/L	q _m mg/g
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,207	1,073	0,137	3,170	0,287	2,652	0,213	3,240
0,329	2,390	0,147	1,286	0,613	3,234	0,671	3,299
0,644	3,032	0,534	3,457	0,855	3,955	0,860	4,317
0,932	3,653	0,783	4,199	1,339	5,772	1,091	5,352
1,229	4,345	0,825	4,057	2,027	5,103	1,650	5,116
2,271	4,029	1,156	4,622	2,447	5,176	2,186	4,814
2,758	4,052	1,614	4,715	2,712	6,118	2,604	5,148
3,247	4,094	1,641	4,729	3,222	5,942	3,003	5,434
3,522	4,754	1,848	5,647	3,789	5,666	3,343	6,100
4,033	4,749	2,357	5,612				
		2,885	5,535				
		3,797	5,689				

Tabela 36 - Dados das isotérmicas de adsorção de Langmuir do MeB com CV₁ e CV₂ a diferentes temperaturas.

CV ₁ , 20°C		CV ₁ , 30°C		CV ₁ , 40°C		CV ₂ , 30°C	
C _e mg/L	q _m mg/g	C _e mg/L	q _m mg/g	C _e mg/L	q _m mg/g	C _e mg/L	q _m mg/g
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,183	1,670	0,219	1,526	0,233	1,464	0,347	0,965
0,370	2,425	0,424	2,218	0,397	2,299	0,537	1,766
0,736	2,555	0,437	2,177	0,984	3,937	1,150	3,335
1,100	3,527	0,650	2,957	2,076	3,611	1,696	3,575
1,718	3,381	1,212	3,087			2,108	3,493
2,223	2,973	1,698	3,457				
		2,168	3,305				

Tabela 37 - Dados das isotérmicas de adsorção de Langmuir do MB₉ com CV₁ e CV₂ a 30°C.

CV ₂ , 30°C		CV ₁ , 30°C	
C _e mg/L	q _m mg/g	C _e mg/L	q _m mg/g
0,000	0,000	0,000	0,000
8,404	15,780	2,201	30,848
10,202	19,090	3,560	35,051
13,827	23,554	4,805	39,164
18,339	26,113	6,087	54,976
		9,634	60,302
		14,790	40,066

Tabela 38 - Dados das isotérmicas de adsorção de Langmuir do Ac₉₃ com CV₁ e CV₂ a 30°C.

CV ₁ , 30°C		CV ₂ , 30°C	
C _e mg/L	q _m mg/g	C _e mg/L	q _m mg/g
0,000	0,000	0,000	0,000
2,452	6,446	1,204	3,599
4,037	8,453	2,400	7,423
5,171	8,637	3,510	11,365
9,358	11,516	4,805	11,311
		4,805	11,311
		9,191	13,586

Tabela 39 - Dados das isotérmicas de adsorção de Freundlich do Mo1 com CV₁ e CV₂ a diferentes temperaturas.

CV ₁ , 20°C		CV ₁ , 30°C		CV ₁ , 40°C		CV ₂ , 30°C	
log(C _e)	log(q _e)	log(C _e)	log(q _e)	log(C _e)	log(q _e)	log(C _e)	log(q _e)
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,775	3,880	1,116	2,494	2,345	4,627	0,621	5,044
0,970	5,868	1,136	2,458	3,705	6,172	0,810	7,241
0,989	3,018	1,349	4,392	4,876	8,401	1,536	8,730
0,991	5,441	1,583	3,437	5,613	12,404	2,790	10,908
1,220	9,089	2,092	5,647	8,949	19,351	3,937	13,640
2,332	8,618	2,532	3,788	11,770	22,541	5,239	23,070
2,492	10,918	3,476	7,086	14,841	23,285	5,246	15,542
2,722	9,453	3,849	5,526	20,395	30,500	9,084	21,759
3,243	10,974	4,424	10,256	26,505	31,899	12,072	23,758
3,751	12,608	4,713	8,990	40,928	44,115	18,228	41,016
4,464	11,422	5,116	14,334	53,558	60,696	37,642	62,569
4,608	16,384	5,651	12,379	55,044	57,177	52,979	75,539
5,636	18,887	11,142	25,244				
8,233	23,181	13,192	31,037				
10,347	27,063	17,901	39,596				
13,333	30,099	22,716	49,226				
19,229	34,364	23,621	44,788				
24,955	38,913	41,676	56,212				
28,346	53,794	42,344	52,649				
40,494	62,066	54,687	60,839				
54,824	57,315						

Tabela 40 - Dados das isotérmicas de adsorção de Freundlich do RhB com CV₁ e CV₂ a diferentes temperaturas.

CV ₁ , 20°C		CV ₁ , 30°C		CV ₁ , 40°C		CV ₂ , 30°C	
log(C _e)	log(q _e)	log(C _e)	log(q _e)	log(C _e)	log(q _e)	log(C _e)	log(q _e)
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,207	1,073	0,137	3,170	0,287	2,652	0,213	3,240
0,329	2,390	0,534	3,457	0,613	3,234	0,671	3,299
0,644	3,032	0,783	4,199	0,855	3,955	0,860	4,317
0,932	3,653	0,825	4,057	2,027	5,103	1,650	5,116
2,271	4,029	1,156	4,622	2,447	5,176	2,186	4,814
2,758	4,052	1,614	4,715	2,712	6,118	2,604	5,148
3,247	4,094	1,641	4,729	3,222	5,942	3,003	5,434
3,522	4,754	2,885	5,535	3,789	5,666	3,343	6,100
4,033	4,749	3,399	5,229				
		3,797	5,689				

Tabela 41 - Dados das isotérmicas de adsorção de Freundlich do MeB com CV₁ e CV₂ a diferentes temperaturas.

CV ₁ , 20°C		CV ₁ , 30°C		CV ₁ , 40°C		CV ₂ , 30°C	
log(C _e)	log(q _e)	log(C _e)	log(q _e)	log(C _e)	log(q _e)	log(C _e)	log(q _e)
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,183	1,670	0,219	1,526	0,233	1,464	0,347	0,965
0,370	2,425	0,424	2,218	0,397	2,299	0,537	1,766
0,736	2,555	0,437	2,177	0,984	3,937	1,150	3,335
1,100	3,527	0,650	2,957	2,076	3,611	1,696	3,575
1,718	3,381	1,212	3,087			2,108	3,493
2,223	2,973	1,698	3,457				

Tabela 42 - Dados das isotérmicas de adsorção de Freundlich do AB₉₃ com CV₁ e CV₂, a 30°C.

CV ₁ , 30°C		CV ₂ , 30°C	
log(C _e)	log(q _e)	log(C _e)	log(q _e)
0,000	0,000	0,000	0,000
2,452	6,446	1,204	3,599
4,037	8,453	2,400	7,423
5,171	8,637	3,510	11,365
9,358	11,516	4,805	11,311
		4,805	11,311
		9,191	13,586

Tabela 43 - Dados das isotérmicas de adsorção de Freundlich do MB₉ com CV₁ e CV₂, a 30°C.

CV ₁ , 30°C		CV ₂ , 30°C	
log(C _e)	log(q _e)	log(C _e)	log(q _e)
0,000	0,000	0,000	0,000
2,345	17,957	7,243	10,991
3,081	43,200	8,404	15,780
4,983	49,086	10,202	19,090
6,727	54,846	13,827	23,554
8,522	76,990	18,339	26,113
13,487	84,448		

Tabela 44 - Dados das isotérmicas de isotérmica de Langmuir a 30°C, para a C_{AF}.

CV ₁		CV ₂	
C _e mg/L	q _m mg/g	C _e mg/L	q _m mg/g
0,000	0,000	0,000	0,000
0,978	0,609	1,937	2,475
1,292	1,478	2,695	1,024
2,434	2,016	3,327	2,956
6,856	2,256	5,971	2,891
12,741	1,899	15,648	1,940
20,657	1,729	20,162	2,154

Tabela 45 - Dados das isotérmicas de isotérmica de Langmuir a 30°C, para o P_{ARA}.

CV ₁		CV ₂	
C _e mg/L	q _m mg/g	C _e mg/L	q _m mg/g
0,000	0,000	0,000	0,000
1,255	0,498	1,357	0,509
2,135	1,139	2,233	1,229
4,763	2,093	4,810	1,197
9,968	1,999	9,071	1,528
13,481	1,602	12,834	2,073
15,394	1,841	14,610	2,401

Tabela 46 - Dados das isotérmicas de isotérmica de Langmuir a 30°C, para o P_{ARA}.

CV ₁		CV ₂	
C _e mg/L	q _m mg/g	C _e mg/L	q _m mg/g
0,000	0,000	0,000	0,000
4,036	1,381	6,048	0,645
26,155	1,530	7,395	1,158
5,693	1,710	17,516	1,105
15,748	1,700	32,352	1,182
21,768	1,292	42,482	1,119

Anexo J- Contribuições

Figura 10 – Comunicação em painel no Fórum de Engenharia Química de Lisboa, 7-9 de Maio de 2019.



Valorização de Cinzas Volantes na Descontaminação de Efluentes

Teresa Rosa^{1*}, Ângela Nunes¹, Nelson Nunes¹, Teresa Santos¹, Teodoro Trindade¹

¹ Área Departamental de Engenharia Química, ISEL - Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro 1, 1959-007 Lisboa, Portugal
* Autor correspondente: terasascrosa96@gmail.com

1. Resumo

A valorização de resíduos como as cinzas volantes de centrais termoelectricas é um tópico actual com relevância ambiental. Estima-se que anualmente sejam produzidas cerca de 140 milhões de toneladas deste material que na ausência de tratamento poderão gerar impactos ambientais significativos. No âmbito deste trabalho é testada a viabilidade de valorização das cinzas volantes como material adsorvente de corantes e poluentes emergentes. Os resultados obtidos mostraram que as cinzas volantes possuem uma satisfatória capacidade de adsorção com aplicabilidade em contexto real.

2. Introdução

As cinzas volantes (CV) produzidas nas termoelectricas como resultado da combustão do carvão/biomassa constituem um problema ambiental que importa mitigar. A principal aplicação das CV é a incorporação na produção de cimentos. Neste trabalho pretende-se explorar a viabilidade de valorização das CV recolhidas nos precipitadores electrostáticos da Central Termoelectrica do Pego (Figura 1), como material adsorvente para a remoção de poluentes.

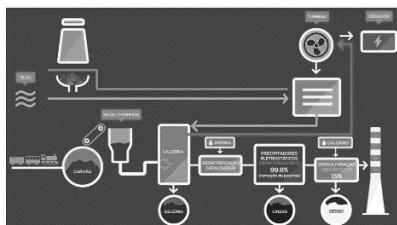


Figura 1 – Diagrama de processo da Central Termoelectrica do Pego.

A eficiência deste processo está dependente das propriedades intrínsecas do adsorvente^[3] ao nível físico, químico e mineralógico (Figura 2). Quimicamente, os principais constituintes da CV são: SiO₂, Al₂O₃, FeO₃, CaO, contendo em menores quantidades, MgO, Na₂O, K₂O, SO₃, P₂O₅, TiO₂ (0,5 - 3,5%) e inqueimados. Salienta-se ainda a presença de uma fase cristalina (mineral), fase vítrea (rica em silício e alumínio) e uma fase amorfa (argilosa), conferindo características únicas a este resíduo.

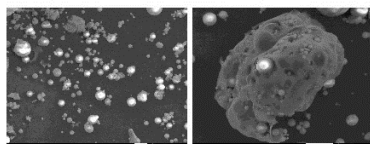


Figura 2 – Imagens de microscopia electrónica de varrimento (SEM) da cinza volante testada a ampliações de x850 e x1800.

3. Objetivos

- ✓ Caracterização das cinzas volantes;
- ✓ Ensaios laboratoriais de adsorção de poluentes;
- ✓ Estudo de parâmetros operatórios que afetam a adsorção;
- ✓ Aplicação em contexto real.

Referências

- [1] Tsuanow, Z., Shah, D., Inglezakis, V., & Jamwal, P. K. (2018). Hydrothermal synthesis of zeolite production from coal fly ash: A heuristic approach and its optimization for system identification of conversion. *Journal of Cleaner Production*, 182, pp. 615-623.
- [2] Belviso, C. (2018). State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 65, pp. 109-135.
- [3] Stoch, A. (2015). Fly ash from coal combustion - characterization. MSc thesis, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa.

4. Remoção de Poluentes

De forma a avaliar a eficiência das cinzas enquanto adsorvente, foram testados cinco corantes: azul de metilo, azul de metileno, azul mordente 9, laranja mordente 1 (MO1) e rodamina B, e ainda três poluentes emergentes (cafeína, paracetamol, ibuprofeno). Efectuaram-se estudos cinéticos a temperaturas entre 20 e 40°C, avaliou-se o efeito do pH, da agitação, do tempo de contacto e da massa de adsorvente, na capacidade de adsorção da cinza volante.

Na Figura 3 são apresentados resultados experimentais de capacidade de adsorção ajustados por aplicação do modelo de Langmuir. Enquanto que para o corante MO1 se obteve uma capacidade de adsorção máxima de cerca de 120 mg/g (a 40°C) (Figura 3-a)), para os poluentes emergentes (Figura 3-b)) de aproximadamente 2 e 5 mg/g (a 30°C) para o Paracetamol e Ibuprofeno, respetivamente.

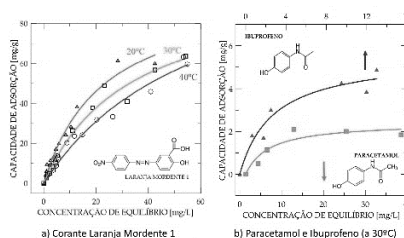


Figura 3 – Isotérmicas de adsorção das cinzas volantes a diferentes temperaturas com aplicação do modelo de Langmuir (linhas).

5. Conclusões


- O fenómeno de adsorção é significativamente influenciado por parâmetros tais como a relação adsorvato/adsorvente, o pH, a agitação, a temperatura, entre outros;
- A CV possui uma cinética mais rápida que a generalidade dos carvões ativados e outros adsorventes comuns;
- Existe interação de adsorção satisfatória com a CV para todas as substâncias testadas;
- Os poluentes emergentes apresentam menor afinidade de adsorção com as cinzas volantes.
- A aplicabilidade das cinzas volantes em contexto real para adsorção foi também ensaiada.

Agradecimentos

A realização deste trabalho teve a colaboração de diversas entidades, nomeadamente: PEGOP - Central Termoelectrica do Pego (Eng.ª Carla Sousa), UNL - Universidade Nova de Lisboa (prof. Nuno Lapa), LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia (prof. Filomena Pinto), Laboratório de Química Orgânica (prof. José Prata), CIEQB - Centro de Investigação em Engenharia Química e Biotecnologia (prof. José Coelho), e Laboratório PharmaLab (prof. João Silva).

Teresa Rosa
Mestranda em Engenharia Química e Biológica
Ramo de Processos Químicos
terasascrosa96@gmail.com






ISEL
INSTITUTO SUPERIOR DE
ENGENHARIA DE LISBOA

Valorization of Coal Fly-Ash residue as adsorbent for the removal of dyes from aqueous media

T. Rosa¹, M.T. Santos^{1*}, A. Martins^{1,2}, N. Nunes^{1,2}, T. Trindade¹



¹ Área Departamental de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, Rua Conselheiro Emílio Navarro 1, 1959-007 Lisboa, Portugal
² Centro de Química e Bioquímica e Centro de Química Estrutural, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal

Introduction

Escalating the volume of by-products generated by industrial progress is increasingly a concern. Valorisation routes of coal fly-ashes generated in thermal power-plants are widely recognized, although, the accepted usages for the residue are closely linked with the coal type and the fly-ash characteristics, namely their chemical composition and unburned carbon content so the characterization of this residue is very important. Despite that, dyes are colored substances, present as contaminants in the effluents from industries such as pulp and paper, textiles, leather, dyeing, etc., causing severe environmental pollution problems. The removal of these contaminants from aqueous system using simple and low-cost process is an actual challenge and the adsorption technology is still an appealing path in special due to their simple design and easy operation. The presented work intends to give a contribution to the valorisation route of coal fly-ash residue as an adsorbent material to the dye removal from wastewaters.

Results & Discussion

Fly-ashes obtained from coal combustion are very heterogeneous on the intrinsic properties at physical, chemical and mineralogical level (Figure 1), which is related to the type of coal, grade of grinding and type of boiler, where the charge is burnt. It is of the utmost importance to characterize them correctly to understand and enhance the efficiency of this process. Chemically, the major constituents of the coal-fly ashes are SiO₂, Al₂O₃, FeO₃ and CaO. Additionally, the secondary components are MgO, Na₂O, K₂O, SO₃, P₂O₅, TiO₂ and unburnt coal. The presence of a crystalline (mineral) phase, glassy phase (rich in silicon and aluminum) and an amorphous (clayey) phase, giving unique characteristics to this residue is also emphasized.

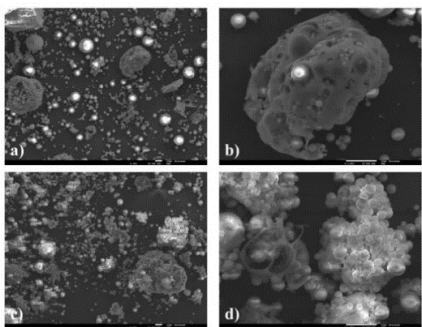


Fig. 1 SEM micrograph images of coal fly-ash samples. F-A1: (a) and (b); F-A2: (c) and (d). Magnification: ×400 (a) and (c), ×1800 (b) and (d)

Two distinct organic dye molecules were tested, the Mordant Orange 1 and Rhodamine B, over two fly-ash types (F-A1 and F-A2) with different unburn content. Isothermal kinetic studies were performed at a temperature of 30°C and the amount of soluble dye were quantitatively determined by spectroscopy. The Langmuir isotherm was used to model the dye adsorption phenomena by the coal fly-ash powder.

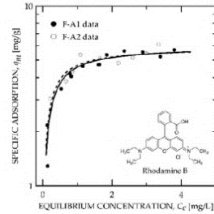
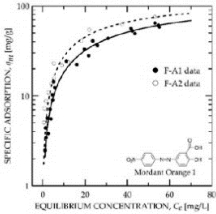





Fig. 2 Adsorption isotherms at 30°C of MO 1 (a) and RB (b) on coal fly-ashes F-A1 and F-A2. Symbols: experiments; Lines: data fit according to Langmuir relation.


Experimental data showed independence of the fly-ash carbon content in the adsorption efficiency to the same substrate (MO1 and RB). However, the adsorption capacity is highly dependent on the adsorbate chemical nature being roughly 20x higher for the MO 1 (126 ± 17 mg/g) than for the RB (5.91 ± 0.36 mg/g). This notorious difference is related with different nature and chemical behaviour of the dye molecules. RB is a basic cationic dye and MO1 is an acid anionic dye. Performing the adsorption at a pH value below the p*H*_{pZC} the adsorbent acquires positive charge interacting preferentially with the anionic dye.

Conclusions


Two types of coal fly-ashes residues (F-A1 and F-A2) were tested as adsorbent of two distinct dye molecules (MO 1 and RB) in aqueous solutions. The F-A1 is a marketable material to the cement industry while the F-A2 is not a commodity being deemed as a landfill residue. The Langmuir isotherm model was used to describe the adsorption phenomena of dyes by the fly-ash powder. Experimental data demonstrate an identical behaviour of F-A1 and F-A2 as adsorbent to the same substrate (MO 1 and RB). Further work should be performed with other substracts and mostly in real effluents.

Acknowledgment







INSTITUTO SUPERIOR DE
ENGENHARIA DE LISBOA




Ciências
ULisboa



FCT
FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE LISBOA




ISEL
INSTITUTO SUPERIOR DE
ENGENHARIA DE LISBOA



**Ciências
ULisboa**

Valorization of Coal Fly-Ash Residue as Adsorbent for the Removal of Emerging Pollutants

T. Rosa¹, M.T. Santos¹, A. Martins^{1,2}, T. Trindade¹, N. Nunes^{1,2}



¹ Área Departamental de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro 1, 1959-007 Lisboa, Portugal

² Centro de Química e Bioquímica, Centro de Química Estrutural, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal

Introduction

The volume of by-products generated by industrial processes is an increasing concern. Some valorisation routes of coal fly-ashes generated in thermal power-plants are known, although the accepted usages for this residue are closely linked with the coal type and the fly-ash characteristics. A distinct environmental problem is the water quality of for human consumption which has become under threat of the so called emerging pollutants. This work aims to address the two problems, using coal-fly ashes as adsorbents in the removal for different substrates molecules namely caffeine, paracetamol and ibuprofen.

Context

Emerging pollutants can be broadly defined as any synthetic or naturally-occurring chemical that is not regularly monitored but with potential impact on ecosystems and human health. These pollutants include chemicals found in pharmaceuticals, personal care products, pesticides, etc. In this study we used three different model molecules (Fig. 1):

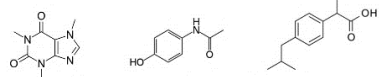


Fig. 1 Substrates used: caffeine, paracetamol and ibuprofen.

Studies from EPAL in 2016 [1] revealed the presence some of these substances in surface and ground waters of the Tejo basin. Figure 2 depicts the concentrations values in that study.

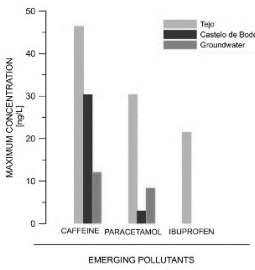


Fig. 2 Max. concentration in the superficial abstractions (Tejo and Castelo de Bode) and on wells of Lezírias, OTA and Alenquer (adapted from Gaffney, 2016)

The main objective of this work is to study the adsorption process of these molecules with a by industry product, coal fly-ashes with a purpose of low-cost wastewater treatment.

Materials / methods

- Coal Fly-ashes used as adsorbent were supplied by Central Termoeletrica do Pego. Characterization of this material was presented in previous work [2]. Example in Fig. 3 of morphology of the samples used.

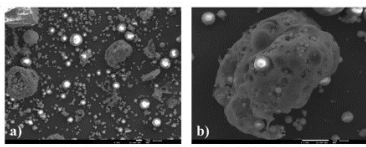


Fig. 3 SEM micrograph images of coal fly-ash samples used Magnification: >400 (a) and >1800 (b)

The adsorption isothermal studies were performed at a temperature of 30°C. The amount of pollutants were determined by UV-Vis spectrophotometry.

Results

The Langmuir isotherm was used to model the adsorption phenomena by the coal fly-ash powder. The results are shown in Fig. 4.

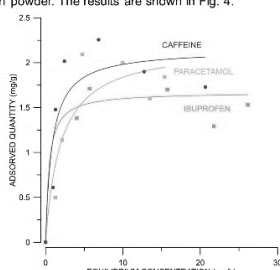


Fig. 4 Adsorption isotherms at 30°C.

Symbols: experiments; Lines: data fit according to Langmuir relation.

Table 1 resumes the numerical results of the Langmuir isotherm model and the maximum removal capacities.

Table 1 Numerical results for the Langmuir adsorption model.

ADSORBATE	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	Max. Rem. Cap. (%)
CAFFEINE	2,25	0,84	0,80	68
PARACETEMOL	2,19	0,51	0,85	57
IBUPROFEN	1,67	2,21	0,97	46

Discussion






- ✓ The coal fly ashes although not 100% effective demonstrate potential for removal of these pollutants;
- ✓ The Langmuir isotherm model was used to described satisfactorily the adsorption phenomena. There are no significant differences between substrates.
- ✓ Further work should be performed in order to optimize adsorption, namely chemical activation of the ashes.

References

[1] Gaffney, Vanessa & Cardoso, Vitor & João Benoliel, Maria & Almeida, Cristina. (2016). Contaminantes Emergentes - Fármacos: Monitorização, Avaliação do Risco Ambiental e do Risco para a Saúde Humana, Águas e Resíduos; 15-27.

[2] T. Rosa, M.T. Santos, A. Martins, N. Nunes, T. Trindade, HERAKLION 2019 7th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, 26-29 June 2019, Crete

Acknowledgments

Coal fly-ash residue as adsorbent for the removal of dyes from aqueous media

*T. Rosa^a, A. Martins^{a,b}, N. Nunes^{a,b}, M.T.Santos^a, T. Trindade^a

^aÁrea Departamental de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, Rua Conselheiro Emídio Navarro 1, 1959-007 Lisboa, Portugal

^bCentro de Química e Bioquímica e Centro de Química Estrutural, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal

Received XX March 2019; accepted XX March 2020

Abstract

Fly ashes (FA) produced in thermal power plants are one example of industrial waste. FA obtained from coal combustion are very heterogeneous on the intrinsic properties at physical, chemical and mineralogical level, which is related to the type of coal, grade of grinding and type of boiler, where the coal is burnt. This work aimed to study the viability of coal FA recovery as an adsorbent substrate of dyes presents in contaminated water and promote the use of a residue in the treatment of another waste. The disposal of dye contaminated water, from textile, leather, printing and food processing industries poses a serious environmental problem due to its poor biodegradability, carcinogenicity and toxicity.

It is of the utmost importance to characterize them correctly to understand and enhance the efficiency of adsorption process. Analyzes include scanning electron microscopy (SEM), determination of surface area, zero charge point (pHpzc), elemental proximate analysis, X-ray diffraction (XRD), FTIR, particle size distribution and elemental and metal content analysis. Un-burn content also was quantified.

In order to evaluate the adsorption capacity FA, textile dye removal tests were carried out with cationic and anionic dyes. Mordant Orange 1 (Mo₁), Methylene Blue (MeB), Rhodamine B (RhB) were used. The Langmuir isotherm model in a non-linear form was chosen to describe the experimental data. The adsorption mechanism and other influencing factors, favorable conditions on the adsorption process, have also been discussed in this paper.

Keywords: energy, coal, thermoelectric, emissions, industrial waste, ashes, effluents, dyes, recovery, adsorption

1. Introduction

During recent decades, developed and developing countries have been facing substantial challenges related to energy. The large quantities of coal consumed generate a large amount of coal ashes, which are the major solid product of coal combustion in thermal power plants. Considering the huge quantities of FA generated, investigation on the management of FA is essential since it causes serious environmental and health problems. Coal FA can be used in cement and concrete products, in roadways and pavement construction, as an additive to construction materials as a light weight aggregate, as infiltration barriers, and underground void filling.^{1,2} Additional applications like environmental protection, effluent treatment and pollutant reduction (from removal of organic compounds, flue gases and metals, adsorption of NO_x, SO_x, organic compounds, dyes) are options to consider when the main goal is trying to create a beneficial synergy. FA has also good potential for use in conversion of fly ash into zeolites and geopolymers.

FA is a promising adsorbent for the removal of various pollutants, derived from their characteristics that make a better alternative to activated carbon, the most used adsorbent until nowadays^{3,4}. FA contain un-burn carbon, silica, alumina, iron oxide and calcium as major constituents. Besides that, adsorption techniques are known for simplicity, selectivity, effectiveness for low concentrations and in the last years have gradually become an attractive alternative.

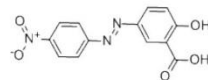
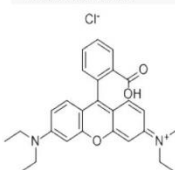
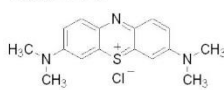
In the present paper, reports are presented on the removal of colouring dyes (i.e. anionic dyestuff mordant orange 1 (Mo₁) and two cationic dyestuffs like rhodamine B(RhB) and methylene blue (MeB)) from artificial textile wastewater using fly ash as low-cost adsorbent. The discharge of dye-bearing wastewater into natural streams and rivers from the textile, paper, carpet,

leather, distillery, and printing industries poses severe problems due to its poor biodegradability, carcinogenicity and toxicity.

2. Materials and methods

FA provided from a thermal power station located in Portugal was studied. Absorbates like MeB (Merck), RhB (Sigma-Aldrich), Mo₁ (Sigma-Aldrich) were used to evaluate the efficiency of FA as adsorbent.

Table 1 Anionic and cationic dyes studied in present work where MW = molecular weight

<p>(a) Mo₁ - Anionic - MW: 287,23 g/mol - Acid nature (pH ~5) - λ_{máx} 385 nm</p> 	<p>(b) RhB - Cationic - MW: 479,01 g/mol - Basic nature (pH ~8) - λ_{máx} 554 nm</p> 
<p>(c) MeB - Cationic - MW: 319,85 g/mol - Basic nature (pH ~8) - λ_{máx} 662 nm</p> 	

* Corresponding author. Tel: 969307929; E-mail: teresasrosa96@gmail.com