



Cláudia Sofia de Sousa Guilherme

**Aplicação de resíduos da indústria
alimentar na remediação de solos
contaminados**

Setembro de 2013

• U •



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Cláudia Sofia de Sousa Guilherme

Aplicação de resíduos da indústria alimentar na remediação de solos contaminados

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada pela Professora Doutora Margarida Maria João de Quina e pela Engenheira Rosalinda Leonor dos Santos Pato, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

AGRADECIMENTOS

Este trabalho só foi possível ser feito com a presença, diálogo e com a contribuição de diversas pessoas, e assim, gostaria de deixar o meu profundo reconhecimento a todas elas.

À Professora Doutora Margarida Quina, o meu agradecimento pelo apoio, compreensão, ajuda, disponibilidade e orientação prestada ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

À Engenheira Micaela Soares pela disponibilidade, ajuda, paciência e pela sua experiência de vida transmitida ao longo da realização dos trabalhos laboratoriais.

Ao Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta, principalmente à Engenheira Maria João Bastos e à Doutora Paula Ferreira pela eficiência e rigor na determinação da concentração de chumbo por absorção atómica.

Ao Engenheiro Vítor Redondo e à Engenheira Diana Faria no IPN, pela colaboração da execução de alguns ensaios laboratoriais.

Ao Doutor Rui Martins, aos Engenheiros e Investigadores André Rossi e Ana Sofia Fajardo pela ajuda e amizade nos laboratórios B13 e B16.

Aos amigos que sempre estiveram ao meu lado, a apoiar-me, a aconselharem-me os melhores caminhos nesta etapa do meu percurso académico e acima de tudo porque tiveram sempre aquele ombro amigo, a todos digo obrigado! Em particular, agradeço à Rita Vaz, João Miguel Santos, Filipe Afonso, Pedro Miguel Lucena, Marta Batista, Abílio Paulino, Tiago Nunes, Sandra Silva, Raquel Marques, Joana Salgado, João Correia, João Bernardo, João Martins, Carolina Pinheiro, Tânia Marques, Tânia Sintra, Dina Domingues, Tânia Morgado, Sílvia Pinão, Cláudia Esteves, Sofia Marto, João Vareda, Tiago Marques, Rafaela Rodrigues, Pilar Antunes, Rafael Monteiro, Marco Ferreira, Mónica Jesus, Liliana Pedrosa, Isabel Gonçalves, Sofia Portugal, Sónia Afonso, Marco Xavier, Jorge Pedrosa, Joana Mendes, Cátia Costa, Inês Fabela, Lucy Henriques, Carla Miranda, Luís Cunha e a todos os outros que estão em agradecimento sempre no fundo do coração.

Por último, agradeço à minha família, principalmente aos meus Pais, Irmão e Cunhada, que fizeram com que eu chegasse a este patamar, dando todo o apoio, carinho, conforto, esperança, confiança que precisei ao longo destes meses de trabalho.

RESUMO

Este trabalho teve como principal objetivo avaliar os efeitos da incorporação de compostos orgânicos com casca de ovo (C30%), sem casca de ovo (C0%) e de apenas casca de ovo (C100%) nas características de um solo contaminado com chumbo, e com os níveis de acidez elevados. O estudo envolveu a adição de C0%, C30% e C100% ao solo, com três taxas de aplicação, pelo que foram realizados 6 testes de incubação, com duas réplicas por cada ensaio. De modo a determinar a mineralização do carbono orgânico total, as misturas foram monitorizadas ao longo de 94 dias de incubação, durante os quais se quantificou o dióxido de carbono libertado.

Adicionalmente, iniciou-se o estudo da aplicação destes materiais como adsorventes para remover o chumbo de soluções aquosas. Neste âmbito, realizaram-se ensaios cinéticos e de equilíbrio, sendo estes últimos modelados através dos modelos de Langmuir e Freundlich. Contudo, verificou-se que o pH exerce uma forte influência na adsorção de chumbo nos compostos C0% e C30%. Sendo que os seus valores vão diminuindo com o aumento das concentrações de equilíbrio da solução. Também se observou que a afinidade de adsorção diminui à medida que aumenta concentração inicial de Pb^{2+} .

Por último, importa salientar que em Portugal é produzida industrialmente, uma elevada quantidade (milhares de toneladas) de resíduos de casca de ovo. Assim, os resultados promissores obtidos tanto no âmbito do tratamento do solo contaminado com chumbo e com elevada acidez, como na depuração de efluentes líquidos, abre duas possibilidades para valorizar um resíduo industrial, e em simultâneo evitar a sua deposição em aterro.

Palavras-chave: remediação de solos, efluentes líquidos, compostagem, casca de ovo, metais pesados, adsorção, isotérmica de Langmuir, isotérmica de Freundlich.

ABSTRACT

This work aims to evaluate the effects of the incorporation of organic compounds with (C30%), without (C0%) and (C100%) eggshell on a soil contaminated with lead, and high levels of acidity. Some laboratory tests were made to analyze the changes in the soil after the addition of both humified compounds through three rates of application. In order to accomplish reliable results, 6 tests of soil incubation, each one with two replicates, were made. The monitoring of the mixture was made over 94 days of incubation, in which carbon dioxide was quantified in order to determine the carbon mineralization.

Moreover, the finished composts C30% and C0% were tested as adsorbent materials for removal of heavy metals (namely lead) from liquid wastewater. In this scope, kinetic and equilibrium experiments were performed. The equilibrium experimental data was fitted through Langmuir and Freundlich isotherms, which ones describe adequately the data. However, it was found that pH has a strong effect on the adsorption process of lead, and thus a deeper analysis should be done in future. It was also found that the affinity of adsorption is lower when initial concentration of Pb increases.

Finally, it is important to stress that Portugal has a high production of industrial eggshell waste. Thus, the promising results found in this work regarding soil remediation and wastewater depuration, create good possibilities for recycling the waste, and simultaneously avoid its disposal in landfills.

Keywords: soil remediation, wastewaters composting, eggshell, heavy metals, adsorption, Langmuir isotherm, Freundlich isotherm.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	I
RESUMO	III
ABSTRACT	V
ÍNDICE	VII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE TABELAS.....	IX
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Âmbito e motivação	1
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Organização do trabalho.....	3
2 ENQUADRAMENTO TEÓRICO.....	4
2.1 Compostagem	4
2.2 Composto humificado	6
2.3 Solos contaminados.....	7
2.4 Processos de sorção.....	8
3 ESTADO DA ARTE.....	13
4 MATERIAIS E METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS	16
4.1 Compostos humificados	16
4.2 Caracterização dos solos contaminados	17
4.2.1 Amostragem do solo.....	17
4.3 Caracterização da mistura de compostos humificados com solo contaminado.....	18
4.3.1 Misturas para incubação.....	18
4.3.2 Quantificação do carbono orgânico total.....	20
4.4 Testes cinéticos da adsorção.....	23
4.5 Ensaio de adsorção em condições de equilíbrio	24
5 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
5.1 Avaliação do efeito da incorporação de compostos maturados na remediação de solos contaminados	25
5.2 Avaliação da utilização de compostos maturados para remover chumbo de soluções aquosas	31
5.2.1 Estudos cinéticos.....	31
5.2.2 Estudos de equilíbrio	33
6 CONCLUSÕES E PERSPETIVAS TRABALHO FUTURO.....	38
BIBLIOGRAFIA	40

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – As três fases da compostagem termofílica (Fonte: adaptado de Trautmann & Krasny, 1997).	5
Figura 4.1 – Localização da zona de amostragem (Fonte: adaptado de Anjos et al., 2012). ...	17
Figura 4.2 – Configuração utilizada nos ensaios de incubação.	18
Figura 5.1 – Taxa de mineralização diária para as taxas (a) T1; (b) T2 e (c) T3.	26
Figura 5.2 – Taxa de mineralização cumulativa para as taxas (a) T1; (b) T2 e (c) T3.	26
Figura 5.3 – Carbono orgânico total mineralizado e ajuste a modelo cinético de 1. ^a ordem (linhas em cheio), para as taxas (a) T1; (b) T2 e (c) T3.	29
Figura 5.4 – Evolução da (a) concentração de Pb^{2+} e da (b) capacidade de adsorção ao longo do tempo para os compostos C0% e C30%.	32
Figura 5.5 – Resultados de equilíbrio e ajustes (a) à isotérmica de Langmuir e (b) à isotérmica de sorção de Freundlich, do chumbo nos compostos C0% e C30%.	34
Figura 5.6 – Representação linear dos resultados de equilíbrio para ajuste da (a) isotérmica de Langmuir linear (b) isotérmica de Freundlich linear, relativa ao Pb nos compostos C0% e C30%.	35
Figura 5.7 – Efeitos das condições experimentais na remoção do chumbo em compostos sem e com casca de ovo: a) efeito da concentração inicial e b) efeito do pH	36
Figura 5.8 – Evolução do pH nos compostos com e sem casca de ovo ao longo das concentrações de chumbo: a) iniciais e de b) equilíbrio.	37

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Valores limite de concentração de metais pesados nos solos agrícolas em função do seu pH (Fonte: adaptado de Decreto-Lei n.º 118/2006 de 21 de Junho).....	8
Tabela 2.2 – Características da sorção química e sorção física (Fonte: Adaptado de Inglezakis and Pouloupoulos de 2006).....	9
Tabela 3.1 – Resumo de estudos da literatura relacionados com a adsorção de metais em compostos humificados e outros materiais.....	14
Tabela 4.1 – Propriedades físico-químicas dos materiais usados no trabalho.	16
Tabela 4.2 – Tratamentos realizados nos ensaios de incubação.....	19
Tabela 5.1 – Valores dos parâmetros relativos à mineralização do carbono orgânico total. ...	30
Tabela 5.2 – Valores do pH registados no início e no final dos ensaios de incubação.....	31
Tabela 5.3 – Evolução do pH, da concentração de Pb^{2+} e da capacidade de adsorção ao longo do tempo para os compostos C0% e C30%.....	32
Tabela 5.4 – Concentração de Pb^{2+} inicial teórica e medida do pH.	33
Tabela 5.5 – Resultados dos testes de equilíbrio para o composto C0%, com uma duração de 24 h.....	33
Tabela 5.6 – Resultados dos testes de equilíbrio para o composto C30%, com uma duração de 24 h.....	34
Tabela 5.7 – Valores dos parâmetros das isotérmicas de sorção nos modelos de Langmuir e Freundlich, em ambas as formas, linear e não linear, nos compostos C0% e C30%.	35

1 INTRODUÇÃO

1.1 Âmbito e motivação

Este trabalho teve como principal motivação dar um contributo positivo no âmbito da remediação ambiental, tanto ao nível dos solos contaminados como numa possível aplicação para descontaminação de efluentes como dos efluentes líquidos.

Adicionalmente, este trabalho surgiu da vontade de encontrar uma solução para os resíduos produzidos em elevadas quantidades em Portugal, designadamente a de casca de ovo produzida industrialmente.

Também a nível mundial, atualmente são geradas anualmente cerca de 25×10^4 t de resíduos de casca de ovo por ano nas indústrias alimentares (Ahmad *et al.*, 2012). Sendo que em Portugal, também se produzem alguns milhares de toneladas.

Até há pouco tempo, resíduos de casca de ovo podiam ser depositados em aterro sanitário, mas decorrente de legislação comunitária tal já não é possível, sendo agora incorporados em processos de compostagem. Assim, como alternativa à sua deposição em aterro, uma solução mais apropriada e benéfica é a compostagem, uma vez que neste caso se utilizam as propriedades da casca de ovo, basicamente os elevados teores de carbonato de cálcio para melhorar composto graças à elevada percentagem de carbonato de cálcio que a constitui podendo assim ser usada como substituto de outros materiais corretivos de solo. As cascas de ovo também possuem a vantagem de poderem ser usadas como agentes imobilizantes de metais pesados em solos contaminados (Ok *et al.*, 2011). A casca de ovo é essencialmente inorgânica e revela boas capacidades como substância adsorvente de metais, daí as vantagens do seu uso na descontaminação e recuperação de solos que perderam as suas características e se tornaram demasiado ácidos.

Em Portugal, há uma indústria intensiva de produção de derivados de ovo, que se encontra em fase de expansão, e que produz ovo líquido, em pó, em spray e cozido descascado, etc. A indústria nacional de ovoprodutos, há alguns anos que se debate com o problema do destino a dar à casca de ovo. Através de estudos realizados, designadamente no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, obteve-se uma mistura equilibrada, recorrendo a resíduos de casca de ovo, casca de batata, relva e casca de arroz. Esta mistura possui propriedades que podem ser interessantes ao nível de corretivos dos solos com défice de alguns nutrientes, nomeadamente cálcio, sendo potencialmente aplicável para

remediar solos contaminados com metais pesados, como o chumbo. O novo composto poderá, em certa medida, substituir aditivos químicos habitualmente usados como corretivos de solos.

Hoje em dia, infelizmente, a nossa floresta tem sido afetada por os incêndios e pela valorização energética de biomassa, que têm levado à perda de matéria orgânica em grandes quantidades, impedindo a sua incorporação nos solos, e conduzindo a solos com défices de cálcio e outros nutrientes, tornando-os ácidos. Na prática, os solos que têm pH inferior a 6,5 são considerados solos ácidos. Para o diagnóstico de potenciais problemas no solo, assim como a disponibilidade de nutrientes (fósforo, potássio, cálcio e magnésio), tem-se o pH como um indicador significativo para avaliar a acidez do solo, pois esta depende do aumento de micronutrientes metálicos (zinco, manganésio, cobre e ferro), que por último faz com que haja uma diminuição do pH (Freitas, 1984).

Para além disto existe uma outra preocupação mundial, que tem sido a contaminação dos solos agrícolas, resultantes da atividade antropogénica (Ahmad *et al.*, 2012). A existência de elevados teores de metais pesados em solos, como por exemplo, cádmio, crómio, cobre, chumbo e manganésio, são os causadores da poluição, sendo provenientes da aplicação de fertilizantes e fungicidas ou de atividades mineiras existentes. A baixa disponibilidade de nutrientes, perda de estrutura do solo, baixo conteúdo em matéria orgânica, elevada salinidade e/ou pH ácido são os que contribuem para a baixa qualidade dos solos para o crescimento de culturas (Albuquerque *et al.*, 2011). O mecanismo de remediação dos solos agrícolas contaminados com metais pesados recorre frequentemente à utilização de compostos orgânicos humificados, os quais apresentam elevado potencial neste âmbito (Fan *et al.*, 2012).

1.2 Objetivos

Os principais objetivos deste trabalho são:

- avaliar os efeitos da incorporação de compostos orgânicos humificados com e sem casca de ovo de apenas casca de ovo na remediação de um solo contaminado com alguns metais pesados e com elevada acidez, para esse estudo envolveu a adição de C0%, C30% e C100% ao solo, com três taxas de aplicação, pelo que foram realizados 6 testes de incubação, com duas réplicas por cada ensaio. De modo a determinar a mineralização do carbono orgânico total, as misturas foram monitorizadas ao longo de 94 dias de incubação, durante os quais se quantificou o dióxido de carbono libertado;

- avaliar a eficiência dos compostos humificados como materiais adsorventes, no âmbito da depuração de efluentes líquidos, também contaminados com metais. Neste âmbito, realizaram-se ensaios cinéticos e de equilíbrio, sendo estes últimos modelados através dos modelos de Langmuir e Freundlich.

1.3 Organização do trabalho

Este trabalho está organizado em 6 capítulos. O Capítulo 1 é relativo à introdução, onde é abordado o âmbito e motivação do trabalho, os objetivos e a organização do trabalho.

No Capítulo 2, é feito um enquadramento teórico dos temas abordados, designadamente o processo de compostagem, a caracterização de compostos humificados e dos solos contaminados, e por último abordam-se os processos de sorção e algumas das suas aplicações.

No Capítulo 3 encontra-se o estado de arte, onde se destaca a remediação de solos contaminados com metais e a adsorção de metais pesados em compostos.

No Capítulo 4, são indicadas as metodologias experimentais sendo descrito os procedimentos para a caracterização dos compostos humificados, dos solos contaminados, das misturas de composto com solo contaminado e por último da caracterização de compostos sem casca de ovo e com casca de ovo como adsorventes de chumbo, Pb^{2+} .

Finalmente o Capítulo 5 corresponde à apresentação de resultados e discussão obtidos no âmbito deste trabalho, e no Capítulo 6 são resumidas as principais conclusões e algumas perspetivas de trabalho futuro.

2 ENQUADRAMENTO TEÓRICO

No Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de junho é estabelecido que deve ser seguida uma ordem de prioridades no que se refere às opções de prevenção e gestão de resíduos. Atualmente opta-se pela prevenção e redução dos resíduos, mas como a produção dos resíduos não pode ser evitada, então os resíduos devem ser valorizados, reutilizados ou reciclados, em última opção é que os resíduos podem ser eliminados em aterro.

As indústrias portuguesas de produção de derivados de ovo estão em fase de desenvolvimento, mas apresentam um inconveniente de gestão de resíduos, pois estão definidas como um subproduto animal. Em tempos, os resíduos das cascas de ovo eram depositados diretamente para aterro, mas atualmente a legislação não autoriza, fazendo com que as propriedades químicas destes resíduos sejam aproveitadas, sendo esta solução valorizada pelo processo de compostagem.

2.1 Compostagem

Na Portaria nº 187/2007 de 12 de Fevereiro, o processo de compostagem é definido como a “degradação biológica aeróbia dos resíduos orgânicos até à sua estabilização, produzindo uma substância húmica (composto) utilizável como corretor de solos; e pode ser efetuado em pilhas estáticas, pilhas com revolvimento ou em reator”.

Na prática, a compostagem pode ser considerada como um processo de reciclagem da matéria orgânica, que existe em grandes quantidades por exemplo, nos resíduos sólidos urbanos (RSU). Sendo um processo controlado, os microrganismos aeróbios são responsáveis por diversas transformações bioquímicas até se atingir o nível de humificação adequado (Russo, 2003).

Os processos descontínuos de compostagem, tal como se ilustra na Figura 2.1 podem evidenciar as seguintes fases:

- Fase mesófila – a temperatura aumenta devido à atividade dos microrganismos aeróbios que degradam as matérias orgânicas facilmente mineralizáveis.
- Fase termófila – a temperatura pode atingir valores superiores a 60°C. A manutenção destas temperaturas durante algum tempo permite a higienização do composto (apenas os fungos e algumas bactérias tolerantes resistem a estas temperaturas).
- Fase de maturação – que corresponde à humificação da matéria orgânica.

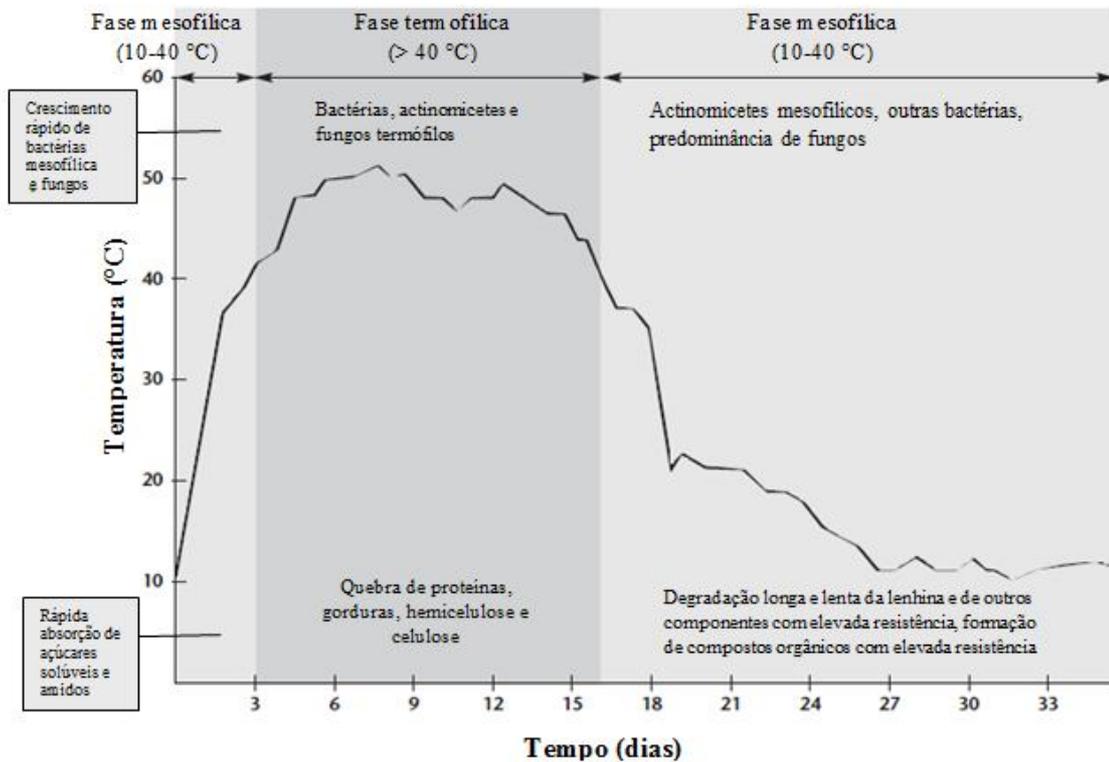


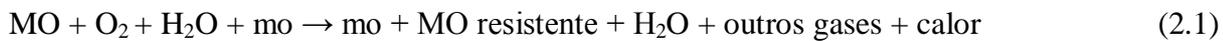
Figura 2.1 – As três fases da compostagem termofílica (Fonte: adaptado de Trautmann & Krasny, 1997).

Os objetivos principais da compostagem são a estabilização de matéria putrescível, a diminuição de volume e massa de resíduos, a produção de composto e a redução de material a depositar em aterro. Na compostagem podem ser utilizados resíduos orgânicos tais como: resíduos industriais, agroalimentares, resíduos de jardim ou de floresta (biomassa) e lamas de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR). Todos estes resíduos têm percentagens elevadas de matéria orgânica biodegradável. O processo permite combinar materiais muito ricos em carbono, tais como cascas de árvores, aparas de madeira, folhas secas e palha, com materiais ricos em azoto como por exemplo, estrumes de animais, folhas verdes, relva, restos de vegetais agrícolas (Trautmann & Krasny, 1997).

Ao longo do processo de compostagem, os fatores químicos, biológicos e físicos deverão ser controlados, de modo a manter as condições ótimas para que haja decomposição aeróbia da matéria orgânica (MO) por microrganismos (mo), até atingir as condições termofílicas. De facto, as temperaturas elevadas resultantes da oxidação/humificação mais acelerada da MO, permite a destruição de sementes (ervas daninhas por exemplo) e, ainda, a higienização do composto por destruição de eventuais agentes patogénicos (Colón *et al.*, 2010). Os fatores químicos a ter em conta são a concentração de oxigénio, o pH e a razão carbono/azoto (C:N). Os fatores físicos englobam o tamanho das partículas, volume do sistema, a humidade e o arejamento. Por último tem-se os fatores biológicos, pois os

microrganismos são fundamentais no processo de compostagem (Trautmann & Krasny, 1997).

A elevada complexidade de reações envolvidas no processo de compostagem pode, de modo muito simplificado, ser traduzida pela Eq. (2.1):



No final do processo, o composto obtido (MO resistente + mo) deve estar higienizado, estabilizado e ser rico em nutrientes.

O controlo dos parâmetros referidos em cima, é fundamental para a otimização do processo de compostagem e para a qualidade do composto final, de modo a garantir as condições ótimas para o desenvolvimento microbiano e de degradação da matéria orgânica. No caso do composto obtido tenha a qualidade apropriada, poderá ser utilizado como corretivo de solos e também na remediação de solos agrícolas contaminados (Bernal *et al.*, 2009; Nóvoa-Muñoz *et al.*, 2008).

2.2 Composto humificado

No final do processo de compostagem deve obter-se um material humificado que pode ser definido como matéria orgânica maturada, estabilizada e higienizada (Bernal *et al.*, 1998; Komilis & Tziouvaras, 2009).

Na prática, as propriedades químicas, biológicas e físicas do solo podem ser alteradas devido à adição da matéria orgânica humificada que é essencial para o crescimento das plantas. Em relação à função biológica da matéria orgânica, assume-se como uma importante fonte de energia para os organismos do solo, abrangendo as atividades da microflora e microfauna. A função nutricional da matéria orgânica humificada é ser uma fonte de azoto, fósforo e enxofre fundamentais para o crescimento das plantas. Quanto à função física, os compostos humificados podem conduzir a uma melhoria da estrutura do solo, aperfeiçoando o cultivo, o arejamento e a capacidade de retenção de água.

Em geral, a cor castanho-escura/preta do solo é devido à presença de matéria orgânica humificada, que auxilia o aquecimento do solo, e faz com que haja um crescimento rápido da planta. Sendo assim, os compostos humificados, têm características físicas e químicas apropriadas que podem ser utilizados como corretivo de solos, incrementando matéria orgânica e outros elementos nutritivos no sistema solo-planta (Colón *et al.*, 2010; Nóvoa-Muñoz *et al.*, 2008). Adicionalmente, também a remediação de solos agrícolas contaminados

pode ser conseguida aplicando taxas adequadas de compostos (Fan *et al.*, 2012). Em oposição se o composto não estiver maturado e não tiver uma qualidade adequada, pode danificar o desenvolvimento das plantas, causando-lhes problemas relacionados com a fitotoxicidade bem como a deficiência em azoto (Aslam *et al.*, 2008; Bernal *et al.*, 1998). Assim, é importante conhecer o grau de estabilização e da taxa de decomposição da matéria orgânica para se obter o máximo de benefícios quando se aplica o composto nos solos. Esta informação pode ser obtida através do estudo da mineralização do carbono de resíduos orgânicos em experiências de incubação com o solo, permitindo calcular a fração de carbono potencialmente mineralizável e a taxa de mineralização, através de modelos cinéticos aplicados às curvas de mineralização (Bernal *et al.*, 1998).

2.3 Solos contaminados

De acordo com o autor Albuquerque *et al.* (2011), solos contaminados com teores elevados de metais pesados, tais como o chumbo, zinco, manganésio, crómio, cádmio e cobre, são provenientes muitas vezes, da utilização de fungicidas e fertilizantes ou até mesmo de atividades mineiras exploradas no passado. Com efeito, diversas atividades antropogénicas colocam em causa a qualidade do solo para o crescimento de culturas, devido à perda da estrutura do solo, à elevada salinidade e/ou pH baixo (ácido), baixa disponibilidade de nutrientes e do baixo conteúdo em matéria orgânica (Albuquerque *et al.*, 2011).

Diversos autores, remetem para o facto de o mecanismo de remediação dos solos agrícolas contaminados recorrer ao uso de compostos humificados/orgânicos, diminuindo a concentração de metais biodisponíveis nos solos e imobilizando o contaminante para impedir a interação dos metais com o meio ambiente. Estes estudos reforçam a ideia de que um composto usado como corretivo de solos, beneficia a imobilização de metais acarretando efeitos positivos na atividade microbiana dos solos e na fertilidade, podendo revelar-se bastante útil para a biorremediação. Para avaliar a imobilização dos metais no solo, é habitual recorrer a análises da atividade microbiana, assim como recorrem à quantificação da mineralização do carbono orgânico, da biomassa microbiana e de parâmetros de fracionamento de metais pesados. Geralmente, se os microrganismos forem expostos a metais pesados e com pH baixo, a eficiência do uso do carbono orgânico é baixa. Há vários fatores que provocam modificações na população microbiana do solo, após a utilização de corretivo orgânico em solos contaminados com metais pesados. Assim, pode referir-se o aumento da disponibilidade de carbono orgânico e outros nutrientes, diminuição da solubilidade de metais

pesados e a melhoria do pH do solo (Albuquerque *et al.*, 2011; Fan *et al.*, 2012; Navarro *et al.*, 2011).

A Tabela 2.1 apresenta os valores limite de concentração de metais pesados nos solos agrícolas, em função do pH que o caracteriza.

Tabela 2.1 – Valores limite de concentração de metais pesados nos solos agrícolas em função do seu pH (Fonte: adaptado de Decreto-Lei n.º 118/2006 de 21 de Junho).

Valores limite de concentração em solos (mg/kg de matéria seca)			
Elemento	pH ≤ 5.5	5.5 ≤ pH ≤ 7.0	pH ≥ 7.0 (*)
Mercúrio	1	1.5	2
Cádmio	1	3	4
Níquel	30	75	110
Cobre	50	100	200
Chumbo	50	300	450
Crómio	50	200	300
Zinco	150	300	450

(*) Aplicável a solos onde se efetuam culturas com fins comerciais e destinadas unicamente ao consumo animal.

2.4 Processos de sorção

O termo sorção é usado para descrever qualquer tipo de captura de substâncias a partir da superfície externa de sólidos, líquidos ou mesomorfos, assim como da superfície interna de sólidos porosos ou líquidos. Dependendo do tipo de ligação envolvida, e dentro dos tipos de sorção pode referir-se a sorção física, sorção química e a permuta iónica (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006).

Na sorção física não há troca de eletrões, mas há atrações intermoleculares entre os sítios de energia favoráveis, sendo independentes das propriedades eletrónicas das moléculas envolvidas. A sorção física é caracterizada por energias de interação, que se podem comparar com os calores de vaporização (condensação). O adsorvato fica ligado à superfície devido às forças fracas de Van Der Waals e as múltiplas camadas podem ser formadas com o mesmo calor de adsorção. Os valores do calor de adsorção para a sorção física são algumas kcal/mol, e para este tipo de sorção ser estável, as temperaturas devem ser inferiores a 150°C (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006).

A sorção química envolve trocas de eletrões entre os sítios superficiais específicos e as moléculas de soluto, formando uma ligação química. É caracterizada pela interação energética entre a superfície e o adsorvido que é comparável à força das ligações químicas (dezenas de kcal/mol) e pode ser forte e estável a temperaturas elevadas, ao contrário da sorção física.

Neste caso só uma camada de moléculas é que pode ser adsorvida.

Tabela 2.2 – Características da sorção química e sorção física (Fonte: Adaptado de Inglezakis and Pouloupoulos de 2006).

	Sorção Química	Sorção Física
Gama de temperaturas na qual ocorre a sorção	Virtualmente ilimitada, no entanto uma determinada molécula pode ser efetivamente absorvida apenas durante um pequeno intervalo	Próximo ou abaixo do ponto de condensação do gás (por exemplo, CO ₂ <200 K)
Entalpia de sorção	Vasta gama, relacionado com a força de ligação química tipicamente 40-800 kJ / mol	Relacionada a fatores como a massa molecular e polaridade, mas normalmente 5-40 kJ / mol (i.e. calor de liquefação)
Natureza da sorção	Muitas vezes dissociativa e pode ser irreversível	Não é dissociativo e reversível
Captação de saturação	Limitada a uma monocamada	Captação de multicamadas é possível
Cinética de sorção	Muito variável, muitas vezes é um processo ativado	Rápida, porque é um processo não ativado

A sorção eletrostática é definida pelas forças atrativas de Coulomb entre os iões e os grupos funcionais carregados, sendo a classificação mais comum para este tipo de sorção a permuta/troca iónica (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006).

Na Tabela 2.2 são apresentadas as características mais importantes entre a sorção química e a sorção física.

A permuta iónica envolve materiais sólidos (e.g. resinas) que são capazes de captar iões carregados a partir de uma solução e libertar uma certa quantidade equivalente de outros iões para a mesma, dado a capacidade da troca de iões ser devido às propriedades estruturais dos materiais. A permuta iónica assemelha-se à sorção, uma vez que uma substância é capturada por um sólido em ambos os processos, sendo a diferença característica mais significativa, o facto de a permuta iónica ser um processo estequiométrico. No processo da troca de iões, para cada ião que é removido do líquido, outro ião do mesmo sinal é libertado para a solução, enquanto que na sorção não ocorre nenhuma substituição do soluto. Pode dizer-se que a permuta iónica é vista como uma reação reversível que engloba quimicamente quantidades equivalentes.

Existem algumas aplicações deste processo no tratamento de efluentes. Nomeadamente, na redução de emissões de gases, como por exemplo, na remoção de sulfureto de hidrogénio e amónia, usando para tal resinas de ácidos carboxílicos e de resinas de permuta aniónica de amónio (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006). Na prática, são diversas as aplicações ambientais da permuta iónica:

- Tratamento de águas de drenagem mineira para remoção de catiões e aniões metálicos;
- Remoção de nitratos e amónia a partir de águas subterrâneas;
- Tratamento de soluções com resíduos nucleares;
- Indústria de revestimento.

De acordo com Inglezakis e Pouloupoulos (2006) o processo da permuta iónica, envolve algumas:

Vantagens:

- Os iões e as espécies ionizáveis podem ser removidos a partir de soluções líquidas aquosas;
- Possível recuperação de espécies importantes;
- Alta eficiência;
- Grande variedade de resinas específicas disponível.

Desvantagens:

- É necessária uma pré-filtração, pois as partículas em suspensão na alimentação deverão ser inferiores um valor a 50 mg/L para que não haja entupimento;
- Interferência de iões nos efluentes;
- Baixa resistência à temperatura das resinas orgânicas.

A adsorção é um processo de separação, no qual os componentes específicos de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um adsorvente sólido. A adsorção de várias substâncias em sólidos acontece devido à redução da energia livre de superfície dos sólidos durante a interação (2.^a Lei da Termodinâmica) e à extensão de superfície de sólido (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006).

Industrialmente, é ampla a aplicação do processo de adsorção a nível ambiental, tanto para a remoção de contaminantes orgânicos, como por exemplo, fenol e anilina, que se prevalecem em efluentes industriais, são prejudiciais à saúde humana e à vida marinha. A adsorção pode também ser utilizada para a:

- Remoção de água a partir de solventes orgânicos;
- Remoção de produtos orgânicos a partir de água;
- Regulação do odor e do sabor no tratamento de efluentes;
- Remoção do sulfureto de hidrogénio e outros compostos de enxofre a partir de correntes gasosas;
- Remoção de mercúrio nos efluentes gasosos;
- Remoção de azoto e fosforo a partir dos efluentes, ou seja remoção e recuperação de nutrientes;
- Etc.

Citando algumas vantagens e desvantagens no processo da adsorção (Inglezakis and Pouloupoulos, 2006).

Vantagens:

- Permite alta eficiência na remoção de compostos orgânicos refratários e/ou tóxicos;
- Recuperação possível de compostos;
- Instalação e manutenção simples no processo;
- Grande variedade de adsorventes disponíveis.

Desvantagens:

- A capacidade de adsorção vai diminuindo com o tempo;
- As partículas adsorventes podem causar problemas de saúde;
- Custo de capital elevado.

As isotérmicas de adsorção podem ser descritas pelos modelos de Langmuir e de Freundlich, sendo estes os mais usuais para a interpretação de dados de equilíbrio (Ahmad *et al.*, 2012). O modelo de Langmuir, Eq. (2.2), é geralmente utilizado para caracterizar sistemas em que entre o adsorvente e a solução com um equilíbrio químico reversível entre espécies, ou seja havendo troca iónica entre os iões metálicos e a solução, sendo um modelo não linear:

$$q_e = \frac{q_{max} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (2.2)$$

A fórmula linear para o modelo de Langmuir, Eq. (2.3), é dada por:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (2.3)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida em condições de equilíbrio (mg/g), C_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (mg /L), q_{max} é a capacidade de adsorção máxima (mg/g), e K_L é a constante de equilíbrio de adsorção (L/mg), e que mede a afinidade de adsorção (Ahmad *et al.*, 2012).

O modelo de Freundlich originalmente proposto como uma equação empírica para descrever os dados de adsorventes heterogéneos, tais como carvão ativado, é dado por:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

Pela linearização da Eq. (2.4), obtém-se:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.5)$$

onde K_F (mg/g) e n (g/L) são as constantes de Freundlich, que representam a capacidade e a intensidade de adsorção, respetivamente.

Em relação à eficiência de adsorção, pode avaliar-se a percentagem de metal adsorvido, Eq. (2.6), e o coeficiente de distribuição K_d , Eq. (2.7):

$$\text{Percentagem de metal adsorvido(\%)} = \left[\frac{(C_i - C_e)}{C_i} \right] \times 100 \quad (2.6)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.7)$$

O coeficiente de distribuição, K_d vai ser utilizado neste trabalho com a finalidade de comparar a capacidade de sorção de metais pesados em diferentes compostos, apresentando-se como a razão entre a quantidade adsorvida e a concentração de equilíbrio após um determinado tempo equilíbrio. Assim, valores elevados de K_d correspondem à existência de retenção de metais pelo sólido através da adsorção. Se pelo contrário os valores de K_d forem baixos significa que grande parte do metal permanece na solução (Ahmad *et al.*, 2012).

3 ESTADO DA ARTE

Na literatura, o estudo do efeito da aplicação de compostos humificados com casca de ovo em solos contaminados e/ou ácidos não tem sido explorada. Contudo, alguns estudos foram efetuados para avaliar a imobilização de metais pesados nos solos apenas com casca de ovo, sendo alternativa a outros materiais corretivos e verificando-se ótimos resultados neste campo (Ok *et al.*, 2011). A utilização da casca de ovo pode ser benéfica, uma vez que permite a estabilização de contaminantes no solo e em simultâneo a reciclagem dos resíduos e (Ahmad *et al.*, 2012).

O problema da existência de solos contaminados por metais pesados, sendo prejudicial ao meio ambiente e à saúde humana, assume cada vez maiores proporções. Por outro lado, como os metais não podem ser degradados pelos seres vivos, acabam-se por acumular e aumentar os níveis de poluição. O chumbo é um metal de particular relevância dado que é considerado um dos mais perigosos devido à sua toxicidade e ao potencial de acumulação no solo. Mas para reduzir os riscos de contaminação é necessário conhecer as interações entre os metais pesados e o solo, e na prática deve saber-se a capacidade do solo em adsorver os metais pesados (Oliveira *et al.*, 2010).

A remediação de solos contaminados pode envolver duas estratégias de tratamento: a redução da concentração de metais biodisponíveis e a imobilização dos contaminantes para evitar a sua interação com o ambiente. A eficiência na imobilização do contaminante pode ser apropriadamente estimada através de ensaios de lixiviação em colunas e modelos geoquímicos (Navarro *et al.*, 2011).

Segundo os autores Albuquerque *et al.* (2011) os compostos humificados obtidos a partir de resíduos podem promover a imobilização de metais, quando são utilizados como corretivos de solos, e favorecer positivamente a fertilidade e a atividade microbiana dos solos. Estes autores recorrem à quantificação da atividade microbiana, ou seja, na determinação da mineralização do carbono orgânico, de parâmetros de fracionamento de metais pesados e da biomassa microbiana para analisar a imobilização dos metais no solo.

Geralmente, se os microrganismos forem expostos a metais pesados e num ambiente de pH baixo, a eficiência do uso do carbono orgânico é baixa, pelo que a atividade dos microrganismos é dificultada. Há vários fatores que podem provocar modificações na população microbiana do solo após a utilização de corretivo orgânico em solos contaminados com metais pesados. Assim, pode citar-se o aumento da disponibilidade de carbono orgânico e outros nutrientes, diminuição da solubilidade de metais pesados e a melhoria do pH do solo (Ahmad *et al.*, 2012).

Na literatura, foram encontrados alguns estudos que foram resumidos na Tabela 3.1, acerca de metodologias para a adsorção de metais em compostos. Os efeitos mais estudados na adsorção de metais são: concentração inicial de metal, o tempo de contacto, a capacidade máxima de adsorção de metal, a taxa de adsorção ao longo do tempo nos compostos e o efeito do pH.

Tabela 3.1 – Resumo de estudos da literatura relacionados com a adsorção de metais em compostos humificados e outros materiais

Referência	Adsorvente	Metais	Testes Cinéticos	Testes específicos
Martinho <i>et al.</i> , 2011	Resíduos sólidos urbanos, lamas	Zn e Cu	[M] = 200 mg/L L/S = 2g de composto com 200 ml de solução Tempo = 240 min	Capacidade adsorvida para lamas Zn ²⁺ - 13,7 mg/g Cu ²⁺ - 15,7 mg/g Capacidade adsorvida para os resíduos sólidos urbanos Zn ²⁺ - 6,8 mg/g Cu ²⁺ - 11,1 mg/g Modelos de sorção: Linear, Freundlich e Langmuir
Paradelo <i>et al.</i> , 2011	Resíduos sólidos urbanos (MSW)	Cu, Pb e Zn	L/S = 3g de composto com 150 ml de solução= 50 ml/g Zn ²⁺ Cu ²⁺ Pb ²⁺ - 1-2000 mg/L em 0,01 de NaNO ₃ Tempo = 16 horas	pH MSW1 – 8,2 pH MSW2 – 9,2 Capacidade adsorvida para MSW1 Zn ²⁺ - 1149 mg/Kg Cu ²⁺ - 829 mg/Kg Pb ²⁺ - 223 mg/Kg Capacidade adsorvida para MSW2 Zn ²⁺ - 200 mg/Kg Cu ²⁺ - 52 mg/Kg Pb ²⁺ - 62 mg/Kg Modelos de sorção: Langmuir e Freundlich
Hossain <i>et al.</i> , 2012	Erva de jardim	Cu	L/S = 0,05, 0,5 e 1g de composto com 100 ml de solução= 100, 200 e 2000 ml/g Tempo = 6 horas	Modelos de sorção: Langmuir, Freundlich, SIPS e Redlich-Peterson
Ahmad <i>et al.</i> , 2012 Fiol <i>et al.</i> , 2006	Casca de ovo, resíduos de corais Resíduos com caroço de azeitona	Pb, Cd e Cu Pb, Ni, Cu e Cd	L/S = 40 mL/g Tempo = 24 horas [M]=2,0 *10 ⁻⁴ mol/L L/S = 0,2 g com 15 ml = 75ml/g Dp Tamanho da partícula = 0,75 – 15 mm Tempo = 60 min	Modelos de sorção: Langmuir e Freundlich [i]nicial =3,0 *10 ⁻⁴ mol/L para 0,15 mol/L [f]inal = 1,5*10 ⁻⁴ mol/L para 1,5*10 ⁻² mol/L Capacidade adsorvida Cu – 3,19*10 ⁻⁵ mol/g Pb – 4,47*10 ⁻⁵ mol/g Cd – 6,88*10 ⁻⁵ mol/g Ni – 3,63*10 ⁻⁵ mol/g Modelos de sorção: Freundlich e Langmuir
Conrad <i>et al.</i> , 2007	Fibra de coco é um produto residual da indústria de copra (polpa seca de coco)	Pb e Zn	[Zn]=0,0031 mmol/L (mM) [Zn]=0,0015 mmol/L (mM) [Pb]=9,4 *10 ⁻⁴ mmol/L (mM) L/S _{Zn} = 1.0 – 1.01 g em 100 ml L/S _{Pb} = 0.33 – 0.34 g em 17 ml Tempo = 24h	[Zn]inicial = 0 – 0,61 mM (pH = 5,6) [Zn]inicial = 0 – 0,015 mM(pH = 3,0) [Pb]inicial = 0 – 0,097 mM (pH = 5,6) [Pb]inicial = 0 – 0,0014 mM(pH = 3,0) Capacidade adsorvida de Zn= 4,8 µg/g fibra de coco Modelos de sorção: Freundlich e Langmuir
Gupta <i>et al.</i> , 2009	Resíduos de plantas (biomassa)	Pb	[Pb] = 200 mg/L L/S = 50 ml de 200 mg/L de Pb com 50 mg de biomassa	[biomassa] inicial = 0,1; 1 e 10 g/L para 5, 50 e 500 mg de biomassa com 50 ml de solução de Pb(200 mg/L) Capacidade adsorvida de Pb: Folhas de Peepul –127,34 mg/g Casca de banana – 72,79 mg/g Casca de amendoim – 69,75 mg/g Fibras de coco – 52,03 mg/g Folhas de manga – 31,54 mg/g Casca de arroz – 31,13 mg/g Aparas de relva – 29,05 mg/g Modelos de sorção: Freundlich e Langmuir

Da análise da Tabela 3.1, pode referir-se que estes autores tiveram em conta nos seus estudos algumas propriedades importantes, assim como a capacidade permuta iónica, condutividade elétrica, pH, matéria orgânica, carbono orgânico e área de superfície específica.

Alguns dos estudos apresentados na Tabela 3.1, permite concluir que a capacidade de adsorção depende do tamanho, tipo, distribuição dos poros, e da natureza da superfície do adsorvente. A maioria dos autores optou pelos modelos de Langmuir e Freundlich para o estudo das isotérmicas de sorção, sendo estes os mais usuais para a interpretação de dados de equilíbrio.

4 MATERIAIS E METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são explicadas as metodologias experimentais para caracterizar os compostos humificados, os solos contaminados e a mistura de ambos, sendo de salientar que as mesmas foram também usadas num trabalho anterior (Silveiro, 2012).

4.1 Compostos humificados

Neste trabalho é importante referir que se envolveu dois compostos humificados, um contendo uma percentagem máxima de casca de ovo (C30%), outro isento de casca de ovo (C0%).

A Tabela 4.1 resume as propriedades físico-químicas do solo, do composto sem casca de ovo (C0%), do composto com casca de ovo (C30%) e da casca de ovo natural (C100%) utilizados relativamente ao pH, condutividade elétrica, humidade, poder neutralizante, densidade bulk, razão entre carbono orgânico total e azoto total, matéria orgânica e teor de metais pesados (Soares, 2013).

Tabela 4.1 – Propriedades físico-químicas dos materiais usados no trabalho.

	Parâmetros	Amostras de materiais usados			
		Solo	C0%	C30%	C100%
	pH	4,5	9,3	8,9	8,3
	CE(dS m ⁻¹)	0,29	0,85	1,10	-
	Humidade (%)	-	7,5	3,7	1,0
	CaCO ₃ equivalente (g CaCO ₃ /100 g de amostra seca ao ar)	-	4,5±0,1	55,8±1,7	88,3±0,2
	Densidade bulk(Kg/m ³)	-	122,8	292,4	763
	COT/NT	-	21	11,9	2,1
	Matéria orgânica (%)	8,59	79,4±0,5	28,5±0,3	6,3±0,1
Extração com água regia	Cd (mg/kg)	0,75±0,21	0,70±0,01	0,40±0,01	-
	Cr (mg/kg)	26,6±1,1	12,4±1,0	4,2±0,01	-
	Pb (mg/kg)	10008±80,3	12,7±0,01	7,3±0,02	3,55±0,02
	Cu (mg/kg)	0,12±0,21	8,2±0,2	5,2±0,2	-
	Zn (mg/kg)	315±5	47±0,3	11,9±0,1	4,95±0,1
	Ca (mg/kg)	-	4008±20	222500±3230	-

Nota: Os valores reportados correspondem aos valores médios, sendo indicado o desvio padrão nalguns valores; C0%:composto sem casca de ovo; C30%: composto com casca de ovo; C100%: casca de ovo natural; CE: condutividade elétrica; COT: Carbono Orgânico Total; NT: Azoto Total; valores retirados da referência: (Soares, 2013).

Para este trabalho o pH é fundamental na caracterização dos materiais usados, sendo que o solo apresenta um valor de pH ácido, enquanto que os materiais C0%, C30% e C100% apresentam valores de pH básicos. Para além disso pode referir-se que o teor de metais presentes no solo é muito elevado, enquanto que nos materiais C0%, C30% e C100% têm valores de teor de metais muito baixos, devido a estes serem compostos orgânicos corretivos. O poder neutralizante da casca de ovo natural (C100%) apresenta maiores valores do que os materiais C0% e C30%.

4.2 Caracterização dos solos contaminados

4.2.1 Amostragem do solo

As amostras de solo foram recolhidas no complexo mineiro do Braçal, no concelho de Sever do Vouga, distrito de Aveiro, nas margens do rio Mau, como se representa a Figura 4.1, no âmbito de um trabalho anterior (Silveiro, 2012).

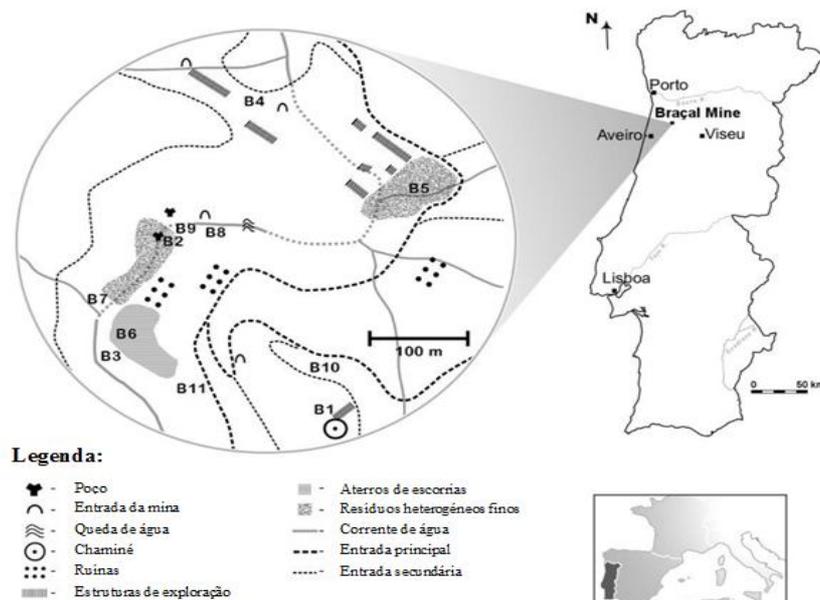


Figura 4.1 – Localização da zona de amostragem (Fonte: adaptado de Anjos et al., 2012).

4.3 Caracterização da mistura de compostos humificados com solo contaminado

4.3.1 Misturas para incubação

Para a realização do processo de incubação pesaram-se os frascos de plástico com 50 g de solo, juntamente com a quantidade de casca de ovo e de composto com ou sem casca de ovo correspondente a cada taxa. As taxas de aplicação dos compostos foram decididas em função da quantidade de solo (50 g por ensaio), da área do frasco de incubação, e, principalmente, da quantidade de nutrientes por área de aplicação. Após as pesagens, cada uma das misturas foi bem homogeneizada, ajustando-se no final o teor de humidade. Após o referido ajuste de humidade, pesaram-se os frascos com a respetiva mistura e com a água (Silveiro, 2012). Os frascos foram colocados na incubadora a 25°C durante 2 dias para que as misturas estabilizassem, considerando-se o dia 0 da incubação. No dia 2, cada frasco com as misturas foi colocado num frasco de vidro hermeticamente fechado (frasco de incubação) de 1 L de capacidade, como se observar na Figura 4.2. Cada frasco de incubação foi preparado com um papel de filtro na base, de modo a manter condições de saturação no frasco. Sobre os frascos de plástico sem tampa, contendo as misturas de cada tratamento, colocou-se uma rede em cima, da qual se colocou um pequeno frasco contendo 20 mL de NaOH (0.5 M). Preparou-se também um branco ou seja, o controlo deste ensaio sem mistura no frasco de plástico.

Os frascos de incubação foram mantidos na estufa à temperatura de 25°C durante 94 dias, realizando-se regularmente a sua monitorização relativamente à mineralização do carbono total.

Estas misturas foram colocadas em frascos de plásticos com 72 mm de altura e 47 mm de diâmetro, os quais foram introduzidos no frasco de incubação, tal como se esquematiza a Figura 4.2.

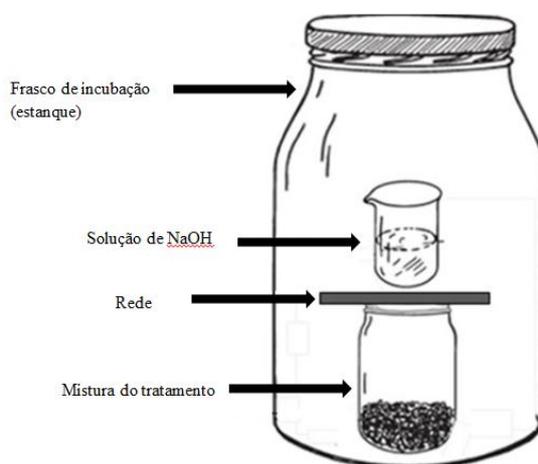


Figura 4.2 – Configuração utilizada nos ensaios de incubação.

Na Tabela 4.2 estão indicados os tratamentos que foram feitos com três taxas diferentes de incorporação (T1, T2 e T3) utilizando três materiais: casca de ovo natural (C100%), composto com casca de ovo (C30%) e composto sem casca de ovo (C0%).

Neste estudo foram avaliados 6 tratamentos (em duplicado): Solo 2, C100% T1, C100% T2, C0% T3, C30% T3 e C100%T3, e num trabalho anterior foram realizados os ensaios Solo 1, C0% T1, C30% T1, C0% T2, e C30% (Silveiro, 2012), uma vez que estas avaliações não foram feitas todas em simultâneo.

Assim, cada um dos tratamentos corresponde à composição indicada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Tratamentos realizados nos ensaios de incubação.

Referência do tratamento	Massa de solo (g)	Massa de C0% (g)	Massa de C30% (g)	Massa de C100% (g)	Taxa de aplicação (g composto / 50g solo seco ao ar)
Solo 1	50	0	0	0	0
Solo 2	50	0	0	0	0
C0% T1	50	2,6	0	0	2,6
C30% T1	50	0	2,6	0	2,6
C100% T1	50	0	0	1,6	1,7
C0% T2	50	5,2	0	0	5,2
C30% T2	50	0	5,2	0	5,2
C100% T2	50	0	0	3,3	3,4
C0% T3	50	15	0	0	15
C30% T3	50	0	15	0	15
C100% T3	50	0	0	9,5	9,8

As taxas de aplicação de C100% foram definidas como sendo equivalente às taxas C30% T1 a T3 em termos de capacidade de neutralização (equivalente de CaCO_3), usando a seguinte expressão:

$$m_{\text{C100\%}} = \frac{\text{DPN}_{\text{C30\%}}}{\text{DPN}_{\text{C100\%}}} \times m_{\text{C30\%}} \quad (4.1)$$

onde $m_{\text{C100\%}}$, $\text{DPN}_{\text{C30\%}}$, $\text{DPN}_{\text{C100\%}}$, e $m_{\text{C30\%}}$ correspondem à massa de casca de ovo aplicada ao solo, ao poder neutralizante do C30% e C100% e à massa de C30% adicionado ao solo em estudo, respetivamente.

A capacidade de neutralização de um corretivo é obtida através de uma determinação analítica denominada Poder ou Valor de Neutralização. Este parâmetro foi avaliado através da dissolução de 1 g de composto em 50 mL de solução 0,5 N de HCl (com calor) e posterior titulação até $\text{pH} = 7$ com NaOH 0,25 N (McGinnis *et al.*, 2011). A Eq. (4.2) define a expressão de cálculo do poder neutralizante (DPN) dos compostos usados, expresso em termos de teor equivalente de CaCO_3 :

$$\text{DPN} = \frac{(V_{\text{HCl}}(\text{ml}) \times [\text{HCl}] - V_{\text{NaOH}}(\text{ml}) \times [\text{NaOH}]) \times 0.05}{m_{\text{amostra}}} \quad (4.2)$$

onde V_{HCl} , $[\text{HCl}]$, V_{NaOH} , $[\text{NaOH}]$ e m_{amostra} corresponde ao volume de ácido clorídrico, à concentração de ácido clorídrico, ao volume de hidróxido de sódio, à concentração de hidróxido de sódio e à massa de amostra, respetivamente. O fator corretivo, 0.05, corresponde à conversão de mL para L e à massa molar do carbonato de cálcio tendo em conta à estequiometria da reação envolvida na titulação.

4.3.2 Quantificação do carbono orgânico total

A quantificação do carbono orgânico total realizou-se através da libertação do CO_2 produzido durante um período de incubação de 94 dias.

A libertação do CO_2 resultante da mineralização dos materiais foi quantificada nos dias 2, 4, 7, 9, 11, 14, 16, 18, 21, 23, 25, 28, 30, 32, 35, 37, 39, 42, 44, 46, 49, 51, 53, 56, 58, 60, 65, 67, 73, 80, 87, 94 enquanto que no trabalho anterior, foi quantificada nos dias 3, 5, 7, 10, 12, 14, 17, 19, 21, 24, 26, 28, 31, 33, 35, 38, 40, 42, 45, 47, 49, 52, 54, 56, 59, 66, 73, 80, 87 e 94 (Silveiro, 2012). Durante a incubação, os frascos com NaOH (0.5 M) captam o CO_2 produzido, o qual era quantificado por titulação. Em cada dia de monitorização o NaOH era substituído por uma solução fresca. Os frascos de incubação estavam sempre fechados, abrindo-se por alguns minutos somente nos dias em que se efetuaram as monitorizações, para renovar o ar e manter as condições aeróbias.

Em cada monitorização, o CO_2 foi medido por titulação da solução de NaOH (0.5 M) com HCl (0.5 M) e BaCl_2 (0.7 M) em excesso para precipitar os carbonatos. Os frascos de plástico que continham as misturas foram sempre pesados para controlar a perda de humidade, sendo esta ajustada sempre que se justificava. As soluções de NaOH e de HCl foram aferidas em duplicado.

A aferição de NaOH foi realizada por titulação com um padrão primário, o hidrogenoftalato de potássio (HFP) - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{COOK}$, como se pode ver a Eq. (4.3):



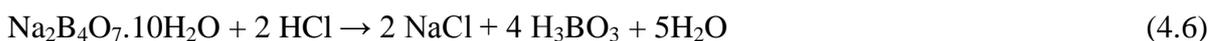
Pesaram-se 1.53 g de HFP (m_{HFP}) num balão de erlenmeyer, para titular 15 mL de NaOH, adicionou-se água destilada para dissolver o sólido e 3 gotas de fenolftaleína (indicador incolor para soluções ácidas e rosa em condições básicas). A solução de partida

apresentava-se incolor. De seguida, fez-se a titulação e registou-se o volume da solução de NaOH gasto na aferição, $V_{\text{NaOH na aferição}}$, logo que a solução passou para rosa. Repetiu-se o ensaio duas vezes de forma a obter concordância nos valores da concentração de NaOH. As Eq. (4.4) e (4.5) permitem calcular o número de moles de NaOH, n_{NaOH} , e a concentração real/aferida de NaOH, $C_{\text{NaOH aferida}}$, respetivamente, onde $M(\text{HFP})$ é a massa molar de HFP.

$$n_{\text{NaOH}} (\text{mol}) = \frac{m_{\text{HFP}} (\text{g})}{M_{\text{HFP}} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} \quad (4.4)$$

$$C_{\text{NaOH aferida}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{n_{\text{NaOH}} (\text{mol})}{V_{\text{NaOH na aferição}} (\text{L})} \quad (4.5)$$

A aferição de HCl foi realizada por titulação com um padrão primário, tetraborato de sódio decahidratado (bórax) – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, como se pode ver a Eq. (4.6):



Pesaram-se 0.45 g de boráx, $m_{\text{bórax}}$, num balão de erlenmeyer e adicionou-se 50 mL de água destilada para dissolver o sólido. Juntaram-se 2-3 gotas de indicador, vermelho de metilo, que torna as soluções ácidas ($\text{pH} < 4.4$) de cor vermelha e as soluções básicas ($\text{pH} > 6.2$) amarelas. Neste caso, a solução inicial apresenta-se amarela, procedendo-se posteriormente à titulação com HCl. Ao ocorrer a viragem de cor para vermelho, registou-se o volume de ácido gasto na aferição, $V_{\text{HCl na aferição}}$. Repetiu-se o ensaio duas vezes de forma a obter concordância nos valores da concentração de HCl. A Eq. (4.7) foi utilizada para calcular a concentração de HCl, $C_{\text{HCl aferida}}$.

$$C_{\text{HCl aferida}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{m_{\text{bórax}} (\text{g})}{V_{\text{HCl na aferição}} (\text{mL}) \times 0,1906} \quad (4.7)$$

O fator corretivo 0,1906, é o valor de conversão de moles de bórax em moles de HCl e tem em conta o seguinte: massa molar do bórax, estequiometria da reação de titulação e a conversão ml para L.

Em cada dia de monitorização quantificou-se o CO_2 . Para tal, à solução de NaOH dos frascos, foram adicionados 10 mL de BaCl_2 (0.7 M), resultando a formação de BaCO_3 .





Após a adição de BaCl_2 juntou-se 3 gotas de fenolftaleína à solução, tornando-a cor-de-rosa. De seguida titulou-se com a solução de HCl (0.5 M) até à viragem do indicador (para incolor). Assim, o NaOH que não reagiu com o CO_2 formado é quantificado pela titulação com a solução padrão de HCl . São registados os volumes de HCl gastos na titulação de NaOH em cada réplica/tratamento para se poder calcular as quantidades de CO_2 e de carbono. As Eq. (4.10), (4.11) e (4.12) permitem determinar a quantidade de CO_2 .

$$n_{\text{NaOH}_{ti}} \text{ (mol)} = V_{\text{NaOH}} \text{ (L)} \times C_{\text{NaOH}} \text{ aferida (mol/L)} \quad (4.10)$$

$$n_{\text{NaOH}_{ti+2}} \text{ (mol)} = V_{\text{HCl}} \text{ (L)} \times C_{\text{HCl}} \text{ aferida (mol/L)} \quad (4.11)$$

$$n_{\text{NaOH}_{\text{CO}_2}} = \frac{n_{\text{NaOH}_{ti}} \text{ (mol)} - n_{\text{NaOH}_{ti+2}} \text{ (mol)}}{\Delta t} \quad (4.12)$$

onde n_{NaOH_i} é o número de moles de NaOH consumido entre o dia i e $i+2$, V_{NaOH} é o volume de NaOH no frasco de incubação, $C_{\text{NaOH}} \text{ aferida}$ é a concentração real de NaOH que foi aferida inicialmente, V_{HCl} é o volume de HCl gasto na titulação de NaOH de cada réplica/tratamento, $C_{\text{HCl}} \text{ aferida}$ é a concentração real de HCl aferida e $n_{\text{NaOH}_{\text{CO}_2}}$ é o número de moles de NaOH que reagiram com o CO_2 , por último Δt a diferença de do tempo entre o dia i e $i+2$.

Neste caso, exemplificando o cálculo do número de moles de NaOH , para determinar a quantidade de carbono, para o dia 4 ($t = 4$), sendo o dia da monitorização anterior, o dia 2 ($t = 2$), Δt é o intervalo de dias da monitorização que corresponde a 2.

A Eq. (4.13) representa a taxa de mineralização diária do carbono na forma de CO_2 , sendo a Eq. (4.14) a taxa de mineralização do carbono na forma de CO_2 , sem a inclusão do tempo da monitorização, a Eq. (4.15) é a quantidade de CO_2 libertado no processo de incubação, a Eq. (4.16) é a quantidade de carbono que é produzida na forma de CO_2 , sendo $M(\text{CO}_2)$ é a massa molar do CO_2 , $M(\text{C})$ é a massa molar do carbono e Δt é o intervalo de tempo dos dias de monitorização.

$$M_{\text{CO}_2} \left(\frac{\mu\text{gCO}_2}{\text{g solo.dia}} \right) = n_{\text{NaOH}_{\text{CO}_2}} \text{ (mol)} \times \frac{M(\text{CO}_2) \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)}{50 \text{ g solo} \times \Delta t \text{ (dia)}} \times 1000000 \quad (4.13)$$

$$M_{\text{CO}_2}^* \left(\frac{\mu\text{gCO}_2}{\text{g solo}} \right) = n_{\text{NaOH}_{\text{CO}_2}} \text{ (mol)} \times \frac{M(\text{CO}_2) \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)}{50 \text{ g solo}} \times 1000000 \quad (4.14)$$

$$Q \text{ (mg CO}_2\text{)} = n_{\text{NaOH}_{\text{CO}_2}} \text{ (mol)} \times M(\text{CO}_2) \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times 1000 \quad (4.15)$$

$$Q^*(\text{mg C}) = \text{mg CO}_2 \times \frac{M(\text{C}) \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{M(\text{CO}_2) \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} \quad (4.16)$$

A quantidade de carbono na forma de CO_2 produzida durante todo o período de incubação é dada pelo somatório dos valores parciais determinados em cada dia de monitorização.

4.4 Testes cinéticos da adsorção

Partindo inicialmente com uma concentração de chumbo cerca de 200 mg/L, num gobelet, pesou-se 0,3165 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ para preparar 1000 ml de solução 200 mg/L de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Também partindo de uma base, que a razão de líquido/sólido estimada a usar neste trabalho é de 100 mL/g representando como na Eq. (4.17):

$$\frac{L}{S} = \frac{\text{Volume Líquido}}{\text{Massa de sólido absolutamente seco (seco a } 105^\circ\text{C)}} \quad (4.17)$$

Como o volume de solução usada foi de 45 mL calculando a massa de sólido, que é a massa de composto seca a 105°C , estimou-se as massas de compostos (tal qual) a pesar a partir dos valores de humidade dos C0% e C30% mencionados na Tabela 4.1.

$$\frac{L}{S} = 100 \frac{\text{ml}}{\text{g}} \rightarrow 45 \text{ ml de solução} \rightarrow 0,45 \text{ g massa seca a } 105^\circ\text{C}$$

Pesaram-se 0,496 g e 0,474 g de C0% e de C30%, respetivamente, em cada tubo cónico separadamente, colocando-se dentro de frascos de vidro como suporte. Adicionou-se 45 ml de uma solução de 200 mg/L de Pb.

Colocaram-se os tubos cónicos num recipiente de plástico com tampa com enchimento, recipiente esse que foi para o agitador orbital durante as 24 h, contando o tempo com o cronómetro, 0, 10, 30, 60, 120, 180 minutos e a 24 horas.

Ao fim de cada instante referido atrás fez-se a centrifugação com uma determinada velocidade, 1500 rpm, e tempo, 10 min, e de seguida filtraram-se todas as soluções centrifugadas por filtração gravítica. Recolheram-se todos os filtrados para frascos de 50 ml. Posteriormente mediu-se o pH de cada amostra. No final mediu-se a concentração de chumbo por espectroscopia de absorção atómica com chama, Perkin Elmer - 3300, no extrato líquido.

4.5 Ensaio de adsorção em condições de equilíbrio

As capacidades de adsorção em condições de equilíbrio podem ser calculadas pela Eq. (4.18):

$$q_e = \frac{V \cdot (C_0 - C_e)}{m} \quad (4.18)$$

onde q_e é a capacidade de adsorção de equilíbrio (mg/g), C_0 e C_e são as concentrações de chumbo iniciais e no equilíbrio na solução (mg/L), respetivamente, V o volume de solução utilizado (L), m a massa de adsorvente utilizado (g).

A partir da solução mãe de nitrato de chumbo, com uma concentração de 200 mg/L, preparou-se as soluções com 150 mg/L, 100mg/L, 50mg/L e 10 mg/L. Para além disso, também se preparou as soluções de nitrato de chumbo com concentração de 1000 mg/L e 2000 mg/L.

Pesaram-se 0,496 g de C0% para 12 tubos cónicos e pesou-se 0,474 g de C30% para 12 tubos cónicos, aonde ficaram colocados dentro de frascos de vidro como suporte. Adicionou-se 45 ml de nitrato de chumbo, com a mesma concentração em 4 tubos cónicos para cada composto, fazendo duas réplicas, exceto para as concentrações de 1000 e 2000 mg/L, na qual se realizou apenas uma réplica para cada. Colocaram-se os tubos cónicos num recipiente de plástico com tampa com enchimento, e esse recipiente foi para o agitador orbital durante as 24 horas. Por fim filtrou-se todas as soluções dos tubos cónicos por filtração gravítica. Recolheram-se todos os filtrados para frascos de 50 ml. Posteriormente mediu-se o pH de cada amostra. No final mediu-se a concentração de chumbo por espectroscopia de absorção atómica com chama, Perkin Elmer - 3300, no extrato líquido.

5 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

O principal objetivo deste estudo foi avaliar do efeito da incorporação de compostos humificados num solo, que estava inicialmente contaminado com metais pesados e com elevada acidez. Importa referir que, esta análise teve início num trabalho anterior (Silveiro, 2012), onde se procedeu também à caracterização dos materiais usados nos testes de incubação, referenciadas na Tabela 4.1 (Soares, 2013). No presente trabalho, completaram-se testes ao longo de um período de incubação de 94 dias, com a contabilização do dióxido de carbono libertado e a evolução da mineralização do carbono. Adicionalmente, iniciou-se o estudo para avaliar a possibilidade de usar os compostos na adsorção de metais de soluções líquidas.

5.1 Avaliação do efeito da incorporação de compostos maturados na remediação de solos contaminados

A avaliação do efeito da incorporação de compostos maturados na remediação de solos contaminados foi realizada com base na monitorização dos níveis respirométricos pelos diversos tratamentos, referidos na Tabela 4.2. Recorde-se que foram feitos tratamentos com três taxas diferentes de incorporação (T1, T2 e T3) utilizando e três materiais: C0%, C30% e C100%. Em termos de nomenclatura ao C0% foi referido como C0%, o composto C30% como C30% e a casca de ovo como C100%. Para efeitos de comparação, foram realizados dois brancos, onde se utilizou apenas solo (solo 1 e solo 2), uma vez que estas avaliações não foram feitas em simultâneo.

Em suma, os ensaios referidos como solo 1, C0% T1, C30% T1, C0% T2 e C30% T2 foram realizados num trabalho anterior (Silveiro, 2012). Os restantes resultados foram obtidos no âmbito deste trabalho.

As Figuras 5.1 e 5.2 representam a taxa de mineralização diária do carbono na forma de dióxido de carbono ($\text{mg CO}_2 - \text{C} / \text{g solo. dia}$) e a taxa de mineralização cumulativa do carbono na forma de dióxido de carbono ($\text{mg CO}_2 - \text{C} / \text{g solo}$) num período de incubação de 94 dias, onde cada ponto representado é o valor médio de duas réplicas, respetivamente.

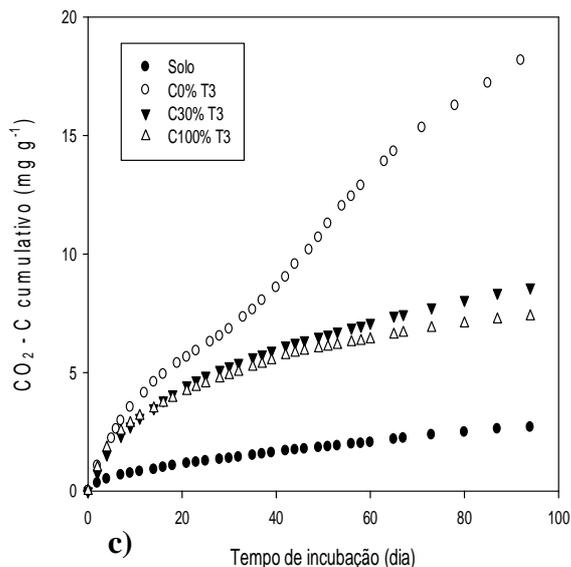
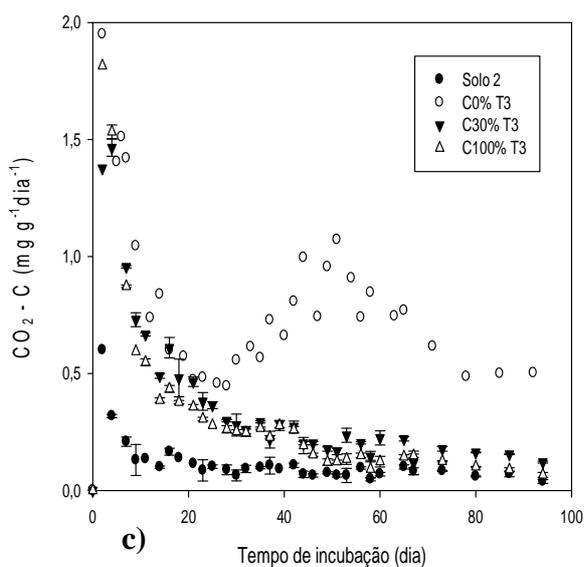
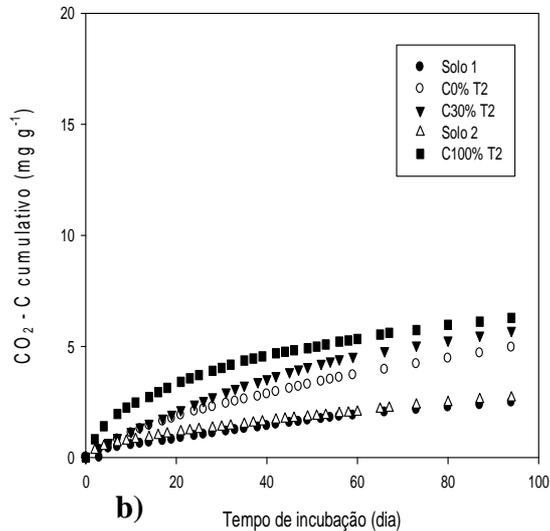
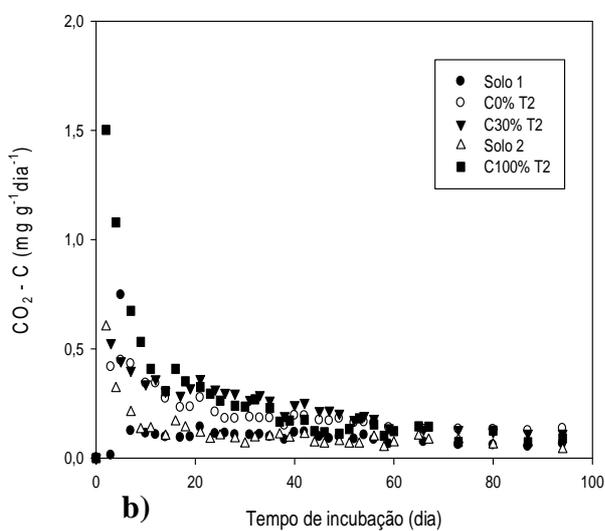
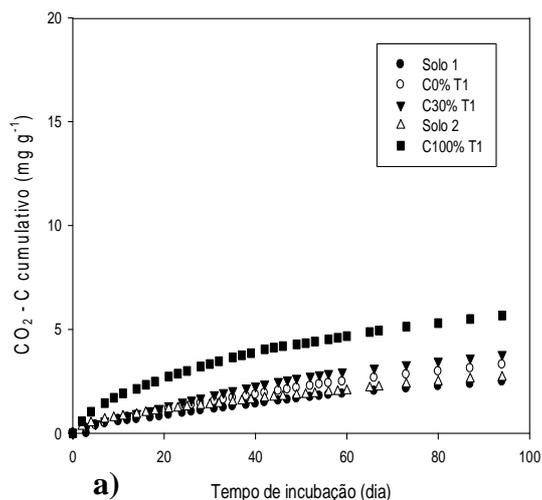
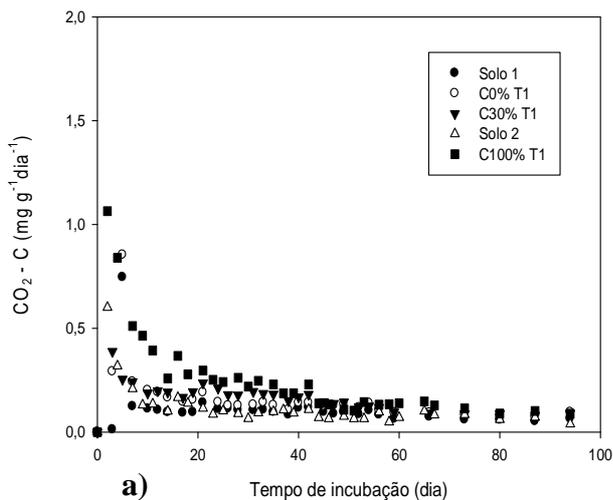


Figura 5.1 – Taxa de mineralização diária para as taxas (a) T1; (b) T2 e (c) T3.

Figura 5.2 – Taxa de mineralização cumulativa para as taxas (a) T1; (b) T2 e (c) T3.

O solo quando tratado com casca de ovo, C100% T1, C100% T2 e C100% T3 conduz a maiores taxas de mineralização diária no início da incubação, acabando por convergir para os valores obtidos apenas para o solo, bem como de incubação, como se observar a Figura 5.1. A taxa de mineralização diária diminui progressivamente ao longo do tempo, apresentando uma diminuição destacada nos primeiros 10 dias, devido à degradação da matéria orgânica mais biodegradável presente nos compostos adicionados e no próprio solo, o que levou a um elevado crescimento da população microbiana no solo., e naturalmente maior atividade respiratória.

Analisando a Figura 5.2, os solos com casca de ovo, C100% T1, C100% T2, comparando com o solo e com as misturas com C0% e C30%, têm maiores taxas de mineralização cumulativa ao longo dos 94 dias da incubação, aumentando progressivamente até estabilizar juntamente com o solo e com as misturas dos solos com C0% e C30%, e confrontando os dados entre as misturas com taxas T1 e T2 pode concluir-se que são similares.

O solo com o composto com casca de ovo, C30% T3, apresentou uma taxa de mineralização cumulativa ao longo dos 94 dias da incubação ligeiramente maior, comparativamente ao solo com casca de ovo, C100% T3, aumentando progressivamente até estabilizar. Supostamente, em relação às outras taxas aplicadas nas misturas, o solo com o composto com casca de ovo, C30% T3, teria maior taxa cumulativa que o solo com casca de ovo, C100% T3, enquanto que ambas as misturas C100% T1 e C100% T2, teriam maiores taxas de mineralização cumulativa do que as misturas C30% T1 e C30% T2.

A mistura do solo com o composto sem casca de ovo, C0% T3, obteve uma elevada atividade microbiana, como se pode observar no gráfico (c) das Figuras 5.1 e 5.2, apresentando um comportamento anaeróbio na mistura. Relativamente ainda à mistura do solo com o composto sem casca de ovo, C0% T3, resultados que foram obtidos no trabalho de Silveiro, (2012), um comportamento é bastante díspar em relação aos restantes tratamentos. Neste momento, não existe explicação plausível para estes resultados, pelo que este ensaio deve ser repetido no futuro. A taxa de mineralização cumulativa das misturas aumenta ao longo do tempo, devido ao aumento da atividade da população microbiana.

Face a estes resultados, importa salientar que o carbono total inclui o que está presente na matéria orgânica e o carbono inorgânico (em geral, associado aos carbonatos):

$$CT \text{ (Carbono Total)} = COT \text{ (Carbono Orgânico Total)} + CI \text{ (Carbono Inorgânico)} \quad (5.1)$$

Assim, neste caso existe alguma possibilidade de que uma fração de carbono libertado na forma de CO₂ seja de origem inorgânica, e não exclusivamente de proveniência biológica.

O carbono orgânico total foi calculado pela razão entre a massa de carbono libertado na forma de dióxido de carbono ao longo dos 94 dias da incubação e a massa de carbono total da mistura no início da incubação.

A decomposição do material orgânico existente no solo com e sem tratamento, é um processo dinâmico, cuja cinética é habitualmente aproximada a um modelo cinético de 1.^a ordem (Martines *et al.*, 2006):

$$C_m(t) = C_0 \times (1 - e^{-k \times t}) \quad (5.2)$$

onde C_m , C_0 , k e t correspondem ao carbono mineralizado em 94 dias em mg, carbono potencialmente mineralizável do resíduo, mg, constante de velocidade da reação de mineralização do carbono do composto/solo, dia⁻¹ e ao tempo, dia, respetivamente.

A Figura 5.3 apresenta a evolução do carbono total mineralizado ao longo do período de monitorização desde o dia 0 ao dia 94, onde cada ponto representado é o valor médio de duas réplicas. As linhas representadas nesta figura correspondem aos ajustes cinéticos, à Eq. (5.2), efetuando regressão não-linear, utilizando o programa SigmaPlot.

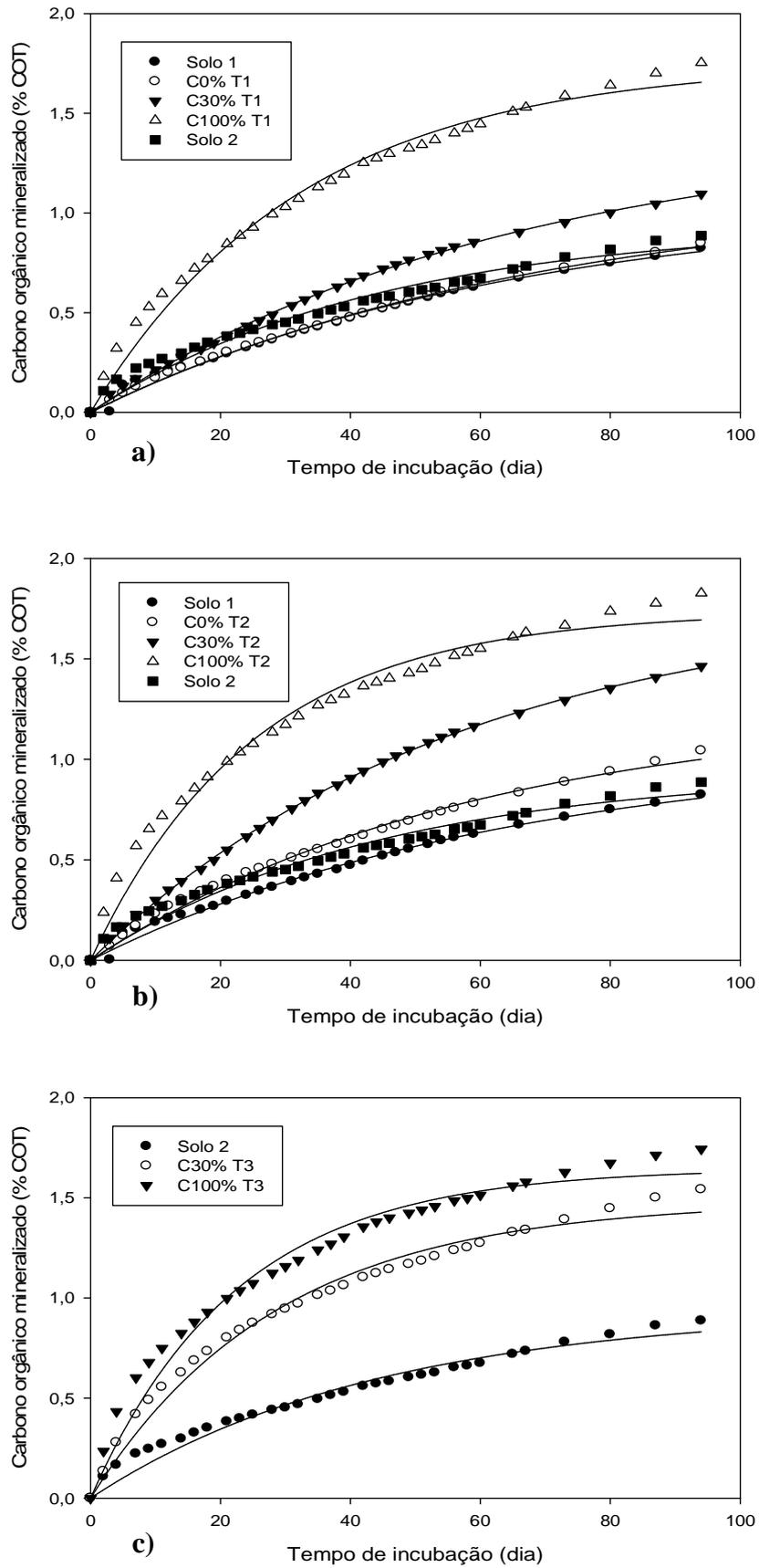


Figura 5.3 – Carbono orgânico total mineralizado e ajuste a modelo cinético de 1.^a ordem (linhas em cheio), para as taxas (a) T1; (b) T2 e (c) T3.

Analisando a Figura 5.3, pode referir-se que após os 94 dias de incubação, o valor mínimo do carbono orgânico total mineralizado foi de 0,8 % para o tratamento C0% T1 e para os ensaios de controlo Solo 1 e Solo 2, e o máximo foi de 1,7 % para o tratamento C100% T2. Assim, a ordem de mineralização do carbono orgânico total foi: C100% T2 > C100% T1 > C100% T3 > C30% T2 > C30% T3 > C30% T1 > C0% T2 > Solo 2 > C0% T1 > Solo 1.

A Tabela 5.1 mostra os valores dos parâmetros correspondentes a cada curva de mineralização do carbono total.

Tabela 5.1 – Valores dos parâmetros relativos à mineralização do carbono orgânico total.

Tratamento	$C_{m,final}$ (% COT)	C_0 (% COT)	k (dia ⁻¹)	R ²
Solo 1	0,797	1,054	0,015	0,991
C0% T1	0,821	1,122	0,014	0,998
C30% T1	1,104	1,420	0,016	0,999
C100% T1	1,658	1,753	0,031	0,993
C0% T2	0,999	1,252	0,017	0,997
C30% T2	1,467	1,798	0,018	0,999
C100% T2	1,695	1,735	0,040	0,988
C30% T3	1,428	1,483	0,035	0,991
C100% T3	1,623	1,647	0,045	0,987
Solo 2	0,833	0,941	0,023	0,984

Nota: Os valores reportados correspondem aos valores médios. C_m : carbono orgânico total mineralizado; C_0 : Carbono potencialmente mineralizado; k: taxa constante de 1.ª ordem e R²: coeficiente de correlação.

Todos os ajustes são bastantes aceitáveis, dado que R² é superior a 0,984, sendo que as maiores velocidades de reação se observam nos tratamentos C100% T1, C100% T2 e C100% T3. Os maiores valores de C_0 são previstos para os tratamentos C30% T2, C100% T1, C100% T2 e C100% T3.

Contudo é preciso ter em linha de conta que nos tratamentos C30% e C100% não é possível distinguir o CO₂ libertado devido à mineralização da matéria orgânica (CO₂ biótico) do CO₂ libertado por neutralização do pH no solo na presença de carbonatos (CO₂ abiótico), pelo que os coeficientes cinéticos obtidos não podem ser interpretados numa perspetiva de mineralização exclusiva da matéria orgânica. Contudo, para os tratamentos C0% T1 e C0% T2 é possível constatar que os coeficientes cinéticos obtidos (respetivamente $C_0=1.12$ e 1.25% e $k=0.014$ e 0.017 d⁻¹) são inferiores aos quantificados por (Albuquerque *et al.*, 2011), segundo qual a mineralização de compostos orgânicos maturados em solos ácidos foi caracterizado por $C_0=10.84-11.27\%$ e $k=0.074-0.079d^{-1}$. Esta comparação permite concluir que o composto C0% apresenta uma elevada estabilidade em termos de degradação microbiana, o que garante uma melhoria da fertilidade do solo a longo termo.

A Tabela 5.2 apresenta os valores do pH no início e no final dos ensaios da incubação.

Tabela 5.2 – Valores do pH registados no início e no final dos ensaios de incubação.

Referência	pH início	pH final
Solo 1	4,85	4,87
Solo 2	4,52	4,68
C0% T1	5,12	5,15
C30% T1	5,33	5,97
C100% T1	5,70	6,93
C0% T2	5,71	5,72
C30% T2	5,72	6,27
C100% T2	6,07	7,36
C0% T3	6,00	6,77
C30% T3	6,02	7,44
C100% T3	6,20	7,69

Analisando os valores do pH no início e no final da incubação, pode verificar-se que o efeito da casca de ovo no solo é positivo, obtendo-se maior correção do nível de acidez, constatando-se um aumento no pH das misturas dos solos com a casca de ovo.

De facto, nas misturas C30% e C100% o valor de pH do solo aumentou significativamente, mas o efeito de neutralização foi mais expressivo na mistura C100%, na qual a casca de ovo conduziu o pH do solo para valores acima de 6, mesmo com a taxa de aplicação mais baixa (C100% T1). Apenas a mistura C0% com a taxa T3 permite alteração do pH do solo para valores perto da neutralidade.

5.2 Avaliação da utilização de compostos maturados para remover chumbo de soluções aquosas

Tal como foi anteriormente, os compostos maturados C0% e C30% foram avaliados como adsorventes para remoção de metais pesados, designadamente Pb.

5.2.1 Estudos cinéticos

Inicialmente para estudarmos a cinética de adsorção, partiu-se de uma solução com cerca de 200 mg/L de Pb, mediu-se a variação da mesma ao longo do tempo até 1440 minutos.

A Tabela 5.3 apresenta os valores do pH, da concentração de Pb^{2+} e da capacidade de adsorção ao longo do tempo para o composto sem casca de ovo (C0%) e com casca de ovo (C30%).

Tabela 5.3 – Evolução do pH, da concentração de Pb^{2+} e da capacidade de adsorção ao longo do tempo para os compostos C0% e C30%.

Tempo, t (min)	C0%			C30%		
	pH	Pb (mg/L)	q (mg Pb/g sólido)	pH	Pb (mg/L)	q (mg Pb/g sólido)
0	5,092	199,7	0	4,907	201,2	0
10	4,315	44,5	15,52	3,585	29,7	17,15
30	4,293	45,6	15,41	3,589	28,2	17,3
60	5,618	53,6	14,61	3,642	7,3	19,39
120	6,366	60,1	13,96	3,661	6,8	19,44
180	5,517	52,2	14,75	3,626	3,5	19,77
1440	4,927	68,9	13,08	3,808	2,2	19,9

Em ambos os casos a concentração da solução diminui rapidamente, e ao fim de 10 minutos os valores já se encontram próximos do patamar final. É de salientar que para estes estudos cinéticos o pH não foi controlado, simplesmente foi observado em solução.

O tempo de equilíbrio da adsorção de chumbo nos compostos C0% e C30% foi relativamente baixo, cerca de 60 min, apesar de os ensaios terem decorrido até ao 1440 min (24h), Figura 5.4 a) e b).

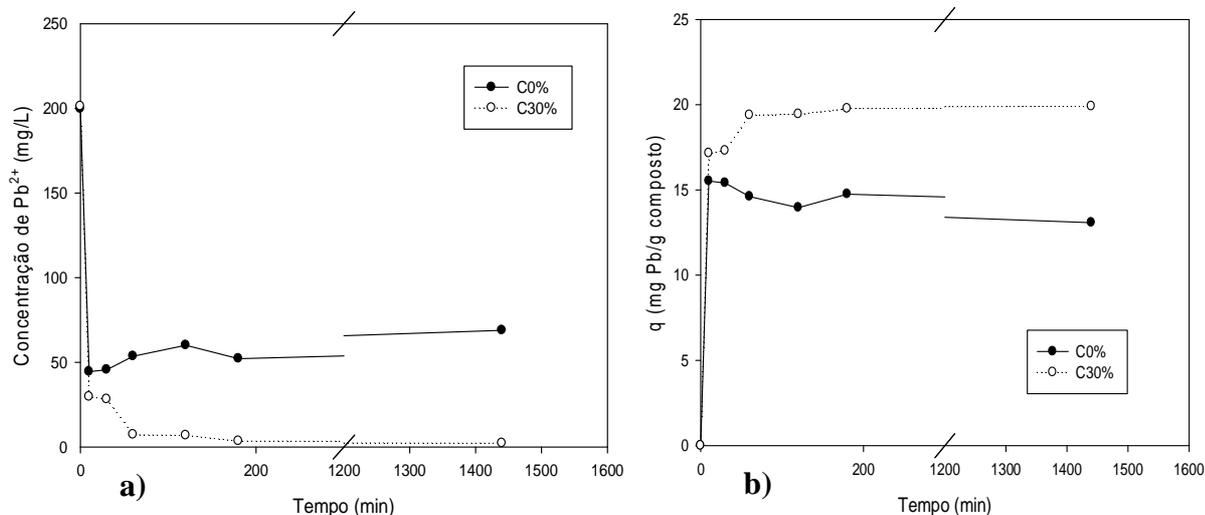


Figura 5.4 – Evolução da (a) concentração de Pb^{2+} e da (b) capacidade de adsorção ao longo do tempo para os compostos C0% e C30%.

Na Figura 5.4 pode verificar-se que o composto C30% apresenta melhores resultados, dado que se atinge concentrações mais baixas, ou seja, maiores capacidades de adsorção.

5.2.2 Estudos de equilíbrio

De forma a estudar o equilíbrio, foram realizados ensaios numa gama de concentrações de 10 a 2000 mg/L, de modo a obter as concentrações e as quantidades adsorvidas de equilíbrio pelos compostos numa gama adequada para determinar as isotérmicas.

Na Tabela 5.4 são indicados os valores das concentrações de Pb^{2+} teóricas, e medidas por absorção atómica no início dos ensaios bem como os valores de pH.

Tabela 5.4 – Concentração de Pb^{2+} inicial teórica e medida do pH.

Pb_teórico (mg/L)	Pb_medido (mg/L)	pH
10	9,6	5,21
50	50,1	4,99
100	101,6	4,75
150	150,2	4,95
200	202,3	5,02
1000	970	4,79
2000	1890	4,73

Nas Tabelas 5.5 e 5.6, resumem-se os resultados obtidos nos testes de equilíbrio.

Tabela 5.5 – Resultados dos testes de equilíbrio para o composto C0%, com uma duração de 24 h.

Pb_teórico (mg/L)	Ensaio	pH_equilíbrio	pH médio	Pb (mg/L)	Ce (mg/L)	qe (mg Pb/g sólido)	Ce/ qe (g/L)	Kd (L/g)
10	1	5,06	5,51	3,600	3,900	0,57	6,840	0,15
	2	5,95		4,200				
50	1	5,00	5,50	24,30	24,15	2,60	9,290	0,11
	2	6,00		24,00				
100	1	5,48	4,91	51,70	47,90	5,37	8,920	0,11
	2	4,34		44,10				
150	1	4,64	4,50	41,70	46,80	10,34	4,530	0,22
	2	4,35		51,90				
200	1	4,13	4,23	56,10	51,65	15,07	3,430	0,29
	2	4,33		47,20				
1000	1	3,50	3,50	355,0	355,0	61,5	5,770	0,17
2000	1	3,38	3,38	1286	1286	60,4	21,29	0,05

Tabela 5.6 – Resultados dos testes de equilíbrio para o composto C30%, com uma duração de 24 h.

Pb _{teórico} (mg/L)	Ensaio	pH _{equilíbrio}	pH médio	Pb (mg/L)	Ce (mg/L)	qe (mg Pb/g sólido)	Ce/ qe (g/L)	Kd (L/g)
10	1	6,06	5,66	4,500	4,300	0,53	8,110	0,12
	2	5,26		4,100				
50	1	4,97	5,09	20,80	20,70	2,94	7,040	0,14
	2	5,21		20,60				
100	1	4,40	4,38	18,40	17,35	8,43	2,060	0,49
	2	4,35		16,30				
150	1	3,94	4,01	8,400	10,25	14,0	0,730	1,37
	2	4,07		12,10				
200	1	3,61	3,62	2,200	1,900	20,0	0,090	10,6
	2	3,62		1,600				
1000	1	3,36	3,36	725,0	725,0	24,5	29,59	0,03
2000	1	3,41	3,41	1692	1692	19,8	85,45	0,01

Nas Figuras 5.5 e 5.6 representam-se as isotérmicas de sorção do chumbo obtidas com os compostos C0% e C30%, respetivamente. Em cada caso, os resultados experimentais foram ajustados com os modelos de Langmuir e Freundlich.

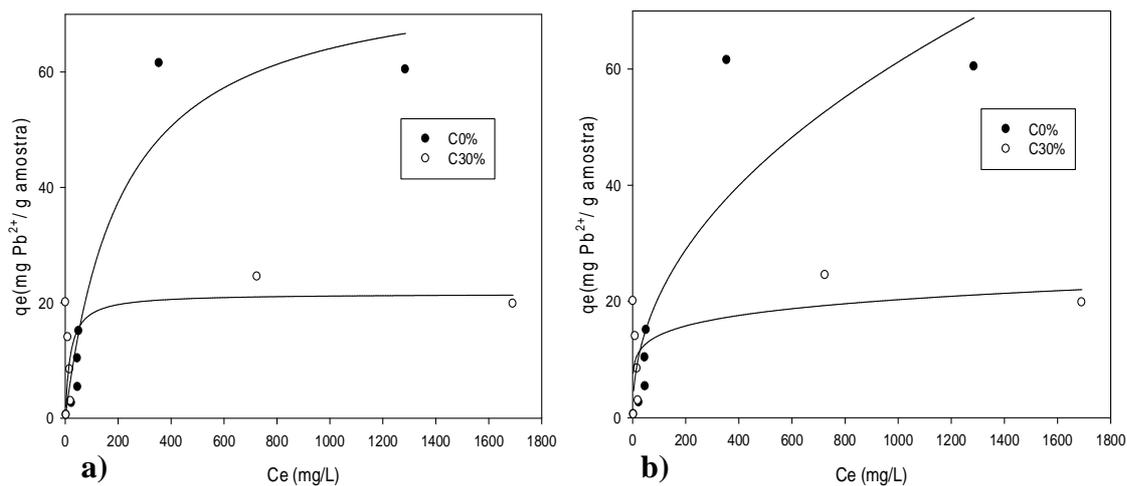


Figura 5.5 – Resultados de equilíbrio e ajustes (a) à isotérmica de Langmuir e (b) à isotérmica de sorção de Freundlich, do chumbo nos compostos C0% e C30%.

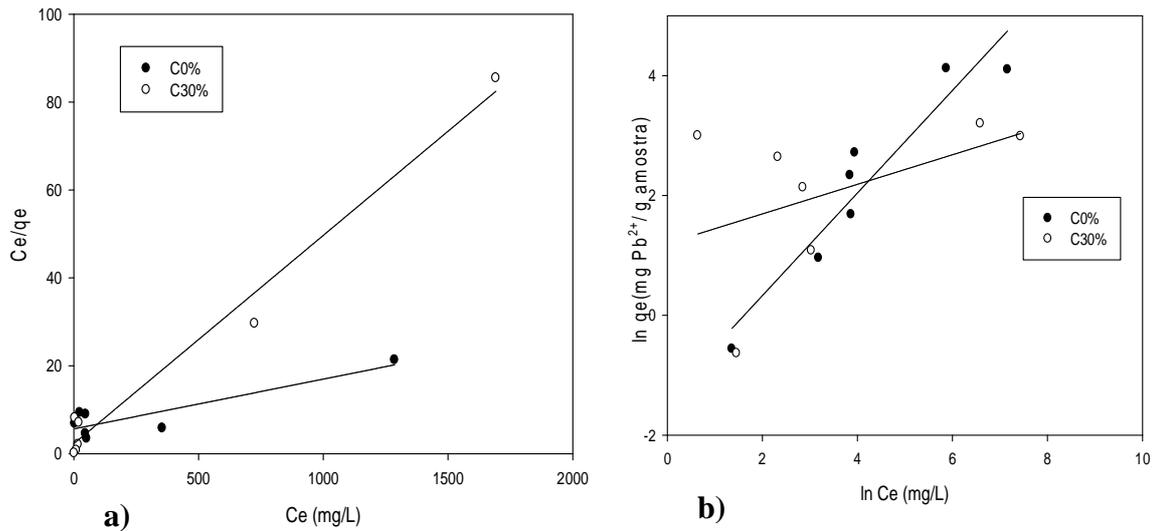


Figura 5.6 – Representação linear dos resultados de equilíbrio para ajuste da (a) isotérmica de Langmuir linear (b) isotérmica de Freundlich linear, relativa ao Pb nos compostos C0% e C30%.

Os resultados de equilíbrio foram representados nas Figuras 5.5 e 5.6 de modo a ajustar os modelos de Langmuir e de Freundlich nas suas versões não lineares e lineares respetivamente.

A Tabela 5.7 representa os valores dos parâmetros das isotérmicas de sorção nos modelos de Langmuir e Freundlich, em ambas as formas, linear e não linear, nos compostos sem e com casca de ovo.

Tabela 5.7 – Valores dos parâmetros das isotérmicas de sorção nos modelos de Langmuir e Freundlich, em ambas as formas, linear e não linear, nos compostos C0% e C30%.

Modelos	Formas	Parâmetros	C0%	C30%
Langmuir	Linear	qmax (mg/g)	88,50	21,10
		b (L/mg)	0,002	0,021
		R ²	0,782	0,980
	Não Linear	qmax (mg/g)	78,41	21,56
		b (L/mg)	0,005	0,052
		R ²	0,924	0,078
Freundlich	Linear	K _F (mg/g)	0,250	0,302
		n (g/L)	1,168	4,052
		R ²	0,902	0,207
	Não Linear	K _F (mg/g)	2,451	6,902
		n (g/L)	2,147	6,402
		R ²	0,809	0,328

Analisando a Tabela 5.7, os valores do coeficiente de correlação, R^2 , permitem aferir a qualidade do ajuste do modelo. E entre os modelos apresentados, o de Langmuir consegue o melhor ajuste, obtendo maior valor de R^2 . Para além disto, obtém-se maiores valores das constantes do modelo de Freundlich no composto C0% que no C30%. Nos modelos de Langmuir, havendo a existência de CaCO_3 a adsorção ocorre mais eficientemente com concentrações de soluções metálicas baixas.

A afinidade de adsorção, apresentada na Eq. (2.6), é mais baixa à medida que aumenta concentração inicial de Pb^{2+} , como pode verificar-se na Figura 5.7 a), sendo que a eficiência de sorção de metais pesados em compostos depende da permuta iónica, quimiossorção, complexação e da interação de superfície.

De acordo com os valores apresentados nas Tabelas 5.5 e 5.6, pode concluir-se que com maiores valores de coeficiente de distribuição, cerca de 10,6 L/g para a solução que continha 200mg/L de Pb, apresentado na Equação (2.7), existe retenção de metais através da adsorção e reações químicas obtendo um potencial de biodisponibilidade de metais mais baixo. Pelo contrário, valores de K_d baixos, cerca de 0,01 L/g para a solução que continha 2000 mg/L de Pb, significam que grande parte do metal permanece na solução (Ahmad *et al.*, 2012).

A Figura 5.7 apresenta os efeitos das condições experimentais na remoção do Pb pelos compostos em análise.

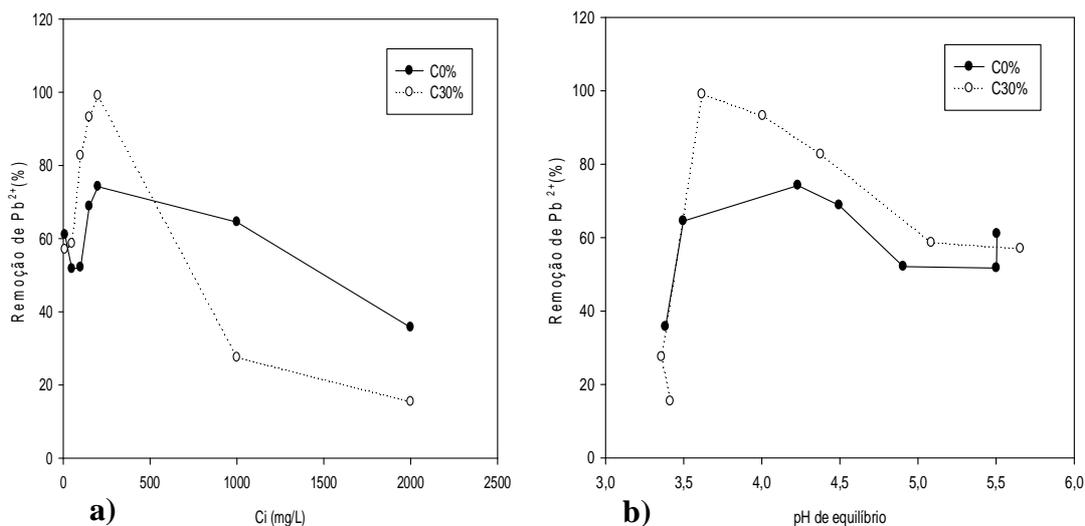


Figura 5.7 – Efeitos das condições experimentais na remoção do chumbo em compostos sem e com casca de ovo: a) efeito da concentração inicial e b) efeito do pH

A Figura 5.7 (a) mostra o efeito da concentração inicial na percentagem de remoção de Pb. A percentagem de metal adsorvido é maior para concentrações entre 150 e 200 mg/L de Pb^{2+} para o composto com casca de ovo. Sendo mais baixa a percentagem de metal adsorvido em ambos os compostos para valores de concentrações mais elevadas de Pb^{2+} .

A Figura 5.7 (b) mostra o efeito do pH de equilíbrio na adsorção de chumbo, no qual afeta a carga de superfície do adsorvente e do grau de ionização e especiação do adsorvato.

Os valores do pH de equilíbrio variam numa gama de 3 a 6, sendo que o composto com casca de ovo, apresenta melhores resultados, com valores de pH entre 3,4 a 5,6, recordando que o pH não foi controlado.

A Figura 5.8 representa a evolução do pH nos compostos com e sem casca de ovo ao longo das concentrações de chumbo iniciais e de equilíbrio.

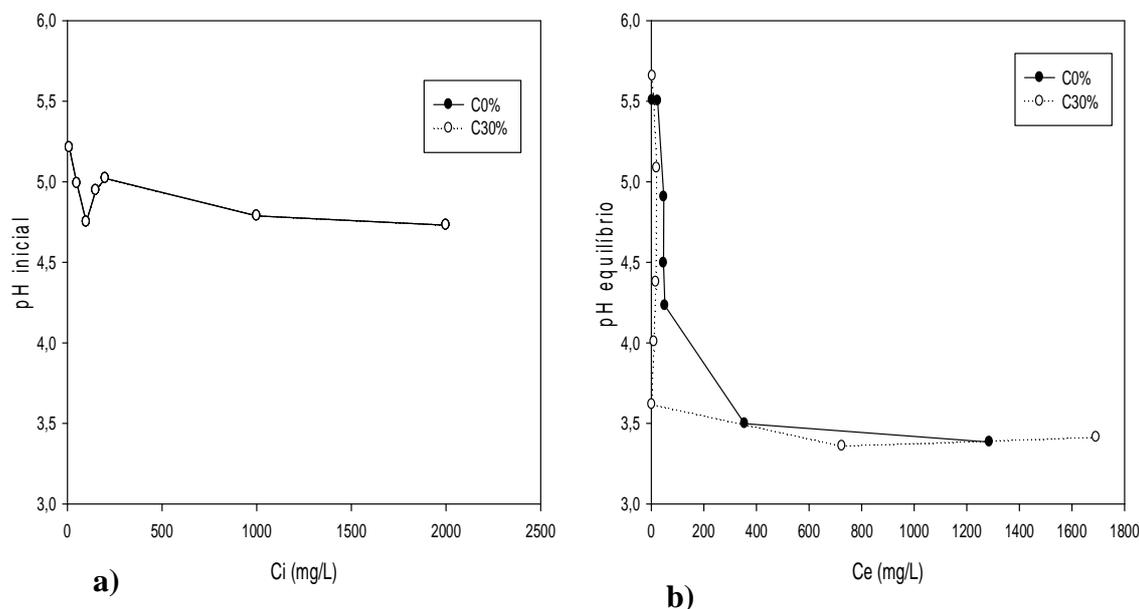


Figura 5.8 – Evolução do pH nos compostos com e sem casca de ovo ao longo das concentrações de chumbo: a) iniciais e de b) equilíbrio.

De acordo com a Figura 5.8 a) os valores do pH inicial para os compostos C0% e C30% diminuem com concentrações mais baixas, e aumentam à medida que a concentração do Pb aumenta, acabando por se estabilizar ao fim de 2000 mg/L. Em relação à Figura 5.8 b) pode concluir-se que o pH de equilíbrio diminui bruscamente à medida que a concentração de Pb aumenta, acabando por se atingir o seu equilíbrio na gama de valores 3 – 4.

6 CONCLUSÕES E PERSPETIVAS TRABALHO FUTURO

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos da incorporação de compostos orgânicos com casca de ovo e sem casca de ovo, e de apenas casca de ovo nas características de um solo em que inicialmente estava contaminado com metais pesados, designadamente chumbo, e com os níveis de acidez elevados. Para tal realizaram-se testes de incubação (com réplicas), nos quais o solo foi misturado com os materiais em estudo, a três taxas distintas,

Neste trabalho determinou-se o poder neutralizante dos compostos orgânicos usados, o qual foi utilizado para a seleção das taxas de aplicação da casca de ovo, com base no teor equivalente de carbonato de cálcio.

Ao longo de 94 dias de incubação das misturas, mediu-se a mineralização do carbono orgânico total e a variação do pH entre o início e no fim da incubação. Os resultados experimentais permitiram concluir que as diferenças no carbono libertado na forma de CO₂ eram evidentes consoante as taxas de aplicação de composto. Por outro lado, nas misturas que apresentaram maior libertação de CO₂, tendencialmente verificou-se valores de pH mais elevados no final da incubação.

Em relação aos processos de adsorção para tratamento de soluções aquosas, tanto os ensaios cinéticos como os de equilíbrio, mostraram que os dois compostos, com e sem casca de ovo, conduzem a diferenças nas capacidades de adsorção, sendo que o composto com casca de ovo apresenta melhor eficiência. Contudo, verificou-se que o efeito do pH na adsorção de chumbo é significativo, devendo esta variável ser investigada no futuro de modo a otimizar o processo. Também se observou que a afinidade de adsorção é mais baixa à medida que aumenta concentração inicial de Pb²⁺.

Neste trabalho foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich para modelar as isotérmicas de adsorção. Concluiu-se que ambos os modelos descrevem razoavelmente os resultados obtidos.

Por fim, importa referir que em Portugal são produzidos milhares de toneladas de resíduos de casca de ovo, e que a produção de composto pode conduzir a resultados interessantes na melhoria das propriedades de solos contaminados com chumbo e com elevada acidez.

Como perspectivas de trabalho futuro seria importante:

- estudar os processos de adsorção numa gama de concentrações mais alargada;
- otimizar as condições operatórias do processo de adsorção;
- concretizar testes de adsorção apenas com casca de ovo;
- estudar os processos de desorção, com vista à reutilização dos materiais adsorventes.

BIBLIOGRAFIA

- Ahmad, M., Hashimoto, Y., Moon, D. H., Lee, S. S., & Ok, Y. S., 2012. Immobilization of lead in a Korean military shooting range soil using eggshell waste: an integrated mechanistic approach. *Journal of Hazardous Materials*, 209-210, 392–401.
- Ahmad, M., Usman, A. R., Lee, S. S., Kim, S.-C., Joo, J.-H., Yang, J. E., & Ok, Y. S., 2012. Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(1), 198–204.
- Albuquerque, J.A., de la Fuente, C., & Bernal, M. P., 2011. Improvement of soil quality after “alperujo” compost application to two contaminated soils characterised by differing heavy metal solubility. *Journal of Environmental Management* 92(3), 733–41.
- Aslam, D. N., Horwath, W., & VanderGheynst, J. S., 2008. Comparison of several maturity indicators for estimating phytotoxicity in compost-amended soil. *Waste management* 28(11), 2070–6.
- Bernal, M. P., Albuquerque, J. A., & Moral, R., 2009. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. *Bioresource Technology* 100(22), 5444–53.
- Bernal, M. P., Sánchez_Monedero, M. A., Paredes, C., & Roig, A., 1998. Carbon mineralization from organic wastes at different composting stages during their incubation with soil. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 69, 175–189.
- Colón, J., Martínez-Blanco, J., Gabarrell, X., Artola, A., Sánchez, A., Rieradevall, J., & Font, X., 2010. Environmental assessment of home composting. *Resources, Conservation and Recycling*, 54(11), 893–904.
- Coulson, J.M., Richardson, J. F.. *Chemical Engineering Design*. Coulson & Richardson's *Chemical Engineering*. Fourth ed.. Volume 6. Elsevier. United Kingdom. 1985.

-
- Conrad, K., Hansen, H. C. B., 2007. Sorption of zinc and lead on coir. *Bioresource Technology*, 98 (2007), 89–97.
- Decreto-Lei n.º 118/2006 de 21 de Junho. Diário da República N.º118/2006-1ª série. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional
- Decreto-Lei n.º 73/2011 de 17 de Junho. Diário da República N.º116/2011-1ª série. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território.
- Fan, J., He, Z., Ma, L. Q., Nogueira, T. a R., Wang, Y., Liang, Z., & Stoffella, P. J., 2012. Calcium water treatment residue reduces copper phytotoxicity in contaminated sandy soils. *Journal of Hazardous Materials*, 199-200, 375–82.
- Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., 2006. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification Technology*, 50 (2006), 132–140.
- Freitas, F.C., 1984. Notícia Explicativa III.2 – Acidez e Alcalinidade dos Solos. Comissão Nacional do Ambiente. Lisboa.
- Gupta, S., Kumar, D., Gaur, J. P., 2009. Kinetic and isotherm modeling of lead(II) sorption onto some waste plant materials. *Chemical Engineering Journal*, 148 (2009), 226–233.
- Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G.. *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*. Elsevier Science. New York. 2006.
- Hossain, M. A., Ngo, H. H., Guo, W. S., Setiadi, T., 2012. Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass. *Bioresource Technology*, 121, 386–95.
- Komilis, D. P., & Tziouvaras, I. S., 2009. A statistical analysis to assess the maturity and stability of six composts. *Waste Management* 29, 1504-13.
- Marques, C., 2006. Compostagem – sessão prática. Marco de canavezes. Direção regional de agricultura e pescas do norte – ministério da agricultura.

- Martines, A. M., Alberto, C., Andrade, D., Jurandy, E., & Nogueira, B., 2006. Mineralização do carbono orgânico em solos tratados com lodo de curtume. Acedido a 6 de Abril de 2013, em <http://www.scielo.br/pdf/pab/v41n7/31196.pdf>.
- Martinho, J. R. M.; Campos, B. G.; Brás, I. P. L; Silva, M.E.F.. Sorption Studies of Zn and Cu by compost. Proc. WASTES'2013-1st International Conference Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities.12-14 September. Braga. Portugal (2011).
- McGinnis, M., Queen, J., Buchanan, M., Stokes, C., Cleveland, B., 2011. Waste and Compost Analysis Guide, US. NCDA&CS (919) 733-2655.
- Navarro, A., Cardellach, E., & Corbella, M., 2011. Immobilization of Cu, Pb and Zn in mine-contaminated soils using reactive materials. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 1576–85.
- Nóvoa-Muñoz, J. C., Simal-Gándara, J., Fernández-Calviño, D., López-Periago, E., & Arias-Estévez, M., 2008. Changes in soil properties and in the growth of *Lolium multiflorum* in an acid soil amended with a solid waste from wineries. *Bioresource technology*, 99(15), 6771–9.
- Ok, Y.S., Lee, S.S., Jeon, W.T., Oh, S.E., Usman, A.R.A., Moon, D.H., 2011. Application of eggshell waste for the immobilization of cadmium and lead in a contaminated soil. *Environmental Geochemistry and Health* 33, 31-39.
- Oliveira, L. F. C., Lemke-de-castro, M. L., Rodrigues, C., & Borges, J. D., 2010. Isotermas de sorção de metais pesados em solos do cerrado de Goiás. *Agriambi* (35), 776–782.
- Paradelo, R., Barral, M. T., 2012. Evaluation of the potential capacity as biosorbents of two MSW composts with different Cu, Pb and Zn concentrations. *Bioresource Technology*, 104, 810–3.
- Perdigoto, M. L. N., Martins, R. C., Rocha, N., Quina, M. J., Gando-Ferreira, L., Patrício, R., Durães, L., 2012. Application of hydrophobic silica based aerogels and xerogels for removal of toxic organic compounds from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 380(1), 134–40.

Portaria n.º 187/2007 de 12 de Fevereiro. Diário da República N.º30/2007-1ª série. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.

Portaria n.º 15/96 de 23 de Janeiro. Diário da República N.º19/1996-1ª série. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.

R.E. Kirk, D.F. Othmer, in: J.I. Kroschwitz, M. H.-G.(Eds). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Fourth ed. John Wiley & Sons. New York. 1998.

Russo, M. A. T.. Tratamento de Resíduos Sólidos. Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Ciência e Tecnologias da Universidade de Coimbra. Coimbra. 2003. Acedido a 8 de Abril de 2013, em homepage.ufp.pt/madinis/RSol/Web/TARS.pdf

Skipper, H. D., & Westermann, D. T. (1973). Comparative effects of propylene oxide, sodium azide, and autoclaving on selected soil properties. *Soil Biology and Biochemistry*, 5(4), 409–414.

Silveiro, T. C. F.. Estudo do efeito da aplicação de compostos humificados com casca de ovo em solos contaminados. Tese de Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente. Universidade de Coimbra.Coimbra. 2012.

Soares, M.A.R.; Quina, M. J.; Quinta-Ferreira, R.. Use of mature organic composts as immobilizing agents of Pb and Zn in a mine soil, Proc. WASTES'2013-2nd International Conference Wastes: Solution, Treatments and Opportunities, 11-13 September, Braga, Portugal (2013)

Trautmann, N. M.; Krasny, M. E., 1997. In the classroom Scientific Inquiry for High School Students.

Zhang, M., 2011. Adsorption study of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from simulated acid mine drainage using dairy manure compost. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 361–368.