



Ana Beatriz Ferreira de Oliveira

Licenciatura em Ciências de Engenharia do Ambiente

Potencial de Reutilização de lamas de ETA para remoção de sulfatos

Caso de estudo: ETA de Santa Águeda

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente, perfil Sanitária

Orientadora: Prof. Doutora Leonor Amaral
(Prof. Auxiliar FCT-NOVA)

Co-orientadora: Doutora Maria Manuel Serrano Bernardo
(Investigadora FCT-NOVA)

Presidente: Prof. Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa

Arguente: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos

Vogais: Engenheiro Pedro Miguel Fontes de Matos

Prof. Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Novembro, 2020



Ana Beatriz Ferreira de Oliveira

Licenciatura em Ciências de Engenharia do Ambiente

Potencial de Reutilização de lamas de ETA para remoção de sulfatos

Caso de estudo: ETA de Santa Águeda

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente, perfil Sanitária

Orientadora: Prof. Doutora Leonor Amaral
(Prof. Auxiliar FCT-NOVA)

Co-orientadora: Doutora Maria Manuel Serrano Bernardo
(Investigadora FCT-NOVA)

Presidente: Prof. Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa

Arguente: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos

Vogais: Engenheiro Pedro Miguel Fontes de Matos

Prof. Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral



Novembro, 2020

**Potencial de Reutilização de lamas de ETA para remoção de sulfatos - Caso de estudo:
ETA de Santa Águeda**

Copyright © Ana Beatriz Ferreira de Oliveira, Faculdade de Ciências e Tecnologias,
Universidade Nova de Lisboa

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

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha orientadora, a Professora Doutora Leonor Amaral, pela orientação, pela disponibilidade, por todo o apoio demonstrado e pelo conhecimento transmitido. Para além disso, gostaria também de agradecer a amizade, a compreensão e o carinho demonstrado ao longo deste percurso.

Agradeço à minha coorientadora, Doutora Maria Bernardo, pela ajuda e paciência, e por todos os ensinamentos científicos sobre adsorção.

Gostaria igualmente de agradecer à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, por toda a formação académica, bem como a todo o corpo docente, pelo conhecimento transmitido.

Quero também deixar a minha palavra de apreço ao Eng. Pedro Fontes, da EPAL, pela oportunidade de realizar o presente estudo.

Agradeço também à Doutora Inês Matos pela ajuda e por todas as questões que me ajudou a perceber.

Não posso deixar de agradecer à Dona Luísa, o meu anjo da guarda no laboratório! À Dona Adélia também por toda a ajuda quer a nível de material, quer a nível de disponibilidade na execução dos ensaios.

Deixo também o meu agradecimento ao Doutor Nuno Costa e à Doutora Carla Antunes do Laboratório Requimte da FCT NOVA.

Deixo também o meu agradecimento à Professora Doutora Rita Maurício pela ajuda e apoio ao longo da dissertação, e também pelos ensinamentos ao longo do curso.

Agradeço ao Diogo Sousa, pela partilha de ideias (e desespero também) em relação à tese.

A todos os meus colegas de faculdade e amigos, em especial ao Bernardo que está comigo desde o primeiro dia e que sei que é um amigo para a vida. Sem ti não seria a mesma coisa! Ao Tiago e à Clara que, apesar de não terem estado presentes desde o início do meu percurso académico, marcaram a diferença na minha vida. Ao Diogo que partilhou comigo uma experiência única que foi Erasmus e que levarei sempre no meu coração com o maior carinho.

Aos meus amigos de Leiria que já me acompanham há muitos anos. Em especial, à Michelle e à Nicole que são o meu suporte diário.

A toda a minha família, que é enorme em quantidade e qualidade. Aos meus pais e irmãos que fizeram e fazem de mim a pessoa que sou e a quem devo tudo. À Joana, a minha primeira amiga que, mesmo não sendo do meu sangue, é uma irmã! À Bonnie, por ser a cadela mais especial do mundo. Ao meu avô que apesar de não estar presente fisicamente há já muito tempo, é uma força e uma motivação para dar sempre o melhor de mim, e a quem quero deixar orgulhoso até ao último dia da minha vida.

Por último, ao André. Por todo o amor e paciência, não só no percurso da tese, mas ao longo da nossa jornada. És o melhor que engenharia do ambiente me proporcionou!

Resumo

Atualmente, o paradigma da economia circular e da reutilização, quer de água, quer de resíduos, chamou a atenção para as lamas provenientes das estações de tratamento de águas (LETA) e para, nalguns casos, a presença de carvão ativado. Deste modo, as LETA podem ser utilizadas como potenciais adsorventes para vários compostos, o que se reveste de especial importância, na medida em que alguns desses compostos poderão estar na origem de diversos problemas a nível ambiental e de saúde pública.

Na presente dissertação abordou-se a problemática associada à ocorrência de odores e corrosão no tratamento de águas residuais. Os sulfatos (SO_4^{2-}) são compostos naturalmente presentes na Natureza e em águas residuais, mas em condições específicas são reduzidos a sulfuretos. Os sulfuretos são, frequentemente, associados a problemas de odores em sistemas de drenagem de águas residuais e em estações de tratamento de águas residuais (ETAR).

Neste âmbito, pretendeu-se estudar o potencial de reutilização de lamas provenientes de estações de tratamento de águas para abastecimento (ETA) nas quais tivesse sido incorporado carvão ativado, como adsorvente de SO_4^{2-} , promovendo assim a reutilização das lamas e o conceito de economia circular. As lamas provenientes da ETA de Santa Águeda contêm carvão ativado na sua composição, que foi doseado, em pó, na estação de tratamento.

O plano experimental contou com 8 fases de ensaios. O presente estudo envolveu processos de caracterização química e textural das lamas. Foram realizados também ensaios de adsorção, em *batch*, com várias concentrações de sulfatos e várias doses de lamas. O tempo de contacto entre as lamas e os sulfatos também foi variado, por forma a compreender melhor o processo de adsorção.

Realizaram-se estudos de cinética e de isotérmicas de adsorção, aplicando modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem na cinética e nas isotérmicas foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich. O processo de adsorção de sulfatos pelas lamas provenientes da ETA de Santa Águeda apresentou um comportamento misto de monocamada e multicamada, pelo que o ambos os modelos de Langmuir e de Freundlich apresentaram bons ajustes aos dados experimentais. O mecanismo associado à adsorção de sulfatos foi a complexação a catiões presentes nas lamas.

Palavras-Chave: sulfatos; sulfuretos; LETA; economia circular; carvão ativado; adsorção.

Abstract

Currently, the paradigm of circular economy and reuse of both water and waste has drawn attention to the sludge from water treatment plants (WTPS) and, in some cases, the presence of activated carbon. Thus, WTPS can be transformed into potential adsorbents for various compounds, which is of particular importance, since some of these compounds may be at the origin of several environmental and public health problems.

In this dissertation the problem associated with the occurrence of odors and corrosion in wastewater treatment was addressed. Sulfates (SO_4^{2-}) are compounds present in both nature and in wastewater, but under specific conditions, they are reduced to sulfides. Sulfides are often associated with odour problems in wastewater drainage systems and wastewater treatment plants (WWTP).

In this context, it was intended to study the potential for reuse of sludge from water treatment plants (WTP) in which activated carbon had been incorporated, as an adsorbent of SO_4^{2-} , thus promoting the reuse of sludge and the concept of circular economy. The sludge from Santa Águeda WTP contains activated carbon in its composition, which was dosed, in powder form, in the treatment plant.

The experimental plan consisted of 8 test phases. The present study involved WTS chemical and textural characterization. Adsorption tests were also performed, in batch mode, with different concentrations of sulfates and doses of WTS. The contact time between the WTS and sulfates varied, in order to better understand the adsorption process.

Kinetic assays and adsorption isotherms were carried out, applying the pseudo-first and pseudo-second order kinetic models. Regarding the isotherms, Langmuir and Freundlich models were applied. The process of sulfate adsorption by the Santa Águeda's WTS presented a mix behavior of mono layer and multilayer adsorption, Thus both Freundlich and Langmuir models presented good adjustments to the kinetic data. The mechanism associated with the adsorption of sulfates was the complexation with cations present in the sludges.

Keywords: sulfate; sulfides; adsorption; WTS; circular economy; activated carbon; adsorption;

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento	1
1.2	Objetivos da Dissertação	3
1.3	Estrutura da dissertação	3
2	Lamas de Estações de Tratamento de Águas (LETA)	5
2.1	Considerações introdutórias.....	5
2.2	Caracterização qualitativa das LETA	5
2.3	Caracterização quantitativa das LETA.....	9
2.4	Destino final e potenciais reutilizações das LETA	10
3	Sulfatos nas Águas Residuais	15
3.1	Considerações introdutórias.....	15
3.2	Ciclo do enxofre.....	15
3.3	Natureza, origem e propriedades dos sulfatos	17
3.4	Bactérias redutoras de sulfato (BSR).....	18
3.5	Sulfatos em águas residuais	20
4	Remoção por adsorção.....	25
4.1	Considerações introdutórias.....	25
4.2	Processo de adsorção.....	25
4.3	Adsorvente – Carvão Ativado.....	27
4.4	Cinética de adsorção.....	30
4.4.1	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem	31
4.4.2	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem	32
4.5	Isotérmicas de adsorção	33
4.5.1	Modelo de Langmuir.....	33
4.5.2	Modelo de Freundlich	34
5	Caso de estudo	35
5.1.1	ETA de Santa Águeda.....	35
5.1.2	ETA do Caldeirão	38
6	Metodologia de Investigação e Plano Experimental.....	41
6.1	Fase 1 - Caracterização química e textural das LETA.....	45
6.1.1	Análise elementar.....	45
6.1.2	Teor de cinzas	45
6.1.3	Análise mineral	46
6.1.4	Determinação do pH_{pzc}	46

6.1.5	Análise termogravimétrica (TGA)	47
6.1.6	Caracterização textural.....	47
6.2	Métodos para determinação do teor em sulfatos	47
6.2.1	Métodos utilizados para o presente estudo (Fase 2)	48
6.3	Fase 3 a 6 - Ensaios de adsorção de sulfatos	49
6.4	Fase 7 - Cinéticas de adsorção.....	51
6.5	Fase 8 - Isotérmicas de adsorção	51
7	Resultados e discussão	53
7.1	Fase 1 – Caracterização química e textural das LETA.....	53
7.1.1	Teor de cinzas	53
7.1.2	Análise elementar.....	53
7.1.3	Análise mineral	54
7.1.4	Determinação do pH _{pzc}	56
7.1.5	Análise termogravimétrica	56
7.1.6	Caracterização textural.....	58
7.2	Fase 2 – Calibração do método para determinação do teor em SO ₄ ²⁻	59
7.3	Fase 3 – Ensaios de adsorção com 2 concentrações de SO ₄ ²⁻ e 2 doses de LETA..	61
7.4	Fase 4 – Ensaios de adsorção com 3 concentrações de SO ₄ ²⁻ e 2 doses de LETA..	64
7.5	Fase 5 – Ensaios de adsorção com 3 concentrações de SO ₄ ²⁻ e 3 doses de LETA..	70
7.6	Fase 6 – Ensaios de adsorção com 2 concentrações de SO ₄ ²⁻ e 3 doses de LETA..	77
7.7	Fase 7 – Ensaio do estudo cinético	81
7.8	Fase 8 – Ensaio das isotérmicas de adsorção	83
8	Conclusões.....	87
9	Perspetivas para desenvolvimentos futuros	89
10	Referências Bibliográficas.....	91
Anexos	101
	Anexo I – Análise elementar	101
	Anexo II – Análise Mineral	103
	Anexo III – Determinação do pH _{pzc}	105
	Anexo IV – Análise Termogravimétrica (TGA)	107

Índice de Figuras

Figura 2.1 Quantidade estimada ($\times 10^3$ toneladas de matéria seca) de lamas de ETA produzidas nos países selecionados, no ano de 2000	10
Figura 2.2 Resumo dos atuais percursos de reutilização de LETA e perspectivas futuras.....	14
Figura 3.1 Ciclo do enxofre	16
Figura 3.2 Processo metabólico aeróbio e anaeróbio das BSR em redes de drenagem de águas residuais	19
Figura 4.1 Estrutura dos poros do Carvão Ativado	29
Figura 5.1 Esquema de Tratamento da ETA de Santa Águeda.....	37
Figura 5.2 Esquema de Tratamento da ETA do Caldeirão	40
Figura 7.1 TGA das amostras de LETA de Santa Águeda e Caldeirão.....	57
Figura 7.2 Curva de calibração para concentrações de SO_4^{2-} entre 1 e 10 mg/L.	59
Figura 7.3 Curva de calibração para valores de concentração de SO_4^{2-} entre 5 e 50 mg/L.....	60
Figura 7.4 Curva de calibração para concentrações de SO_4^{2-} entre 50 e 300 mg/L.	60
Figura 7.5 Concentrações de SO_4^{2-} , em mg/L, nos padrões 10, 70 e 250 mg/L (a) e nas lamas com carvão ativado (b).....	67
Figura 7.6 Concentrações finais (C_i), em mg/L, nos padrões 10, 70 e 250 mg/L de SO_4^{2-} com 1 g/L de lamas (a) e com 10 g/L de lamas (b).	67
Figura 7.7 Eficiências de remoção (%) para padrões 10, 70 e 250 mg/L de SO_4^{2-} com 1 e 10 g/L de lamas, após 24h de contacto.	68
Figura 7.8 Capacidade de adsorção (mg SO_4^{2-} /g LETA) para padrões 10, 70 e 250 mg/L de SO_4^{2-} com 1 e 10 g/L de lamas, após 24h de contacto.....	69
Figura 7.9 Concentração de SO_4^{2-} , em mg/L, nos padrões 10, 70 e 250 mg/L, após 24, 48 e 72h de contacto.	71
Figura 7.10 Concentração de SO_4^{2-} , em mg/L, nas lamas após 24, 48 e 72h de contacto.	71
Figura 7.11 Concentrações finais (C_i) nos padrões de 10, 70 e 250 mg/L de SO_4^{2-} com 10 g/L de lamas, após 24, 48 e 72h de contacto.	72
Figura 7.12 Concentrações finais (C_i) nos padrões de 10, 70 e 250 mg/L de SO_4^{2-} com 20 g/L de lamas, após 24, 48 e 72h de contacto.	72
Figura 7.13 Concentrações finais (C_i) nos padrões de 10, 70 e 250 mg/L de SO_4^{2-} com 40 g/L de lamas, após 24, 48 e 72h de contacto.	73
Figura 7.14 Concentrações de SO_4^{2-} (mg/L) introduzidas pelos padrões e lamas e concentrações finais (C_i) nas amostras para 24, 48 e 72h de contacto.	74
Figura 7.15 Eficiências de remoção (%) para os padrões 10, 70 e 250 mg/L com 10, 20 e 40 g/L de lamas, após 24, 48 e 72h de contacto.	75
Figura 7.16 Capacidade de adsorção (mg SO_4^{2-} / g LETA) referentes aos padrões 10, 70 e 250 mg/L de SO_4^{2-} com 10, 20 e 40 g/L de lamas, para 24, 48 e 72h de contacto.	76
Figura 7.17 Concentração finais (C_i) de SO_4^{2-} , em mg/L, nos padrões 70 e 250 mg/L (a) e nas lamas (b), após 24h de contacto.	78
Figura 7.18 Concentrações de SO_4^{2-} (mg/L) introduzidas pelos padrões e lamas, e concentrações das amostras combinadas de padrões com lamas, após 24h de contacto.	78
Figura 7.19 Eficiência de remoção (%) para os padrões 70 e 250 mg/L de SO_4^{2-} com 40, 100 e 200 g/L de lamas, após 24h de contacto.	79
Figura 7.20 Capacidade de adsorção (mg SO_4^{2-} /g LETA) referentes aos padrões 70 e 250 mg/L de SO_4^{2-} com 40, 100 e 200 g/L de lamas, após 24h de contacto.....	80
Figura 7.21 Ajuste linear do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b) aos dados cinéticos experimentais.....	81
Figura 7.22 Ajuste não linear do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b) aos dados cinéticos experimentais.....	82
Figura 7.23 Resultados experimentais da isotérmica de adsorção dos sulfatos com as lamas com carvão ativado (LETA- 40 g/L; $m_{LETA} = 2$ g; $V_{solução} = 50$ mL).....	83
Figura 7.24 Ajuste não linear (a) e linear (b) do modelo de Langmuir.....	84
Figura 7.25 Ajuste não linear (a) e linear (b) do modelo de Freundlich.	85
Figura 7.26 Mecanismos de adsorção entre os sulfatos e os minerais presentes nas LETA. ..	86

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 Características físico-químicas de uma lama alumínica	8
Tabela 6.1 Tabela síntese do Plano experimental.	42
Tabela 6.2 Descrição sumária das fases do Procedimento laboratorial.	43
Tabela 6.3 (continuação) Descrição sumária das fases do Procedimento laboratorial.....	44
Tabela 7.1 Teores de cinzas das lamas de Santa Águeda e Caldeirão e do CA comercial.	53
Tabela 7.2 Análise elementar das LETA de Santa Águeda, Caldeiras e do CA típico.	54
Tabela 7.3 Caracterização mineral das lamas de Santa Águeda e Caldeirão.	55
Tabela 7.4 Valores do pH_{pzc} referentes às lamas de Santa Águeda e Caldeirão.	56
Tabela 7.5 Parâmetros texturais obtidos pela adsorção de azoto a 77K das lamas em estudo e de um CA comercial típico.	58
Tabela 7.6 Identificação das amostras por código PxLy.	61
Tabela 7.7 Concentrações finais (C_i) de sulfatos, após 24h de agitação.	61
Tabela 7.8 Concentrações iniciais (C_0) de sulfatos (mg/L).....	62
Tabela 7.9 Eficiências de remoção (R), em %, das LETA com carvão ativado.	62
Tabela 7.10 Capacidade de adsorção dos sulfatos em mg SO_4^{2-} / g LETA.....	63
Tabela 7.11 Identificação das amostras por código PxLy.	64
Tabela 7.12 Concentrações finais (C_i) de SO_4^{2-} , brancos de solução padrão e brancos de água destilada, após 24 horas de agitação (método turbidimétrico).	65
Tabela 7.13 Concentrações finais (C_i) de SO_4^{2-} , amostras de solução padrão com diferentes doses de lamas, após 24 horas de agitação (método turbidimétrico).	65
Tabela 7.14 Concentrações de sulfatos nas amostras e nos brancos, após 24 horas de agitação, determinadas pelo método turbidimétrico e por cromatografia iónica.	66
Tabela 7.15 Concentrações iniciais (C_0) de SO_4^{2-} , em mg/L, nos padrões 10, 70 e 250 mg/L com 1 e 10 g/L de lamas.	68
Tabela 7.16 Identificação das amostras por código PxLy.	70
Tabela 7.17 Concentrações iniciais (C_0) de SO_4^{2-} , em mg/L, nos padrões 10, 70 e 250 mg/L com 10, 20 e 40 g/L de lamas, após 24, 48 e 72h de contacto.	74
Tabela 7.18 Identificação das amostras por código PxLy.	77
Tabela 7.19 Concentrações iniciais (C_0) de SO_4^{2-} , em mg/L, nos padrões 70 e 250 mg/L com 40, 100 e 200 g/L de lamas, após 24h de contacto.	79
Tabela 7.20 Parâmetros obtidos por ajuste linear aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.	82
Tabela 7.21 Parâmetros obtidos por ajuste não linear aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.	83
Tabela 7.22 Parâmetros obtidos por ajuste linear dos modelos de Langmuir e Freundlich.	85
Tabela 7.23 Parâmetros obtidos por ajuste não linear dos modelos de Langmuir e Freundlich.	85

Abreviaturas, Símbolos, Siglas e Acrónimos

Al	Alumínio
Al ³⁺	lão alumínio
AR	Águas Residuais
As	Arsénio
BSR	Bactérias sulfato redutoras
Ca	Cálcio
Ca ²⁺	lão cálcio
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
CA	Carvão Ativado
CAP	Carvão Ativado em pó
CAG	Carvão Ativado granular
CBO ₅	Carência bioquímica de oxigénio
Cd	Cádmio
CEC	Capacidade de troca catiónica (<i>Cation Exchange Capacity</i> na terminologia inglesa)
CH ₄	Metano
Cl	Cloro
ClO ₂	Dióxido de cloro
CO ₂	Dióxido de carbono
CQO	Carência química de oxigénio
Cr	Crómio
C _t	Concentração final de SO ₄ ²⁻ (mg/L)
Cu	Cobre
ETA	Estação de tratamento de águas para abastecimento público
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
Fe	Ferro
Fe ²⁺	lão ferroso
Fe ³⁺	lão férrico
H ⁺	lão hidrogénio
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogénio
H ₂ S	Sulfureto de hidrogénio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HS ⁻	lão hidrogenossulfureto
HSO ₄ ⁻	lão bissulfato
Hg	Mercúrio
K	Potássio
K ⁺	lão potássio

LETA	Lamas provenientes de Estações de tratamento de águas para abastecimento público
Mg	Magnésio
Mg ²⁺	lão magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
N	Azoto
Na	Sódio
NaClO	Hipoclorito de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
Ni	Níquel
O ₂	Oxigênio
P	Fósforo
Pb	Chumbo
pH	Potencial de hidrogênio
pH _{pzc}	pH no ponto de carga zero
q _t	Capacidade de adsorção (mg/g)
R	Eficiência de remoção (%)
S	Enxofre
Sb	Antimônio
Se	Selênio
S ⁰	lão enxofre elementar
S ²⁻	lão sulfureto
SO ₄ ²⁻	lão sulfato
TGA	Análise termogravimétrica (<i>Thermogravimetric analysis</i> na terminologia inglesa)
TRH	Tempo de retenção hidráulico
V	Volume de solução de sulfatos
Zn	Zinco

1 Introdução

1.1 Enquadramento

A água é um bem essencial para a sobrevivência de todas as espécies existentes na Terra, pelo que deve ser garantida para a subsistência dos ecossistemas, do Homem e do seu desenvolvimento (Dassanayake et al., 2015). O crescimento populacional e o excessivo aumento dos setores agrícolas e industriais, tem levado a uma procura crescente por água potável, criando, deste modo, desequilíbrios entre as necessidades e a disponibilidade de água. Essa procura tem aumentado segundo uma taxa anual de 1% (WWAP, 2020).

O crescimento demográfico e o desenvolvimento económico são considerados os vetores responsáveis pela pressão desregrada imposta nos recursos hídricos finitos, o que resulta numa procura de água superior à sua oferta. Até 2025, espera-se que 1800 milhões de pessoas vivam em países ou regiões com escassez de água, e dois terços da população mundial poderão estar sob condições de "stress" por falta de água. A situação será exacerbada à medida que as áreas urbanas em rápido crescimento exercerem uma forte pressão sobre os recursos hídricos (FAO, 2020).

As modificações no ciclo hidrológico induzidas pelas alterações climáticas manifestam-se também na qualidade da água que será afetada negativamente, como resultado de temperaturas de água mais elevadas, redução do oxigénio dissolvido e, conseqüentemente, uma capacidade de auto-purificação reduzida dos corpos de água doce. Existem outros riscos de poluição da água e de contaminação patogénica associadas a esta problemática (WWAP, 2020).

Em Portugal continental, o indicador de água segura, em 2019, obteve um valor de 98,66%, o que demonstra que, aproximadamente, 99% da água controlada é de boa qualidade. Em 1993, esse indicador apresentava um valor de 50%, o que significa que o setor de abastecimento público de água, em Portugal, tem evoluído de forma significativa. As melhorias verificadas na qualidade da água, ao longo dos anos, são sustentadas por um exigente controlo, acompanhado por um rigor progressivo na aplicação da legislação pelos diferentes atores no processo (ERSAR, entidades gestoras, autoridades de saúde e laboratórios) (ERSAR, 2020).

Uma estação de tratamento de água destinada ao consumo humano consiste num conjunto de várias operações e processos unitários, que visam a melhoria da qualidade da água bruta e o abastecimento de água com boa qualidade. No presente contexto, os processos inerentes ao tratamento de água produzem elevadas quantidades de lamas, onde a atenção imediata deve ser direcionada para a gestão economicamente sustentável das mesmas.

Deste modo, a explosão demográfica e o desenvolvimento económico exercem grande pressão no que diz respeito à gestão da água. Têm sido propostas medidas para a utilização de fontes alternativas de água, tais como o aproveitamento da água da chuva, a reutilização de

águas residuais (AR) e água dessalinizada, com vista a uma gestão sustentável deste recurso que é a água. Assim, é possível promover uma redução quer a nível do esgotamento das massas de água naturais, quer a nível da produção de resíduos. No entanto, as fontes tradicionais de água, como são exemplo as águas superficiais, constituem ainda a principal fonte de abastecimento de água na maioria dos centros urbanos, à escala mundial. Nas instalações de tratamento de água que utilizam águas superficiais, a coagulação é um processo bastante comum e os coagulantes à base de alumínio são os mais utilizados. Tal processo origina uma grande quantidade de lamas de ETA. Estas lamas são, geralmente, depositadas em aterros, sendo que em alguns países são descarregadas em corpos de água. Esta última alternativa constitui um grande impacto negativo a nível da qualidade da água e revela toxicidade para a vida aquática. Os dados existentes para as ETA em Portugal, demonstram que os destinos finais das LETA têm sido a aplicação no solo, a indústria de materiais de construção e a deposição em aterro sanitário (Vieira, 2009).

Por conseguinte, torna-se imperativo transitar de um modelo linear para um modelo circular, focado no uso eficiente da água e na reutilização de lamas. A adoção de opções de eliminação de LETA rentáveis e sustentáveis a nível ambiental tornou-se inevitável, dado o rigor a nível de regulamentos ambientais e o aumento da sensibilização da população (Dassanayake et al., 2015).

O sulfato é um constituinte comum de muitas águas naturais e águas residuais, e está por vezes presente em concentrações elevadas. O enriquecimento em sulfato nas águas residuais pode ter origem em descargas de águas residuais industriais, intrusão de água do mar na rede de drenagem de AR ou na presença de sulfato nas águas subterrâneas utilizadas para o abastecimento de água. Os danos causados pela presença de sulfato não são diretos, uma vez que o sulfato não é considerado um composto tóxico (Hulshoff Pol et al., 1998).

Podem surgir grandes problemas ambientais quando o ciclo do enxofre é perturbado, tanto nos ecossistemas naturais como nos ambientes criados pelo Homem. As atividades antropogénicas podem causar perturbações no ciclo natural do enxofre, levando assim a desequilíbrios a nível dos ciclos da matéria orgânica, azoto ou metais pesados. Muitos efeitos adversos da poluição por enxofre são bem conhecidos. Alguns dos efeitos adversos da poluição por enxofre incluem a poluição da água (por exemplo, acidificação, lixiviação de metais tóxicos, níveis elevados de sulfato em águas naturais, potencial produção de sulfureto corrosivo e tóxico); a poluição do ar (emissões de SO₂ e libertação de compostos odoríferos); e a poluição do solo e sedimentos (Lens et al., 2002).

Um dos principais compostos odoríferos são os compostos sulfurosos, nomeadamente o sulfureto de hidrogénio. Estes compostos estão associados à redução do sulfato pelas bactérias redutoras de sulfato (BSR) (Hvitved-jacobsen et al., 2013). Posto isto, uma das estratégias de controlo da formação de sulfuretos pode ser a redução ou remoção de sulfatos (Matos, 2000).

Deste modo, pretende-se avaliar o potencial de reutilização de lamas de ETA para a remoção de SO_4^{2-} presentes no meio aquoso. Para o efeito, é desenvolvida uma abordagem “win-win” na medida em que é promovida a economia circular aliada à resolução de um problema atual, que é a ocorrência de odores no transporte e tratamento de águas residuais.

1.2 Objetivos da Dissertação

A presente dissertação tem como objetivo a avaliação da capacidade de lamas de ETA para remover sulfatos. Desta forma, seria possível controlar a formação de sulfuretos e, conseqüentemente, a ocorrência de maus odores e corrosão em sistemas de drenagem e ETAR.

Para este caso de estudo foram estudadas e analisadas lamas provenientes de Estações de Tratamento de Águas de abastecimento (LETA) de Santa Águeda e do Caldeirão. Inicialmente, o objetivo seria estudar o comportamento das lamas de Santa Águeda, Caldeirão, Ranhados e Vascopeiro, no entanto apenas foi possível avaliar a capacidade das lamas de Santa Águeda. Deste modo, as lamas podem ser recuperadas e reaproveitadas, ao invés de serem depositadas em aterro, promovendo assim o conceito de economia circular. A possível aplicação das LETA seria em sistemas de drenagem de águas residuais e em ETAR (locais onde são registados problemas de odores).

A presente dissertação pretende contribuir com um caso de estudo aplicado a uma situação real, identificando potenciais estratégias para a prevenção de odores, ao reutilizar lamas de ETA.

1.3 Estrutura da dissertação

A presente dissertação encontra-se estruturada do seguinte modo:

- No Capítulo 1 apresenta-se o enquadramento geral e os principais objetivos delineados para o presente estudo;
- O Capítulo 2 expõe as informações da revisão bibliográfica onde é abordado o tema da produção e possíveis reutilizações das lamas de ETA, que inclui: considerações introdutórias ao capítulo; a caracterização qualitativa e quantitativa das lamas; o destino final e possíveis utilizações das LETA;
- O Capítulo 3 diz respeito à natureza e características dos sulfatos, aos problemas associados à sua ocorrência em quantidades excessivas e à presença dos mesmos nos sistemas de drenagem e estações de tratamento de águas residuais;
- No Capítulo 4, encontra-se o processo de remoção por adsorção, focando especificamente o carvão ativado, as cinéticas e as isotérmicas de adsorção;
- No Capítulo 5 é caracterizado o caso de estudo;
- No Capítulo 6, apresenta-se a metodologia de investigação e o Plano Experimental

delineado para os ensaios do presente estudo; são referidos também, de forma mais detalhada, os materiais e métodos utilizados para a execução do plano;

- Os resultados dos ensaios realizados e discussão dos mesmos encontram-se no Capítulo 7;
- No Capítulo 8, são apresentadas as principais conclusões sobre a viabilidade da reutilização de LETA para remover sulfatos;
- As considerações finais e recomendações para futuros estudos são apresentadas no Capítulo 9.
- Por fim, o Capítulo 10 apresenta as referências bibliográficas.

2 Lamas de Estações de Tratamento de Águas (LETA)

2.1 Considerações introdutórias

Uma estação de tratamento de água para abastecimento público (ETA) tem como principal objetivo a eliminação de substâncias indesejáveis presentes na água captada (ou água bruta), por forma a torná-la própria para consumo humano. A relevância da qualidade da água para consumo humano deve-se ao facto da mesma ter um impacte global ao nível da saúde. A título de exemplo, este impacte é visível através de surtos de doenças induzidas por ingestão de água contaminada, as designadas *waterborne diseases* na terminologia anglo-saxónica (Spellman, 2003). Com efeito, os requisitos em relação à qualidade da água para consumo humano têm-se demonstrado cada vez mais exigentes.

O tratamento de uma água bruta visa, assim, melhorar a qualidade da mesma, através de tratamentos adequados, que permitam acautelar os requisitos exigidos a uma água apta para consumo. Para o efeito, o tratamento da água bruta promove: a remoção de teores elevados de compostos orgânicos, de bactérias, de protozoários e outros microrganismos; a correção de cor, de sabor e turvação; a redução da corrosibilidade, da dureza e do odor, entre outros parâmetros. O tipo de tratamento a aplicar e o número de etapas de tratamento depende das características da água bruta e dos objetivos de qualidade exigidos. As etapas de tratamento das ETA podem ser classificadas em operações unitárias e processos unitários. As primeiras assentam em princípios físicos, enquanto os processos unitários dizem respeito a princípios químicos ou biológicos. Durante o tratamento de água, geram-se subprodutos na fase líquida que são encaminhados para a fase sólida, onde são posteriormente devidamente tratados. Estes subprodutos designam-se geralmente por lamas de ETA (LETA) (Alves, 2010).

As propriedades das LETA dependem de vários fatores, tais como a qualidade da água bruta, o tipo de tratamento que lhe é aplicado e os químicos utilizados nesse mesmo tratamento. Uma vez que as LETA são consideradas um resíduo, as mesmas encontram-se no código LER, no subcapítulo 19 09; onde são designadas como “Resíduos do tratamento de água para o consumo humano ou de água para consumo industrial”. Por norma, as LETA são consideradas resíduos industriais não perigosos. Embora as lamas de ETA tenham sido recentemente desclassificadas como resíduos, pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA) (setembro, 2020), serão abordadas na presente dissertação ainda como resíduos.

2.2 Caracterização qualitativa das LETA

As lamas de ETA são consideradas um resíduo e são produzidas em quantidades significativas em todo o mundo. Apesar do seu principal constituinte ser a água, estas lamas podem causar impactes ambientais quando incorretamente encaminhadas para o destino final.

As propriedades das LETA dependem, particularmente, das características da água

bruta, do método de tratamento aplicado à mesma, dos reagentes utilizados e da respetiva dosagem aplicada (Ahmad et al., 2016b; Babatunde & Zhao, 2007).

Além de água, as lamas são, maioritariamente, constituídas por matéria orgânica e inorgânica nos estados sólido, líquido e gasoso, cuja composição varia de acordo com as suas características físicas, químicas e biológicas (Ahmad et al., 2016b). As LETA apresentam geralmente na sua constituição matérias minerais e húmicas removidas e precipitadas da água bruta, bem como resíduos de produtos químicos utilizados como coagulantes e auxiliares dos mesmos (Babatunde & Zhao, 2007). Por norma, a matéria inorgânica é a que se apresenta em maior quantidade, sendo formada por areias, siltes e argilas. No que diz respeito à fração orgânica, esta é constituída por substâncias húmicas, vírus e bactérias (Dassanayake et al., 2015).

Para além dos constituintes já referidos, as LETA caracterizam-se também por apresentarem na sua constituição nutrientes como azoto e fósforo. As LETA podem ainda apresentar metais pesados, sendo grande parte destes proveniente dos produtos utilizados nos processos de tratamento da água (Dassanayake et al., 2015).

A origem da água bruta é um fator determinante quer na quantificação, quer na qualificação das LETA. No que diz respeito a águas provenientes de fontes subterrâneas, não são apresentadas grandes variações na sua qualidade, uma vez que esta origem se encontra menos exposta à poluição. Deste modo, tanto a qualidade como a quantidade de lamas não sofrem alterações muito significativas. No caso de águas superficiais, – mais suscetíveis a fontes de poluição – as lamas variam de forma acentuada tanto em qualidade, como em quantidade (Ahmad et al., 2016b).

As variações sazonais interferem também com a água afluenta à ETA, ao nível da alteração da turbidez. Por conseguinte, as características das lamas são também alteradas.

As ETA utilizam o processo de coagulação para promover a destabilização de partículas coloidais, e a operação de floculação para permitir a agregação dessas mesmas partículas. Nas estações de tratamento de água, em Portugal, alguns reagentes comumente utilizados na coagulação/floculação são: sais de ferro, hidróxido de cálcio, polieletrólito e sais de alumínio. O carvão ativado em pó (CAP) pode também ser adicionado na câmara de mistura rápida com o objetivo de adsorver microcontaminantes orgânicos (Rosa et al., 2009).

Face à presença de contaminantes emergentes nas águas, a utilização de adsorção com carvão ativado, quer seja sob a forma granular, quer seja em pó, é considerada uma técnica de remoção bastante viável. A remoção de cianotoxinas, subprodutos da desinfeção, pesticidas, produtos farmacêuticos, desreguladores endócrinos e hormonas, compostos que conferem cheiro, cor e sabor à água, através de CA é cada vez mais comum (Rosa et al., 2009). Consequentemente, aquando da utilização de carvão ativado, as lamas contêm igualmente vestígios de carvão ativado na sua composição.

De acordo com o tipo de coagulante utilizado na ETA, as lamas podem ser denominadas

como lamas férricas, lamas alumínicas ou insolúveis de cal (Basibuyuk & Kalat, 2004). AS LETA podem então ser uma mistura física de ferro, de alumínio (hidróxidos) ou de carbonato de cálcio, e podem ainda conter sedimentos e pequenas quantidades de carvão ativado e polímeros (Makris et al., 2005).

Os coagulantes mais utilizados em ETA são sais que contêm alumínio (sulfato de alumínio, policloreto de alumínio, etc.), devido à sua eficácia e baixos custos associados. Consequentemente, as lamas alumínicas são o subproduto de tratamento de água mais amplamente produzido, a nível mundial (Babatunde & Zhao, 2007; Dassanayake et al., 2015; Zhao et al., 2011). Este tipo de lama contém sólidos em suspensão, substâncias orgânicas, bem como precipitado sob a forma de hidróxido de alumínio (Stendahl et al., 2006). Durante o tratamento na ETA, os contaminantes particulados, coloidais e solúveis são aprisionados ou adsorvidos a flocos de hidróxido de alumínio e, posteriormente, removidos da fase líquida por sedimentação, ficando contidos nas lamas (Boaventura et al., 2000).

Uma vantagem importante da utilização de coagulantes de polialumínio em relação ao uso de sulfato de alumínio, nos processos de tratamento de água, é a concentração reduzida de sulfato adicionado à água tratada. Esta concentração reduzida afeta diretamente os níveis de SO_4^{2-} em águas residuais domésticas, o que se tem demonstrado ser um parâmetro importante no que diz respeito à ocorrência de odores indesejáveis (Gebbie, 2001).

A Tabela 2.1 mostra a composição típica de uma lama alumínica de ETA, segundo (Dassanayake et al., 2015).

Tabela 2.1 Características físico-químicas de uma lama alumínica (adaptado de Dassanayake et al., 2015).

Parâmetro	Faixa
pH	5,12 – 8
Condutividade elétrica (dS/m)	0,36 – 1,66
CEC (cmol/kg)	13,6 – 56,5
Areia (%)	60,4 – 69
Silte (%)	17 – 23
Argila (%)	14 – 16,6
Carbono Total (g/kg)	127 – 188
Matéria orgânica (g/kg)	63 – 144
N total (g/kg)	4,0 – 4,8
NH ₄ -N (g/kg)	0,022 – 0,263
NH ₃ -N (g/kg)	0,035 – 0,298
P total (g/kg)	3,13 – 3,5
Al total (g/kg)	27 – 153
Fe total (g/kg)	4,87 – 37
Ca total (g/kg)	2,2 – 11,7
Mg total (g/kg)	2,4 – 7,9
Mn total (g/kg)	0,8 – 2,99
Zn total (mg/kg)	53,3 – 160
Cu total (mg/kg)	35 – 624
Ni total (mg/kg)	10,9 – 60
Pb total (mg/kg)	2,5 – 69
Cr total (mg/kg)	19,1 – 81
Cd total (mg/kg)	0,12
Hg total (mg/kg)	0,02 – 0,46
Cl ⁻¹ (mg/kg)	15,89 – 16,41
SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	8,57 – 9,73

Alguns estudos analisaram várias composições de lamas de ETA cujos elementos constituintes variam significativamente, de acordo com o que seria de esperar. Deste modo, as LETA podem ser consideradas uma mistura heterogénea de elementos inorgânicos (Ippolito et al., 2011).

2.3 Caracterização quantitativa das LETA

A quantidade de lamas produzidas numa ETA depende de vários fatores, nomeadamente da qualidade da água captada e dos requisitos necessários para a qualidade e quantidade de água tratada.

Estima-se que, mundialmente, sejam produzidas cerca de 10.000 toneladas de lamas de ETA, por dia (Babatunde & Zhao, 2007). No que diz respeito à evolução da produção de LETA, em Portugal, não existe uma quantidade significativa de dados. Ainda assim, é expectável que a produção de lamas tenha aumentado, dado o aumento de exigências de qualidade impostas e face ao acréscimo de reagentes aplicados durante a fase de tratamento para responder a essas mesmas exigências. Tal pode justificar-se pelo facto da qualidade de água abastecida ter melhorado, nos últimos anos, visto que a partir de 2005 o indicador de água segura ultrapassou os 90%, tendo estabilizado entre os 98% e os 99% até à atualidade (ERSAR, 2020). Inevitavelmente, aumenta o nível de exigência requerido no que concerne à qualidade da água tratada nas ETA, o que pode ser refletido num aumento de lamas produzidas.

As lamas decorrentes do processo de tratamento de água são, geralmente, estimadas como sendo 1 a 3% do volume de água bruta na ETA (Blakemore et al., 1998). A quantidade de lamas aumenta quando a água a tratar apresenta elevados níveis de cor e de turbidez, o que requer uma adição química significativa durante o tratamento (Babatunde & Zhao, 2007). A Figura 2.1 representa uma estimativa da quantidade de lamas produzidas, em diferentes países, referente ao ano de 2000.

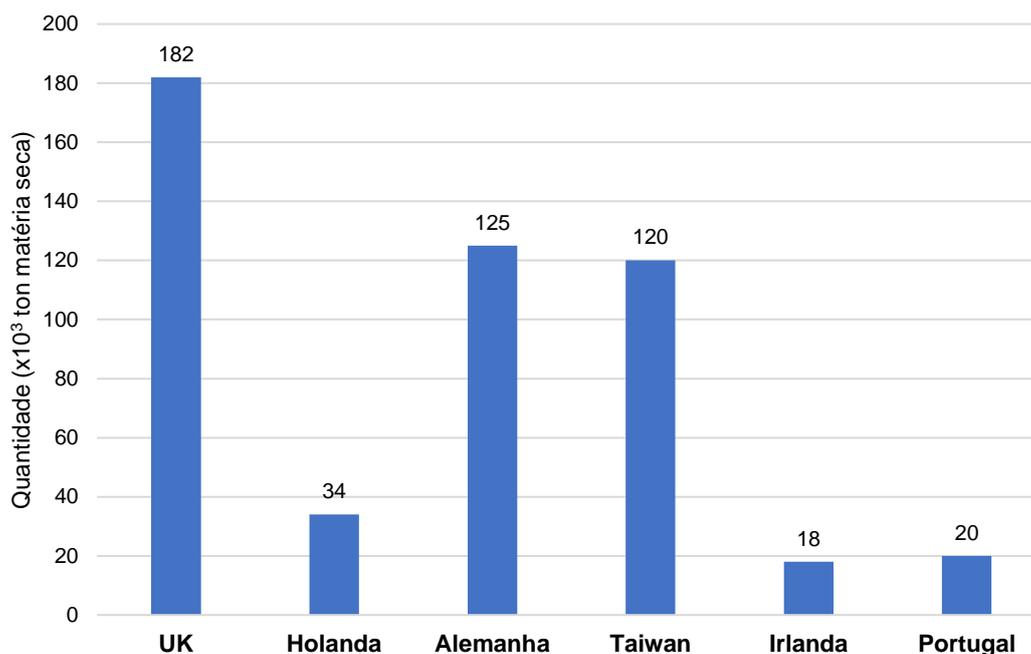


Figura 2.1 Quantidade estimada (x10³ toneladas de matéria seca) de lamas de ETA produzidas nos países selecionados, no ano de 2000 (Adaptado de Babatunde & Zhao, 2007)

A origem da água bruta é também um fator importante na quantificação das lamas produzidas numa ETA. Em Portugal, em 2016, cerca de 67% das águas captadas foram de origem superficial e, em 2017, esse valor atingiu os 73%. Em 2019, a percentagem de águas superficiais utilizadas para a produção de água para consumo humano atingiu os 69 %, o que demonstra que, pouco mais de dois terços da água que os portugueses bebem, é de origem superficial, tendência que se tem verificado constante ao longo dos últimos anos (ERSAR, 2020).

A eutrofização apresenta um papel preponderante na qualidade das águas superficiais, uma vez que o aumento da disponibilidade de nutrientes, como fósforo e azoto, provenientes de fontes antropogénicas, induz ao aumento de albufeiras eutrofizadas. Em Portugal, o número de albufeiras eutrofizadas aumentou consideravelmente entre 1995 e 2006 (Diogo, 2008). Consequentemente, os custos de tratamento nas ETA também sofrem um aumento, pois este tipo de água carece de tratamentos exigentes, através do uso intensivo de sais metálicos e polímeros. Por conseguinte, este processo afeta a caracterização quantitativa das lamas de ETA (Babatunde & Zhao, 2007).

2.4 Destino final e potenciais reutilizações das LETA

Uma das opções de gestão de lamas de ETA mais realizadas consiste na sua deposição em aterro sanitário ou equivalente. Esta opção contribui para a diminuição do tempo de vida útil dessas infraestruturas, que são já o destino final de quantidades desmesuradas de outros resíduos, e cuja implantação deve ser evitada tanto quanto possível.

Em alguns países, as LETA são ainda descarregadas diretamente nos corpos de água,

o que constitui um grave problema ambiental. Este método de eliminação de lamas não é uma solução adequada devido à possibilidade de contaminação dos corpos de água e do solo. Deste modo, o desenvolvimento de estratégias de gestão sustentável de lamas sob rigorosas normas ambientais é um desafio emergente para cientistas e engenheiros (Ahmad et al., 2016b, 2016a; Babatunde & Zhao, 2007).

Relativamente ao destino final das LETA em Portugal, verifica-se falta de clareza na legislação sobre estas lamas (ou ausência de legislação). Deste modo, devido ao potencial risco de elevados teores de alumínio e ferro presentes nas lamas, uma parte muito substancial das lamas produzidas são diretamente depositadas em aterro (Boaventura et al., 2000).

Praticamente todos os sistemas de tratamento de água para abastecimento geram uma quantidade significativa de lamas. Os custos monetários e os impactos ambientais exercem, cada vez mais, uma pressão na indústria de tratamento de águas. A procura de alternativas de reutilização e recuperação das LETA é assim, crucial e, deve compreender e analisar o que deve ser feito com este fluxo de resíduos, conjugando a vertente económica com a vertente de sustentabilidade (Ahmad et al., 2016b; Dassanayake et al., 2015). O aumento da população e da procura de água, a necessidade de sustentabilidade ambiental e de responsabilidade económica propiciam um impulso para a reutilização benéfica das lamas, por forma a constituir uma abordagem multifacetada (Ahmad et al., 2016b; Babatunde & Zhao, 2007; Dassanayake et al., 2015).

O reaproveitamento de lamas químicas de ETA, através da sua adição a e integração no processo de tratamento em ETAR é um exemplo de uma estratégia que vai ao encontro de um conceito bastante importante atualmente: a economia circular. Nos Estados Unidos e no Reino Unido, 9% e 25%, respetivamente, do total de lamas produzidas em ETA são descarregadas nas ETAR (Sun et al., 2015). De facto, atualmente, existem estudos que defendem que as LETA são apresentadas como um produto potencialmente reutilizável, oferecendo grande potencial comercial para reutilização (Babatunde & Zhao, 2007).

Por enquanto, prevê-se um aumento da produção de lamas de ETA com o aumento populacional. De acordo com os impulsos legislativos e económicos predominantes e que apontam para a prevenção de resíduos e a reutilização benéfica dos fluxos de resíduos, uma série de tentativas construtivas e esforços de pesquisa têm sido desenvolvidos, especialmente nos últimos anos, para reutilizar as LETA de inúmeras formas (Ippolito et al., 2011).

O custo associado ao transporte das lamas pode constituir um fator potencialmente decisivo no que diz respeito à reutilização dessas lamas. Este custo constitui naturalmente uma desvantagem e exalta a necessidade de reduzir ao máximo o volume de lamas. Posto isto, para uma gestão económica de lamas, é importante reduzir, tanto quanto possível, o teor de água das lamas, para que o volume a transportar seja minimizado. A redução de lamas pode ser alcançada através de um método de tratamento adequado. O sistema de tratamento de LETA pode ser classificado em seis tipologias, podendo a sequência de tratamento e destino final integrar algumas destas tipologias com alguma liberdade de opção (Dharmappa et al., 1997):

- Espessamento;
- Acondicionamento;
- Desidratação mecânica;
- Secagem;
- Reciclagem;
- Eliminação final.

São várias as opções de reutilização de lamas de ETA, quer na área do tratamento de águas residuais, quer na área da construção civil e aplicação no solo. A seleção de uma opção de reutilização depende de vários fatores, como por exemplo da natureza das lamas, e envolve sempre prós e contras associados (Ahmad et al., 2016b).

Os principais objetivos da reutilização de lamas prendem-se com as vantagens económicas e sustentáveis associadas. As LETA podem, assim, ser utilizadas como: uma componente na fabricação de vários materiais, tais como betão, argamassas de cimento, materiais argilosos e produtos cerâmicos queimados (por exemplo, tijolos, tubos e telhas); materiais de obras geotécnicas; potencial uso na agricultura e silvicultura; como fonte primária de coagulantes à base de alumínio e ferro através de vários processos de recuperação; como adsorventes (Babatunde & Zhao, 2007).

As lamas das estações de tratamento de água, mais concretamente as lamas de alumínio, têm sido utilizadas para melhorar o desempenho do tratamento de águas residuais. Deste modo, as LETA apresentam um grande potencial para melhorar o condicionamento de lamas de ETAR e para melhorar a remoção de fósforo durante o tratamento de águas residuais (Babatunde & Zhao, 2007).

Alguns investigadores demonstraram que a reutilização de lamas de ETA contendo alumínio pode ser viável, visto que apresentam na sua constituição uma fração considerável de hidróxidos de alumínio insolúveis, que podem ser utilizados como coagulante no tratamento primário de águas residuais. A reciclagem deste tipo de lamas não só poderia melhorar a eficiência da remoção de poluentes particulados de um tratamento primário de águas residuais, como também constitui uma boa maneira de remover metais pesados. Este tipo de lamas pode aumentar a eficiência de remoção por adsorção e os processos químicos de precipitação que removem vários poluentes das águas residuais (Makris et al., 2005; Qi et al., 2011).

A remoção de matéria orgânica natural (MON) tem-se demonstrado difícil. Para o efeito, foram investigados e aplicados processos como a pré-oxidação e/ou adsorção com carvão ativado com o objetivo de melhorar a eficiência de remoção de MON. (Qi et al., 2011) estudaram a reutilização de lamas com alumínio e carvão ativado em pó na remoção de turbidez e matéria orgânica da água em ETA, o que demonstrou ser eficaz em determinadas condições.

Embora a maioria das ETA utilize coagulantes à base de alumínio, o uso de sais de ferro é também recorrente (Pikaar et al., 2014). Sun et al. (2015) estudaram o potencial de lamas de

ETA que contêm ferro, na remoção e controlo de sulfuretos em ETAR e comprovaram que estas lamas são eficazes para o efeito, dependendo da quantidade de ferro presente nas lamas.

O uso de sais metálicos hidrolisantes e polímeros orgânicos - por forma a coagular contaminantes em suspensão e dissolvidos - representa uma parte significativa do custo total do tratamento de águas, e é também uma parte integrante das lamas produzidas. Por conseguinte, têm sido várias as tentativas de recuperação e reutilização dos coagulantes incorporados nas lamas para uso em processos de tratamento de águas residuais, especialmente para a coagulação de vários contaminantes de águas residuais (Babatunde & Zhao, 2007).

Atualmente, o desenvolvimento de adsorventes a partir de subprodutos tem vindo a captar especial atenção. Este procedimento constitui uma possível alternativa aos adsorventes comumente utilizados. Deste modo, as LETA têm sido alvo de diversos estudos por forma a avaliar o seu potencial de adsorção de compostos indesejáveis. Constatou-se que as lamas apresentam capacidade para adsorver vários poluentes e metais em águas residuais, tais como chumbo e cobre. Para além disso, as lamas de ETA, já aglomeradas e compactadas a altas temperaturas, são capazes de adsorver uma quantidade significativa de tóxicos de uma água residual, evitando a libertação de substâncias nocivas das lamas para o meio ambiente (Wu et al., 2004). Devido à sua porosidade, natureza amorfa e à presença de hidróxidos de Al e Fe, as LETA têm a capacidade de adsorver vários iões. A adsorção às lamas depende do tamanho das partículas, carga, área superficial, e composição química das mesmas (Ippolito et al., 2011; Makris et al., 2005).

Estudos realizados reportam algumas das possíveis utilizações das lamas de ETA, como é possível verificar na Figura 2.2. Alguns exemplos dessas aplicações são: materiais de construção (Ramadan et al., 2008), utilização para melhorar a remoção de partículas poluentes presentes em águas residuais domésticas (Guan et al., 2005), aplicação para adsorção de fósforo no tratamento de águas residuais (Babatunde & Zhao, 2007; Yang et al., 2006); remediação de solos (Elliott & Dempsey, 1991). A recuperação do coagulante em lamas alumínicas adquire especial importância, devido à elevada vantagem económica associada (Evuti & Lawal, 2011).

Em Portugal, a relevância de reutilização, nomeadamente de lamas e subprodutos do tratamento de águas para abastecimento, tem sido verificada. Têm sido desenvolvidos estudos para avaliar o potencial destes subprodutos em diferentes aplicações. (Nunes, 2019) demonstrou que a reutilização de insolúveis de cal mostrou ser eficaz na remoção de nutrientes (essencialmente fósforo) presentes nas escorrências de centrífugas em ETAR. Já (Viana, 2019) e (Silva, 2017) estudaram a valorização de LETA na operação de decantação primária assistida em ETAR que demonstrou alguma eficácia, tendo em conta condições específicas de aplicação.

É, portanto, essencial identificar as vias de valorização aplicáveis a cada tipo de lama, tendo em conta determinadas condições, como a disponibilidade de tecnologias, a existência de competências e recursos financeiros para operação e manutenção. Além disso, é imperativo que a gestão das LETA tenha como objetivo reduzir a deposição em aterro e promover a reutilização

das lamas, consideradas de outra forma como um resíduo (Niwagaba et al., 2019).



Figura 2.2 Resumo dos atuais percursos de reutilização de LETA e perspectivas futuras (Adaptado de Babatunde & Zhao, 2007)

3 Sulfatos nas Águas Residuais

3.1 Considerações introdutórias

A formação de determinados compostos de enxofre acarreta problemas de carácter odorífero e/ou corrosivo ao longo dos sistemas de drenagem de águas residuais (AR) e em estações de tratamento de águas residuais. Em condições anaeróbias, podem verificar-se condições de septicidade que potenciam a redução de sulfatos a sulfuretos. Os fatores que regem a formação de sulfuretos têm sido objeto de estudo, ao longo dos anos, visto que conduzem a inúmeros problemas nos sistemas de drenagem de AR. Para o efeito, o presente estudo pretende contribuir para analisar opções para remoção de sulfatos através da utilização de lamas de ETA que contenham carvão ativado.

No presente capítulo, pretende-se analisar e descrever a natureza e a origem dos sulfatos e os principais problemas associados a concentrações elevadas dos mesmos.

3.2 Ciclo do enxofre

O enxofre é um dos elementos mais abundantes no planeta Terra, encontrando-se presente, principalmente, em rochas e sedimentos sob a forma de pirite (FeS_2) e sulfato de cálcio (CaSO_4), e na água do mar sob a forma de sulfato (Muyzer & Stams, 2008).

O ciclo do enxofre (Figura 3.1) envolve processos que ocorrem em ambientes naturais onde reações de transformação sequencial convertem átomos de enxofre em vários estados de oxidação. Este ciclo é complexo na medida em que o enxofre sofre transformações químicas e biológicas, e apresenta uma larga gama de estados de oxidação que vão de -2 (completamente reduzido) a +6 (completamente oxidado). As reações envolvidas neste ciclo envolvem vias metabólicas sequenciais, mediadas por vários agentes biológicos (EPA, 1985).

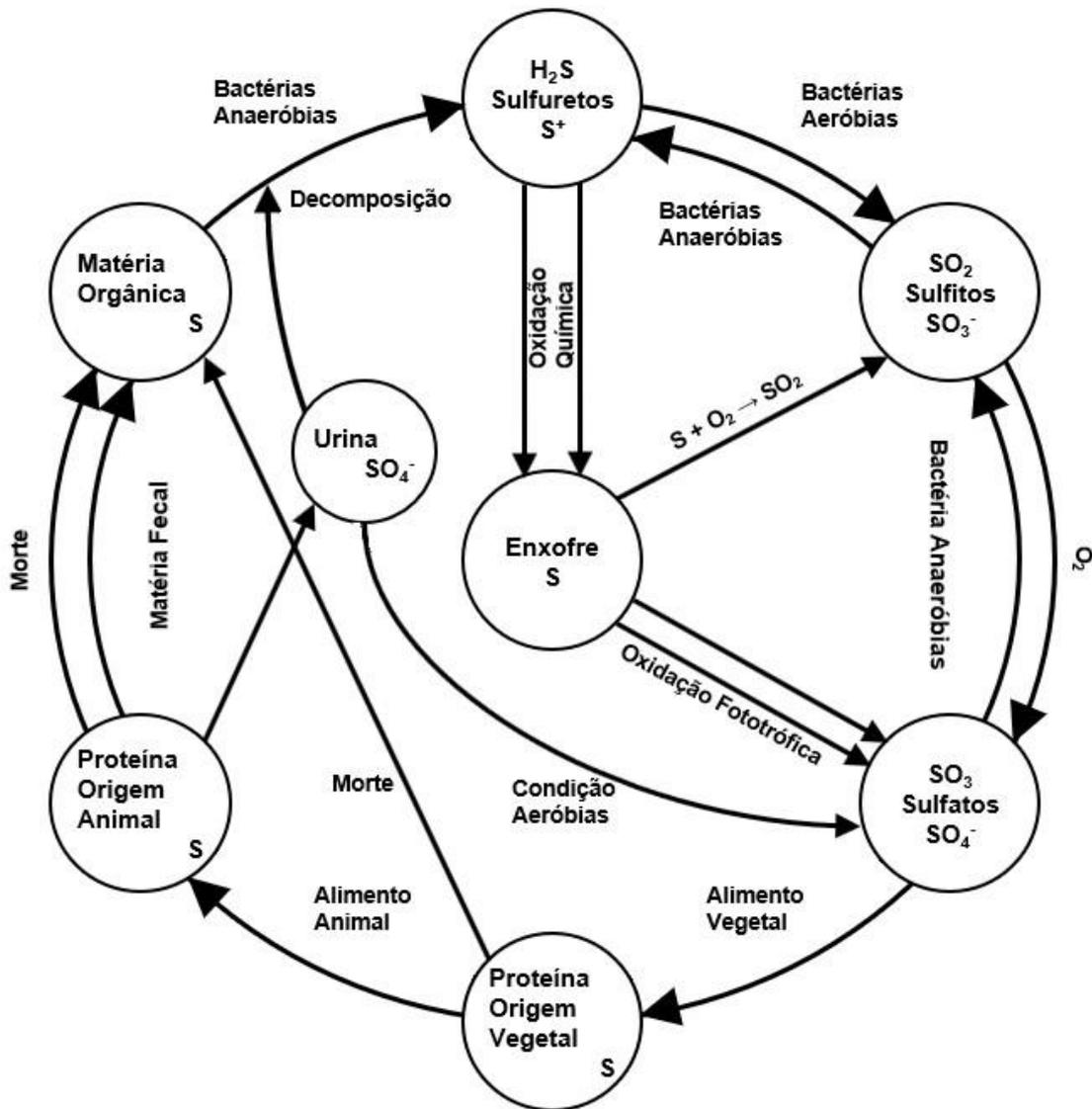


Figura 3.1 Ciclo do enxofre (adaptado de EPA, 1985).

O enxofre é um elemento essencial para a matéria viva, na medida em que se encontra presente na constituição de moléculas biológicas, tais como os ácidos aminados, algumas enzimas e metabolitos (ASCE, 1989).

Na natureza, as quatro principais formas de enxofre são: sulfato, sulfuretos, enxofre elemental e compostos orgânicos sulfídricos. No que diz respeito ao ar, o enxofre encontra-se sob a forma de dióxido de enxofre, sulfatos, sulfureto de hidrogénio e dimetilsulfureto. Estes compostos podem alcançar o solo através da precipitação, o que pode provocar problemas quer a nível do próprio solo, quer a nível das águas superficiais (EPA, 1985).

No que concerne às águas residuais, algumas das fontes de enxofre são as fezes humanas e os sulfatos presentes nas águas naturais.

Na Natureza, podem distinguir-se três tipos de produtos de armazenamento de enxofre, tais como o gesso (CaSO₄), os sulfuretos metálicos e o enxofre elemental (S₀). O aumento da atividade antropogénica tem resultado em desequilíbrios locais significativos que induzem

perturbações no ciclo do enxofre (Hulshoff Pol et al., 1998). Conseqüentemente, surgiram problemas de poluição associados a este composto, tais como incômodos por odores, corrosão, toxicidade por sulfuretos, morte de peixes, chuva ácida (produção de ácido sulfúrico a partir de emissões de SO_x), e libertação de metais pesados a partir de minérios e solos (Lens & Kuenen, 2001; Zhao et al., 2008).

3.3 Natureza, origem e propriedades dos sulfatos

O sulfato é um dos aniões mais abundantes encontrados no meio ambiente. Ocorre naturalmente nas águas como resultado da dissolução do gesso (Alves, 2010). Pode também ser gerado em vários processos industriais, tais como a produção de óleo alimentar, operações de curtume, produção de alimentos, centrais elétricas a carvão, processamento de pasta de papel, produção farmacêutica, processos petroquímicos e mineiros (Hao et al., 2014). Por conseguinte, as águas residuais produzidas por estas indústrias podem conter elevadas concentrações de SO_4^{2-} e outras espécies de enxofre, tais como sulfureto, sulfito e tiosulfato (Hulshoff Pol et al., 1998).

Apesar do sulfato ser encontrado em elevadas quantidades no ambiente, o risco ambiental associado ao mesmo é relativamente baixo quando comparado com outros poluentes (Liamleam & Annachatre, 2007). Contudo, elevadas concentrações de SO_4^{2-} podem causar desequilíbrios no ciclo natural do enxofre (Hulshoff Pol et al., 1998; Baldwin & Mitchell, 2012). O sulfato pode também causar perigo para a saúde humana quando ingerido em concentrações excessivas (Ao et al., 2019; Cao et al., 2011).

A poluição associada a elevadas quantidades de SO_4^{2-} carece de especial preocupação na medida em que pode causar, indiretamente, problemas ambientais. O sulfato, quando libertado na natureza em quantidades excessivas, pode afetar o abastecimento de água e pode constituir uma ameaça para várias formas de vida (Ao et al., 2019).

Em condições de ausência de oxigénio dissolvido, o ião SO_4^{2-} atua como recetor de eletrões e, dependendo do pH do meio, pode converter-se em sulfureto de hidrogénio (Postgate, 1984; Lens & Kuenen, 2001). Conseqüentemente, este fenómeno cria problemas de odores e corrosão (Lens & Kuenen, 2001; Sawyer C et al., 2003). Deste modo, águas residuais com elevados teores de sulfatos requerem tratamento antes de serem descarregadas no meio recetor (Liamleam & Annachatre, 2007).

O sulfato é a forma mais oxidada do enxofre e é essencial para os seres vivos, visto que é utilizado como nutriente pelas plantas e microrganismos. Este composto pode ser reduzido por duas vias distintas: a via assimilativa e a via dissimilativa (Muyzer & Stams, 2008).

Na via assimilativa, diversos organismos utilizam o sulfato como fonte de enxofre para realizar a síntese celular. Ocorre assimilação de sulfureto e sulfato, bem como a libertação de enxofre (Peck, 1961).

No que diz respeito à via dissimilativa, o SO_4^{2-} é o recetor terminal de eletrões da cadeia

respiratória de microrganismos anaeróbios, denominados bactérias redutoras de sulfato (BSR). Este processo reduz o SO_4^{2-} a sulfureto de hidrogênio, o que envolve a transferência de 8 elétrons. O H_2S não é totalmente utilizado na síntese celular, sendo, por isso, libertado para o ambiente (Bradley et al., 2011). A redução dissimilativa é a principal fonte de sulfureto de hidrogênio em águas residuais e nos sistemas de tratamento anaeróbio das mesmas.

Durante a redução do sulfato a sulfureto, formam-se outros compostos intermediários, tais como sulfito (SO_3^{2-}), tritionato ($\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$) e tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) (Kaksonen, 2004).

Os sulfatos estão presentes na Natureza, maioritariamente, na água do mar; para além disso, estes compostos também se encontram em águas residuais e águas para consumo humano. O enxofre, presente na sua constituição, encontra-se na natureza sob diferentes formas que, por sua vez, apresentam potencial para formar compostos sulfurosos. Esses compostos podem surgir na sua forma particulada ou dissolvida, orgânica ou inorgânica. A sua mobilidade e transformação através da biosfera é caracterizada através do ciclo de enxofre e envolve várias reações de oxidação-redução, como é possível observar na Figura 3.1 (EPA, 1985).

3.4 Bactérias redutoras de sulfato (BSR)

As bactérias redutoras de sulfatos (BSR) estão abundantemente presentes e ativas no tratamento de águas residuais. A atividade das BSR nas águas residuais é, por norma, considerada desvantajosa, na medida em que promove a produção de sulfureto. O sulfureto está associado a odores e problemas de corrosão, o que se reflete num aumento dos custos de manutenção e investimento dos sistemas de drenagem e das ETAR. Para além disso, o H_2S é tóxico para todo o tipo de bactérias presentes no tratamento de águas residuais, tais como bactérias metanogénicas, acetogénicas, nitrificantes e para as próprias bactérias redutoras de sulfatos (Colleran et al., 1995; Lens et al., 1998). A Figura 3.2 ilustra, de forma sintetizada, as transformações resultantes da atividade biológica das BSR, em processos aeróbios e anaeróbios.

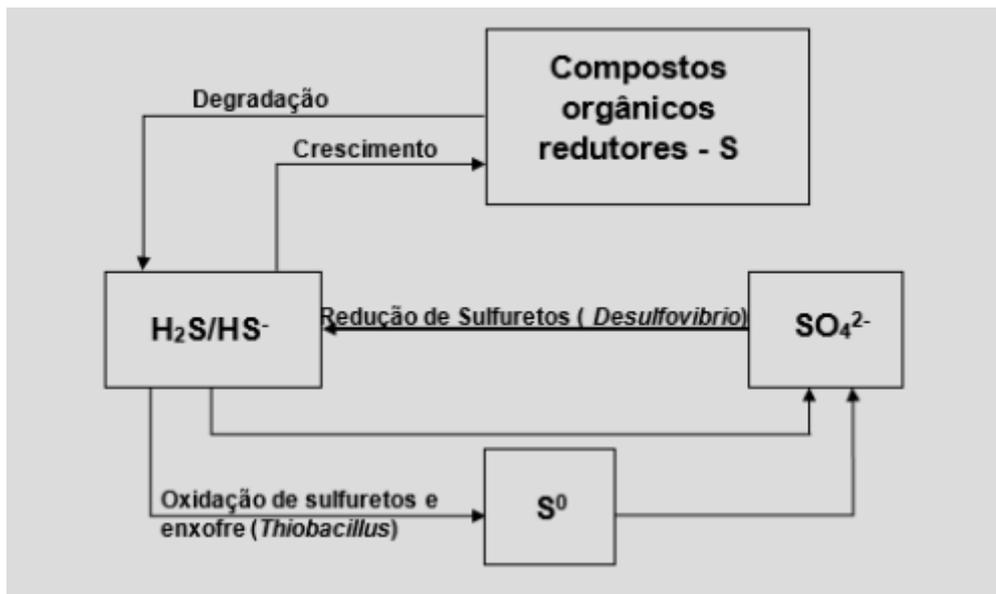


Figura 3.2 Processo metabólico aeróbio e anaeróbio das BSR em redes de drenagem de águas residuais (adaptado de Hvitved-Jacobsen et al., 2013)

A temperatura é também um fator importante na atividade biológica das bactérias redutoras de sulfato presentes no biofilme que se instala no interior das tubagens em redes de drenagem de águas residuais. Conseqüentemente, a taxa de produção de sulfetos aumenta em 7% por cada grau de aumento de temperatura acima dos 30°C (EPA, 1985).

As BSR apresentam também a peculiaridade de competirem com bactérias metanogênicas, o que implica a redução do potencial de formação de metano durante a produção de biogás, no tratamento anaeróbio de águas residuais (Colleran et al., 1995).

Por outro lado, têm sido estudadas possíveis aplicações benéficas das BSR no tratamento de águas residuais (Lens et al., 1998; Lens & Kuenen, 2001). Esses estudos demonstraram que, utilizando as BSR, é possível: diminuir a produção de lamas geradas no tratamento de AR (Lens et al., 2002); remover metais pesados através da precipitação de várias espécies de sulfetos (Lewis, 2010); diminuir substancialmente a presença de coliformes (Abdeen et al., 2010).

O processo de redução biológica do sulfato é mediado pelas bactérias redutoras de sulfato. Estas bactérias são microrganismos anaeróbios que utilizam o sulfato ou outros compostos oxidados de enxofre como aceptores de elétrons. Os substratos típicos para as BSR são o lactato, o etanol, o propionato e o H₂ (Lens & Kuenen, 2001).

As BSR podem ser diferenciadas em dois tipos: heterotróficas e autotróficas. As BSR heterotróficas utilizam compostos orgânicos como substratos; as autotróficas utilizam CO₂ como fonte de carbono e obtêm elétrons da oxidação de H₂. Num sistema de tratamento de águas residuais, o H₂ pode ser diretamente suplementado ao reator ou pode ser produzido a partir de vários doadores de elétrons, como é exemplo a glucose. Um aspeto adverso é que as BSR podem, para além da redução do sulfato, obter energia a partir da fermentação de matéria

orgânica na ausência de SO_4^{2-} . Esta capacidade permite-lhes sobreviver em reatores anaeróbios sob condições de privação de sulfato (Lens & Kuenen, 2001).

Na ausência de um recetor de eletrões, as BSR são capazes de crescer através de uma reação acetogénica ou fermentativa, usando piruvato, lactato ou etanol como substratos orgânicos. Em culturas mistas, como as existentes em reatores biológicos, as BSR passam a competir com outras bactérias por substratos comuns. Em geral, a competição de substrato em sistemas anaeróbios ocorre entre as BRS e bactérias fermentativas por açúcar e aminoácidos; entre as BRS e bactérias acetanogénicas por ácidos gordos voláteis e etanol; e entre as BRS e bactérias metanogénicas por acetato e hidrogénio. A importância da última competição determina o grau de produção de metano e sulfureto, sendo a razão CQO/ SO_4^{2-} um dos fatores chave para essa competição (Hulshoff Pol et al., 1998).

3.5 Sulfatos em águas residuais

Os sistemas de drenagem urbanos são um conjunto de infraestruturas que promovem interações entre o ciclo hidrológico e as atividades humanas, através da conjugação da recolha e transporte de águas residuais urbanas, domésticas ou industriais até às estações de tratamento (Butler & Davies, 2004).

Ao longo dos sistemas de drenagem e nas próprias estações de tratamento de águas residuais ocorrem processos físicos, químicos e biológicos, capazes de alterar as características qualitativas das AR (Marsalek et al., 2008).

São vários os parâmetros que caracterizam as águas residuais, sendo o enxofre um exemplo dos mesmos. Por norma, nos sistemas de drenagem de águas residuais, existem quatro fontes de enxofre, nomeadamente:

- Enxofre em combinações inorgânicas como sulfatos, tiosulfatos, etc., presentes na água de abastecimento;
- Enxofre em combinações inorgânicas como sulfatos, tiosulfatos, etc., presentes no solo ou nas águas superficiais que, por infiltração, são introduzidos nos sistemas de drenagem de água residual;
- Enxofre em combinações inorgânicas, proteínas, etc., ou como sulfatos inorgânicos de excrementos humanos;
- Enxofre em combinação orgânica ou inorgânica presente em resíduos industriais.

Nos sistemas de drenagem é expectável a presença de compostos de enxofre associados a descargas de águas residuais domésticas, no entanto estes compostos podem ter maior expressão quando ocorrem aflúncias de águas residuais industriais e intrusões salinas. Em águas residuais domésticas, por norma, o enxofre orgânico de origem proteica encontra-se presente em concentrações entre 3 a 6 mg/L; o enxofre orgânico proveniente dos detergentes encontra-se em concentrações de, aproximadamente, 4 mg/L. O enxofre inorgânico, sob a forma

de sulfato, está presente em quantidades que dependem da dureza da água, no entanto as concentrações podem variar, normalmente, entre 30 a 60 mg/L (Boon, 1995).

O sulfato é um composto comum presente nas águas residuais domésticas em concentrações entre 24 e 72 mg/L (Metcalf&Eddy, 2003). Não obstante, podem ser verificadas concentrações até 500 mg/L, devido à descarga de efluentes industriais ricos em SO_4^{2-} , à intrusão de águas subterrâneas salobras ou à intrusão direta de água do mar nas redes de drenagem. Por conseguinte, o aumento da contribuição da água do mar nas redes de drenagem, altera a razão CQO/ SO_4^{2-} . Estima-se que, em águas residuais com uma razão CQO/ SO_4^{2-} superior a 7,5, existem condições favoráveis à formação de sulfuretos (Malina et al., 1992).

A presença de água salgada nos afluentes da ETAR é uma realidade frequente que pode estar associada à descarga de efluentes salinos resultantes de indústrias (Hulshoff Pol et al., 1998) e, ainda, a infiltrações de água do mar através de coletores. Esta última origem está associada ao transporte de efluentes que ocorre por ação da gravidade ou através de sistemas de bombagem instalados em estações elevatórias (EE) (Wang et al., 2009; Woolard & Irvine, 1995).

Dos vários compostos de enxofre presentes em águas residuais, destacam-se os sulfuretos, como principal composto precursor da ocorrência de problemas de odores e corrosão nos sistemas de drenagem urbanos. Os sulfuretos estão frequentemente presentes em águas subterrâneas, no entanto, encontram-se também em águas residuais devido à decomposição da matéria orgânica, mas maioritariamente, devido à redução bioquímica de compostos inorgânicos de enxofre. O sulfureto também pode ser encontrado em concentrações elevadas em sistemas de drenagem e em ETAR, devido à redução do sulfato pelas BSR (EPA, 1985).

A principal origem dos sulfuretos é a sua formação no interior do biofilme e sedimentos presentes em sistemas de drenagem, a partir de substâncias que contêm enxofre ou compostos sulfurosos (orgânicos e inorgânicos) e, que são termodinamicamente estáveis à temperatura ambiente, como é o caso do ião sulfato (SO_4^{2-}), do ião bissulfato (HSO_4^-), do enxofre elementar (S^0), do ião sulfureto (S^{2-}), do ião hidrogenossulfureto (HS^-) e do sulfureto de hidrogénio (H_2S) (ASCE, 1989).

A formação de sulfuretos é, então, influenciada pela presença de sulfatos. Outros parâmetros que influenciam a sua formação são: a disponibilidade de matéria orgânica e nutrientes, a temperatura, o oxigénio dissolvido, o tempo de retenção e o potencial redox (Pomeroy & Bowlus, 1946).

Os sulfuretos, quando presentes em águas residuais, conduzem à formação de sulfureto de hidrogénio que, ao ser libertado para a atmosfera sob a forma de gás sulfídrico, pode resultar em consequências corrosivas, tóxicas e de maus odores (Hvitved-Jacobsen et al., 2013; Yongsiri, Vollertsen, & Hvitved-Jacobsen, 2005).

Na ausência de oxigénio, são estabelecidas condições de septicidade que são associadas à formação de sulfuretos. Nesse contexto, a maior contribuição para a formação de

sulfureto de hidrogénio (H_2S) é a redução biológica do ião sulfato, pela ação das BSR. As principais bactérias responsáveis pela maioria das reduções do ião sulfato são as *Desulfovibrio sp.*, que se encontram no biofilme presente nas tubagens da rede de drenagem (Firer et al., 2008). Por sua vez, o H_2S pode sofrer a oxidação a ácido sulfúrico, em determinadas condições favoráveis para o desenvolvimento das bactérias intervenientes no processo. Os efeitos deste ácido são graves, no que diz respeito à corrosão, o que requer custos e investimentos elevados nas infraestruturas dos sistemas de drenagem (ASCE, 1989).

Nas redes de drenagem de águas residuais, é frequente a ocorrência de odores. Tal justifica-se pela presença de sulfureto de hidrogénio na fase gasosa. Este composto forma-se devido à redução do SO_4^{2-} pelas bactérias redutoras de sulfato, em condições anaeróbias. Estas bactérias encontram-se no biofilme e sedimentos presentes nas tubagens que revestem as redes de drenagem (McGhee, 1991; Zhang et al., 2008). As BSR subsistem, principalmente, com valores de pH entre 5,5 e 9. Uma inibição significativa destas bactérias não ocorrerá em condições de pH abaixo de 10. Portanto, a distribuição relativa entre os dois componentes de sulfureto, com um nível de oxidação de -2 , H_2S e HS^- , está dependente do pH (Talaiekhzani et al., 2016).

No que concerne a situações onde se verifica um caudal menor, por norma, o tempo de retenção hidráulico é maior, o que resulta num aumento do tempo de contacto entre as BSR, o substrato e sulfatos presentes na água residual. Consequentemente, a produção de H_2S aumenta (Talaiekhzani et al., 2016).

A corrosão é também uma consequência de elevados teores de sulfatos nas águas residuais; ocorre devido à presença de ácido sulfúrico (H_2SO_4) nas redes de drenagem. A bactéria *Thiobacillus*, presente no biofilme do topo das tubagens da rede de drenagem, oxida o ácido sulfídrico (H_2S) dando origem ao ácido sulfúrico. Este processo ocorre na presença de oxigénio ainda que seja em concentrações reduzidas (Talaiekhzani et al., 2016). A corrosão das tubagens implica acréscimos de custos relativos à manutenção e recuperação das infraestruturas. Com teores de sulfuretos entre 0,1 e 0,5 mg/L dissolvido na água residual já são detectáveis danos de corrosão e acima de 2 mg/L os danos são considerados graves (Nielsen et al., 2005).

Como já foi referido anteriormente, no que diz respeito à digestão anaeróbia de lamas, elevadas concentrações de sulfatos interferem com a actividade de microrganismos presentes no digestor. Devido à competição entre as BSR e as bactérias metanogénicas, a produção de metano fica comprometida. Deste modo, a predominância das BSR provoca o aumento de sulfureto de hidrogénio no biogás.

Águas residuais que contenham sulfato, normalmente, são tratadas através de métodos físico-químicos e biológicos (Mohan et al., 2004). A remoção de sulfato das águas é um processo bastante complexo dada a sua elevada solubilidade e estabilidade em soluções aquosas. Algumas das técnicas utilizadas para remoção de SO_4^{2-} são: troca iónica, osmose inversa, eletrodialise, precipitação química e tratamento biológico. A adsorção de sulfatos tem vindo a ser

objeto de alguns estudos e mostrou ser eficiente quando os adsorventes são ativados quimicamente. O carvão ativado granular (CAG) e resinas de permuta iônica têm sido estudados para remoção de sulfato em águas residuais. No entanto, o CAG demonstra uma capacidade de adsorção reduzida e as resinas envolvem custos muito elevados (Fernando et al., 2018; Haghsheno et al., 2009).

Os métodos físico-químicos são eficazes, no entanto existem algumas desvantagens que limitam a sua utilização, tais como os custos e consumos energéticos associados, e a separação e eliminação apropriada da fase sólida (Lens et al., 1998).

A precipitação química através da adição de cristais de bário ou cálcio é uma alternativa para remover SO_4^{2-} dissolvido, principalmente se aplicada ao tratamento de águas residuais que contenham concentrações elevadas de sulfato (Silva et al., 2002). Por exemplo, em efluentes ácidos de minas, verificou-se a adoção do método de precipitação com cal por forma a remover sulfatos (Moret & Rubio, 2003). Neste caso, torna-se necessária a implementação de um sistema de separação do precipitado da água residual.

Do ponto de vista do tratamento biológico, os sulfatos são, geralmente, removidos por processos anaeróbios. Este tipo de tratamento apresenta restrições visto que, em condições anaeróbias, a redução do sulfato leva à produção de compostos odoríferos e corrosivos (Shayegan et al., 2005). As espécies de sulfuretos produzidas após a redução de SO_4^{2-} , em ambientes anaeróbios, são S^{2-} , HS^- e H_2S em solução. De entre as espécies formadas, o S^{2-} e o HS^- são ionizadas e o H_2S é não ionizada, pelo que esta última tem a capacidade de ultrapassar as membranas celulares, tornando-se mais tóxica (Hulshoff Pol et al., 1998).

No entanto, a redução biológica de sulfato tem sido reconhecida como um método eficiente para a sua remoção em águas residuais. A conjugação de métodos físicos e químicos com os métodos biológicos tem sido considerada uma alternativa para remoção de SO_4^{2-} (Silva et al., 2002).

4 Remoção por adsorção

4.1 Considerações introdutórias

O presente estudo relativo ao potencial de reutilização de lamas de ETA para remoção de sulfatos permite identificar possíveis processos que possam decorrer entre o contacto entre as lamas com carvão ativado e os sulfatos. Dado que as lamas em estudo contêm carvão ativado na sua composição, prevê-se que a adsorção seja um dos mecanismos que possa ocorrer para remoção de SO_4^{2-} .

Para o efeito, o presente capítulo insere-se com o intuito de elucidar o processo de adsorção, as vantagens e desvantagens do mesmo, e os mecanismos que lhe estão inerentes. É também apresentada uma breve descrição e caracterização do carvão ativado, um dos adsorventes mais utilizados a nível mundial.

4.2 Processo de adsorção

No que concerne às diferentes tecnologias existentes para processos de tratamento de água, destaca-se a adsorção, que tem sido reconhecida como uma tecnologia bastante viável. Este processo pode ser utilizado para o tratamento de águas de abastecimento, águas residuais, águas subterrâneas e efluentes industriais (Bonilla-Petriciolet et al., 2017).

Todos os métodos de tratamento apresentam fronteiras técnicas e económicas quando aplicados à vida real, no entanto a adsorção apresenta vantagens significativas no que diz respeito à facilidade e flexibilidade na sua aplicação, ao desempenho versátil, à viabilidade económica e ao baixo consumo energético associado. Ainda assim, estes últimos pontos referidos dependem de vários fatores, tais como o tipo de adsorvente utilizado, as propriedades dos fluidos e dos poluentes a serem removidos, as condições operacionais, entre outros (Bonilla-Petriciolet et al., 2017). Esta técnica de separação apresenta ainda uma mais valia importante que é a possibilidade de regenerar e reutilizar o adsorvente e recuperar os adsorbatos (Mohanty et al., 2006; Bonilla-Petriciolet et al., 2019).

A adsorção apresenta inúmeras vantagens de utilização, tais como a remoção de cor, odor e a redução significativa de micropoluentes presentes quer em águas subterrâneas, quer em águas residuais urbanas e industriais. Para estes efeitos, torna-se essencial a seleção e doseamento adequados de um adsorvente com as características físico-químicas apropriadas (Bonilla-Petriciolet et al., 2019).

Inicialmente, quando se começou a utilizar a adsorção como técnica no tratamento de águas, o foco principal era a remoção de substâncias que conferissem cor e odor à água. No entanto, esta técnica é já utilizada para reduzir concentrações de vários micropoluentes presentes em vários tipos de águas (Bonilla-Petriciolet et al., 2019; Luo et al., 2014). O processo de adsorção é competitivo e versátil no tratamento de águas residuais à escala industrial, devido

à sua elevada eficiência numa variada gama de solutos, mesmo em concentrações baixas (Bhatnagar et al., 2013; Khan et al., 2015).

A adsorção adquire inúmeras vantagens em relação a outras técnicas convencionais de tratamento de águas, como por exemplo: tem capacidade para remover constituintes orgânicos e inorgânicos mesmo em concentrações reduzidas; apresenta a possibilidade de se utilizarem adsorventes de baixo custo que podem ser regenerados; tem elevada eficiência de remoção de micropoluentes; é um processo que não produz subprodutos ativos ou potencialmente tóxicos; e pode ainda ser aplicada contínua ou descontinuamente (Inglezakis & Poulopoulos, 2006; Mohanty et al., 2006). Posto isto, o processo de adsorção constitui uma técnica de tratamento com características bastante singulares.

No entanto, a adsorção apresenta também algumas desvantagens, como é o caso da complexidade de seleção do adsorvente a aplicar; limitação dos ciclos de reutilização e o custo associado à etapa de regeneração do adsorvente (Inglezakis & Poulopoulos, 2006).

A adsorção pode então ser definida como um processo físico-químico que consiste na transferência de uma ou mais substâncias presentes em meio líquido ou gasoso, para a superfície de um sólido poroso. Este processo ocorre por força de interações entre a substância a adsorver (adsorbato) e o sólido poroso (adsorvente) (Bansal & Goyal, 2005; Rouquerol et al., 2013; Speight, 2017). Caracteriza-se pela adesão de moléculas, átomos ou iões na interface ou superfície de um adsorvente (Bansal & Goyal, 2005).

O processo de adsorção pode ser reversível, sendo que o processo de remoção do adsorbato da superfície do adsorvente denomina-se por dessorção (Dąbrowski, 2001).

A capacidade de adsorção está fortemente dependente de forças de interação entre o adsorvente e o adsorbato. Posto isto, as interações podem ser distinguidas como físicas ou químicas, e dependem de fatores como o tamanho e a distribuição dos poros, e também da natureza da superfície do adsorvente (Metcalf & Eddy, 2003). Distinguem-se, assim, dois tipos de adsorção: a adsorção física e a adsorção química (Inglezakis & Poulopoulos, 2006; Metcalf&Eddy, 2003; Rouquerol et al., 2013).

A adsorção física ocorre, essencialmente, através de forças intramoleculares fracas do tipo de *Van der Waals*; neste caso existe a possibilidade de se formar uma camada (monocamada) ou várias camadas compostas por moléculas sobrepostas (multicamadas). À medida que a formação destas camadas aumenta, a força de adsorção diminui. Neste tipo de interação não se verifica alteração química das moléculas adsorvidas. É um processo que se caracteriza por ser rápido, não específico e reversível (Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Inglezakis & Poulopoulos, 2006; Rouquerol et al., 2013).

No que diz respeito à adsorção química, verifica-se a formação de ligações covalentes entre o adsorbato e o adsorvente e há libertação de energia sob a forma de calor, sendo este um processo exotérmico. O calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza do calor de reação. Na adsorção química estão envolvidas ligações, em locais reativos do adsorvente com o

adsorbato, de carácter químico e são, por norma, consideradas fortes. Este tipo de adsorção pode ser estabelecido a partir de grupos funcionais ou espécies químicas inorgânicas presentes na superfície do adsorvente (catiões, óxidos, entre outros) (Speight, 2017). Caracteriza-se pela partilha de eletrões entre os compostos adsorvidos e a superfície do adsorvente, resultando numa alteração da distribuição das cargas eletrónicas da molécula adsorvida. Este tipo de adsorção é muito específico visto que ocorre apenas entre determinados adsorventes e compostos a serem adsorvidos. É também caracterizado pela possibilidade de formação de uma única camada (adsorção em monocamada), visto que as moléculas adsorvidas estão ligadas à superfície do adsorvente e vão ocupar lugares específicos na superfície (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006).

Salienta-se que a adsorção é influenciada por vários fatores, sendo estes a natureza física e química do adsorvente, a sua estrutura porosa, a natureza do adsorbato, a presença de grupos funcionais, e o tempo de contacto entre o adsorbato e adsorvente. Depende também das propriedades da solução, tais como o pH do meio e a força iónica (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006; Metcalf&Eddy, 2003).

4.3 Adsorvente – Carvão Ativado

Usualmente, os adsorventes aprovencionam uma elevada área de superfície, que interage com as substâncias contaminantes e podem adsorvê-las quer por interação física, quer por interação química. Posto isto, a estrutura dos poros do adsorvente é uma variável crítica do processo de adsorção. O número total de poros, a sua forma e o tamanho determinam a capacidade de adsorção, e até mesmo a taxa de adsorção dinâmica do material (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006).

De entre os sólidos mais utilizados como adsorventes, o carvão ativado (CA) é um dos que adquire especial importância, dada a sua versatilidade. O CA inclui uma vasta gama de materiais à base de carbono amorfo preparados de forma a que apresentem um elevado grau de porosidade e uma elevada área superficial (Çeçen & Aktas, 2011). Este adsorvente pode ser obtido através de vários materiais precursores, tais como madeira, casca de coco, carvão mineral, derivados de biomassa, lignite, entre outros. O material precursor deve apresentar um teor elevado em carbono, mas baixo em matéria inorgânica (cinzas) (Bandosz & Ania, 2006; Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

Os métodos existentes de ativação do carvão ativado podem ser de natureza física ou química (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006). A ativação permite aumentar a área superficial e a porosidade do adsorvente; permite ainda adicionar grupos funcionais à sua superfície de acordo com a aplicação desejável para o adsorvente escolhido (Abioye & Ani, 2015; Yahya et al., 2015).

A ativação física é, normalmente, caracterizada por duas etapas: a carbonização e a ativação (Ioannidou & Zabaniotou, 2007; Lamine et al., 2014). Inicialmente, o material é carbonizado a uma temperatura compreendida entre 400 e 850 °C, em atmosfera inerte.

Posteriormente, o material carbonizado é ativado através do contato com gases oxidantes (tais como vapor de água, CO₂ ou ar), a temperaturas elevadas (700 a 950°C) (Abioye & Ani, 2015; Yahya et al., 2015). O tempo de contacto entre o material e o gás oxidante está dependente das características que se pretendem obter no carvão final. O principal objetivo deste tipo de ativação é o desbloqueamento dos poros - que durante a carbonização ficaram com resíduos – e ainda o desenvolvimento de porosidade do material (Abioye & Ani, 2015).

Durante este processo ocorrem reações químicas entre o material e o agente ativante que levam à formação de meso e microporos, os quais constituem a estrutura porosa do carvão ativado (Abioye & Ani, 2015; Ioannidou & Zabaniotou, 2007).

Na ativação química, as etapas de carbonização e ativação química ocorrem em simultâneo. O material precursor é submetido a impregnação com ativantes químicos, durante um tempo de contacto que varia consoante as características do agente químico utilizado e do precursor (Lamine et al., 2014). O ZnCl₂, KOH, NaOH, H₃PO₄ e FeCl₃ são alguns dos agentes químicos ativantes usualmente utilizados para este processo (Abioye & Ani, 2015; Ioannidou & Zabaniotou, 2007). O material impregnado é, posteriormente, tratado termicamente sob uma atmosfera inerte, com temperaturas entre 300° e 950°. O principal objetivo desta ativação é a o desenvolvimento da porosidade mas também a introdução de grupos funcionais à superfície dos carvões (Abioye & Ani, 2015; Lamine et al., 2014).

A ativação química oferece mais vantagens em relação à ativação física na medida em que produz carvão ativado com uma elevada área superficial. No entanto, existem algumas desvantagens associadas ao processo, como é o caso do custo associado aos agentes químicos ativantes (Abioye & Ani, 2015; Ioannidou & Zabaniotou, 2007) e a etapa de lavagem do carvão que se revela bastante morosa.

A estrutura do adsorvente é composta por vários poros e estes podem ser classificados de acordo com o seu tamanho. Atualmente, a classificação adotada pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) define as seguintes categorias de poros (Bansal & Goyal, 2005):

- Microporos, com diâmetros inferiores a 2 nm;
- Mesoporos, com diâmetros compreendidos entre 2 e 50 nm;
- Macroporos, com diâmetros superiores a 50 nm.

Estes poros são importantes para a transferência de massa dos adsorbatos, durante o processo de adsorção. A Figura 4.1 apresenta a estrutura porosa do carvão ativado.

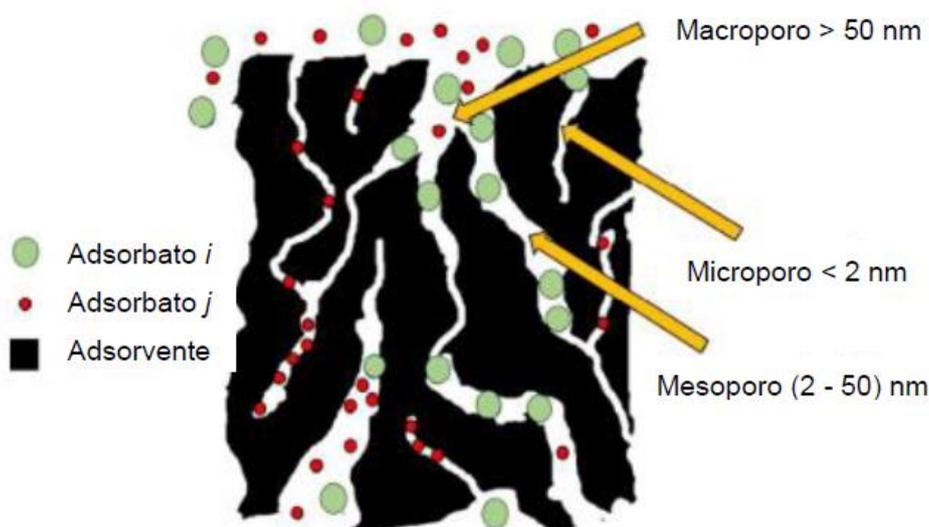


Figura 4.1 Estrutura dos poros do Carvão Ativado (adaptado de (Bonilla-Petriciolet et al., 2019).

O conhecimento da distribuição e tamanho dos poros é fundamental na medida em que facilita a compreensão do comportamento dos adsorventes e os fenômenos específicos associados a cada grupo de poros. Cada categoria de poros apresenta também uma função específica no processo de adsorção. Os microporos constituem cerca de 95% da superfície total do carvão ativado, portanto, esta categoria de poros determina, consideravelmente, a capacidade total de adsorção. No que diz respeito aos macroporos e mesoporos, estes funcionam como transportadores das moléculas do adsorbato até aos poros mais reduzidos, situados no interior do carvão. Podem influenciar a cinética de adsorção (Bansal & Goyal, 2005).

O CA é também caracterizado pela sua baixa densidade, elevada microporosidade, ampla gama de grupos funcionais na superfície, que permitem interações físicas e químicas com os adsorbatos, elevada resistência mecânica e velocidades de adsorção elevadas. A propriedade principal e muito única do carvão ativado é a sua área de superfície muito elevada, atingindo mais de 2000 m²/g (Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006b).

O carvão ativado pode ser utilizado na forma de pó (CAP) ou granulado (CAG). No que diz respeito ao tratamento de águas e águas residuais, o carvão ativado granular é um adsorvente utilizado como meio filtrante e é indicado para a remoção de compostos aromáticos, poliaromáticos, pesticidas, herbicidas, cianotoxinas, detergentes e matéria orgânica natural (MON) (Bansal & Goyal, 2005). O carvão ativado em pó pode ser doseado num sistema de lamelas ativadas e como coagulante (Çeçen & Aktas, 2011).

A adsorção com CA é, usualmente, aplicada para controlo do sabor e odor na água potável (Kovalova et al., 2013). O CAP tem sido considerado como um adsorvente eficaz para o tratamento de compostos orgânicos persistentes/não-biodegradáveis. Uma vantagem da utilização de CAP é que este pode ser doseado continuamente ou apenas ocasionalmente (por

exemplo, sazonalmente) quando o risco de vestígios orgânicos é elevado e quando a qualidade da água bruta sofre alterações (Alves, 2010; Rosa et al., 2009). No tratamento de águas ou águas residuais, o desempenho do CAP está dependente da dose aplicada do mesmo, do tempo de contacto entre o carvão e a água, bem como da composição da água ou água residual.

Tratamentos de água com recurso ao carvão ativado, sob a forma de pó ou granular, têm uma aplicabilidade cada vez maior no controlo de cheiros e sabores, e na remoção de contaminantes específicos, como é o caso de cianotoxinas, pesticidas, trihalometanos, matéria orgânica natural (Alves, 2010; Rosa et al., 2009). Os usos do carvão ativado são generalizados, sendo que as suas aplicações podem ser em processos de adsorção em fase líquida e fase gasosa. No que diz respeito à sua aplicação em fase gasosa, normalmente, o CA é utilizado sob a forma granular ou em fibras. O CA aplicado na fase líquida apresenta um maior volume macroporoso, o que permite uma difusão mais rápida do líquido para os micro e mesoporos; os poros com diâmetros superiores também permitem a adsorção de moléculas de maiores dimensões que, normalmente, está associadas a soluções líquidas (Allen et al., 1998).

O carvão ativado é amplamente utilizado para a remoção de diferentes contaminantes da água devido à sua grande área de superfície e estrutura porosa (Hong et al., 2017). Em relação à adsorção de sulfatos por CA, tem sido verificado que o uso do CA “puro” é pouco eficiente, sendo que deve ser modificado para aumentar a capacidade de adsorção do mesmo (Hong et al., 2014).

4.4 Cinética de adsorção

O estudo cinético permite obter uma análise do desempenho dos adsorventes, bem como a eficiência do processo de adsorção. A cinética de adsorção depende da interação entre o adsorbato e o adsorvente (Ho, 2004). Os aspetos cinéticos da adsorção devem ser avaliados a fim de conhecer mais detalhes sobre os seus mecanismos, características e possibilidades de aplicação (Bonilla-Petriciolet et al., 2017).

São vários os fatores que determinam a velocidade do processo de adsorção, entre os quais se destacam as propriedades estruturais do adsorvente (porosidade, área específica e tamanho das partículas), as propriedades do adsorbato (concentração e tamanho molecular) e o tipo de interações entre o adsorbato e o adsorvente (Oliveira et al., 2005).

A cinética de adsorção traduz a variação da concentração de adsorbato em função do tempo de contacto entre o adsorbato e o adsorvente. Os dados cinéticos podem determinar o tempo de residência para atingir a concentração necessária do adsorvente, tornando possível a conceção e funcionamento de um equipamento de adsorção e definindo o desempenho em sistemas descontínuos e contínuos (Qiu et al., 2009).

Foram sugeridos vários modelos matemáticos para descrever o processo de adsorção, que são classificados como modelos de difusão e modelos de reação de adsorção. Ambos são úteis para descrever as peculiaridades cinéticas inerentes à adsorção (Qiu et al., 2009).

Os modelos de reação baseiam-se na adsorção como um único fenômeno, ao contrário do modelo difusivo. Nos ensaios em *batch*, os modelos mais utilizados são o modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (Largitte & Pasquier, 2016; Qiu et al., 2009), que serão aplicados ao presente estudo. O conhecimento do tipo de modelo que melhor caracteriza o sistema de adsorção é útil na medida em que torna possível prever a etapa ou mecanismo limitante do processo de adsorção.

4.4.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren, em 1898, onde foi apresentada uma reação simples de pseudo-primeira ordem. Este modelo estabelece como principal variável a diferença entre a massa de adsorbato adsorvida, por massa de adsorvente existente em solução, num determinado tempo (q_t), e a massa de soluto adsorvido em equilíbrio (q_e). Deste modo, é possível determinar a velocidade a que ocorre a adsorção através da expressão 4.1 (Qiu et al., 2009).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad 4.1$$

Onde:

k_1 – constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

q_t – massa de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente no tempo t (mg/g);

q_e – massa de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

t – tempo (minutos).

Por integração da expressão 4.1 com as condições $q_t = 0$ quando $t = 0$; e $q_t = q_t$ quando $t = t$, obtém-se a expressão 4.2 que, aplicada aos resultados experimentais, permite obter a constante cinética a partir do declive e o q_e a partir da ordenada na origem.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad 4.2$$

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem também pode ser apresentado na sua forma não linear (expressão 4.3).

$$q_t = q_e \times [1 - e^{-(k_1 \cdot t)}] \quad 4.3$$

4.4.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Em 1995, Ho descreveu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, onde considera que a velocidade de adsorção é proporcional ao quadrado da diferença entre q_e (mg/g) e q_t (mg/g). Este modelo pode ser representado pela expressão 4.4 (Qiu et al., 2009).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad 4.4$$

Onde:

k_2 – constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);

q_t – massa de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente no tempo t (mg/g);

q_e – massa de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g).

Da integração da expressão 4.4 para as condições $t = 0$, $t = t$, $q_t = 0$ e $q_t = q_t$, obtém-se a expressão 4.5:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad 4.5$$

O declive da expressão 4.5 representa o inverso de q_e ; a ordenada na origem representa o inverso do produto da constante de pseudo-segunda ordem por q_e^2 .

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem também pode ser apresentado na sua forma não linear (expressão 4.6).

$$q_t = \frac{k_2 \times q_e^2 \times t}{1 + q_e \times k_2 \times t} \quad 4.6$$

4.5 Isotérmicas de adsorção

As isotérmicas de adsorção são um conceito fundamental na ciência da adsorção. Pode definir-se como sendo a relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a pressão ou concentração na fase líquida, a temperatura constante (Dąbrowski, 2001).

A adsorção é um processo dinâmico onde o adsorbato é, continuamente, adsorvido e desorvido do adsorvente. Quando a velocidade de adsorção é igual à velocidade de desorção, pode dizer-se que o sistema se encontra em equilíbrio. A representação deste equilíbrio em função da concentração, na fase líquida, e com a temperatura constante, é denominada por isotérmica de adsorção.

4.5.1 Modelo de Langmuir

Langmuir desenvolveu um modelo que é baseado na adsorção numa superfície homogénea, caracterizado pela adsorção em monocamada. Este modelo pressupõe que: as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos; cada centro ativo da superfície do adsorvente só pode acomodar uma entidade adsorvida (adsorção em monocamada); e a energia do adsorbato é a mesma em todos os centros ativos da superfície do adsorvente e não está dependente da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos centros ativos vizinhos (Langmuir, 1916, 1918)

O modelo pode ser descrito pela sua forma não linear (expressão 4.7) e pela forma linear (expressão 4.8).

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad 4.7$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\text{máx}}} + \frac{1}{q_{\text{máx}}} C_e \quad 4.8$$

Onde:

q_e – quantidade de adsorbato no equilíbrio (mg/g);

K_L – constante de Langmuir (L/mg);

$q_{\text{máx}}$ – capacidade de adsorção da monocamada (mg/g);

C_e – concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L).

Da linearização do modelo de Langmuir, a partir do declive obtém-se o valor de $q_{\text{máx}}$ e a ordenada na origem fornece o valor de K_L , sendo este último uma medida direta da afinidade entre o adsorbato e o adsorvente.

4.5.2 Modelo de Freundlich

A expressão de Freundlich aplica-se, normalmente, a processos em que ocorre adsorção em superfícies em que a distribuição de energia não é uniforme. Este modelo difere do modelo anteriormente apresentado (Langmuir), visto que considera a adsorção em multicamada, com sobreposição do adsorbato na superfície do adsorvente. É um modelo que assume que, em fase líquida, com o aumento da concentração do adsorbato, se verifica um aumento deste na superfície do adsorvente (Bonilla-Petriciolet et al., 2017).

A forma não linear e linear do modelo de Freundlich são apresentadas na expressão 4.9 e na expressão 4.10, respetivamente.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad 4.9$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad 4.10$$

Onde:

q_e – massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg/g);

K_F – constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$);

C_e – concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L);

$1/n$ – parâmetro de intensidade de adsorção de Freundlich (adimensional).

5 Caso de estudo

Em termos metodológicos optou-se por validar o potencial de utilização das lamas contendo carvão ativado, produzidas em ETA, recorrendo a casos de estudo reais. Foram selecionadas as ETA de Santa Águeda e do Caldeirão, onde foram recolhidas as respetivas LETA.

5.1.1 ETA de Santa Águeda

A Estação de Tratamento de Água de Santa Águeda encontra-se em funcionamento desde 1989, captando água da albufeira do mesmo nome, localizada no rio Ocreza (um afluente do rio Tejo) e é gerida pela EPAL. Nas suas instalações, é tratada água que abastece as populações dos municípios de Castelo Branco, Idanha-a-Nova, Vila Velha de Rodão e parte do município do Fundão. A estação sofreu sucessivas adaptações e melhoramentos para fazer face ao desenvolvimento da população servida e à alteração da qualidade da água bruta, o que representou um investimento de 4,2 milhões de euros. Esta ETA tem capacidade para servir 63 mil habitantes e está dimensionada para tratar um caudal máximo de 2200 m³ /h de água. As etapas da linha de tratamento que carecem de doseamento de reagentes, e os respetivos reagentes, são:

- Sistema de pré-oxidação com ozono (produzido na instalação a partir de oxigénio);
- Remineralização com hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), sob a forma de leite de cal, e dióxido de carbono (CO₂);
- Pré-oxidação intermédia com cloro (Cl) gasoso, que é utilizado quando se regista agravamento no que diz respeito à qualidade da água bruta;
- Coagulação com Polihidroxiclorosulfato de alumínio (WAC – AB na designação comercial);
- Adsorção com carvão ativado em pó (CAP), que é adicionado na Câmara de Mistura Rápida;
- Desinfecção intermédia com cloro gasoso (adicionado a montante da etapa de filtração) que é de carácter opcional;
- Correção de pH com Ca(OH)₂, sob a forma de água de cal;
- Desinfecção final com cloro gasoso.

No tratamento da fase sólida é estimado que sejam produzidas 1166 toneladas de lamas por ano (EPAL, 2016). A linha de tratamento da fase sólida tem os processos seguintes:

- Armazenamento da água de lavagem dos filtros e purga dos decantadores;
- Armazenamento e bombagem de insolúveis de cal;
- Espessamento gravítico lamelar;
- Mistura e homogeneização de lamas;

- Desidratação com centrífuga.

Na Figura 5.1. apresenta-se o esquema da linha de tratamento da ETA de Santa Águeda.

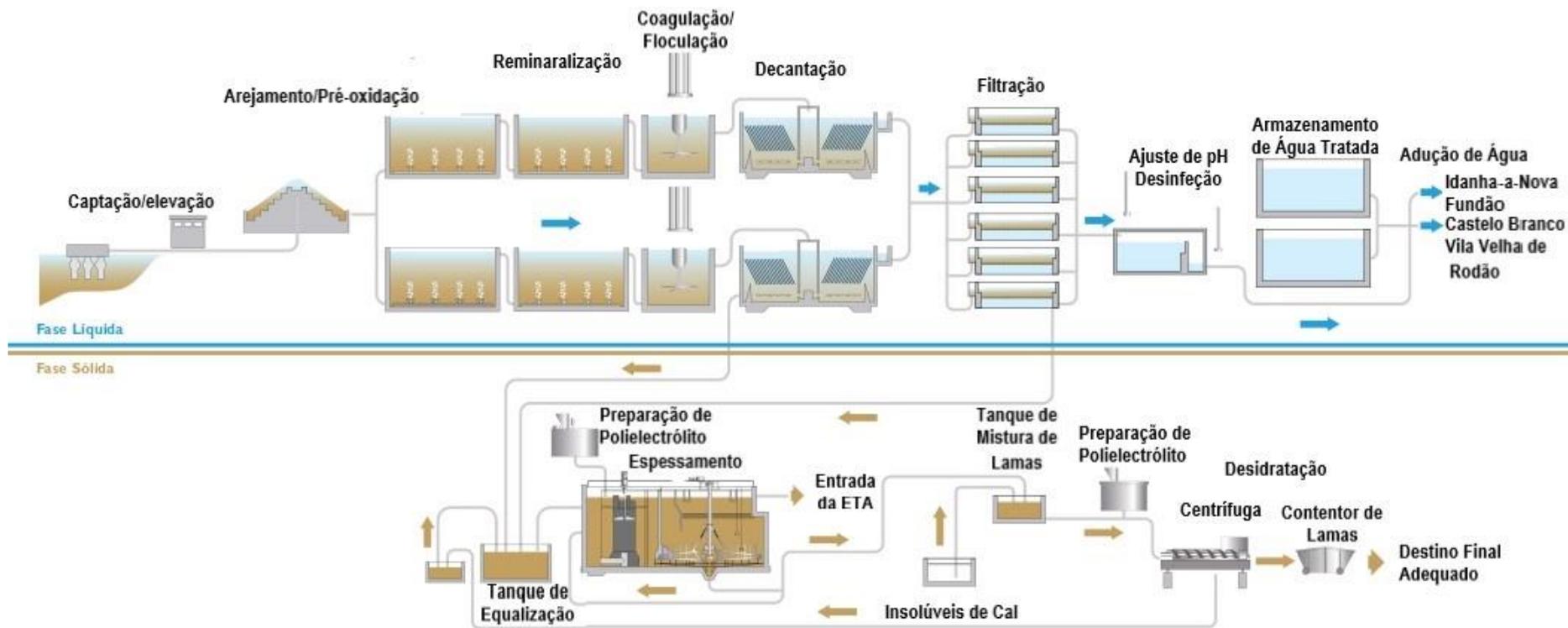


Figura 5.1 Esquema de Tratamento da ETA de Santa Águeda (Fonte: Águas de Portugal n.d.).

5.1.2 ETA do Caldeirão

A Estação de Tratamento de Água do Caldeirão foi concebida com o objetivo de satisfazer as necessidades de abastecimento de água dos municípios da Guarda e parte dos municípios de Pinhel e Celorico da Beira. Esta ETA está dimensionada para tratar um caudal máximo de 1000 m³/hora, servindo, atualmente, cerca de 39125 habitantes.

O procedimento inerente ao tratamento de água na ETA do Caldeirão é constituído pela fase líquida e pela fase sólida (Figura 5.2). No que diz respeito à fase líquida, esta é constituída pelas seguintes etapas:

- Captação de água da albufeira do Caldeirão, que é constituída por quatro grupos eletrobomba submersíveis instalados numa jangada flutuante, que permitem acompanhar a variação do nível da água;
- Pré-Oxidação, sendo esta realizada por de injeção de dióxido de cloro (ClO₂) ou hipoclorito de sódio (NaClO). Desde janeiro de 2020 que está a ser utilizado o oxidante NaClO, que permite oxidar a matéria orgânica presente na água captada e garantir melhores condições nas etapas seguintes;
- Remineralização através do doseamento de Ca(OH)₂, sob a forma de leite de cal, em suspensão, conjugada com a adição de CO₂ de modo a assegurar o equilíbrio calcocarbónico da água;
- A coagulação consiste na aglutinação das partículas em suspensão de forma a possibilitar a formação de flocos de maiores dimensões. Esta etapa do tratamento é garantida por duas câmaras de mistura sendo que a primeira câmara promove uma mistura rápida e a segunda promove uma mistura lenta. O coagulante utilizado é um Polihidroxíclorosulfato de alumínio (designação comercial WAC - AB). É também efetuada a injeção de uma suspensão de CAP;
- A decantação ocorre em três decantadores *Pulsator*, que permitem a clarificação da água, ou seja, a separação da fase líquida (água) e da fase sólida (lamas) por ação da gravidade;
- A água clarificada proveniente dos decantadores é reunida em duas caleiras e distribuída por 11 filtros de areia gravíticos que realizam uma afinação/clarificação da água;
- A desinfecção final permite eliminar microrganismos residuais que ainda possam existir na água, através da adição de NaClO, e permite também proteger a água tratada de possíveis recontaminações durante o seu percurso até ao consumidor;
- A cisterna de água tratada permite o armazenamento da água após o tratamento descrito e constitui a etapa final da linha de tratamento.

A fase sólida consiste no tratamento das lamas produzidas na ETA e engloba os seguintes processos:

- O espessamento das águas sujas (provenientes da lavagem dos filtros e das purgas de

lamas dos decantadores) é realizado em espessador gravítico e com a adição de um polieletrólito, onde ocorre a concentração das lamas enviadas por bombagem a partir do tanque de equalização;

- A desidratação mecânica das lamas ocorre num filtro prensa, sendo previamente adicionado um polieletrólito, por forma a promover a separação da água e uma maior concentração nas lamas;
- As lamas desidratadas são encaminhadas para destino final adequado.

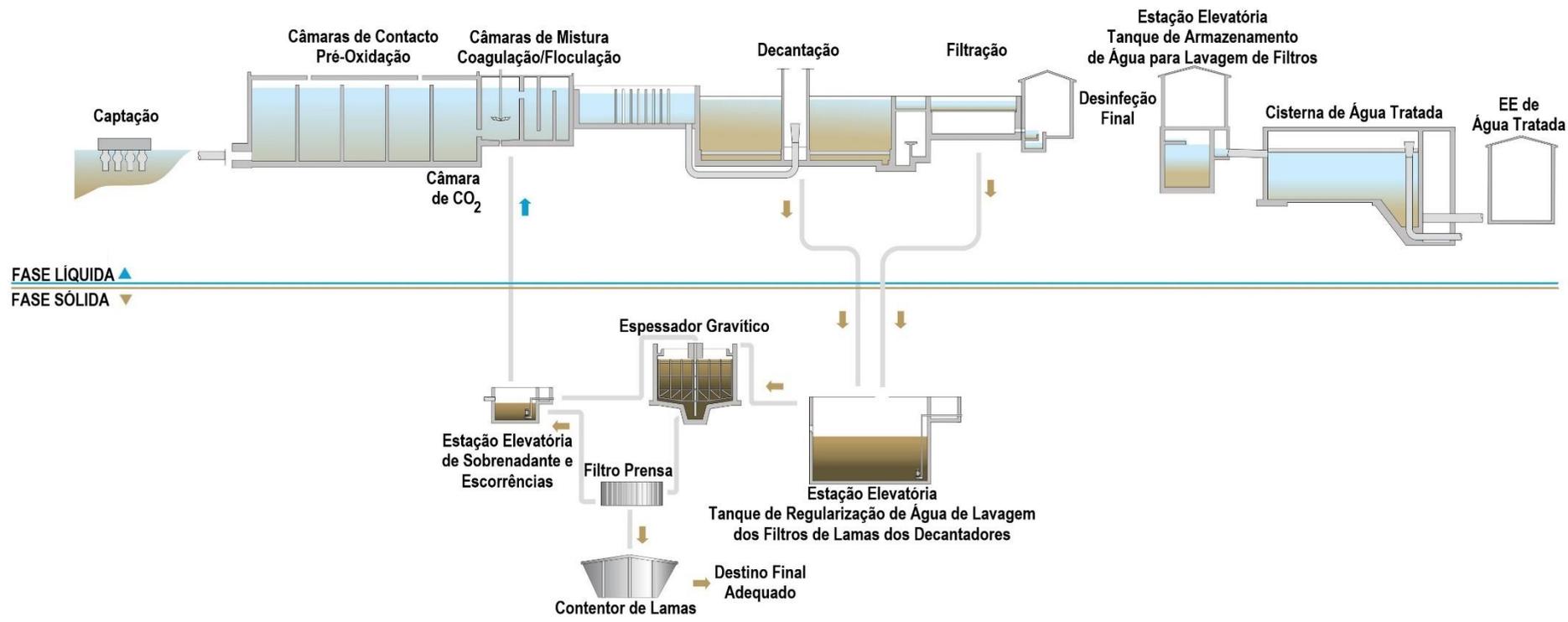


Figura 5.2 Esquema de Tratamento da ETA do Caldeirão (Fonte: Águas de Portugal, n.d.).

6 Metodologia de Investigação e Plano Experimental

Com o objetivo de avaliar o desempenho das lamas de ETA como adsorvente, estudou-se a eficiência e capacidade de adsorção das mesmas. Os ensaios realizados foram concebidos de forma a identificar qual a gama de doses a testar deste possível adsorvente, e também foram analisadas as melhores condições para o desempenho do mesmo. O plano experimental conta com ensaios descontínuos (em *batch*) que permitem avaliar a capacidade das LETA em estudo para remover sulfatos.

Inicialmente, o objetivo era avaliar o desempenho das LETA com carvão ativado provenientes de quatro ETA. No entanto, as limitações a nível de tempo e da situação de pandemia vivida, apenas permitiram estudar a capacidade das lamas de Santa Águeda. Ainda assim, foi possível caracterizar também as lamas do Caldeirão.

Foi, então, efetuada uma caracterização das lamas de ETA de Santa Águeda e Caldeirão, através de uma análise elementar, análise mineral, determinação do teor de cinzas e do pH_{pzc}, análise termogravimétrica e caracterização textural (área superficial e volume total poroso).

Foram realizados testes com as lamas trituradas (em pó) e com soluções padrão de SO₄²⁻, com o objetivo de estabelecer o(s) critério(s) que mais influenciam o processo de adsorção. Para efeitos de comparação e para uma maior fidedignidade de resultados, foram efetuados ensaios duplicados e triplicados, brancos apenas com água destilada e LETA e outros apenas com solução padrão.

Cada fase experimental englobou ensaios com concentrações conhecidas de sulfatos e doses mássicas de lamas. A remoção foi avaliada ao fim de diferentes tempos de contacto, tendo sido calculadas as eficiências de remoção e a capacidade de adsorção, sendo este último parâmetro definido como a remoção mássica de sulfatos por massa de lamas doseada.

Numa fase final, foram realizados o estudo cinético por forma a identificar o tempo de equilíbrio do processo de adsorção, ou seja, o ponto a partir do qual a velocidade da reação de adsorção é igual à velocidade da reação de dessorção. Foram também determinadas as isotérmicas de adsorção, ou seja, a determinação da capacidade máxima de adsorção do adsorvente, a temperatura constante.

Foram realizados ensaios de determinação do teor de sulfuretos, visto ser um parâmetro crucial no que diz respeito à problemática dos odores nos sistemas de drenagem de águas residuais. Testou-se o método iodométrico e espectrometria de emissão atómica por plasma induzido (ICP-AES) para a determinação dos mesmos, no entanto os resultados obtidos foram inconsistentes, o que levou a que os procedimentos experimentais se focassem apenas nos sulfatos.

O plano experimental realizado ao longo da dissertação está descrito nos subcapítulos abaixo apresentados e encontra-se sintetizado na Tabela 6.1. Na Tabela 6.2 encontra-se uma

descrição sumária das 8 fases em que se divide o procedimento laboratorial.

Tabela 6.1 Tabela síntese do Plano experimental.

Fase 1	Caracterização das lamas de ETA	
Fase 2	Calibração do método para determinação do teor em SO_4^{2-}	
Fase 3	Ensaio de adsorção com 2 concentrações de SO_4^{2-} e 2 doses mássicas de LETA	Tempo de contacto de 24 horas; 2 concentrações de SO_4^{2-} ; 2 doses mássicas de LETA.
Fase 4	Ensaio de adsorção com 3 concentrações de SO_4^{2-} e 2 doses mássicas de LETA	Tempo de contacto de 24 horas; 3 concentrações de SO_4^{2-} ; 2 doses mássicas de LETA.
Fase 5	Ensaio de adsorção com 3 concentrações de SO_4^{2-} e 3 doses mássicas de LETA	Tempo de contacto de 24, 48 e 72 horas; 3 concentrações de SO_4^{2-} ; 3 doses mássicas de LETA.
Fase 6	Ensaio de adsorção com 2 concentrações de SO_4^{2-} e 3 doses mássicas de LETA	Tempo de contacto de 24 horas; 2 concentrações de SO_4^{2-} ; 3 doses mássicas de LETA.
Fase 7	Ensaio do estudo cinético	Tempos de contacto entre 5 minutos e 24 horas; 1 concentração de SO_4^{2-} ; 1 dose mássica de LETA.
Fase 8	Ensaio das isotérmicas de adsorção	Tempo de contacto de 24 horas; 7 concentrações de SO_4^{2-} ; 1 dose mássica de LETA.

Tabela 6.2 Descrição sumária das fases do Procedimento laboratorial.

Fase	Descrição sumária
1	<p><u>Caracterização das lamas de ETA</u></p> <ul style="list-style-type: none">→ Análise elementar→ Determinação do teor de cinzas→ Determinação do pH_{pzc}→ Análise termogravimétrica (TGA)→ Análise mineral→ Caracterização textural
2	<p><u>Calibração do método turbidimétrico para determinação do teor em SO₄²⁻</u></p> <ul style="list-style-type: none">→ Preparação de soluções padrão de SO₄²⁻ com concentrações entre 5 e 300 mg/L;→ Colocou-se a solução numa célula do espectrofotómetro e mediu-se a absorvância, a 420 nm, correspondente à turvação desenvolvida, durante 5 minutos, com intervalos de 30 segundos. Considerou-se o valor máximo de absorvância detetado;→ Elaboraram-se 3 retas de calibração com gamas de concentração de SO₄²⁻ entre 0 e 10 mg/L; 0 e 50 mg/L; e 0 e 300 mg/L.
3	<p><u>Ensaio de adsorção com 2 concentrações de SO₄²⁻ e 2 doses de LETA:</u></p> <ul style="list-style-type: none">→ Soluções padrão com concentração de SO₄²⁻ de 5 e 50 mg/L;→ Doses de lamas de 1 e 10 g/L;→ Volume de solução: 200 mL, o que corresponde a 0,2 e 2 g de lamas;→ Preparação de brancos apenas com água destilada e lamas e brancos com soluções padrão;→ Foram preparados duplicados das amostras;→ As amostras foram submetidas a agitação constante durante 24 horas. Posteriormente, as amostras foram filtradas com o auxílio de filtros de microfibras de vidro, com uma porosidade de 0,47 mm (marca FILTER-LAB); determinou-se o teor de sulfatos através do método turbidimétrico.
4	<p><u>Ensaio de adsorção com 3 concentrações de SO₄²⁻ e 2 doses de LETA:</u></p> <ul style="list-style-type: none">→ Soluções padrão com concentração de SO₄²⁻ de 10, 70 e 250 mg/L;→ Doses de lamas de 1 e 10 g/L;→ Volume de solução: 200 mL, o que corresponde a 0,2 e 2 g de lamas;→ Preparação de brancos apenas com água destilada e lamas e brancos com soluções padrão;→ Foram preparados duplicados das amostras;→ A agitação decorreu durante 24 horas. Findo esse tempo, todas as amostras foram filtradas e determinou-se o teor de SO₄²⁻ através do método turbidimétrico e por cromatografia iónica (IC), por forma a comparar resultados e seleccionar o método mais viável.

Tabela 6.3 (continuação) Descrição sumária das fases do Procedimento laboratorial.

Fase	Descrição sumária
5	<p><u>Ensaio de adsorção com 3 concentrações de SO₄²⁻ e 3 doses de LETA:</u></p> <ul style="list-style-type: none">→ Soluções padrão com concentração de SO₄²⁻ de 10, 70 e 250 mg/L;→ Doses de lamas de 10, 20 e 40 g/L;→ Volume de solução: 50 mL, o que corresponde 0,5, 1 e 2 g de lamas;→ Preparação de brancos apenas com água destilada e lamas e brancos com soluções padrão;→ Foram preparados duplicados das amostras;→ As amostras foram submetidas a agitação constante durante 24, 48 e 72 horas. Findo o tempo de agitação, todas as amostras foram filtradas e determinou-se o teor de SO₄²⁻ por IC.
6	<p><u>Ensaio de adsorção com 2 concentrações de SO₄²⁻ e 3 doses de LETA:</u></p> <ul style="list-style-type: none">→ Soluções padrão com concentração de SO₄²⁻ de 70 e 250 mg/L;→ Doses de lamas de 40, 100 e 200 g/L;→ Volume de solução: 50 mL, o que corresponde 2, 5 e 10 g de lamas;→ Preparação de brancos apenas com água destilada e lamas e brancos com soluções padrão;→ Foram preparados duplicados das amostras;→ As amostras foram submetidas a agitação constante durante 24 horas. Findo o tempo de agitação, todas as amostras foram filtradas e determinou-se o teor de SO₄²⁻ por IC.
7	<p><u>Ensaio do estudo cinético</u></p> <ul style="list-style-type: none">→ Soluções padrão com uma concentração de SO₄²⁻ de 250 mg/L;→ Doses de lamas de 40 g/L;→ Volume de solução: 50 mL, o que corresponde 2 g de lamas;→ Preparação de brancos apenas com água destilada e lamas e brancos com soluções padrão;→ Os tempos de contacto variaram entre 5 minutos e 24 horas;→ Foram preparados triplicados das amostras;→ O teor de SO₄²⁻ foi determinado por IC.
8	<p><u>Ensaio das isotérmicas de adsorção</u></p> <ul style="list-style-type: none">→ 7 Soluções padrão com concentração de SO₄²⁻ de 10, 70, 100, 150, 200, 250 e 300 mg/L;→ Dose de lamas de 40 g/L;→ Volume de solução: 50 mL, o que corresponde 2 g de lamas;→ Preparação de brancos apenas com água destilada e lamas e brancos com soluções padrão;→ O tempo de contacto foi de 24 horas;→ Foram preparados triplicados das amostras;→ O teor de SO₄²⁻ foi determinado por IC.

6.1 Fase 1 - Caracterização química e textural das LETA

As lamas provenientes de ETA que contêm carvão ativado foram caracterizadas físico-quimicamente, por forma a avaliar as suas propriedades e determinar as condições para a sua utilização. Foram efetuadas análises para permitir as seguintes caracterizações das LETA: análise elementar, análise próxima, análise mineral, análise termogravimétrica, determinação do pH_{pzc} e análise textural.

6.1.1 Análise elementar

A análise elementar efetuada às lamas com CA permitiu quantificar os teores de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre presentes nas amostras de lamas. Para tal, recorreu-se ao laboratório LAQV@REQUIMTE, que utiliza um analisador elementar (*Thermo Finnigan – CE Instruments, model Flash EA 1112 CHNS series*); o princípio de funcionamento deste instrumento consiste na combustão dinâmica da amostra. O teor de oxigénio foi calculado através da expressão 6.1.

$$O=100\%-(C + H + N + S + Cinzas) \quad 6.1$$

Onde:

O – teor de oxigénio (% m/m);

C – teor de carbono (% m/m);

H – teor de hidrogénio (% m/m);

N – teor de azoto (% m/m);

S – teor de enxofre (% m/m);

Cinzas representa o teor de cinzas (% m/m).

6.1.2 Teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas seguiu a norma americana ASTM D1762. Basicamente, pesou-se 1 g de lamas da ETA de Santa Águeda, numa balança *Mettler Toledo A AG204* (Max.: 210 g; d = 0,001 g), em cada cadinho e colocou-se numa mufla *Lenton Furnaces AWF, Lenton Thermal Designs LTD*, onde permaneceram durante 2 horas e meia até atingir os 700 °C, de modo a que a temperatura subisse 5 °C por minuto. Após esse tempo, a temperatura atinge os 750 °C, durante 6 horas. Repetiu-se o procedimento para as lamas da ETA do Caldeirão. Todas as determinações foram realizadas em duplicado. O teor de cinzas foi obtido de acordo com a expressão 6.2.

$$\% \text{ cinzas} = \frac{\text{massa de cinzas (g)}}{\text{massa inicial de lamas (g)}} \times 100$$

6.2

6.1.3 Análise mineral

Para a determinação do conteúdo mineral das amostras de lamas recorreu-se ao laboratório LAQV@REQUIMTE. As amostras foram previamente submetidas a uma digestão mineral ácida, de forma a isolar os elementos minerais numa solução que é posteriormente submetida a espectrometria de emissão atômica por plasma induzido (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer*, ICP-AES).

As amostras de lamas trituradas foram posteriormente colocadas em vasos de digestão de Teflon (1 g de amostra) e de seguida adicionou-se 10 mL de ácido nítrico (HNO₃ 65% m/m). As amostras foram aquecidas com refluxo a 95°C (sem ebulição), durante 10 minutos. Deixou-se arrefecer e, de seguida, juntou-se mais 5 mL de HNO₃ e voltou a aquecer-se, à mesma temperatura, mas por um período de 5 minutos. Após este período, os vasos de digestão arrefeceram, à temperatura ambiente, e juntou-se 2 mL de água e 3 mL de H₂O₂ (30%). Taparam-se os vasos e deixou-se fazer efervescência. Juntou-se mais uma alíquota de 1 mL de H₂O₂, por forma a verificar se ainda fazia efervescência. No caso de ainda efervescer, juntar alíquotas de 1 mL de H₂O₂ até parar. Aquecer novamente a 95°C, durante 10 minutos.

Seguidamente, as amostras arrefeceram e foram filtradas para um balão de 100 mL, onde se juntou água ultra-pura (Milli-Q, *Milli-Q academic*), até perfazer o volume, para posterior análise por ICP-AES. Todo o material utilizado neste procedimento foi previamente descontaminado e todas as determinações foram realizadas em duplicado. Foram quantificados os seguintes elementos: alumínio (Al), cálcio (Ca), cádmio (Cd), crómio (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), potássio (K), magnésio (Mg), manganês (Mn), sódio (Na), níquel (Ni), chumbo (Pb), selénio (Se), silício (Si), estanho (Sn) e zinco (Zn).

6.1.4 Determinação do pH_{pzc}

O pH_{pzc}, ou seja, o pH no ponto de carga zero (*point of zero charge*, *PZC*, na terminologia inglesa), foi determinado de acordo com a seguinte metodologia:

1. Preparou-se uma solução-mãe de NaCl 0,1M, num balão de 200 mL, com 1,17g de NaCl e perfez-se o volume com água desionizada;
2. Foram selecionados os valores iniciais de pH para o efeito: 2, 4, 6, 8, 10 e 12;
3. O pH da solução-mãe foi ajustado para os valores pretendidos, recorrendo a soluções de NaOH (1 M, 0,1 M, 0,01 M) e HCl (1 M, 0,1 M, 0,01 M). A correção foi efetuada com o auxílio de um medidor de pH (*Crison Micro pH 2001*);
4. Os valores resultantes da correção do pH foram: 2,1; 3,5; 6,1; 8,34; 10,1; 11,94;
5. De seguida, pesou-se 0,1 g de cada amostra de lamas em pó para 4 frascos de vidro

- acastanhado e colocou-se 20 mL da solução correspondente a cada valor inicial de pH;
6. Os frascos foram desgaseificados com azoto por forma a retirar bolhas de ar; seguidamente, foram submetidos a agitação constante numa mesa de agitação (*KS 15 – Edmund Bühler*), durante 24 horas;
 7. Findo o tempo de agitação, as amostras foram filtradas com filtro de papel *Whatman 40 ashless* (11 cm de diâmetro);
 8. De seguida, procede-se a nova leitura de pH dos filtrados, por forma a obter o pH final de cada solução;
 9. Calculou-se o valor de pH_{pzc} que é determinado através da representação gráfica de $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$ versus pH_i, onde o valor de pH_{pzc} é obtido quando $\Delta\text{pH} = 0$.

6.1.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica das lamas foi efetuada no Laboratório de Análises Químicas do LQAV@REQUIMTE, numa balança termogravimétrica da marca *Setaram Labsys*, modelo *EVO*, em atmosfera inerte de argon. As massas das amostras de LETA estavam compreendidas entre 5 e 20 mg. A perda de massa foi registada entre a temperatura ambiente e 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C por minuto.

6.1.6 Caracterização textural

As LETA com carvão ativado foram submetidas a uma caracterização textural de um único ponto, por forma a determinar a área da superficial e o volume total de poros. Esta caracterização foi realizada no laboratório de análises do Departamento de Química da FCT-NOVA, através da adsorção de N₂ a 77K, utilizando um porosímetro gasoso - *Micromeritics*, modelo *ASAP2010*. A área superficial e o volume poroso foram determinados à pressão relativa de $P/P_0 = 0.3$.

6.2 Métodos para determinação do teor em sulfatos

São vários os métodos existentes para a determinação de teor de sulfatos em amostras de água, tais como métodos gravimétricos, turbidimétricos e nefelométricos, titrimétricos e colorimétricos (Tabatabai, 1974). Outras técnicas para determinar teores de SO₄²⁻ são o método automático de azul de metilimol, cromatografia iónica e electroforese capilar. Para a sua determinação é conveniente a escolha do método mais adequado tendo em conta as características da amostra.

As amostras devem ser conservadas a 4°C, de forma a não comprometer os resultados, uma vez que, na presença de matéria orgânica, há a possibilidade de os sulfatos serem reduzidos a sulfuretos (APHA, 1999).

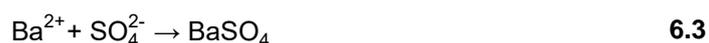
O método gravimétrico, considerado durante muito tempo como o método de referência,

é de fácil implementação; é adequado para concentrações acima de 10 mg/L. Este método baseia-se no princípio de o íon bário se combinar com o íon sulfato para formar sulfato de bário, um sal muito pouco solúvel que é precipitado. A precipitação obtém-se, normalmente, por adição de cloreto de bário em ligeiro excesso a amostras de água acidificadas com HCl, e mantidas perto do ponto de ebulição. A acidificação das amostras deve-se ao facto da possível precipitação do carbonato de bário. O cloreto de bário é utilizado em excesso para garantir a produção de íões suficientes para precipitar o íon sulfato. O precipitado é filtrado, lavado, seco e pesado. A maior limitação desta técnica diz respeito ao tempo necessário para a sua execução (APHA, 1999; Rodier et al., 2009).

O método de cromatografia iónica (IC pela terminologia inglesa) é adequado para concentrações de SO_4^{2-} acima de 0,1 mg/L, tal como acontece com a eletroforese capilar. Os métodos automáticos com azul de metiltimol são recomendados para a análise de sulfatos que contam com um elevado número de amostras (mais de 30 por hora) e obtêm resultados mais precisos, tal como a cromatografia iónica e a eletroforese capilar. Os métodos nefelométricos, diretos ou por fluxo contínuo, têm uma implementação mais acessível e obtêm bons resultados. São adequados para águas com teor em sulfatos entre 1 a 40 mg/L. No entanto, a cor da água, os sólidos em suspensão e matéria orgânica são suscetíveis de interferir com o ensaio. Nestes métodos os sulfatos são precipitados com cloreto de bário em meio ácido (APHA, 1999).

6.2.1 Métodos utilizados para o presente estudo (Fase 2)

O método turbidimétrico foi desenvolvido por Tabatabai (1974) e baseia-se na precipitação dos íões sulfato pelo cloreto de bário, sob a forma de cristais de sulfato de bário, em meio de ácido acético (expressão 6.3).



A absorvância da suspensão de sulfato de bário é determinada por meio de um espectrofotómetro e a concentração de sulfatos é determinada por comparação da leitura obtida com os valores da curva padrão realizada.

A determinação de SO_4^{2-} pelo método turbidimétrico é considerada uma abordagem simples para a análise de amostras de água; é um método rápido e sensível, por norma, e não requer um especial manuseamento e precisão. A escolha do método terá de ser pensada de modo a evitar resultados menos corretos devido a possíveis interferências (APHA, 1999).

O procedimento associado a este método encontra-se referido no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*; inicialmente, foi elaborada a curva padrão através do seguinte procedimento:

1. Preparou-se uma série de padrões pipetando, para balões volumétricos de 100 mL, volumes de solução padrão de sulfatos;

2. Transferiu-se o conteúdo de cada balão para *erlenmeyers* de 250 mL, onde adicionou-se 20 mL de solução tampão;
3. Levou-se a agitação constante, sendo que durante a agitação foram adicionados alguns cristais de cloreto de bário com o auxílio de uma colher medidora de 0,2 ou 0,3 mL de capacidade;
4. Após 60 segundos, retirou-se a amostra do agitador magnético e colocou-se numa célula do espectrofotómetro, onde foi medida a absorvância a 420 nm, durante 5 minutos, com intervalos de 30 segundos;
5. Considerou-se o valor máximo de absorvância lido.

No que diz respeito ao procedimento para determinação da concentração de SO_4^{2-} nas amostras de solução padrão, este é idêntico ao procedimento acima descrito. Após leitura de absorvância, a concentração de sulfatos é determinada através da curva padrão. Para todas as amostras foram realizados duplicados e ensaios em branco para correção dos resultados em relação à cor de à turvação das amostras.

Foram realizados ensaios em que o método utilizado para determinação do teor em SO_4^{2-} foi a cromatografia iónica, por forma a comparar os resultados dos dois métodos e seleccionar o mais viável para o estudo em questão. A análise por cromatografia iónica foi efetuada no Laboratório de Análises Químicas do LQAV@REQUIMTE, da FCT-NOVA, num equipamento Dionex ICS-3000 equipado com detetores CD, ED, PDA e RI.

6.3 Fase 3 a 6 - Ensaios de adsorção de sulfatos

Nos ensaios de adsorção de sulfatos pretendeu-se estudar o efeito de variação de concentrações de sulfatos e de doses de lamas com diferentes tempos de contato, por forma a procurar entender qual a dose ótima de LETA para uma melhor eficiência de remoção de SO_4^{2-} . Os ensaios foram realizados de um modo descontínuo (em *batch*) durante vários dias de modo a obter resultados suficientes para comparar efeitos das doses.

As soluções de SO_4^{2-} foram preparadas a partir do sal de sulfato de sódio anidro, Na_2SO_4 . Nos ensaios correspondentes à Fase 3 do plano experimental, foi preparada uma solução mãe com concentração inicial de 100 mg SO_4^{2-} /L, em água destilada. A partir dessa solução mãe, preparam-se soluções com concentrações de 5 e 50 mg/L. As duas doses de LETA escolhidas foram de 1 e 10 g/L, o que corresponde a uma massa de 0,2 e 2 g, respetivamente. Os ensaios foram realizados em frascos de vidro acastanhado, por forma a que não ocorresse interferência da luz; o volume dos frascos era de 200 mL, nos quais se colocaram as lamas depois de pesadas numa balança analítica *Mettler Toledo A AG204*. Os ensaios preliminares de adsorção ocorreram numa placa de agitação *VELPSCIENTIFICA Multi Magnetic Stirrer* sob agitação constante, à temperatura ambiente, durante 24 horas. Finalizados os períodos de agitação, as amostras foram filtradas sob vácuo, por filtros de microfibras de vidro, com uma porosidade de 0,47 mm (marca *FILTER-LAB*).

As concentrações de sulfatos foram determinadas pelo método turbidimétrico. Por conseguinte, foram calculadas as eficiências de remoção (expressão 6.4) e a capacidade de adsorção (expressão 6.5). Para o cálculo destes parâmetros, foi necessário ter presente a concentração inicial de sulfatos em solução (C_0). Para tal, foram tidos em conta os teores de SO_4^{2-} associados aos brancos com água destilada e lamas, somando os mesmos às concentrações de SO_4^{2-} nas soluções padrão. Este parâmetro foi calculado de igual forma nas restantes fases do plano experimental.

O cálculo da percentagem de SO_4^{2-} adsorvido foi determinada a partir da expressão 6.4.

$$R (\%) = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad 6.4$$

Onde:

R – Eficiência de remoção (%);

C_0 – Concentração inicial de SO_4^{2-} (mg/L);

C_f – Concentração final de SO_4^{2-} (mg/L).

A capacidade de adsorção das LETA para SO_4^{2-} foi calculada com base na expressão 6.5.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad 6.5$$

Onde:

q_t – capacidade de adsorção das lamas (mg SO_4^{2-} /g LETA);

C_0 – Concentração inicial de SO_4^{2-} (mg/L);

C_t – Concentração de SO_4^{2-} no tempo t (mg/L);

m – Massa de lamas utilizada (g);

V – Volume de solução utilizado (L).

Na Fase 4 do plano experimental, foi preparada uma solução mãe com concentração inicial de 500 mg SO_4^{2-} /L, em água destilada. A partir dessa solução mãe, preparam-se soluções com concentrações de 10, 70 e 250 mg/L. As duas doses de LETA escolhidas foram de 1 e 10 g/L, o que corresponde a uma massa de 0,2 e 2 g, respetivamente. Os ensaios foram realizados em frascos de vidro acastanhado com volume de 200 mL, nos quais se colocaram as lamas depois de pesadas. As amostras foram submetidas a 24 horas de agitação. Após o período de agitação, as amostras foram filtradas sob vácuo, por filtros de microfibras de vidro, com uma porosidade de 0,47 mm.

As concentrações de sulfatos foram determinadas pelo método turbidimétrico e por cromatografia iónica no laboratório de análises químicas LQAV@REQUIMTE; posteriormente,

foi selecionado qual dos dois métodos era mais credível para ser utilizado até ao final dos ensaios com SO_4^{2-} . Por conseguinte, foram calculadas as eficiências de remoção (expressão 6.4) e a capacidade de adsorção (expressão 6.5).

Nos ensaios seguintes (Fase 5), foram utilizadas as mesmas concentrações de sulfatos (10, 70 e 250 mg/L), mas foram estudadas novas doses de lamas e diferentes tempos de contato. As doses de lamas foram 10, 20 e 40 g/L e os tempos de contato foram 24, 48 e 72 horas. Os ensaios foram realizados também em frascos de vidro acastanhado, mas desta vez com volume de 50 mL. O restante procedimento é o mesmo das Fase 3 e 4, diferindo apenas nos tempos de agitação que, na presente fase, são de 24, 48 e 72 horas. Por fim, as amostras são filtradas e o teor em sulfatos dos filtrados foi determinado por IC.

Seguidamente, realizaram-se novos ensaios, correspondentes à Fase 6, com concentrações de SO_4^{2-} de 70 e 250 mg/L e doses de LETA de 40, 100 e 200 g/L; e tempo de contato de 24 horas. O volume dos frascos foi de 50 mL, o que corresponde a 2,5 e 10 g de LETA. O restante procedimento laboratorial decorreu da mesma forma que os anteriores.

Todos os ensaios acima descritos contaram com duplicados e com brancos de lamas com água destilada e brancos de solução padrão de SO_4^{2-} sem lamas.

6.4 Fase 7 - Cinéticas de adsorção

No ensaio cinético, o objetivo principal foi estudar o efeito do tempo de contacto entre as LETA e a solução de SO_4^{2-} . Para tal, fez-se variar o tempo de contacto entre o adsorvente (LETA) e o adsorbato (sulfatos); a concentração de SO_4^{2-} utilizada foi de 250 mg/L e a dose de lamas foi 40 g/L, o que se traduz numa massa de 2 g, tendo em conta que o volume de solução utilizado foi de 50 mL. O tempo de contacto variou entre 5 minutos e 1140 minutos (24 h), a uma agitação constante de 130 rpm. Estes ensaios contaram com triplicados das amostras e brancos de lamas com água destilada e brancos apenas com solução padrão.

As concentrações de sulfatos foram determinadas por IC e foram calculadas as eficiências de remoção e a capacidade de adsorção através da expressão 6.4 e 6.5, respetivamente.

6.5 Fase 8 - Isotérmicas de adsorção

Para este estudo, a variável foi a concentração do adsorbato, sendo que o tempo de contacto entre o adsorvente e o adsorbato foi fixo (1440 minutos), com agitação constante de 130 rpm e temperatura foi também constante. As concentrações de SO_4^{2-} aplicadas a este estudo foram as seguintes: 10, 70, 100, 150, 200, 250 e 300 mg/L. Para todas as amostras, a dose de LETA com carvão ativado foi de 40 g/L e um volume de solução de 50 mL.

As concentrações de sulfatos foram determinadas por IC e foram calculadas as eficiências de remoção (expressão 6.4) e as capacidades de adsorção (expressão 6.5).

7 Resultados e discussão

7.1 Fase 1 – Caracterização química e textural das LETA

7.1.1 Teor de cinzas

Os teores de cinzas associados às lamas de Santa Águeda e do Caldeirão foram calculados através da expressão 6.2; os resultados encontram-se na Tabela 7.1. As lamas que apresentam o teor de cinzas mais elevado são as de Santa Águeda, com um valor de, aproximadamente, 43%. No que diz respeito ao teor de cinzas nas LETA do Caldeirão, o valor determinado é de 31%, aproximadamente. As variações dos teores de cinzas para as duas ETA podem ser justificadas pelos reagentes utilizados no tratamento em cada ETA. A análise mineral das lamas também pode ser útil para justificar os elevados teores de cinzas presentes nas mesmas.

Tabela 7.1 Teores de cinzas das lamas de Santa Águeda e Caldeirão e do CA comercial.

	Santa Águeda	Caldeirão	CA
Teor de cinzas (% m/m)	42,87±0,20	30,81±0,83	10-15

Verifica-se que os teores de cinzas das lamas são bastante mais elevados quando comparados com um CA comercial encontrado na bibliografia (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006). Tal pode ser indicativo de uma baixa capacidade de adsorção, mas também poderá representar uma vantagem, já que os minerais associados aos teores elevados de cinzas poderão atuar como centros ativos, com os quais os sulfatos podem interagir.

7.1.2 Análise elementar

A análise elementar permite quantificar as percentagens de carbono, hidrogénio, azoto, e enxofre presentes nas lamas de ETA. Na Tabela 7.2 encontram-se os resultados obtidos para as lamas em estudo de Santa Águeda e Caldeirão; estão representados também os valores típicos da análise elementar referentes a um carvão ativado comercial para efeitos de comparação (Bansal & Goyal, 2005). No Anexo I encontram-se os valores de azoto, carbono, hidrogénio e enxofre obtidos no Laboratório de Análises Químicas LQAV@REQUIMTE. Os valores de oxigénio foram calculados pela expressão 6.1.

Tabela 7.2 Análise elementar das LETA de Santa Águeda, Caldeirão e do CA típico.

	Santa Águeda	Caldeirão	CA
Carbono (%)	24,31	34,09	88,0
Hidrogénio (%)	2,64	2,92	0,5
Azoto (%)	0,24	0,46	0,5
Enxofre (%)	0,16	0,18	1
Oxigénio (%)*	29,78	31,54	6-7

*Calculado por diferença

Comparando as amostras das lamas com o CA típico, observa-se que os elementos maioritários para cada uma das amostras são o carbono e o oxigénio.

Relativamente ao carvão ativado, destacam-se os valores mais reduzidos de oxigénio quando comparado com as lamas, no entanto é de realçar que os valores típicos para um carvão ativado podem variar bastante em função do tipo de carvão ativado e da sua aplicação. A presença de elevados teores de oxigénio sugere a presença de grupos funcionais oxigenados à superfície da lama. Ambas as lamas apresentam elevados valores de oxigénio devido à pré-oxidação com ozono aplicada nas ETA e devido aos reagentes utilizados na linha de tratamento.

Visto que as lamas possuem muito menos carbono que o CA típico, tal pode significar que as LETA em estudo possam ter pouco carvão ativado na sua constituição. As lamas do Caldeirão apresentam mais carbono na sua composição do que as lamas de Santa Águeda, o que pode ser indicativo da presença de carvão ativado em maior quantidade. O teor de cinzas mais reduzido associado às LETA do Caldeirão pode mesmo indicar que esta amostra apresenta mais CA na sua composição.

7.1.3 Análise mineral

A Tabela 7.3 apresenta os valores médios relativos ao conteúdo mineral das amostras de lamas estudadas. No Anexo 2 podem ser observados os resultados obtidos para as amostras e os duplicados. Os elementos com maior expressão encontrados nas lamas de ETA são os seguintes: Alumínio (Al), Cálcio (Ca), Ferro (Fe), Magnésio (Mg) e Fósforo (P).

Tabela 7.3 Caracterização mineral das lamas de Santa Águeda e Caldeirão.

Elemento químico (mg/kg)	Santa Águeda	Caldeirão
Al	53000±800	54450±5350
As	37,4±0,9	65,6±7,9
Ca	115350±1650	6430±733
Cd	<LD	<LD
Cr	<LD	<LD
Cu	4,1±0,4	10,5±1,1
Fe	6891±503	9443±1329
Hg	<LD	<LD
K	276±11	120±13
Mg	5424±112	2280±459
Mn	469±19	150±14
Mo	5,3±0,1	5,2±0,6
Na	16,1±0,3	5,4±0,5
Ni	<LD	<LD
P	33817±559	34947±4242
Pb	13,1±0,2	14,1±2,6
Sb	37,0±0,6	37,4±3,8
Se	38,4±0,2	41,3±3,8
Zn	21,8±1,4	15,5±1,4

LD – Limite de
deteção

Relativamente à amostra das LETA de Santa Águeda, devido ao seu elevado teor em cinzas, cerca de 43% (m/m), estas apresentam quantidades elevadas de elementos metálicos, assumindo relevância os metais com propriedades catalíticas, como o Fe, Ca, Mg e Zn.

O cálcio é um dos elementos predominantes nas lamas, visto que durante o tratamento na ETA, é utilizado hidróxido de cálcio sob a forma de leite de cal no processo de remineralização, e sob a forma de água de cal na correção de pH.

A presença de alumínio é também bastante visível, quando se analisa a Tabela 7.3. Tal justifica-se pelo reagente utilizado no processo de coagulação da ETA: Polihidroxiclorosulfato de alumínio (designação comercial WAC-AB).

A concentração de fósforo nas lamas das duas origens é relevante e apresenta valores superiores a uma lama alumínica encontrada na bibliografia, que apresenta valores de fósforo entre 3,13 e 3,5 g/kg (Dassanayake et al., 2015). Tal pode ser justificado pela presença natural de fósforo nas águas (Spellman, 2003) e pelo facto da origem das águas captadas na ETA de Santa Águeda e Caldeirão ser superficial. Deste modo, as águas estão mais suscetíveis a fontes de poluição e o fósforo pode ter origem antropogénica, resultando de escorrências de terrenos agrícolas que utilizam adubos (Alves, 2010).

7.1.4 Determinação do pH_{pzc}

Na Tabela 7.4 encontram-se os valores do pH no ponto de carga zero determinados para as lamas de Santa Águeda e Caldeirão. No Anexo III encontram-se os resultados detalhados para a determinação deste parâmetro que caracteriza quimicamente as LETA com carvão ativado. O valor de pH no ponto de carga zero corresponde ao momento em que a concentração de centros ativos protonados é igual à concentração de centros ativos desprotonados.

Tabela 7.4 Valores do pH_{pzc} referentes às lamas de Santa Águeda e Caldeirão.

	Santa Águeda	Caldeirão
pH_{pzc}	11,29	7,46

Como é possível observar, ambas as lamas apresentam características básicas, sendo que as LETA de Santa Águeda são mais alcalinas que as do Caldeirão com um valor de pH_{pzc} de 11,29. Este valor de pH_{pzc} pode ser explicado pelo elevado teor de cinzas nas lamas de Santa Águeda (43%) que conferem um carácter básico. A presença de hidróxidos nas lamas reflete-se no valor de pH_{pzc} .

O valor de pH_{pzc} das lamas do Caldeirão encontra-se mais próximo do valor de pH de uma lama alumínica, que se encontra entre 5,12 e 8 (Dassanayake et al., 2015).

Para o efeito, conclui-se que a superfície das lamas está carregada positivamente quando o pH da solução é inferior ao pH_{pzc} e negativamente quando o pH é superior ao pH_{pzc} .

7.1.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica permite obter informação sobre o comportamento dos materiais constituintes das LETA em condições pirolíticas (ausência de oxigénio). As variações de massa registadas com o aumento da temperatura representam a degradação dos componentes presentes nas amostras.

A degradação térmica está dividida em vários patamares de temperatura, cada um deles associado à degradação de um constituinte específico.

As curvas termogravimétricas (TGA) fornecem informação relativamente à estabilidade térmica e composição da amostra inicial, dos seus compostos intermediários e das cinzas. Estas

curvas representam um processo de perda de massa, onde é possível observar a temperatura inicial onde começa a decorrer decomposição e a temperatura onde a variação de massa é máxima.

A Figura 7.1 ilustra a perda de massa nas lamas, em percentagem, ao longo da temperatura. As curvas termogravimétricas (TGA) das lamas encontram-se no Anexo IV. Relativamente às amostras de ambas as lamas, observa-se uma perda inicial de massa até cerca dos 110 °C, que está associada à evaporação da humidade contida nas amostras.

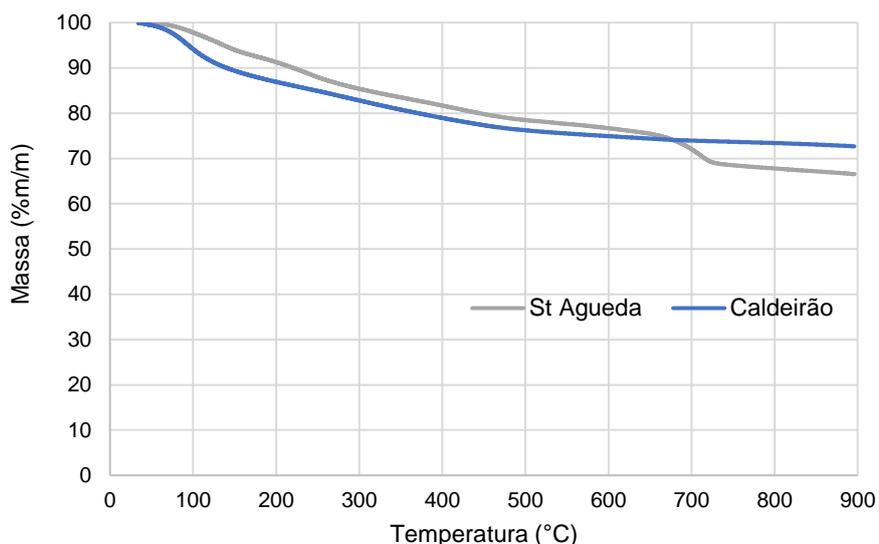


Figura 7.1 TGA das amostras de LETA de Santa Águeda e Caldeirão.

É possível verificar que a perda de massa das duas lamas foi, aproximadamente, de 30 - 35% (m/m), sendo que 10% dessa perda está associada à humidade das lamas. A LETA de Santa Águeda sofreu uma perda de massa ligeiramente superior que a LETA do Caldeirão, apresentando uma perda mais brusca entre os 600°C e os 700°C, devido ao doseamento de cal na linha de tratamento. Deste modo, a perda de massa orgânica das lamas ocorre até aos 700°C; acima de 700°C a perda de massa está associada à decomposição de minerais, nomeadamente carbonato de cálcio.

7.1.6 Caracterização textural

Na Tabela 7.5 são apresentados os parâmetros texturais das LETA, obtidos através da análise da adsorção de N₂ a 77K, à pressão relativa $P/P_0 = 0,3$.

Tabela 7.5 Parâmetros texturais obtidos pela adsorção de azoto a 77K das lamas em estudo e de um CA comercial típico.

	Santa Águeda	Caldeirão	CA
A_{superf} (m²/g)	127	318	800 - 1500
V_{total} (cm³/g)	0,065	0,161	0,20 - 0,60

A_{superf} – área superficial: V_{total} – Volume poroso total.

Ao observar a Tabela 7.5 é possível verificar que as lamas do Caldeirão são mais porosas que as de Santa Águeda, o que pode ser indicativo de que são mais eficazes do ponto de vista da adsorção. No entanto, a área superficial continua a ser bastante inferior à de um carvão ativado típico encontrado na bibliografia (Bansal & Goyal, 2005). Dada a elevada solubilidade e estabilidade dos sulfatos em soluções aquosas, elevadas áreas superficiais podem não ser determinantes, principalmente se o mecanismo de remoção se dever a interações por complexação.

7.2 Fase 2 – Calibração do método para determinação do teor em SO_4^{2-}

Na fase 2 do procedimento experimental, foram efetuadas três calibrações do método turbidimétrico para determinação de sulfatos. A primeira curva de calibração encontra-se na Figura 7.2, onde as soluções padrão têm valores de concentração entre 1 e 10 mg/L. O R^2 obtido foi de, aproximadamente, 0,97.

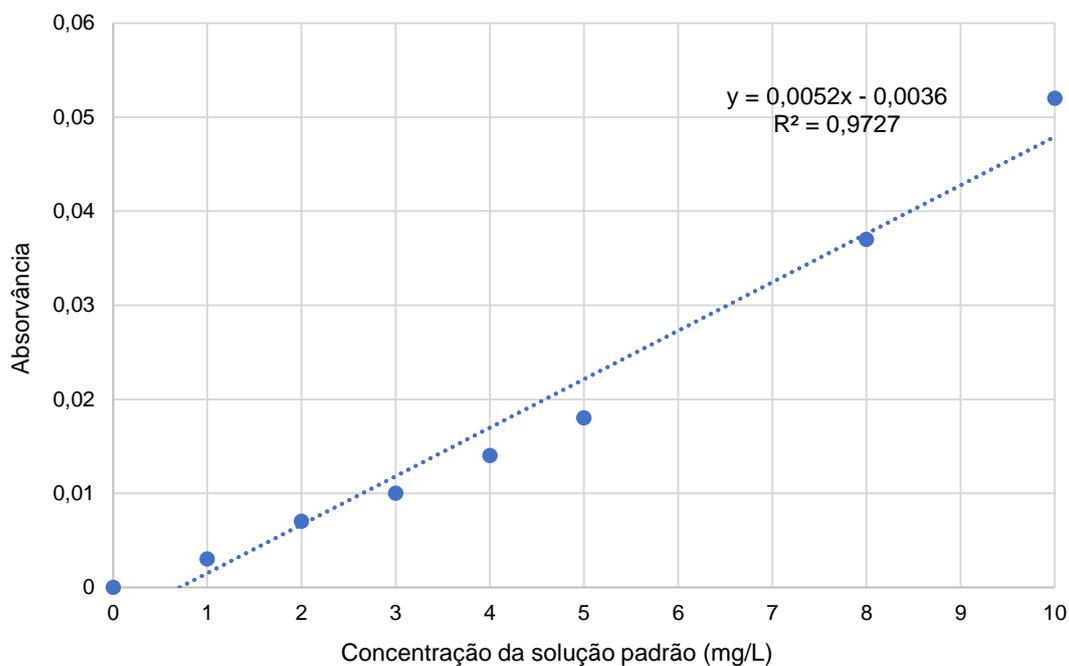


Figura 7.2 Curva de calibração para concentrações de SO_4^{2-} entre 1 e 10 mg/L.

Na segunda calibração do método, pretendeu-se analisar concentrações mais elevadas de SO_4^{2-} com valores compreendidos entre 5 e 50 mg/L. A curva obtida para esta gama de concentrações encontra-se na Figura 7.3. O R^2 obtido foi de 0,98 o que é mais favorável quando comparado com a primeira curva.

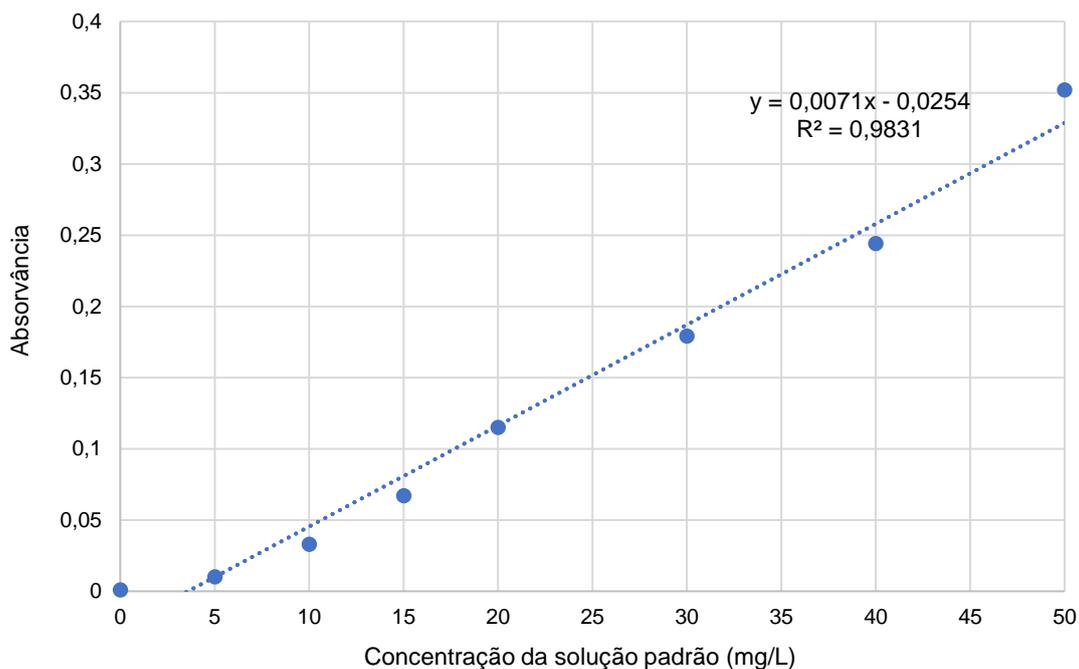


Figura 7.3 Curva de calibração para valores de concentração de SO_4^{2-} entre 5 e 50 mg/L.

A última curva de calibração realizada compreendeu valores de sulfatos entre 50 e 300 mg/L, dando origem a um R^2 de 0,98, como pode ser observado na Figura 7.4.

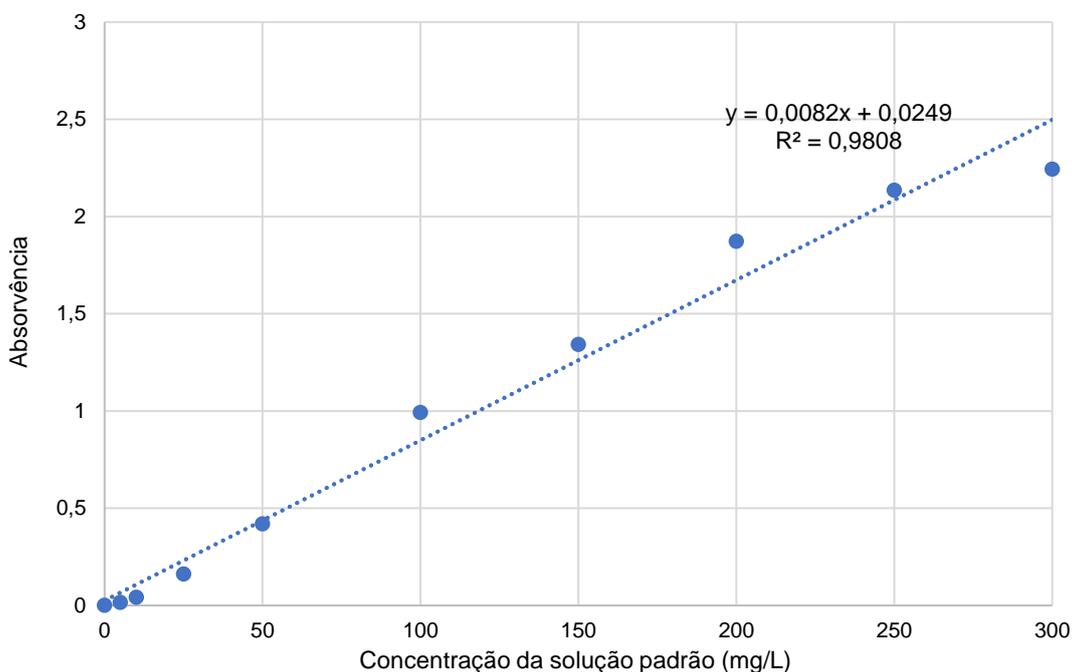


Figura 7.4 Curva de calibração para concentrações de SO_4^{2-} entre 50 e 300 mg/L.

Conclui-se que a segunda curva de calibração (Figura 7.3) é a que apresenta o melhor coeficiente de determinação, o que pode dar origem a resultados mais viáveis. No entanto, é de realçar que quanto mais próximo de 1 for o R^2 , maior precisão apresentam os resultados.

7.3 Fase 3 – Ensaio de adsorção com 2 concentrações de SO_4^{2-} e 2 doses de LETA

Na fase 3 do procedimento experimental, realizaram-se os primeiros ensaios de adsorção com concentrações de SO_4^{2-} nas soluções padrão de 5 e 50 mg/L; as doses de lamas com carvão ativado foram 1 e 10 g/L. Por forma a facilitar a identificação dos resultados foi adotada uma nomenclatura para cada amostra PxLy, em que o P se refere a padrão, x à concentração do padrão de SO_4^{2-} , L às LETA e y à dose de LETA adotada (Tabela 7.6).

Tabela 7.6 Identificação das amostras por código PxLy.

Código da amostra	V_{Solução padrão} (mL)	V_{Água destilada} (mL)	Solução padrão (SO_4^{2-} mg/L)	LETA (g/L)	m_{LETA} (g)
P 5	200	0	5	0	0
P 50	200	0	50	0	0
L 1	0	200	0	1	0,2
L 10	0	200	0	10	2
P5 L1	200	0	5	1	0,2
P5 L10	200	0	5	10	2
P50 L1	200	0	50	1	0,2
P50 L10	200	0	50	10	2

Na Tabela 7.7 apresentam-se os teores de sulfatos finais, após 24 horas de agitação, determinados pelo método turbidimétrico.

Tabela 7.7 Concentrações finais (C_t) de sulfatos, após 24h de agitação.

Amostras	C_t (mg/L)
P 5	5,85
P 50	58,78
L 1	4,15
L 10	6,69
P 5 L 1	7,82
P 5 L 10	9,31
P 50 L 1	66,82
P 50 L 10	64,99

Ao analisar os resultados obtidos, é possível verificar que os valores finais de sulfatos presentes nas soluções padrão são relativamente próximos do que era esperado (5 e 50 mg/L). Nas amostras de brancos com lamas e água destilada (amostras L1 e L10), verifica-se que as próprias lamas contêm SO_4^{2-} , associado ao Polihidroxiclorosulfato de alumínio utilizado no tratamento na ETA de Santa Águeda, libertando sulfatos para a água.

No que diz respeito à amostra conjugada com padrão de 5 mg/L e uma dose de lamas de 1 g/L, o valor final de SO_4^{2-} é superior ao do padrão 5 mg/L. O mesmo se verificou na amostra de padrão 5 mg/L com 10 mg/L de lamas, padrão 50 mg/L com 1 e 10 g/L de lamas. Tal pode justificar-se pelo facto das próprias lamas terem libertado sulfatos nelas presentes para as soluções, ao longo das 24 horas de agitação.

Para o cálculo das eficiências de remoção de sulfatos, é necessário ter em conta a concentração inicial de SO_4^{2-} (C_0); para tal foram tidas em conta as concentrações de SO_4^{2-} associadas às lamas, somando as mesmas com as concentrações determinadas nos padrões (P5 e P50). Na Tabela 7.8 encontram-se os valores de C_0 determinados.

Tabela 7.8 Concentrações iniciais (C_0) de sulfatos (mg/L).

Amostras	C_0 (mg/L)
P 5 L 1	10,00
P 5 L 10	12,54
P 50 L 1	62,93
P 50 L 10	65,47

Na Tabela 7.9 podem observar-se os resultados dos cálculos da eficiência de remoção (%) de SO_4^{2-} por adsorção com as lamas através da expressão 6.4. Verifica-se que a maior eficiência obtida é referente à amostra com o padrão de 5 mg/L de sulfatos e com a dose de lamas 10 g/L.

Tabela 7.9 Eficiências de remoção (R), em %, das LETA com carvão ativado.

Amostras	R (%)
P5 L1	22
P5 L10	26
P50 L1	-6,2
P50 L10	0,7

Ao observar o valor de eficiência de remoção para o padrão 50 mg/L com a dose de 1 g/L, verifica-se que o mesmo é negativo. Como já foi referido, as próprias lamas libertaram sulfatos ao longo do tempo de contacto entre as lamas e as soluções padrão de SO_4^{2-} , o que

resulta em eficiências negativas, visto que em vez de ter sido adsorvido sulfato, este apenas foi libertado para a solução.

Em relação às eficiências de remoção das amostras do padrão 5 mg/L com ambas as doses de lamas, os valores são considerados baixos, o que demonstra que o processo de adsorção apresentou baixa eficiência.

A Tabela 7.10 apresenta os valores da capacidade de adsorção (q_t) para os sulfatos, o que representa a massa de SO_4^{2-} adsorvida, em mg, por massa de lamas com CA existente em solução, em g, calculados a partir da expressão 6.5. Os valores deste parâmetro são negativos para a amostra P50 L1, pelas razões acima mencionadas na eficiência de remoção da mesma amostra.

Tabela 7.10 Capacidade de adsorção dos sulfatos em mg SO_4^{2-} / g LETA.

Amostras	q_t (mg SO_4^{2-}/ g LETA)
P5 L1	2,18
P5 L10	0,32
P50 L1	-3,89
P50 L10	0,05

7.4 Fase 4 – Ensaio de adsorção com 3 concentrações de SO_4^{2-} e 2 doses de LETA

As concentrações de sulfatos escolhidas para a Fase 4 foram: 10, 70 e 250 mg/L. No que diz respeito às doses de lamas com carvão ativado, foram utilizadas as mesmas doses da Fase 3, ou seja, 1 e 10 g/L. O significado dos códigos utilizados para as amostras da presente fase encontram-se na Tabela 7.11.

Tabela 7.11 Identificação das amostras por código PxLy.

Código da amostra	V_{Solução padrão} (mL)	V_{Água destilada} (mL)	Solução padrão (SO_4^{2-} mg/L)	LETA (g/L)	m_{LETA} (g)
P 10	200	0	10	0	0
P 70	200	0	70	0	0
P 250	200	0	250	0	0
L 1	0	200	0	1	0,2
L 10	0	200	0	10	2
P10 L1	200	0	10	1	0,2
P10 L10	200	0	10	10	2
P70 L1	200	0	70	1	0,2
P70 L10	200	0	70	10	2
P250 L1	200	0	250	1	0,2
P250 L10	200	0	250	10	2

Na Tabela 7.12 representam-se os valores de SO_4^{2-} , determinados pelo método turbidimétrico, após 24 horas de agitação, referentes às amostras de brancos com solução padrão e brancos com lamas e água destilada. Verifica-se que os padrões apresentam concentrações muito díspares do que se pretendia obter.

Tabela 7.12 Concentrações finais (C_t) de SO_4^{2-} , brancos de solução padrão e brancos de água destilada, após 24 horas de agitação (método turbidimétrico).

Amostras	C_t (mg/L)
P 10	2,00
P 70	28,71
P 250	84,11
L 1	0,29
L 10	3,79

Em relação aos valores de SO_4^{2-} determinados para as amostras de soluções padrão conjugadas com as diferentes doses de lamas com CA, estes encontram-se na Tabela 7.13.

Tabela 7.13 Concentrações finais (C_t) de SO_4^{2-} , amostras de solução padrão com diferentes doses de lamas, após 24 horas de agitação (método turbidimétrico).

Amostras	C_t (mg/L)
P 10 L 1	2,52
P70 L1	32,13
P250 L1	77,80
P10 L10	10,41
P70 L10	37,43
P250 L10	83,97

A Tabela 7.14 expressa os valores de sulfatos determinados por turbidimetria e por cromatografia iônica, quer nas amostras de padrões com lamas, quer nos brancos, após o tempo de agitação de 24 horas. Deste modo, é possível comparar os resultados referentes aos dois métodos testados para determinação do teor em SO_4^{2-} .

Tabela 7.14 Concentrações de sulfatos nas amostras e nos brancos, após 24 horas de agitação, determinadas pelo método turbidimétrico e por cromatografia iônica.

Amostras	Sulfatos (mg/L)	
	Método Turbidimétrico	Cromatografia iônica
P10 L1	2,52	10,79
P70 L1	32,13	66,51
P250 L1	77,80	262,17
P10 L10	10,41	19,45
P70 L10	37,43	70,76
P250 L10	83,97	258,53
P 10	2,00	9,44
P 70	28,71	64,64
P 250	84,11	257,41
L 1	0,29	2,80
L 10	3,79	11,55

É possível observar que o método por IC demonstra mais precisão na medida em que reproduz resultados mais fidedignos, quer para gamas de concentração de SO_4^{2-} baixas, quer para concentrações mais elevadas. Tal pode justificar-se por uma avaria no equipamento necessário para a execução do procedimento inerente ao método turbidimétrico ou por outro motivo que não foi possível identificar. Por conseguinte, o método selecionado para a determinação do teor de sulfatos nas restantes fases do presente estudo foi a cromatografia iônica.

Ainda na presente fase (Fase 4), são apresentados os resultados da eficiência de remoção e capacidade de adsorção referentes às determinações de SO_4^{2-} pelo método de cromatografia iônica.

A Figura 7.5 representa os valores da tabela 7.14 com as concentrações de SO_4^{2-} relativas aos padrões (a) e aos brancos com lamas e água destilada (b), determinadas por IC. As lamas de Santa Águeda apresentam sulfato na sua composição, visto que um dos reagentes utilizados no tratamento de água na ETA é o Polihidroxiclorsulfato de alumínio.

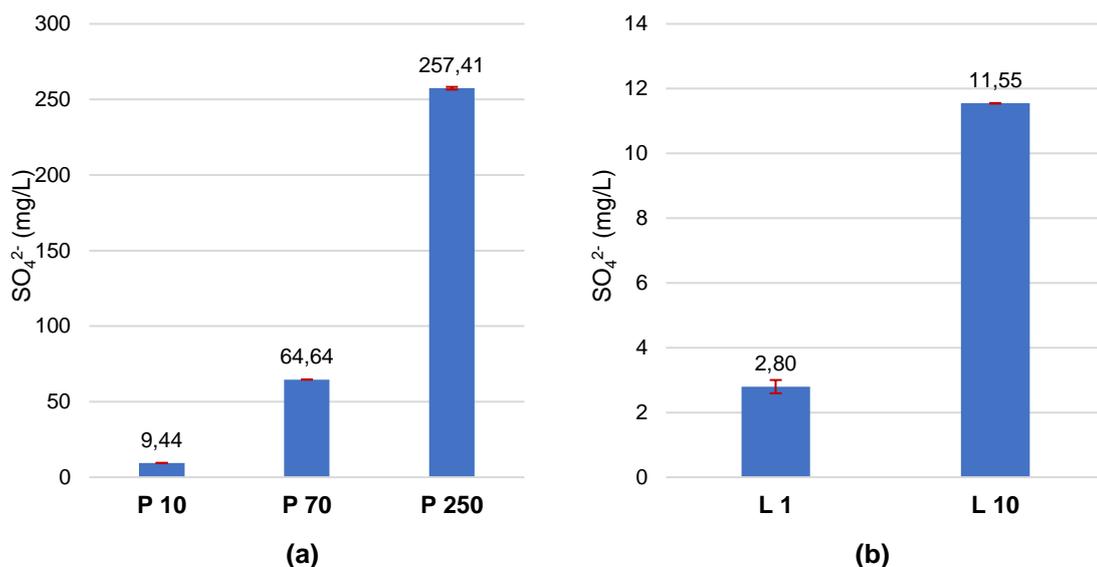


Figura 7.5 Concentrações de SO₄²⁻, em mg/L, nos padrões 10, 70 e 250 mg/L (a) e nas lamas com carvão ativado (b).

As três soluções padrão foram combinadas com as doses de lamas de 1 e 10 g/L, tendo sido obtidas as concentrações demonstradas na Figura 7.6. A figura representa a tabela 7.14 com as concentrações finais (C_i) de SO₄²⁻ das amostras combinadas, findo o tempo de agitação de 24 horas.

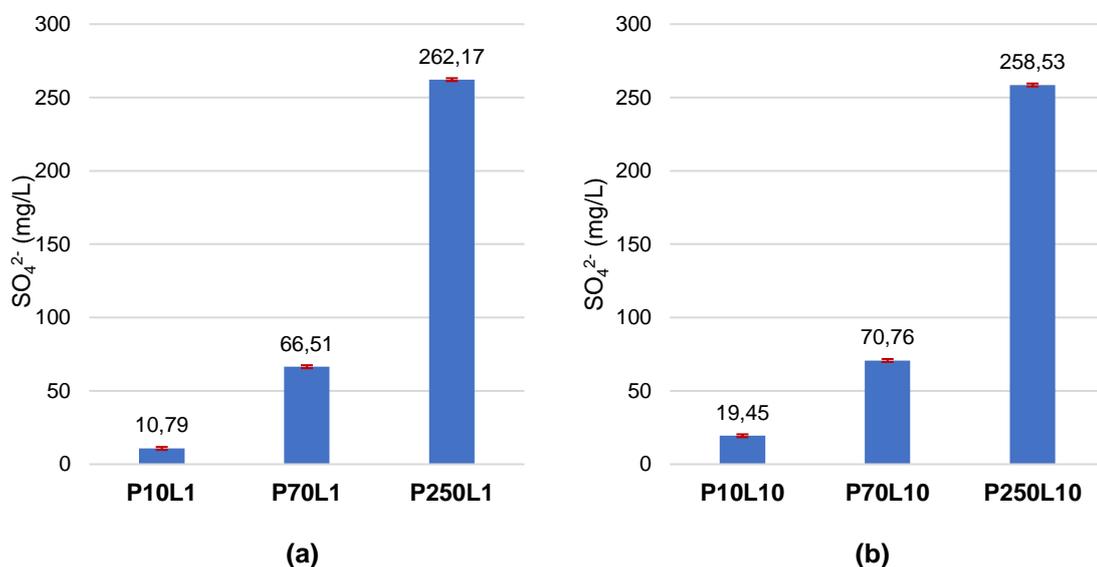


Figura 7.6 Concentrações finais (C_i), em mg/L, nos padrões 10, 70 e 250 mg/L de SO₄²⁻ com 1 g/L de lamas (a) e com 10 g/L de lamas (b).

Verifica-se que, para o padrão de 10 mg/L, a dose maior de lamas dá origem a um aumento significativo do teor final de sulfatos em solução apresentando uma concentração final de 19,45 mg/L. A dose de 1 g/L de LETA também aumenta, de forma pouco significativa, a concentração de SO₄²⁻ em solução, visto que o padrão tem 9,44 mg/L de sulfatos, como se verificou na Figura 7.5. O mesmo cenário é verificado para o padrão de 70 mg/L. Em relação às

amostras referentes ao padrão de 250 mg/L, o aumento do teor de sulfatos associado às LETA é pouco significativo para ambas as doses de lamas.

Para o cálculo da eficiência de remoção e capacidade de adsorção, é necessário ter presentes os valores de concentração inicial de sulfatos (C_0) nas amostras, como demonstram as equações 6.4 e 6.5, respetivamente. Para tal, foi tido em conta o facto de as lamas apresentarem sulfatos na sua composição. A Tabela 7.15 apresenta os valores de C_0 referentes à presente fase de ensaios.

Tabela 7.15 Concentrações iniciais (C_0) de SO_4^{2-} , em mg/L, nos padrões 10, 70 e 250 mg/L com 1 e 10 g/L de lamas.

Amostras	C_0 (mg/L)
P10 L1	12,24
P70 L1	67,43
P250 L1	260,21
P10 L10	20,98
P70 L10	76,18
P250 L10	268,96

As eficiências de remoção foram calculadas através da expressão 6.4 e representam-se na Figura 7.7.

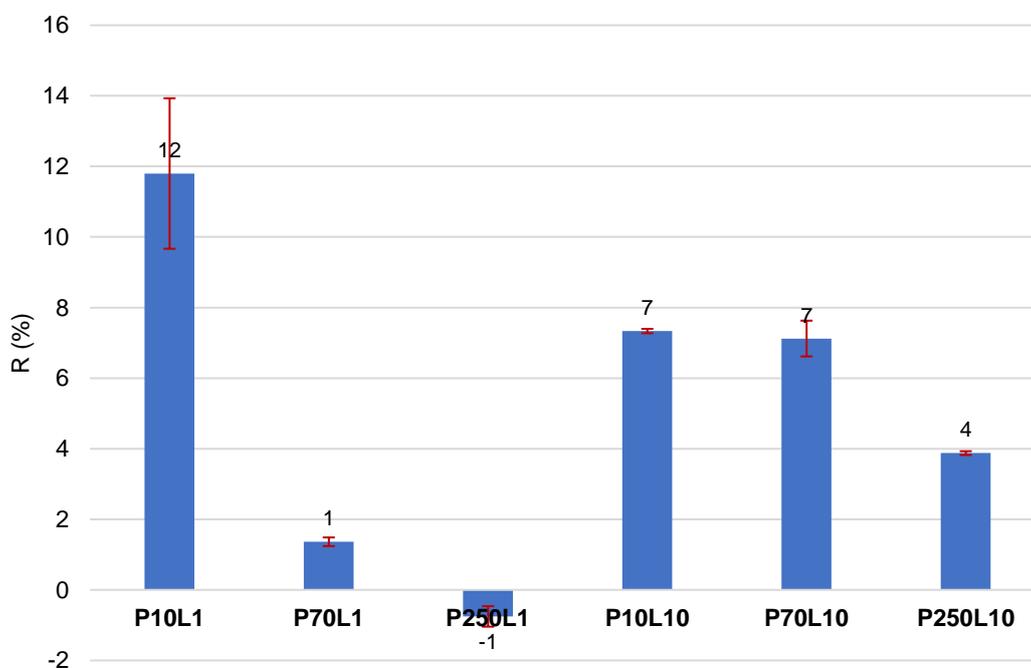


Figura 7.7 Eficiências de remoção (%) para padrões 10, 70 e 250 mg/L de SO_4^{2-} com 1 e 10 g/L de lamas, após 24h de contacto.

É possível observar que a melhor eficiência de remoção obtida é a da amostra P10 L1, ainda que o valor seja consideravelmente baixo. No entanto, não se pode afirmar que esta concentração e dose reproduzem sempre o mesmo valor de eficiência quando surgem alterações de volume de solução.

A capacidade de adsorção referente a cada amostra foi calculada através da expressão 6.5; os resultados encontram-se na Figura 7.8.

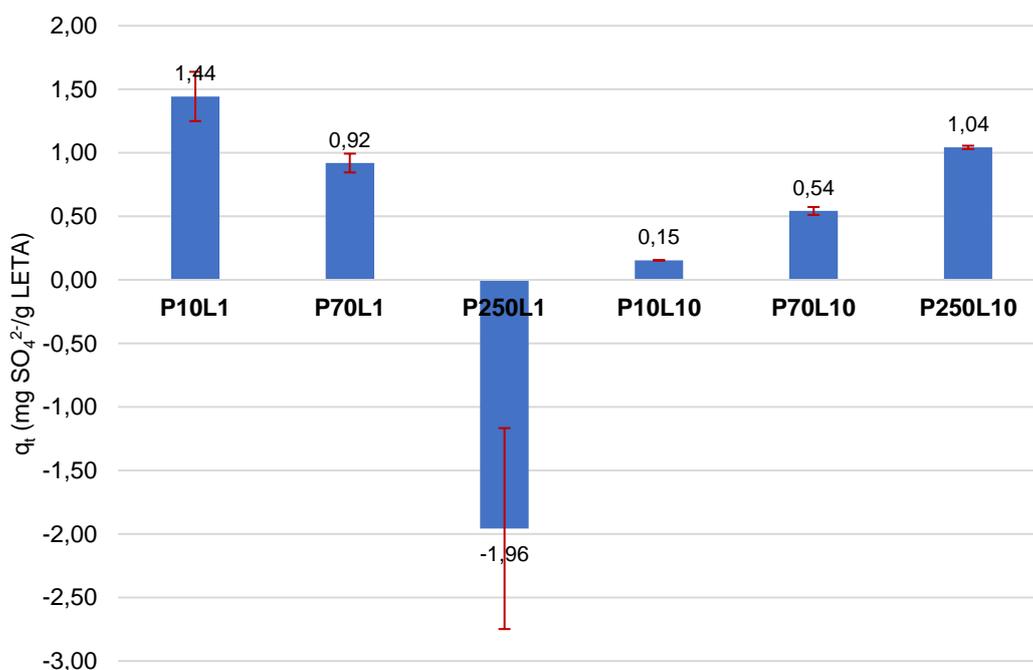


Figura 7.8 Capacidade de adsorção (mg SO_4^{2-} /g LETA) para padrões 10, 70 e 250 mg/L de SO_4^{2-} com 1 e 10 g/L de lamas, após 24h de contacto.

Ao diminuir-se a quantidade de lamas para a mesma concentração de SO_4^{2-} é expectável que a capacidade de adsorção aumente, pois temos a mesma massa de sulfatos disponível para uma menor massa de lamas. Verifica-se também que a capacidade de adsorção para o padrão 250 mg/L com a dose de 1 g/L de lamas é negativa, o que pode ser justificado por um erro de execução durante o ensaio. Para o mesmo padrão de sulfatos, mas com a dose de 10 g/L, a capacidade de adsorção foi positiva, no entanto com um valor reduzido (1,04 mg SO_4^{2-} /g LETA).

É possível concluir que a amostra com 10 mg/L de SO_4^{2-} e com a dose de lamas 1 g/L foi a que demonstrou melhor capacidade de adsorção. A capacidade de adsorção permite aplicar, de forma mais correta, os valores experimentais a situações da vida real, na medida em que apresenta a massa de sulfatos adsorvida por massa de lamas existentes em solução.

7.5 Fase 5 – Ensaios de adsorção com 3 concentrações de SO_4^{2-} e 3 doses de LETA

Na fase 5 dos ensaios, efetuou-se um estudo de variação do tempo de contacto entre as soluções de sulfatos e as lamas com carvão ativado, variando também as concentrações de SO_4^{2-} e as doses de lamas com carvão ativado. O objetivo da variação do tempo de agitação foi, principalmente, a análise do comportamento das lamas ao longo do tempo.

As concentrações de SO_4^{2-} foram as mesmas da Fase 4 (10, 70 e 250 mg/L); as doses de lamas com CA aplicadas foram 10, 20 e 40 g/L; e os tempos de contacto foram de 24, 48 e 72 horas. Na Tabela 7.16 encontram-se os códigos utilizados para cada amostra com o respetivo significado em termos de composição da amostra.

Tabela 7.16 Identificação das amostras por código PxLy.

Código da amostra	V_{Solução padrão} (mL)	V_{Água destilada} (mL)	Solução padrão (SO_4^{2-} mg/L)	LETA (g/L)	m_{LETA} (g)
P 10	50	0	10	0	0
P 70	50	0	70	0	0
P 250	50	0	250	0	0
L 10	0	50	0	10	0,5
L 20	0	50	0	20	1
L 40	0	50	0	40	2
P10 L10	50	0	10	10	0,5
P10 L20	50	0	10	20	1
P10 L40	50	0	10	40	2
P70 L10	50	0	70	10	0,5
P70 L20	50	0	70	20	1
P70 L40	50	0	70	40	2
P250 L10	50	0	250	10	0,5
P250 L20	50	0	250	20	1
P250 L40	50	0	250	40	2

Na Figura 7.9 encontram-se as concentrações de SO_4^{2-} nos padrões, para os três tempos de contacto. As concentrações de sulfatos associadas às lamas encontram-se na Figura 7.10.

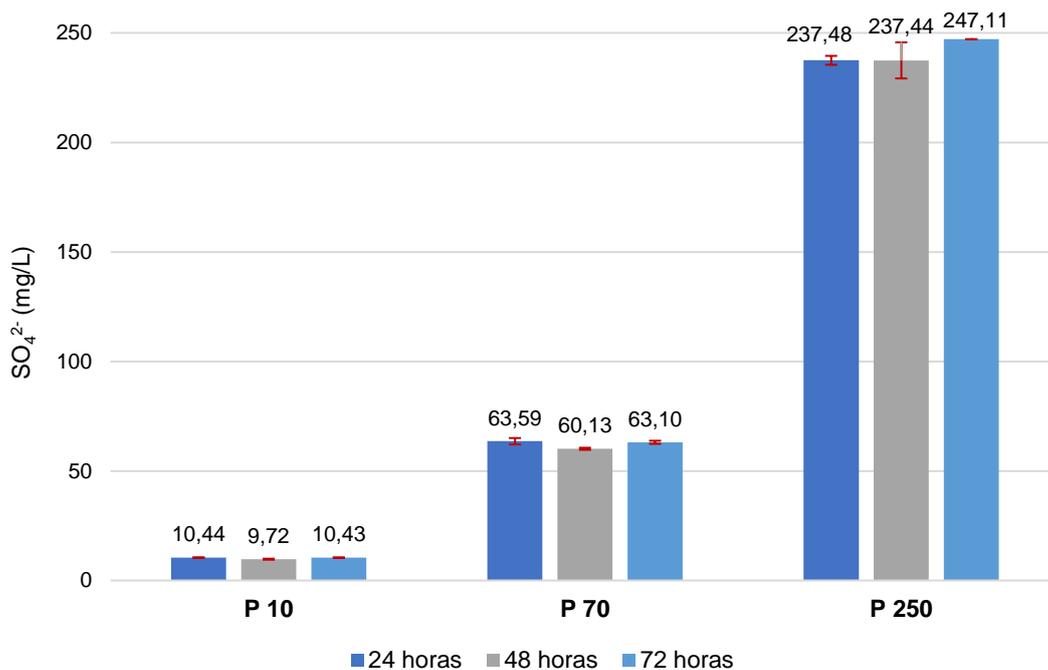


Figura 7.9 Concentração de SO_4^{2-} , em mg/L, nos padrões 10, 70 e 250 mg/L, após 24, 48 e 72h de contacto.

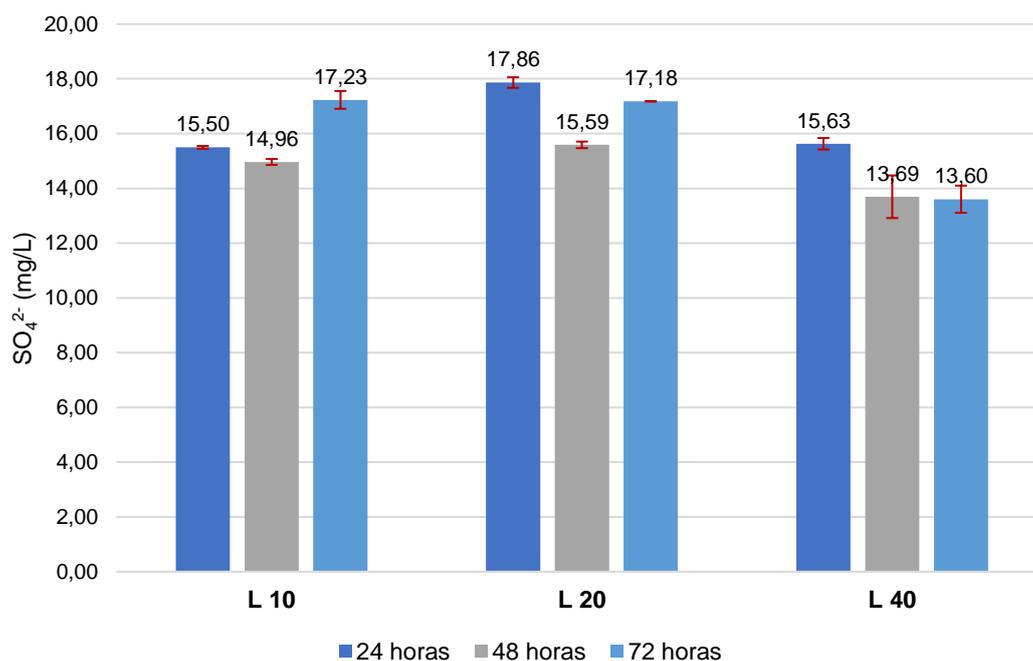


Figura 7.10 Concentração de SO_4^{2-} , em mg/L, nas lamas após 24, 48 e 72h de contacto.

Aplicando a dose de lamas 10 g /L às diferentes soluções de sulfatos, os resultados obtidos foram os que se encontram na Figura 7.11, diferenciando os tempos de contacto de 24, 48 e 72 horas. Ao analisar a figura, verifica-se que a variação de concentrações finais (C_t) de SO_4^{2-} , para os diferentes tempos de contacto, é pouco significativa.

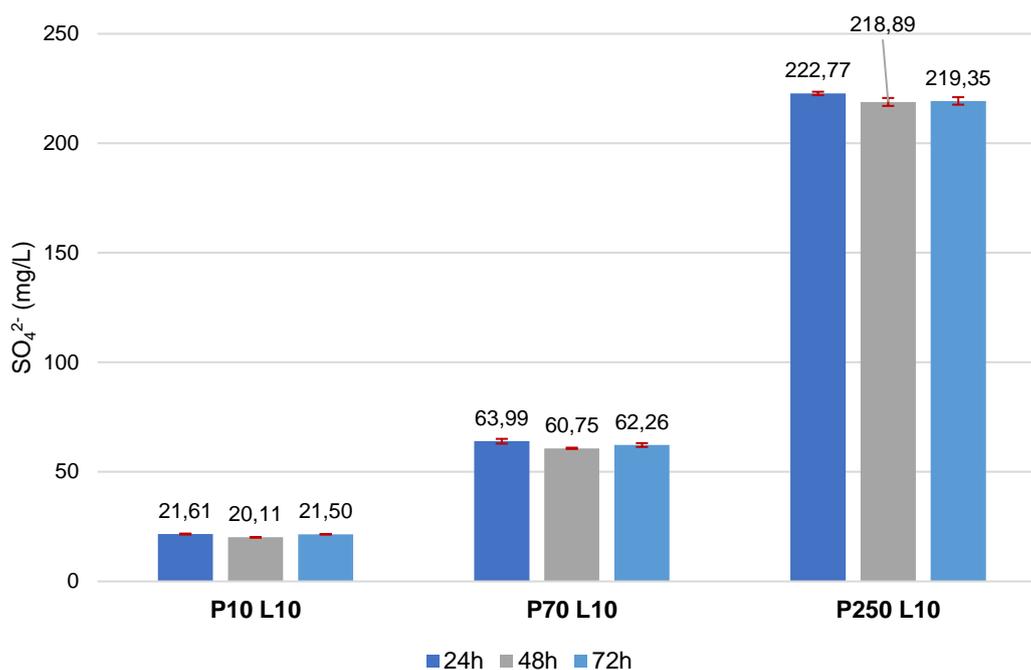


Figura 7.11 Concentrações finais (C_t) nos padrões de 10, 70 e 250 mg/L de SO_4^{2-} com 10 g/L de lamas, após 24, 48 e 72h de contacto.

A Figura 7.12 representa os valores de sulfatos finais, em mg/L, nas amostras com a dose de lamas de 20 g/L, referentes aos três tempos de contacto. Verifica-se, mais uma vez, a reduzida variação nos valores de concentração para os três tempos de contacto considerados.

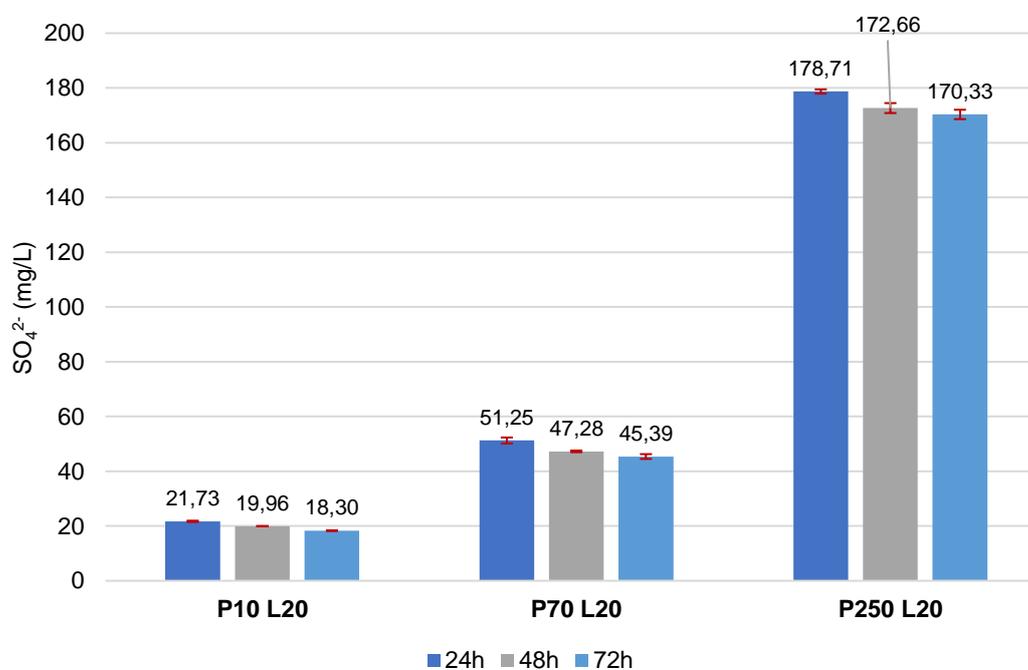


Figura 7.12 Concentrações finais (C_t) nos padrões de 10, 70 e 250 mg/L de SO_4^{2-} com 20 g/L de lamas, após 24, 48 e 72h de contacto.

A Figura 7.13 apresenta os valores de sulfatos finais, em mg/L, nas amostras com a dose de lamas de 40 g/L, após 24, 48 e 72 horas de tempo de contacto. Na amostra P250 L40, a variação de sulfatos no tempo de contacto de 24 e 48 horas é mais visível do que nas outras amostras, no entanto não é uma diferença significativa.

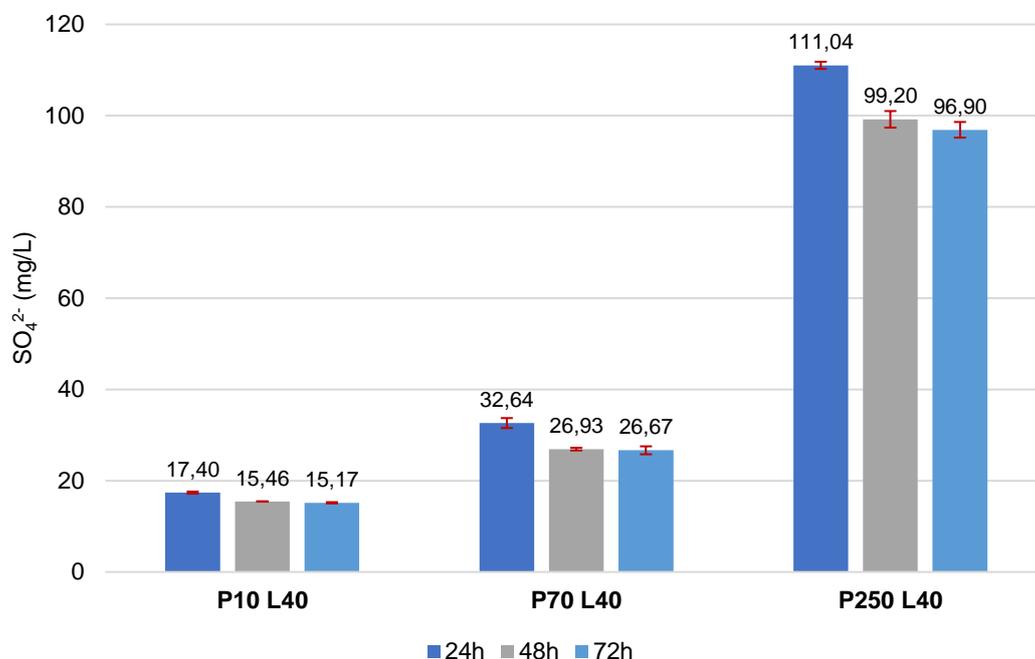


Figura 7.13 Concentrações finais (C_t) nos padrões de 10, 70 e 250 mg/L de SO_4^{2-} com 40 g/L de lamas, após 24, 48 e 72h de contacto.

Com o objetivo de avaliar com maior rigor as concentrações de sulfatos introduzidas pelos padrões e pelas lamas, e as concentrações finais nas amostras, apresenta-se na Figura 7.14. o resultado da média das concentrações dos padrões para as 24, 48 e 72 horas de agitação das amostras, bem como para os brancos apenas com lamas e água.

É possível observar que as amostras P10 L10, P70 L10, P10 L20 e P10 L40 obtiveram concentrações finais muito próximas das iniciais, ou seja, a remoção de sulfatos nestas amostras foi muito reduzida ou nula. A amostra P250 L40 foi a que demonstrou ter melhores resultados. Ao analisar a referida figura também é possível reforçar que a variação de concentração nos três tempos de contacto é reduzida.

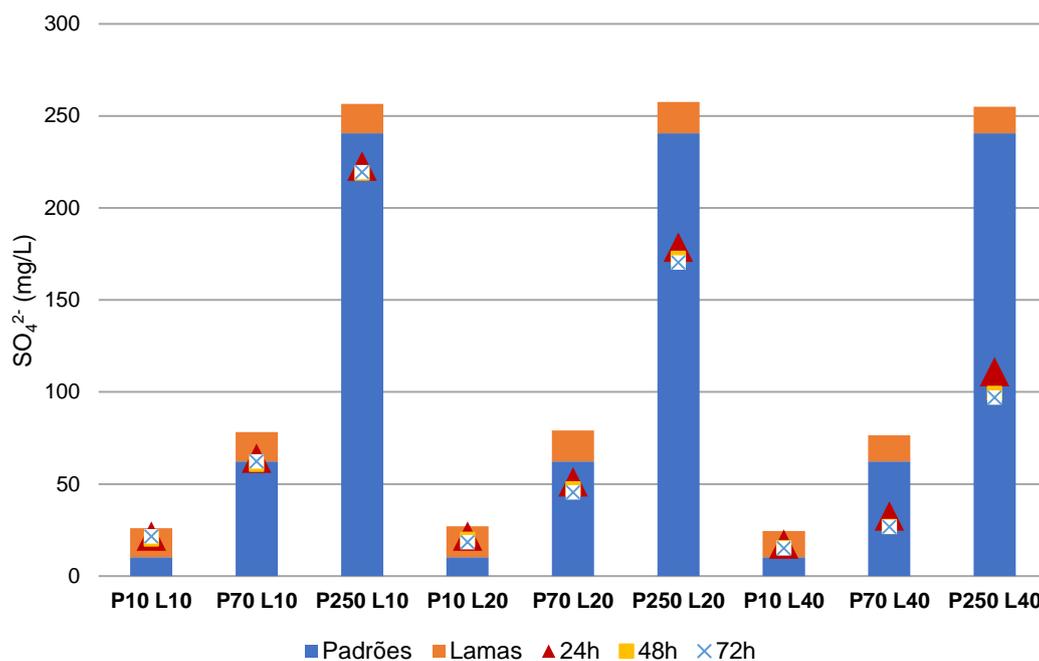


Figura 7.14 Concentrações de SO_4^{2-} (mg/L) introduzidas pelos padrões e lamas e concentrações finais (C_t) nas amostras para 24, 48 e 72h de contacto.

As concentrações iniciais (C_0) das amostras de padrões combinados com as diferentes doses de lamas e para os três tempos de contacto encontram-se na Tabela 7.17.

Tabela 7.17 Concentrações iniciais (C_0) de SO_4^{2-} , em mg/L, nos padrões 10, 70 e 250 mg/L com 10, 20 e 40 g/L de lamas, após 24, 48 e 72h de contacto.

Amostras	C_0 (mg/L)		
	24 horas	48 horas	72 horas
P10 L10	25,93±0,08	24,69±0,09	27,66±0,13
P70 L10	79,08±1,06	75,10±0,26	80,33±0,73
P250 L10	252,97±1,48	252,41±5,75	264,57±0,04
P10 L20	28,30±0,18	25,31±0,08	27,60±0,09
P70 L20	81,45±1,16	75,72±0,25	80,28±0,50
P250 L20	255,34±1,58	253,03±5,74	264,28±0,04
P10 L40	26,07±0,10	23,42±0,39	24,03±0,45
P70 L40	79,21±0,88	73,83±0,22	76,70±0,15
P250 L40	253,11±1,29	251,14±5,28	260,71±0,31

As eficiências de remoção foram calculadas para as amostras de padrões combinados com as três doses de lamas, para cada tempo de contacto, utilizando as concentrações iniciais da Tabela 7.17, através da expressão 6.4. Os resultados encontram-se expressos na Figura 7.15.

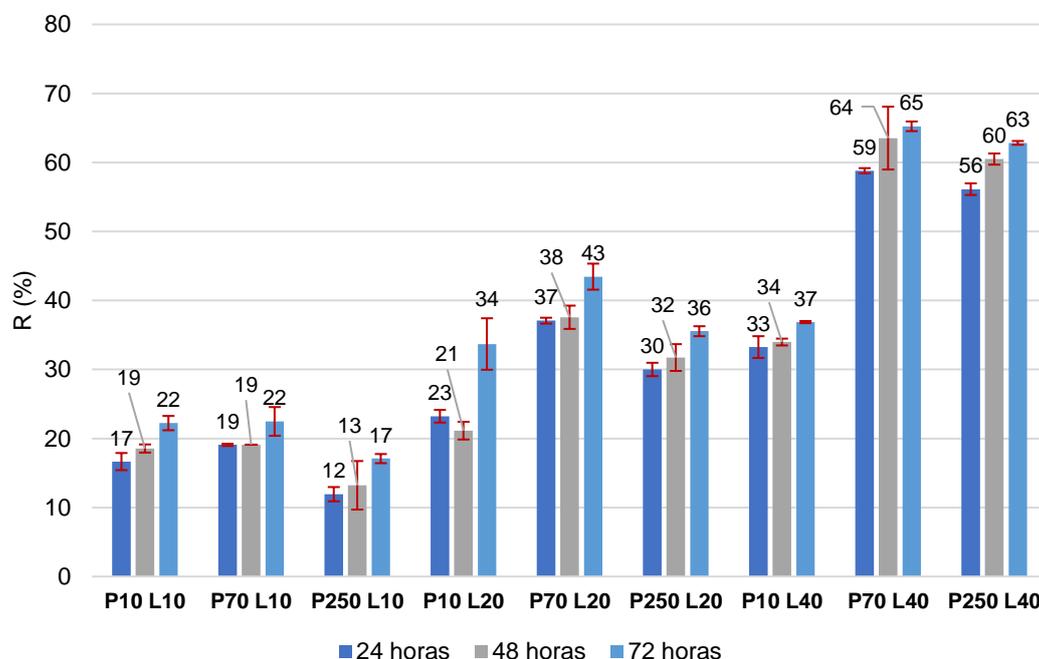


Figura 7.15 Eficiências de remoção (%) para os padrões 10, 70 e 250 mg/L com 10, 20 e 40 g/L de lamas, após 24, 48 e 72h de contacto.

A amostra P70 L40 apresenta o valor de eficiência de remoção mais elevado (65 %), quando submetida a 72 horas de agitação. É possível verificar que a dose mássica de lamas 10 g/L apresenta os valores de eficiência mais reduzidos. As amostras P70 L40 e P250 L40 são as que apresentam os melhores resultados no que diz respeito à eficiência de remoção.

A quantidade de SO_4^{2-} adsorvidos por massa de lamas, ao fim de 24, 48 e 72 horas, foi calculada com base na expressão 6.5, resultando nos valores expressos na Figura 7.16.

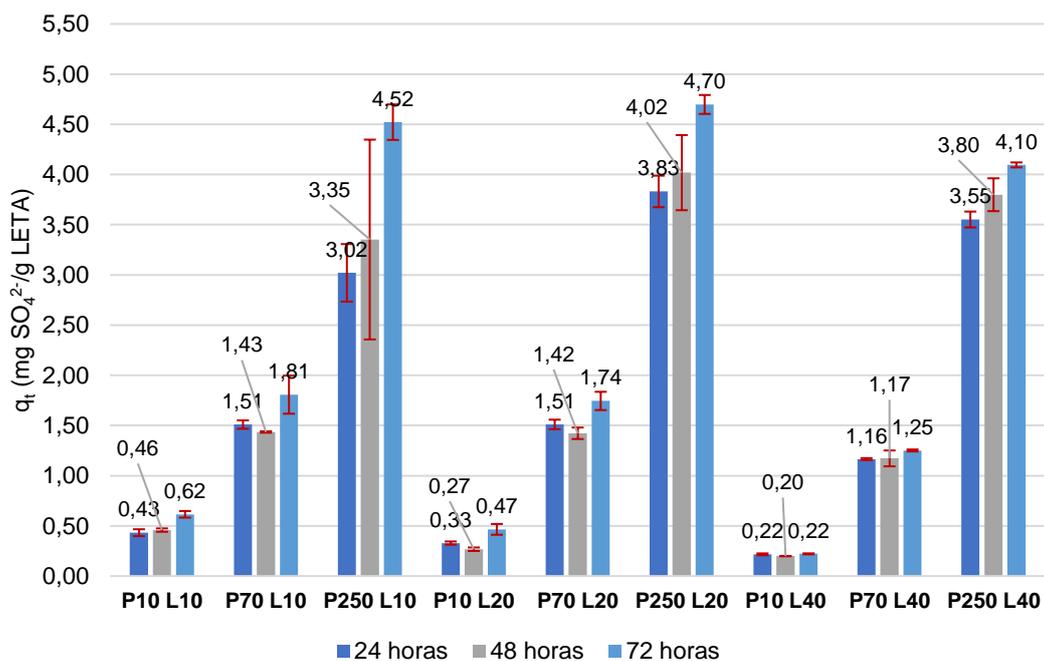


Figura 7.16 Capacidade de adsorção ($\text{mg SO}_4^{2-}/\text{g LETA}$) referentes aos padrões 10, 70 e 250 mg/L de SO_4^{2-} com 10, 20 e 40 g/L de lamas, para 24, 48 e 72h de contacto.

No que diz respeito à capacidade de adsorção, o valor obtido mais elevado foi 4,70 $\text{mg SO}_4^{2-}/\text{g LETA}$ e é referente à amostra P250 L20. Ou seja, a dose intermédia de lamas (20 g/L) foi a que apresentou melhores resultados, quando aplicada ao padrão 250 mg/L de SO_4^{2-} . A mesma dose aplicada ao padrão de sulfatos de 10 mg/L apresenta resultados insuficientes.

Para qualquer dose de lamas utilizada neste ensaio e aplicada aos padrões de 10 mg/L de SO_4^{2-} , os resultados obtidos foram muito insatisfatórios, pelo que, na fase seguinte dos ensaios de adsorção, essa concentração de sulfatos não foi considerada.

7.6 Fase 6 – Ensaios de adsorção com 2 concentrações de SO_4^{2-} e 3 doses de LETA

Na fase 6 dos ensaios de adsorção, foram seleccionadas concentrações de sulfatos de 70 e 250 mg/L. No que concerne às doses de lamas, foi utilizada a dose maior do ensaio da Fase 5 e foram escolhidas mais duas doses superiores. As doses de LETA seleccionadas para o presente ensaio foram: 40, 100 e 200 g/L. O tempo de contacto nestes ensaios foi de 24 horas. Os códigos de nomenclatura utilizados para cada amostra, na presente fase, e o significado dos mesmos, encontram-se na Tabela 7.18.

Tabela 7.18 Identificação das amostras por código PxLy.

Código da amostra	V_{Solução padrão} (mL)	V_{Água destilada} (mL)	Solução padrão (SO_4^{2-} mg/L)	LETA (g/L)	m_{LETA} (g)
P 70	50	0	70	0	0
P 250	50	0	250	0	0
L 40	0	50	0	40	2
L 100	0	50	0	100	5
L 200	0	50	0	200	10
P70 L40	50	0	70	40	2
P70 L100	50	0	70	100	5
P70 L200	50	0	70	200	10
P250 L40	50	0	250	40	2
P250 L100	50	0	250	100	5
P250 L200	50	0	250	200	10

Os valores de sulfatos finais (C_t) para as soluções padrão e para os brancos com lamas encontram-se na Figura 7.17 (a) e (b), respetivamente.

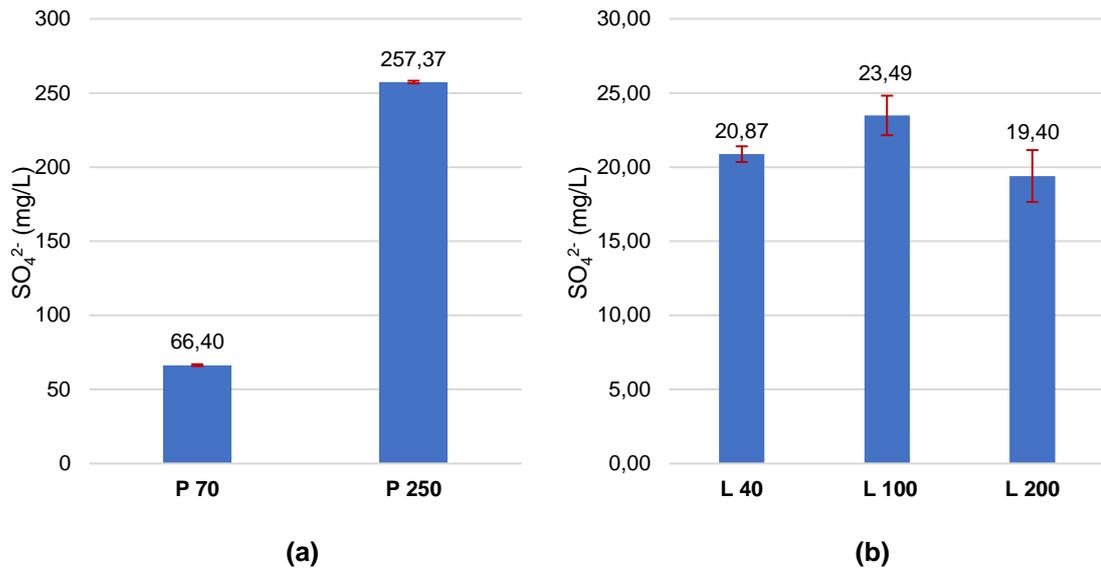


Figura 7.17 Concentração finais (C_i) de SO_4^{2-} , em mg/L, nos padrões 70 e 250 mg/L (a) e nas lamias (b), após 24h de contacto.

A Figura 7.18 ilustra os teores de sulfatos introduzidos pelas soluções padrões e pelas lamias, e os valores de sulfatos finais nas amostras com padrão e lamias.

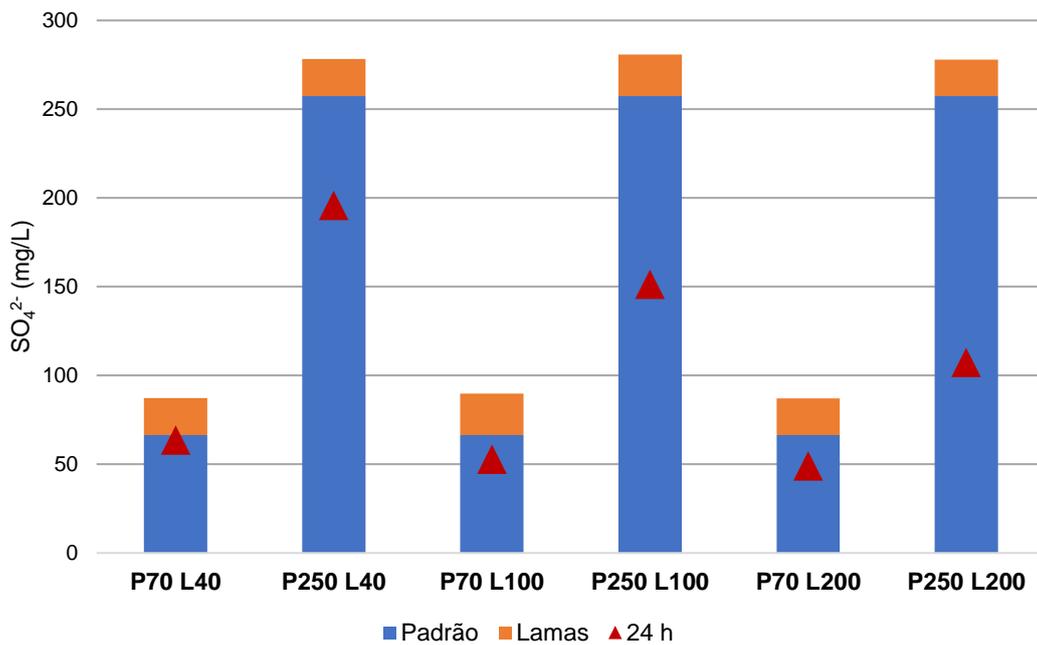


Figura 7.18 Concentrações de SO_4^{2-} (mg/L) introduzidas pelos padrões e lamias, e concentrações das amostras combinadas de padrões com lamias, após 24h de contacto.

Analisando os resultados, é possível constatar que a amostra P250 L200 aparenta ser a que tem maior remoção de SO_4^{2-} . No entanto, não quer dizer que tenha sido a dose de 200 g/L de lamias que removeu mais massa de sulfatos por massa de lamias existente em solução.

As concentrações iniciais de sulfatos necessárias para os cálculos da eficiência de remoção e da capacidade de adsorção encontram-se na Tabela 7.19.

Tabela 7.19 Concentrações iniciais (C_0) de SO_4^{2-} , em mg/L, nos padrões 70 e 250 mg/L com 40, 100 e 200 g/L de lamas, após 24h de contacto.

Amostras	C_0 (mg/L)
P70 L40	87,27±0,80
P250 L40	278,25±0,99
P70 L100	89,88±1,37
P250 L100	280,86±1,56
P70 L200	87,03±0,81
P250 L200	278,01±0,62

As eficiências de remoção foram calculadas com o auxílio da expressão 6.4, sendo apresentados os resultados na Figura 7.19.

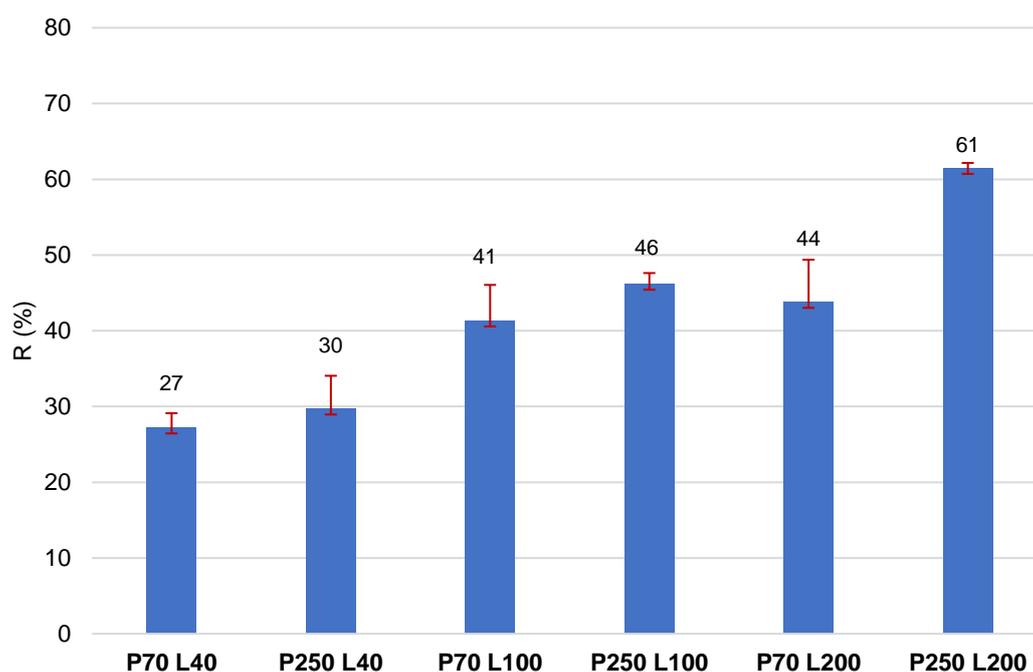


Figura 7.19 Eficiência de remoção (%) para os padrões 70 e 250 mg/L de SO_4^{2-} com 40, 100 e 200 g/L de lamas, após 24h de contacto.

De facto, verifica-se que a amostra P250 L200 tem a eficiência de remoção mais elevada, com um valor de 61%. As amostras com a dose mais baixa de lamas, P70 L40 e P250 L40, apresentam os valores de eficiência mais reduzidos neste ensaio (27 e 30%, respetivamente).

Na fase anterior (Fase 5), foi utilizada a dose de lamas de 40 g/L para os padrões 70 e 250 mg/L, tal como na presente fase, e os resultados de eficiência obtidos foram muito díspares.

A quantidade, em massa, de sulfatos adsorvida por massa de lamas existente nas amostras foi calculada através da expressão 6.5 e os resultados encontram-se na Figura 7.20.

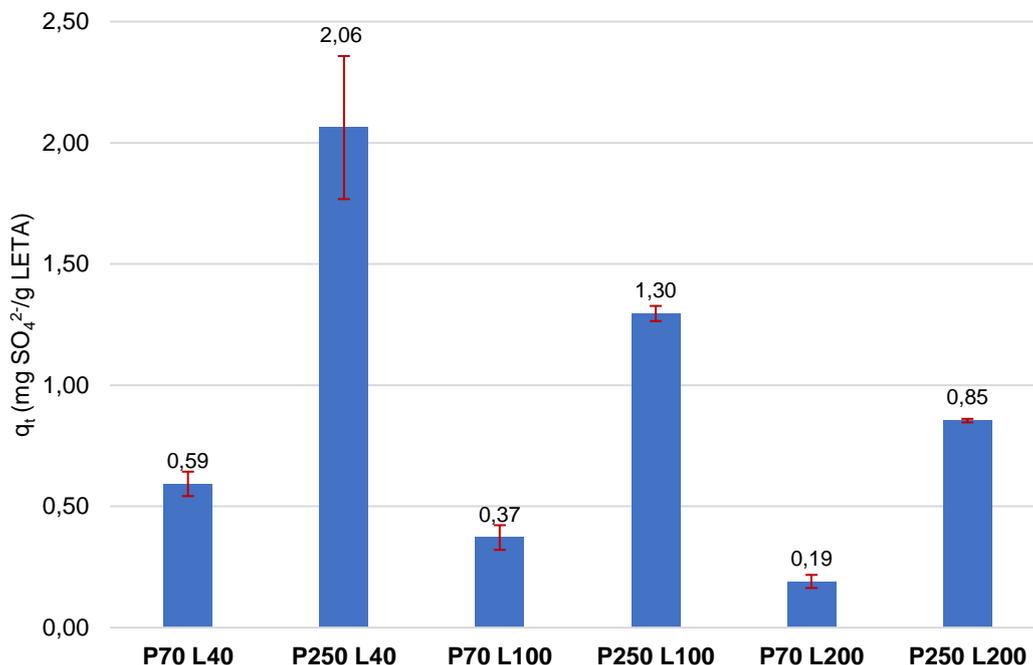


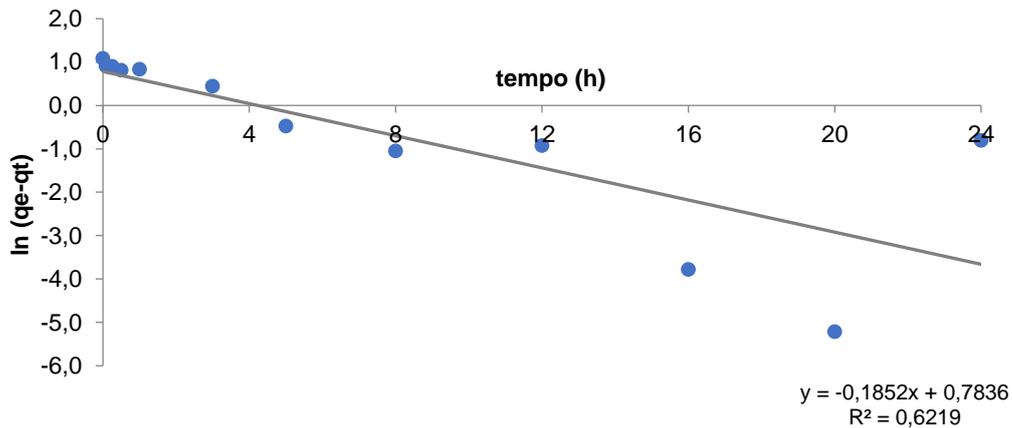
Figura 7.20 Capacidade de adsorção (mg SO_4^{2-} /g LETA) referentes aos padrões 70 e 250 mg/L de SO_4^{2-} com 40, 100 e 200 g/L de lamas, após 24h de contacto.

Nesta fase de ensaios decidiu-se aumentar as doses de lamas para 100 e 200 g/L, por forma a analisar o comportamento das mesmas, se adsorviam mais massa de sulfatos por massa de lamas existente em solução. No entanto, concluiu-se que o aumento da dose não surtia melhores efeitos, do ponto de vista de massa de sulfatos adsorvida por massa de lamas na solução, como é possível observar nos valores correspondentes às amostras P70 L200 e P250 L200.

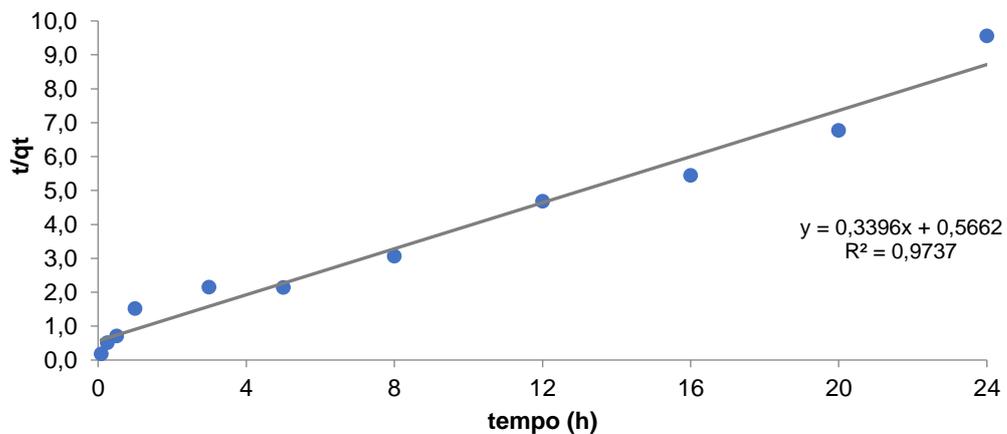
A amostra P250 L40 apresentou um dos valores de eficiência mais reduzidos, no entanto a mesma amostra resultou no melhor valor de capacidade de adsorção obtido nesta fase de ensaios (2,06 mg SO_4^{2-} /g LETA). Posto isto, a dose de lamas selecionada para o ensaio cinético, correspondente à Fase 7, foi de 40 g/L e a concentração de sulfatos de 250 mg/L.

7.7 Fase 7 – Ensaio do estudo cinético

Os resultados experimentais obtidos no estudo cinético de remoção de SO_4^{2-} , assim como as curvas que descrevem o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, são apresentados no presente subcapítulo. Na Figura 7.21 estão representados os ajustes lineares do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b) aos dados experimentais.



(a)



(b)

Figura 7.21 Ajuste linear do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b) aos dados cinéticos experimentais.

Na Figura 7.22 encontram-se reproduzidos os ajustes não lineares do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b).

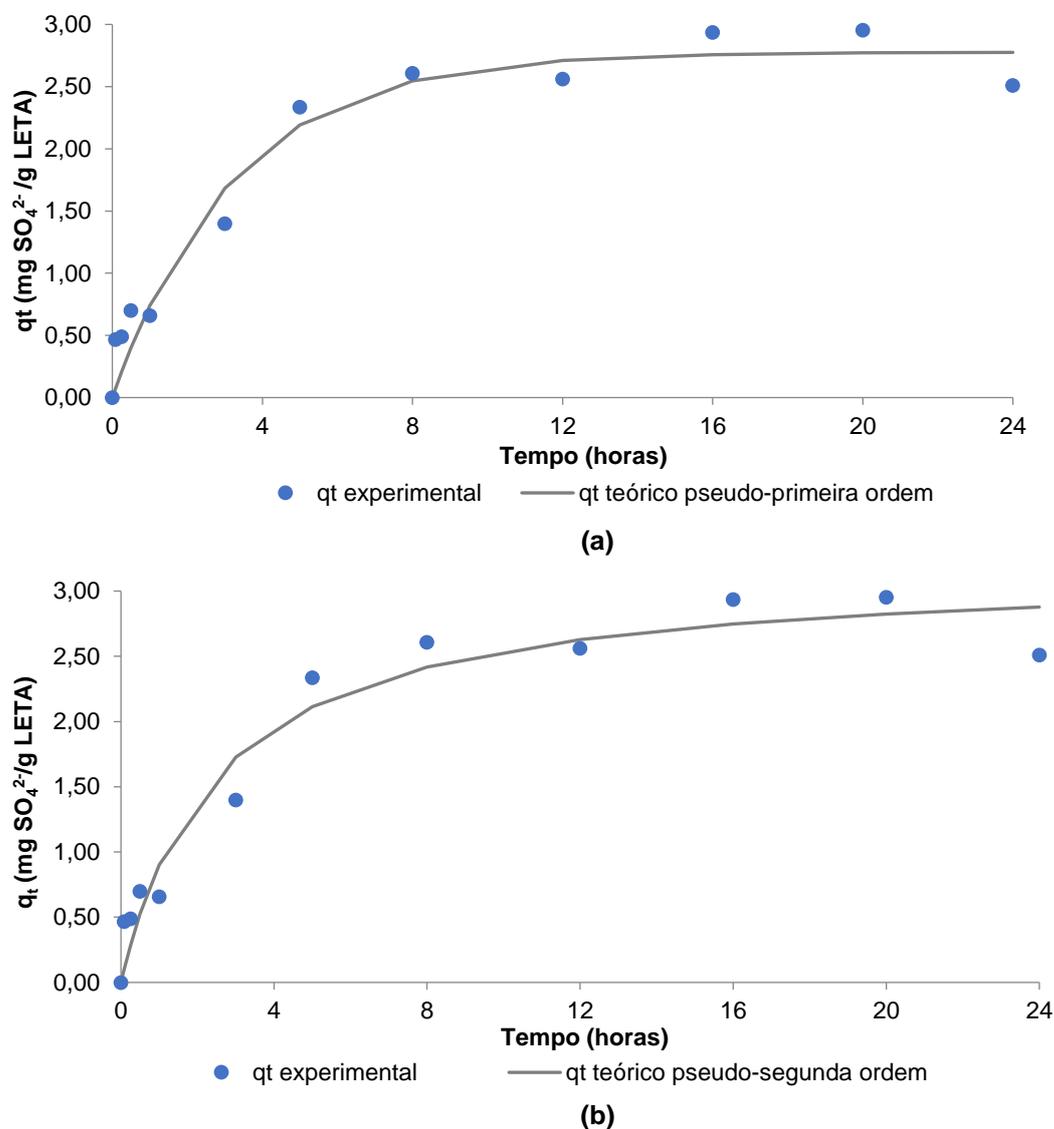


Figura 7.22 Ajuste não linear do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b) aos dados cinéticos experimentais.

Os resultados dos ajustes lineares e não lineares aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens foram obtidos por meio de modelação com a função *Solver* do Microsoft Excel e encontram-se na Tabela 7.20 e Tabela 7.21, respetivamente.

Tabela 7.20 Parâmetros obtidos por ajuste linear aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Adsorvente	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
	q_e (mg/g)	k_1 (h^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	R^2
LETA com carvão ativado	2,189	0,185	0,622	2,945	0,204	0,974

Tabela 7.21 Parâmetros obtidos por ajuste não linear aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Adsorvente	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem			
	SMQ*	k_1 (1/h)	q_e (mg/g)	R^2	SMQ*	k_2 (g/mg.h)	q_e (mg/g)	R^2
LETA com carvão ativado	0,598	0,311	2,777	0,967	0,651	0,125	3,180	0,957

*SMQ – Soma dos mínimos quadrados

O ajuste linear ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi o que apresentou piores resultados, visto que o R^2 obtido foi de 0,622. O ajuste linear ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresenta o melhor R^2 (0,974), portanto apresenta um bom ajuste aos resultados experimentais. Os valores de q_e teóricos estão relativamente próximos dos valores de q_e obtidos no ensaio experimental. No que diz respeito aos ajustes não lineares, o modelo que melhor se ajusta aos resultados obtidos foi o de pseudo-primeira ordem, com um R^2 de 0,967.

7.8 Fase 8 – Ensaio das isotérmicas de adsorção

Conforme anteriormente referido, um dos objetivos da presente dissertação foi a determinação das isotérmicas de adsorção dos sulfatos às lamas com carvão ativado. Apresenta-se na Figura 7.23 a curva de variação da capacidade de adsorção em função da concentração de SO_4^{2-} , a temperatura constante, ou seja, a curva da isotérmica de adsorção.

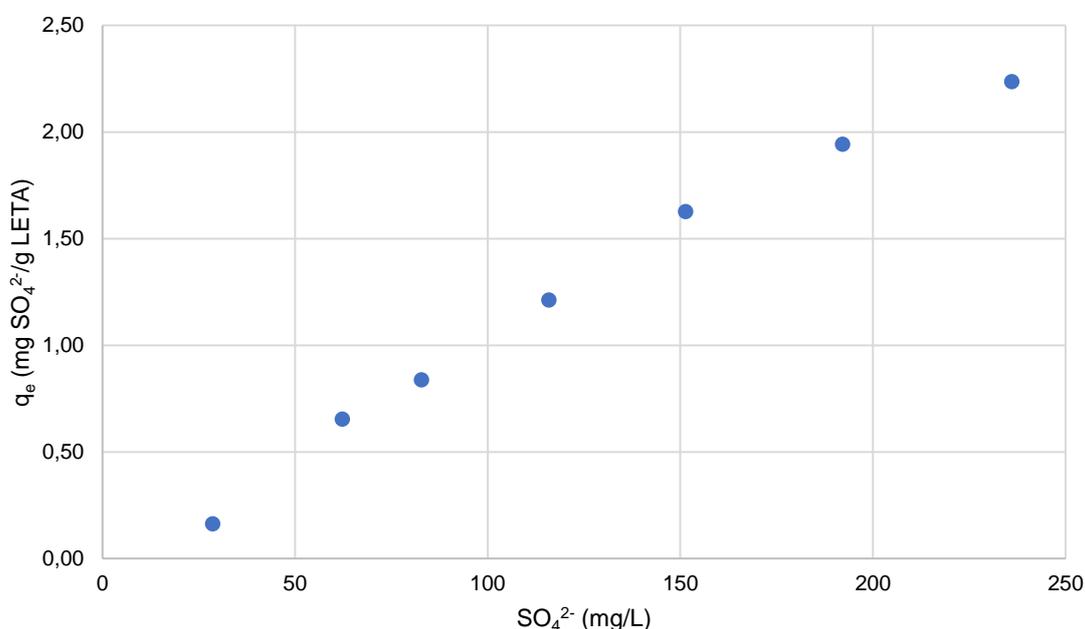
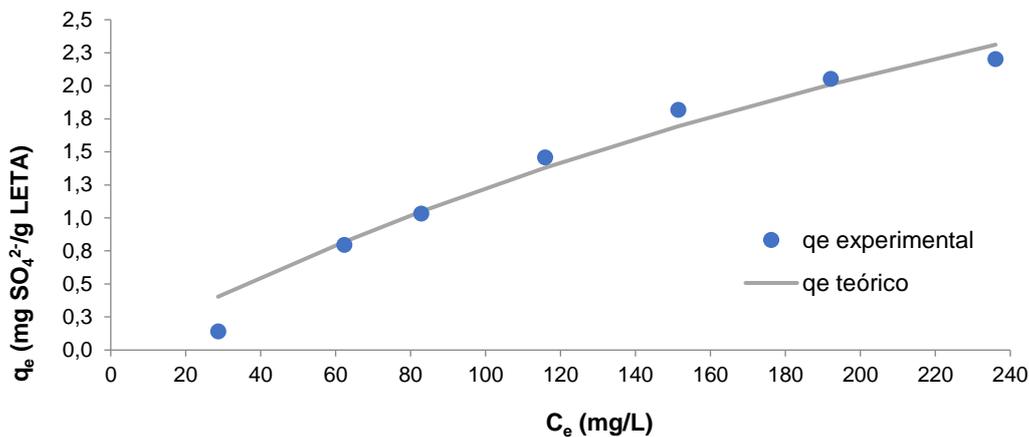


Figura 7.23 Resultados experimentais da isotérmica de adsorção dos sulfatos com as lamas com carvão ativado (LETA- 40 g/L; $m_{LETA} = 2$ g; $V_{solução} = 50$ mL).

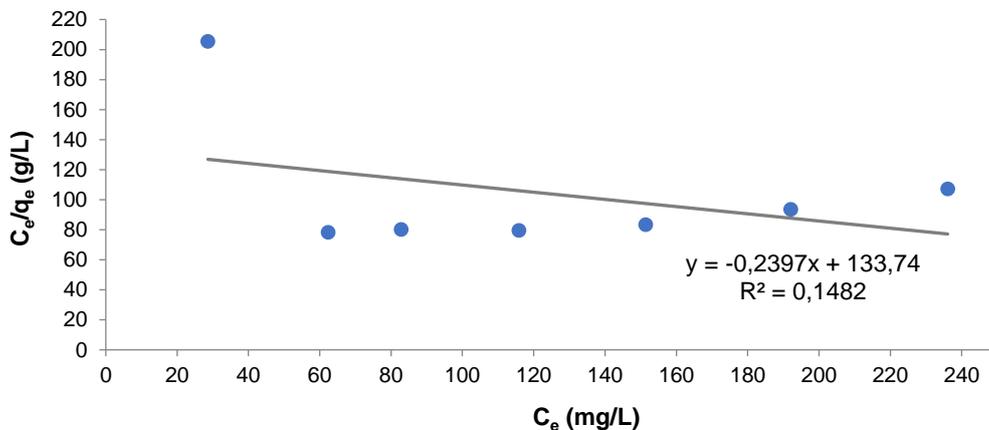
Verifica-se que a curva das isotérmicas de adsorção não atinge um patamar bem definido, visto que a capacidade de adsorção continua a aumentar, à medida que a concentração

de SO_4^{2-} aumenta. Este comportamento pode ser característico de adsorção em multicamada.

A partir dos resultados obtidos, aplicaram-se então as linearizações dos modelos de Langmuir e Freundlich por forma a compreender o mecanismo subjacente à adsorção. Na Figura 7.24 e na Figura 7.25 encontram-se as curvas obtidas para os modelos de Langmuir e Freundlich, respetivamente, por ajuste não linear e linear.

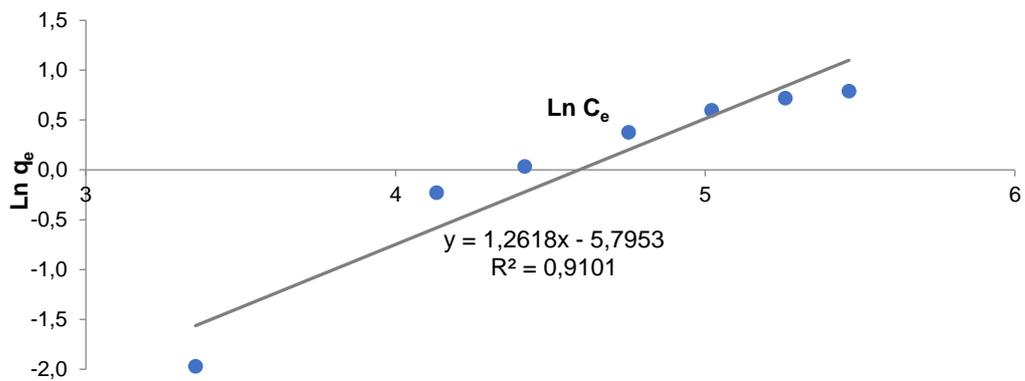
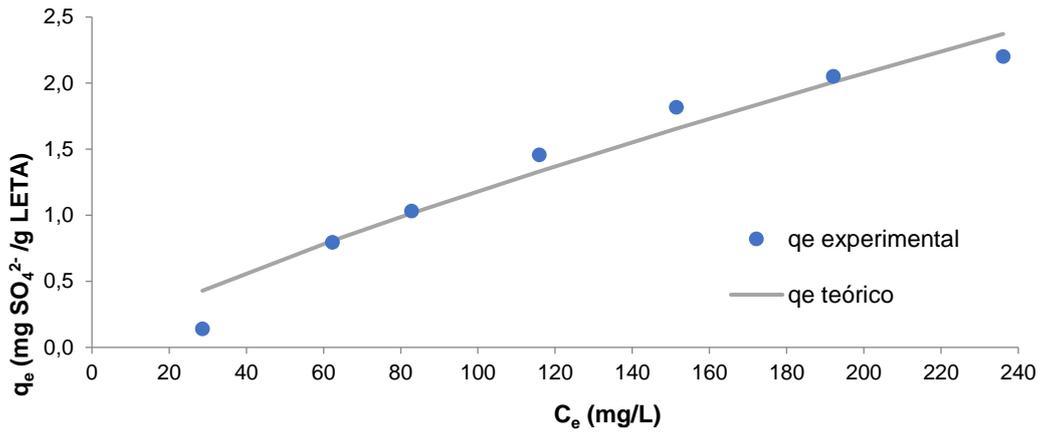


a



b

Figura 7.24 Ajuste não linear (a) e linear (b) do modelo de Langmuir.



(b)

Figura 7.25 Ajuste não linear (a) e linear (b) do modelo de Freundlich.

Na Tabela 7.22, apresentam-se os valores dos parâmetros obtidos por ajuste linear aos dois modelos e na Tabela 7.23 estão representados os parâmetros referentes ao ajuste não linear dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Tabela 7.22 Parâmetros obtidos por ajuste linear dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Adsorvente	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F ($mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$)	$1/n$	R^2
LETA com carvão ativado	-4,9332	-0,0015	0,247	0,0034	1,2189	0,968

Tabela 7.23 Parâmetros obtidos por ajuste não linear dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Adsorvente	Langmuir				Freundlich			
	SMQ*	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	SMQ*	K_F ($mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$)	$1/n$	R^2
LETA com carvão ativado	0,036	19,139	0,001	0,992	0,043	0,013	0,954	0,988

Conforme se pode observar, o ajuste que reproduz melhores resultados é o não linear com R^2 de 0,992 para o modelo de Langmuir, mas o modelo de Freundlich também apresentou um bom ajuste no modelo não linear. No que diz respeito ao ajuste linear, o que mostrou melhor ajuste aos dados experimentais foi o de Freundlich. Tal poderá ser indicativo de que a adsorção está a decorrer tanto em monocamada, como em multicamada. Concentrações mais elevadas de sulfatos deveriam ter sido utilizadas para se poder tirar uma conclusão definitiva.

Interações físicas e químicas, incluindo forças de dispersão, interações eletrostáticas, complexação são mecanismos que podem ter estado envolvidos na interação entre os sulfatos e as lamas. Deste modo, a adsorção é determinada pela carga superficial do adsorbato, como ilustra a Figura 7.26. A molécula de SO_4^{2-} consegue formar complexos ou quelatos estáveis e fortes com alguns metais, nomeadamente, Cu^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} . As lamas em estudo estão altamente enriquecidas nestes minerais, posto isto, é provável que um dos mecanismos de remoção terá sido a complexação ou quelação à superfície das lamas.

A presença de fósforo nas lamas, observada através da análise mineral, pode ter surtido o efeito de inibição no processo de adsorção de sulfatos, devido à competição entre o P e SO_4^{2-} pelos mesmos sítios na superfície do carvão. A presença de fosfato, molibdato e nitratos podem inibir a adsorção de SO_4^{2-} (Namasivayam & Sangeetha, 2008).

A presença de cálcio nas lamas é elevada, devido ao doseamento de hidróxido de cálcio (sob a forma de cal), na ETA. Esta presença considera-se vantajosa (Namasivayam & Sangeetha, 2008), visto que um dos mecanismos de remoção de sulfatos em águas é a precipitação com sais de cálcio formando-se um precipitado (sulfato de cálcio). Para o efeito, estima-se que os sulfatos em solução possam ter interagido com o Ca^{2+} .

O ferro encontra-se na composição das lamas, sendo que este elemento também pode apresentar forças de interação que interagem com o SO_4^{2-} , dada a carga positiva do ferro.



Figura 7.26 Mecanismos de adsorção entre os sulfatos e os minerais presentes nas LETA.

8 Conclusões

Na presente dissertação, estudou-se a remoção dos sulfatos (SO_4^{2-}) em solução aquosa, por adsorção em *batch*, utilizando como material adsorvente lamas provenientes da ETA de Santa Águeda que apresentam carvão ativado na sua composição. Para o estudo, fizeram-se variar algumas condições experimentais, tais como: concentração de sulfatos, dose de lamas e tempo de contacto entre as soluções de sulfatos e as lamas.

Em relação à química de superfície, as lamas apresentaram teores de oxigénio bastante elevados, o que é indicativo da presença de grupos funcionais na sua superfície. Em relação ao pH no ponto de carga zero, verificou-se que o pH_{pzc} é básico, apontando para a presença de grupos fortemente básicos à sua superfície. Por outro lado, o teor elevado de cinzas também pode contribuir para a sua elevada basicidade, dado que estas cinzas poderiam ser constituídas por hidróxidos metálicos (por exemplo hidróxido de alumínio resultante da adição de Polihidroxiclorosulfato de alumínio). A análise mineral permitiu concluir que os elementos com maior expressão nas lamas são o alumínio, o cálcio, o ferro e o fósforo. O alumínio, o cálcio e o ferro apresentam carga superficial positiva, pelo que se conclui que estes elementos possam estar na origem da adsorção de sulfatos às lamas, visto que os sulfatos apresentam carga negativa.

Nos ensaios de adsorção verificou-se que o aumento da dose de lamas não conduzia a melhores resultados do ponto de vista da capacidade de adsorção, pelo contrário visto que a aplicação da dose de 200 g/L de lamas refletiu-se em valores de capacidade de adsorção reduzidos (0,19 e 0,85 mg SO_4^{2-} /g LETA). Tal pode justificar-se pelo facto de ser atingido o ponto de saturação das lamas.

A melhor capacidade de adsorção foi obtida, na Fase 5, para a amostra com 250 mg/L de SO_4^{2-} e 20 g/L de lamas, apresentando um valor de 4,70 mg SO_4^{2-} /g LETA. Pode concluir-se que as lamas, de facto, adsorvem sulfatos por mecanismos de interação já referidos, sendo que o processo é mais eficiente em concentrações de SO_4^{2-} mais elevadas. Prevvia-se que o padrão 250 mg/L de sulfatos apresentasse sempre as capacidades de adsorção mais elevadas que o padrão 70 mg/L, no entanto tal não se verificou na Fase 4. As condições de agitação entre as soluções de sulfatos e as lamas podem justificar o sucedido.

No que diz respeito ao ensaio cinético, verificou-se que a adsorção tem uma cinética com comportamento misto de primeira ordem e de segunda ordem.

Realizados os ensaios de isotérmicas de adsorção, onde a temperatura se mantém constante, fez-se variar a concentração inicial de sulfatos, mas mantendo uma dose de lamas fixa. Foi possível verificar que não é atingida a capacidade máxima de adsorção das lamas, o que pode significar que o aumento da concentração de SO_4^{2-} leva ao aumento da capacidade de adsorção. Por conseguinte, concluiu-se que a adsorção sugere um mecanismo que pode envolver multicamada, ou seja, a capacidade de adsorção tende a aumentar e, ao invés de se

formar uma única camada de moléculas adsorvidas (adsorção em monocamada), formam-se várias camadas de moléculas adsorvidas. Este comportamento é típico do modelo de Freundlich. No entanto, o modelo de Langmuir também apresentou um bom ajuste aos dados experimentais sugerindo que também a adsorção em monocamada pode estar a decorrer em simultâneo.

Conclui-se que o principal mecanismo associado à adsorção de sulfatos pelas lamas é o de complexação ou quelação, em que os sulfatos são atraídos pelos compostos com carga superficial contrária. No entanto, são necessários estudos complementares para uma melhor compreensão do processo de adsorção de sulfatos pelas LETA. Por exemplo, deveriam ser testadas concentrações de SO_4^{2-} superiores (acima de 250 mg/L) e variações de pH nas soluções padrão. Contudo, os resultados obtidos permitem concluir que estas lamas podem contribuir para o desenvolvimento de meios de reutilização de subprodutos, mais económicos e sustentáveis, para serem utilizados como adsorventes.

9 Perspetivas para desenvolvimentos futuros

Realizado o estudo inerente à presente dissertação constata-se que devido a limitações associadas à falta de tempo e à situação de pandemia vivida atualmente, não foi possível a realização de mais estudos de otimização das condições do processo de adsorção de sulfatos com lamas de ETA que contêm carvão ativado. Inicialmente, o objetivo seria estudar as capacidades de adsorção das lamas de Santa Águeda e do Caldeirão, mas as limitações associadas à falta de tempo e meios para executar os ensaios tornaram possível apenas ensaios com lamas de uma origem. Ainda assim, foi possível realizar a caracterização química e textural das lamas das duas origens.

A ativação do carvão presente nas lamas poderia surtir melhores resultados na adsorção de SO_4^{2-} , no entanto requeria mais investimento económico no caso da ativação química. A ativação física também poderia ser uma opção, utilizando vapor de água para o efeito, por exemplo.

O facto de os sulfatos serem compostos bastante solúveis e estáveis em soluções aquosas, é uma limitação para este tipo de estudo. A variação do pH das soluções de SO_4^{2-} poderia ser uma medida a adotar para trabalhos futuros, dado que estudos já realizados demonstraram que a adsorção de sulfatos é mais eficiente em soluções ácidas. No entanto, esta medida envolve custos associados aos reagentes necessários para alterar o pH.

Para o efeito, sugerem-se as seguintes soluções para possíveis desenvolvimentos futuros:

- Testar condições de ativação do carvão presente nas lamas, por forma a avaliar o efeito nas características porosas e na química de superfície;
- Testar concentrações mais elevadas de sulfatos, na gama dos 500 mg/L;
- Testar variações de pH nos ensaios de adsorção de SO_4^{2-} ;
- Realizar ensaios com diferentes granulometrias de lamas;
- Realizar ensaios em colunas de leito fixo;
- Testar as lamas provenientes de outra ETA (por exemplo da ETA do Caldeirão);
- Realizar ensaios de adsorção de sulfuretos;
- Recuperação do alumínio presente nas lamas para coagulante.

10 Referências Bibliográficas

- Abdeen, S., Di, W., Hui, L., Chen, G. H., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2010). Fecal coliform removal in a sulfate reduction, autotrophic denitrification and nitrification integrated (SANI) process for saline sewage treatment. *Water Science and Technology*, 62(11), 2564–2570. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.516>
- Abioye, A. M., & Ani, F. N. (2015). Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 1282–1293. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.129>
- Águas de Portugal. (n.d.), consultado em <https://www.adp.pt/pt/>.
- Ahmad, T., Ahmad, K., & Alam, M. (2016a). Characterization of Water Treatment Plant's Sludge and its Safe Disposal Options. *Procedia Environmental Sciences*, 35, 950–955. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.07.088>
- Ahmad, T., Ahmad, K., & Alam, M. (2016b). Sustainable management of water treatment sludge through 3'R' concept. *Journal of Cleaner Production*, 124, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.073>
- Allen, S. J., Whitten, L., & McKay, G. (1998). Production and characterization of activated carbons: A review. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, 6(5), 231–261. <https://doi.org/10.1002/apj.5500060501>
- Alves, C. (2010). *Tratamento de águas de abastecimento* (E. T. Publindustria (ed.)). Edições Técnicas.
- Ao, H., Cao, W., Hong, Y., Wu, J., & Wei, L. (2019). Adsorption of sulfate ion from water by zirconium oxide-modified biochar derived from pomelo peel. *Science of the Total Environment*, 708, 135092. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135092>
- APHA, American Public Health Association. (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (20th edition). American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF)
- ASCE, A. S. of C. E. (1989). *Sulfide in Wastewater Collection and Treatment Systems*. ASCE Manuals and Reports on Engineering Practice No. 69.
- Babatunde, A. O., & Zhao, Y. Q. (2007). Constructive approaches toward water treatment works sludge management: An international review of beneficial reuses. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(2), 129–164. <https://doi.org/10.1080/10643380600776239>
- Baldwin, D. S., & Mitchell, A. (2012). Impact of sulfate pollution on anaerobic biogeochemical cycles in a wetland sediment. *Water Research*, 46(4), 965–974. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.065>

- Bandosz, T. J., & Ania, C. O. (2006). Chapter 4 Surface chemistry of activated carbons and its characterization. *Interface Science and Technology*, 7(C), 159–229.
[https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80013-X](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80013-X)
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). Activated Carbon Adsorption. In *Chromatographia* (Vol. 3, Issue 1). <https://doi.org/10.1007/BF02276400>
- Basibuyuk, M., & Kalat, D. G. (2004). The use of waterworks sludge for the treatment of vegetable oil refinery industry wastewater. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 25(3), 373–380. <https://doi.org/10.1080/09593330409355471>
- Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., & Sillanpää, M. (2013). An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, 219, 499–511. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.038>
- Blakemore, R., Chandler, R., Surrey, T., Ogilvie, D., & Walmsley, N. (1998). *Management of Water Treatment Plant Residuals in New Zealand*.
- Boaventura, R. A. R., Duarte, A. A. S., & Almeida, M. F. (2000). *Aluminum Recovery*. 1–4.
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendonza-Castillo, D. I., Dotto, G. L., & Duran-Valle, C. J. (2019). Adsorption in Water Treatment. In *IAHS-AISH Publication (International Association of Hydrological Sciences-Association Internationale des Sciences Hydrologiques)*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.14390-2>
- Bonilla-Petriciolet, A., Reynel-Ávila, H. E., & Mendoza-Castillo, D. I. (2017). Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. In *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification* (Vol. 1, Issue 176). [https://doi.org/10.1016/S0301-7036\(14\)70853-3](https://doi.org/10.1016/S0301-7036(14)70853-3)
- Boon, A. G. (1995). Septicity in sewers: Causes, consequences and containment. *Water Science and Technology*, 31(7), 237–253. [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(95\)00341-J](https://doi.org/10.1016/0273-1223(95)00341-J)
- Bradley, A. S., Leavitt, W. D., & Johnston, D. T. (2011). Revisiting the dissimilatory sulfate reduction pathway. *Geobiology*, 9(5), 446–457. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2011.00292.x>
- Butler, D., & Davies, J. w. (2004). *Urban Drainage 2nd Edition*.
- Cao, W., Dang, Z., Zhou, X. Q., Yi, X. Y., Wu, P. X., Zhu, N. W., & Lu, G. N. (2011). Removal of sulphate from aqueous solution using modified rice straw: Preparation, characterization and adsorption performance. *Carbohydrate Polymers*, 85(3), 571–577.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.03.016>
- Çeçen, F., & Aktas, O. (2011). *Related Titles Ozonation of Water and Waste Water Introduction to Environmental Engineering Rapid Chemical and Biological Techniques for Water Monitoring Functional Nanostructured Materials and Membranes for Water Treatment Risk Analysis of Water Pollutio* (Issue July). <https://doi.org/10.1260/0263-6174.30.1.43>

- Colleran, E., Finnegan, S., & Lens, P. (1995). Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams. *Antonie van Leeuwenhoek*, 67(1), 29–46. <https://doi.org/10.1007/BF00872194>
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption - From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1–3), 135–224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- Dassanayake, K. B., Jayasinghe, G. Y., Surapaneni, A., & Hetherington, C. (2015). A review on alum sludge reuse with special reference to agricultural applications and future challenges. *Waste Management*, 38(1), 321–335. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.11.025>
- Dharmappa, H. B., Hasia, A., & Hagare, P. (1997). Water treatment plant residuals management. *Water Science and Technology*, 35(8), 45–56. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00150-9](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00150-9)
- Diogo, P. A. M. (2008). *Fontes de fósforo total e o estado trófico de albufeiras em Portugal Continental*. FCT NOVA.
- Elliott, H. A., & Dempsey, B. A. (1991). Agronomic effects of land application of water treatment sludges. *Journal / American Water Works Association*, 83(4), 126–131. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1991.tb07129.x>
- EPA. (1985). *EPA Design Odor and Corrosion Control in Sanitary Systems and Treatment Plants*.
- ERSAR. (2020). *2020 vol. 2 (Vol. 2)*.
- Evuti, A. M., & Lawal, M. (2011). Recovery of coagulants from water works sludge : A review. *Advances in Applied Science Research*, 2(6), 410–417.
- FAO. (2020). *Water Scarcity | Food and the Agriculture Organization of the United Nations*. <http://www.fao.org/land-water/water/water-scarcity/en/>
- Fernando, W. A. M., Ilankoon, I. M. S. K., Syed, T. H., & Yellishetty, M. (2018). Challenges and opportunities in the removal of sulphate ions in contaminated mine water: A review. *Minerals Engineering*, 117(November 2017), 74–90. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.12.004>
- Firer, D., Friedler, E., & Lahav, O. (2008). Control of sulfide in sewer systems by dosage of iron salts: Comparison between theoretical and experimental results, and practical implications. *Science of the Total Environment*, 392(1), 145–156. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.11.008>
- Gebbie, P. (2001). Using Polyaluminium Coagulants in Water Treatment. *64th Annual Water Industry Engineers and Operators' Conference*, 5(39), 39–47.
- Guan, X. H., Chen, G. H., & Shang, C. (2005). Re-use of water treatment works sludge to enhance particulate pollutant removal from sewage. *Water Research*, 39(15), 3433–3440. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.033>

- Haghsheno, R., Mohebbi, A., Hashemipour, H., & Sarrafi, A. (2009). Study of kinetic and fixed bed operation of removal of sulfate anions from an industrial wastewater by an anion exchange resin. *Journal of Hazardous Materials*, *166*(2–3), 961–966.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.009>
- Hao, T. wei, Xiang, P. yu, Mackey, H. R., Chi, K., Lu, H., Chui, H. kwong, van Loosdrecht, M. C. M., & Chen, G. H. (2014). A review of biological sulfate conversions in wastewater treatment. *Water Research*, *65*, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.06.043>
- Ho, Y. S. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, *59*(1), 171–177. <https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>
- Hong, S., Cannon, F. S., Hou, P., Byrne, T., & Nieto-Delgado, C. (2014). Sulfate removal from acid mine drainage using polypyrrole-grafted granular activated carbon. *Carbon*, *73*(29), 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.036>
- Hong, S., Cannon, F. S., Hou, P., Byrne, T., & Nieto-Delgado, C. (2017). Adsorptive removal of sulfate from acid mine drainage by polypyrrole modified activated carbons: Effects of polypyrrole deposition protocols and activated carbon source. *Chemosphere*, *184*, 429–437. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.019>
- Hulshoff Pol, L. W., Lens, P. N. L., Stams, A. J. M., & Lettinga, G. (1998). Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. *Biodegradation*, *9*(3–4), 213–224.
<https://doi.org/10.1023/A:1008307929134>
- Hvitved-Jacobsen, T., Vollertsen, J., & Nielsen, A. H. (2013). *SEWER PROCESSES Microbial and Chemical Process Engineerings of Sewer Networks* (2nd ed.). CRC press., Boca Raton.
- Hvitved-jacobsen, T., Vollertsen, J., & Nielsen, P. H. (2013). *Sewer processes microbial and chemical process engineering of sewer networks*. CRC press.
- Inglezakis, V. J., & Pouloupoulos, S. G. (2006). Adsorption, Ion Exchange and Catalysis Design of Operations and Environmental Applications. In *Eselvier Science* (Vol. 1).
- Ioannidou, O., & Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *11*(9), 1966–2005.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.03.013>
- Ippolito, J. A., Barbarick, K. A., & Elliott, H. A. (2011). Drinking Water Treatment Residuals: A Review of Recent Uses. *Journal of Environmental Quality*, *40*(1), 1–12.
<https://doi.org/10.2134/jeq2010.0242>
- Kaksonen, A. (2004). *The Performance , Kinetics and Microbiology of Sulfidogenic Fluidized-Bed Reactors Treating Acidic Metal- and Sulfate-Containing Wastewater The Performance , Kinetics and Microbiology of Sulfidogenic Fluidized-Bed Reactors Treating Acidic Metal- and Sulfate*.

- Khan, M. A., Hameed, B. H., Lawler, J., Kumar, M., & Jeon, B. H. (2015). Developments in activated functionalized carbons and their applications in water decontamination: a review. *Desalination and Water Treatment*, *54*(2), 422–449. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.885397>
- Kovalova, L., Siegrist, H., Von Gunten, U., Eugster, J., Hagenbuch, M., Wittmer, A., Moser, R., & McArdell, C. S. (2013). Elimination of micropollutants during post-treatment of hospital wastewater with powdered activated carbon, ozone, and UV. *Environmental Science and Technology*, *47*(14), 7899–7908. <https://doi.org/10.1021/es400708w>
- Lamine, S. M., Ridha, C., Mahfoud, H. M., Mouad, C., Lotfi, B., & Al-Dujaili, A. H. (2014). Chemical activation of an activated carbon prepared from coffee residue. *Energy Procedia*, *50*, 393–400. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.047>
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part II.- Liquids. *Journal of the Franklin Institute*, *184*(5), 721. [https://doi.org/10.1016/s0016-0032\(17\)90088-2](https://doi.org/10.1016/s0016-0032(17)90088-2)
- Langmuir, I. (1918). The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Mica. *Journal of the American Chemical Society*, *60*(2), 467–475. <https://doi.org/10.1021/ja01269a066>
- Largitte, L., & Pasquier, R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, *109*, 495–504. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>
- Lens, P. N. L., & Kuenen, J. G. (2001). The biological sulfur cycle: Novel opportunities for environmental biotechnology. *Water Science and Technology*, *44*(8), 57–66. <https://doi.org/10.2166/wst.2001.0464>
- Lens, P. N. L., Visser, A., Janssen, A. J. H., Hulshoff Pol, L. W., & Lettinga, G. (1998). Critical Reviews in Environmental Science and Technology Biotechnological Treatment of Sulfate-Rich Wastewaters Biotechnological Treatment of Sulfate-Rich Wastewaters. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *28*(1), 41–88. <http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=best20%5Cnhttp://dx.doi.org/10.1080/10643389891254160>
- Lens, P., Vallero, M., Esposito, G., & Zandvoort, M. (2002). Perspectives of sulfate reducing bioreactors in environmental biotechnology. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, *1*(4), 311–325. <https://doi.org/10.1023/A:1023207921156>
- Lewis, A. E. (2010). Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy*, *104*(2), 222–234. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.06.010>
- Liamleam, W., & Annachhatre, A. P. (2007). Electron donors for biological sulfate reduction. *Biotechnology Advances*, *25*(5), 452–463. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.05.002>

- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S., & Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 473–474, 619–641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Makris, K. C., Harris, W. G., O'Connor, G. A., Obreza, T. A., & Elliott, H. A. (2005). Physicochemical properties related to long-term phosphorus retention by drinking-water treatment residuals. *Environmental Science and Technology*, 39(11), 4280–4289. <https://doi.org/10.1021/es0480769>
- Malina, J., Pohland, F., Eckenfelder, W., & Patterson, J. (1992). *Design of Anaerobic Processes for The Treatment of Industrial and Municipal Wastes* (G. Frederick (ed.); ed. lit.). Lancaster, US, Basel : Technomic, cop. 1992.
- Marsalek, J., Cisneros, J., Karamouz, M., & Malmquist, P. (2008). Urban Water Cycle Processes and Interactions : Urban Water Series (C. Press., Ed.).
- Marsh, H., & Rodríguez-Reinoso, F. (2006). Characterization of Activated Carbon. In *Activated Carbon*. <https://doi.org/10.1016/b978-008044463-5/50018-2>
- Matos, J. S. (2000). *Saneamento Ambiental II. Textos de apoio à disciplina de Saneamento II* (Instituto Superior Técnico).
- Metcalf&Eddy. (2003). *Wastewater Engineering - Treatment and Resource Recovery* (4th Editio).
- Mohan, S. V., Rao, N. C., Prasad, K. K., & Sarma, P. N. (2004). Bioaugmentation of an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (AnSBBR) with immobilized sulphate reducing bacteria (SRB) for the treatment of sulphate bearing chemical wastewater. *Process Biochemistry*, 40(8), 2849–2857. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.12.027>
- Mohanty, K., Das, D., & Biswas, M. N. (2006). Preparation and characterization of activated carbons from Sterculia alata nutshell by chemical activation with zinc chloride to remove phenol from wastewater. *Adsorption*, 12(2), 119–132. <https://doi.org/10.1007/s10450-006-0374-2>
- Moret, A., & Rubio, J. (2003). Sulphate and molybdate ions uptake by chitin-based shrimp shells. *Minerals Engineering*, 16(8), 715–722. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00169-9](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00169-9)
- Muyzer, G., & Stams, A. J. M. (2008). The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. *Nature Reviews Microbiology*, 6(6), 441–454. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1892>
- Namasivayam, C., & Sangeetha, D. (2008). Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water. *Desalination*, 219(1–3), 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.03.008>

- Nielsen, A. H., Lens, P., Vollertsen, J., & Hvitved-Jacobsen, T. (2005). Sulfide-iron interactions in domestic wastewater from a gravity sewer. *Water Research*, 39(12), 2747–2755. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.048>
- Niwagaba, C. B., Ayii, A. E., Kibuuka, A. O., & Pomi, R. (2019). Possibilities for the use of sludge from a drinking water treatment plant at ggaba iii in kampala, Uganda. *Detritus*, 6(June), 59–67. <https://doi.org/10.31025/2611-4135/2019.13824>
- Nunes, C. T. (2019). *Recuperação de nutrientes nas escorrências de centrífugas com utilização de insolúveis de cal de ETA*.
- Oliveira, E. A., Montanher, S. F., Andrade, A. D., Nóbrega, J. A., & Rollemberg, M. C. (2005). Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran. *Process Biochemistry*, 40(11), 3485–3490. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.02.026>
- Peck, H. D. J. (1961). Enzymatic dissimilatory reduction. *Journal of Bacteriology*, 82, 933–939.
- Pikaar, I., Sharma, K. R., Hu, S., Gernjak, W., Keller, J., & Yuan, Z. (2014). Reducing sewer corrosion through integrated urban water management. *Science*, 345(6198), 812–814. <https://doi.org/10.1126/science.1251418>
- Pomeroy, R., & Bowlus, F. D. (1946). Progress Report on Sulfide Control Research. *Choice Reviews Online*, 43(08), 43-4692-43–4692. <https://doi.org/10.5860/choice.43-4692>
- Qi, L., Cheng, R., Wang, H. chen, Zheng, X., Zhang, G. ming, & Li, G. bai. (2011). Recycle of alum sludge with PAC (RASP) for drinking water treatment. *Desalination and Water Treatment*, 25(1–3), 170–175. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.1603>
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., & Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University: Science A*, 10(5), 716–724. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>
- Ramadan, M. A., Fouad, H. A., Hassanain, A. M., Ramadan, M. O., & Hassanain, A. M. (2008). Reuse of Water Treatment Plant Sludge in Brick Manufacturing. *Journal of Applied Sciences Research*, 4(10), 1223–1229. <https://www.researchgate.net/publication/295548404>
- Rodier, J., Legube, B., Merlet, & Cooll, N. et. (2009). *L'analyse de l'eau* (9e Edition). Dunod.
- Rosa, M. J., Vieira, P., & Menaia, J. (2009). O tratamento de água para consumo humano face à qualidade da água de origem. *Série Guias Técnicos Nº13*, 82.
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Guillaume, M., & Sing, K. S. W. (2013). *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology, and applications* (2nd ed.). Academic Press.

- Sawyer C, Mc Carthy P, & Patkin G. (2003). *Sawyer, C. And Mc Carty, P. And Parkin, G. 2003 Chemistry For Environmental Engineering And Science*.
<https://archive.org/details/SawyerC.AndMcCartyP.AndParkinG.2003ChemistryForEnvironmentalEngineeringAndScience>
- Shayegan, J., Ghavipankeh, F., & Mirjafari, P. (2005). The effect of influent COD and upward flow velocity on the behaviour of sulphate-reducing bacteria. *Process Biochemistry*, 40(7), 2305–2310. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.09.005>
- Silva, A. J., Varesche, M. B., Foresti, E., & Zaiat, M. (2002). Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor. *Process Biochemistry*, 37(9), 927–935. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(01\)00297-7](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(01)00297-7)
- Silva, D. C. M. (2017). *Valorização de lamas de ETA na operação de decantação primária assistida em ETAR*. https://run.unl.pt/bitstream/10362/30786/1/Silva_2017.pdf
- Speight, J. G. (2017). Chemical Transformations in the Environment. In *Environmental Organic Chemistry for Engineers* (Issue 1). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804492-6.00007-1>
- Spellman, F. (2003). Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations. In *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations*.
<https://doi.org/10.1201/9780203489833>
- Stendahl, K., Färm, C., Fritzdorf, I., & Ulmert, H. (2006). The REAL process - A process for recycling sludge from water works. *Water Science and Technology*, 54(5), 235–242. <https://doi.org/10.2166/wst.2006.567>
- Sun, J., Pikaar, I., Sharma, K. R., Keller, J., & Yuan, Z. (2015). Feasibility of sulfide control in sewers by reuse of iron rich drinking water treatment sludge. *Water Research*, 71, 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.044>
- Tabatabai, M. A. (1974). A Rapid Method for Determination of Sulfate in Water Samples. *Environmental Letters*, 7(3), 237–243. <https://doi.org/10.1080/00139307409437403>
- Talaiekhosani, A., Bagheri, M., Goli, A., & Talaie Khoozani, M. R. (2016). An overview of principles of odor production, emission, and control methods in wastewater collection and treatment systems. *Journal of Environmental Management*, 170, 186–206. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.021>
- Viana, R. R. (2019). *Valorização de lamas de ETA com carvão ativado na operação de decantação primária assistida em ETAR*.
- Vieira, P. A. R. (2009). *Avaliação de desempenho de estações de tratamento de água para consumo humano*. 1–662. <http://repositorio.Inec.pt:8080/handle/123456789/16906>

- Wang, J., Lu, H., Chen, G. H., Lau, G. N., Tsang, W. L., & van Loosdrecht, M. C. M. (2009). A novel sulfate reduction, autotrophic denitrification, nitrification integrated (SANI) process for saline wastewater treatment. *Water Research*, *43*(9), 2363–2372.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.037>
- Woolard, C. R., & Irvine, R. L. (1995). Treatment of hypersaline wastewater in the sequencing batch reactor. *Water Research*, *29*(4), 1159–1168. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00239-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00239-4)
- Wu, C. H., Lin, C. F., & Chen, W. R. (2004). Regeneration and Reuse of Water Treatment Plant Sludge: Adsorbent for Cations. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, *39*(3), 717–728.
<https://doi.org/10.1081/ESE-120027737>
- WWAP. (2020). (*United Nations World Water Assessment Programme*). United Nations World Water Development Report 2020:Water and Climate Change, Paris, UNESCO.
- Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., & Ngah, C. W. Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *46*, 218–235.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>
- Yang, Y., Tomlinson, D., Kennedy, S., & Zhao, Y. Q. (2006). Dewatered alum sludge: A potential adsorbent for phosphorus removal. *Water Science and Technology*, *54*(5), 207–213. <https://doi.org/10.2166/wst.2006.564>
- Yongsiri, C., Vollertsen, J., & Hvitved-Jacobsen, T. (2005). Influence of wastewater constituents on hydrogen sulfide emission in sewer networks. *Journal of Environmental Engineering*, *131*(12), 1676–1683. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2005\)131:12\(1676\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2005)131:12(1676))
- Zhang, L., De Schryver, P., De Gusseme, B., De Muynck, W., Boon, N., & Verstraete, W. (2008). Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: A review. *Water Research*, *42*(1–2), 1–12.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.013>
- Zhao, F., Rahunen, N., Varcoe, J. R., Chandra, A., Avignone-Rossa, C., Thumser, A. E., & Slade, R. C. T. (2008). Activated carbon cloth as anode for sulfate removal in a microbial fuel cell. *Environmental Science and Technology*, *42*(13), 4971–4976.
<https://doi.org/10.1021/es8003766>
- Zhao, Y. Q., Babatunde, A. O., Hu, Y. S., Kumar, J. L. G., & Zhao, X. H. (2011). Pilot field-scale demonstration of a novel alum sludge-based constructed wetland system for enhanced wastewater treatment. *Process Biochemistry*, *46*(1), 278–283.
<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.08.023>

Anexos

Anexo I – Análise elementar

Eager 300 Summarize Results

Date : 31-07-2020 at 09:39:07
Method Name : NCHS
Method Filename : Jul20.mth

Group No : 1	Element %			
Sample Name	Nitrogen%	Carbon%	Hydrogen%	Sulphur%
st.águeda	0.24	24.31	2.64	0.16

1 Sample(s) in Group No : 1

Component Name	Average	Std. Dev.	% Rel. S. D.	Variance
Nitrogen%	0.24	0	0.0000	0.0000
Carbon%	24.31	0	0.0000	0.0000
Hydrogen%	2.64	0	0.0000	0.0000
Sulphur%	0.16	0	0.0000	0.0000

Group No : 2	Element %			
Sample Name	Nitrogen%	Carbon%	Hydrogen%	Sulphur%
caldeirão	0.46	34.09	2.92	0.18

1 Sample(s) in Group No : 2

Component Name	Average	Std. Dev.	% Rel. S. D.	Variance
Nitrogen%	0.46	0	0.0000	0.0000
Carbon%	34.09	0	0.0000	0.0000
Hydrogen%	2.92	0	0.0000	0.0000
Sulphur%	0.18	0	0.0000	0.0000

Figura A 1 Dados relativos à análise elementar das LETA com carvão ativado de Santa Águeda e Caldeirão.

Anexo II – Análise Mineral

Elemento	c.d.o. (nm)	Concentração dos elementos (ppm ou mg/Kg)			
		St. Águeda (réplica 1)	St. Águeda (réplica 2)	Caldeirão (réplica 1)	Caldeirão (réplica 2)
Al	396 152	53800,00	52200,00	49100,00	59800,00
As	189 042	36,47	38,32	57,73	73,43
Ca	422 673	113700,00	117000,00	5696	7163
Cd	226 502	ND	ND	ND	ND
Cr	267 716	ND	ND	ND	ND
Cu	224 700	3,73	4,47	9,37	11,64
Fe	259 940	6388	7393	8114	10771
Hg	194 163	ND	ND	ND	ND
K	766 490	286,6	265	106,9	133
Mg	279 553	5536	5312	1822	2739
Mn	257 610	450	488	136	165
Mo	202 030	5,44	5,16	4,58	5,84
Na	588 995	15,86	16,38	4,91	5,97
Ni	221 647	ND	ND	ND	ND
P	214 914	33258	34375	30705	39190
Pb	220 353	12,98	13,30	11,42	16,70
Sb	206 833	36,39	37,62	33,59	41,18
Se	196 026	38,21	38,59	37,50	45,09
Zn	213 856	20,44	23,16	14,06	16,92

ND: Não detetado

Anexo III – Determinação do pH_{pzc}

Tabela A 1 Dados de pH referentes às LETA de Santa Águeda.

Santa Águeda		
pH inicial	pH final	ΔpH
2,22	9,79	7,57
4,03	10,61	6,58
6,32	10,68	4,36
8,37	10,69	2,32
9,57	10,67	1,1
11,76	11,65	-0,11

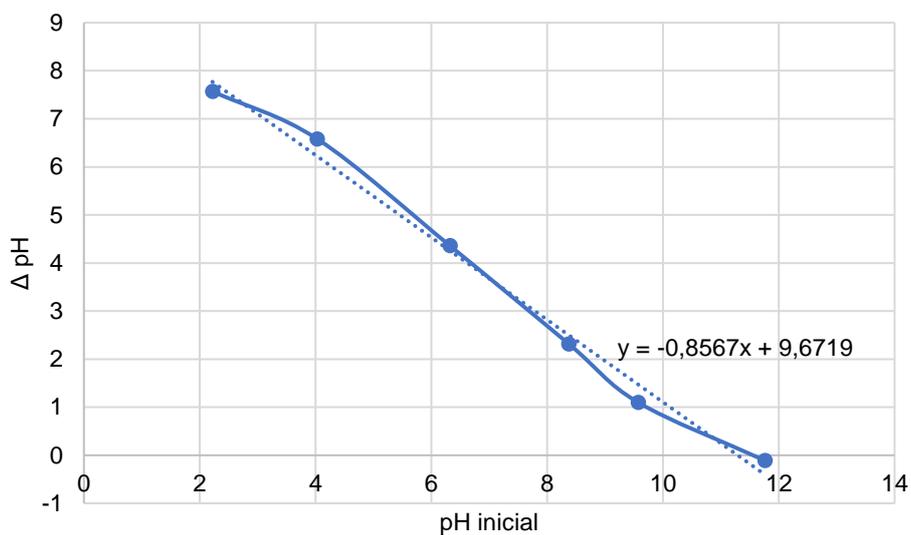


Figura A 2 Variação de pH em função dos valores de pH inicial das LETA de Santa Águeda.

O pH_{pzc} foi determinado através do quociente entre a ordenada na origem e o declive da reta pH inicial vs ΔpH , sendo que o valor obtido foi de 11,29.

Tabela A 2 Dados de pH referentes às LETA do Caldeirão.

Caldeirão		
pH inicial	pH final	Δ pH
2,22	4,32	2,1
4,03	7,06	3,03
6,32	6,81	0,49
8,37	7,41	-0,96
9,57	7,72	-1,85
11,76	10,24	-1,52

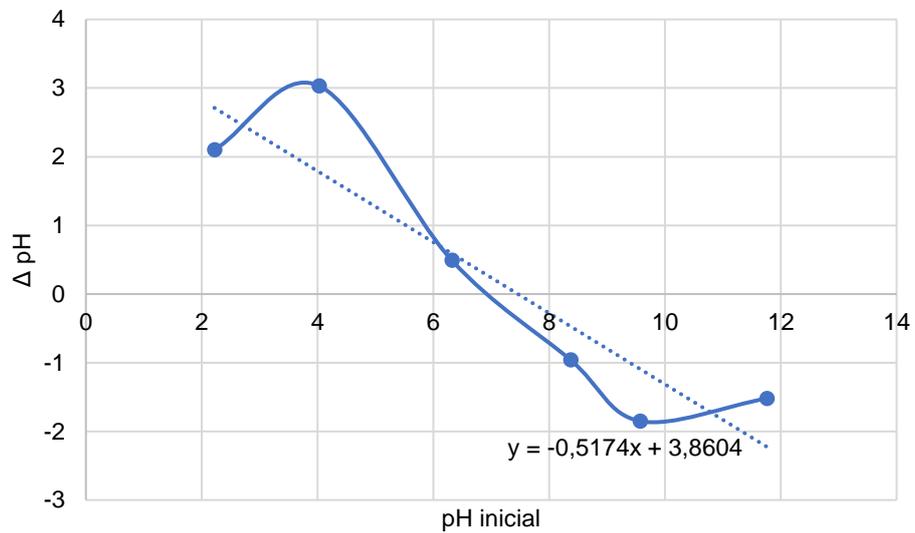


Figura A 3 Variação de pH em função dos valores de pH inicial das LETA do Caldeirão.

O pH_{pzc} foi determinado através do quociente entre a ordenada na origem e o declive da reta pH inicial vs Δ pH, sendo que o valor obtido foi de 7,46.

Anexo IV – Análise Termogravimétrica (TGA)

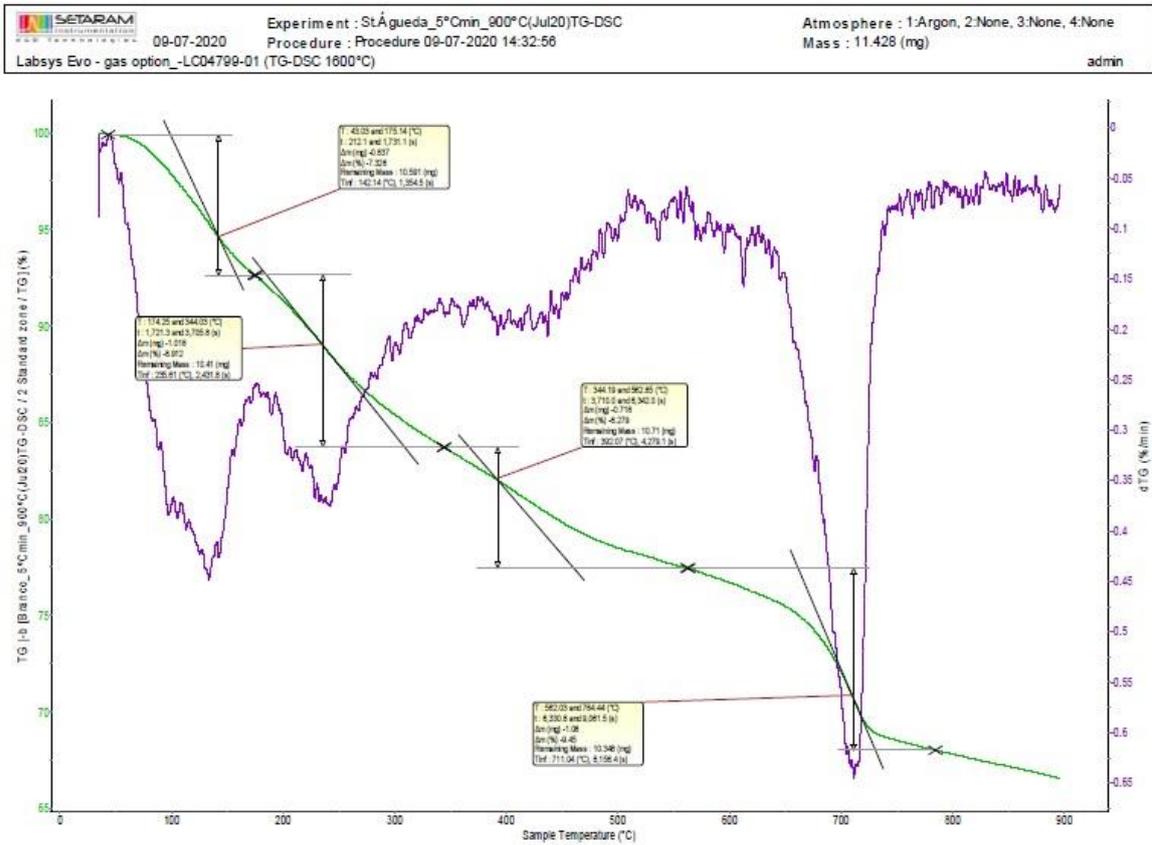


Figura A 4 TGA referente à LETA de Santa Águeda.

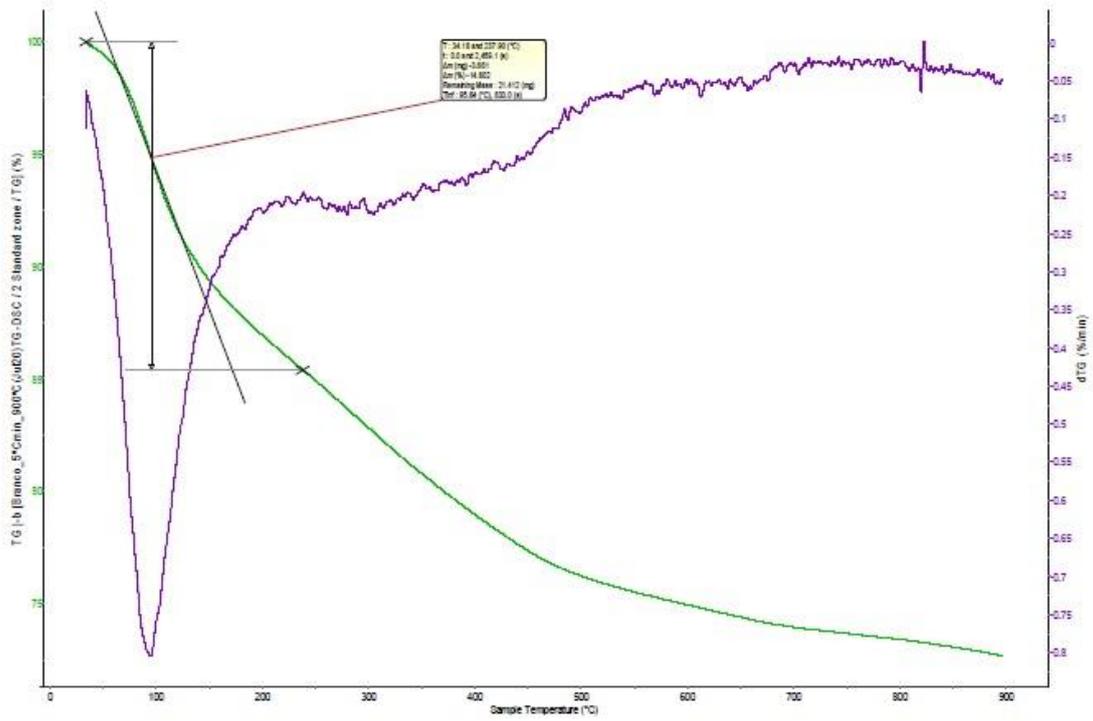


Figura A 5 TGA referente às LETA do Caldeirão.