



MARGARIDA DE MATOS PIRES COSTA
Licenciada em Engenharia do Ambiente

CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA REUTILIZAÇÃO DE LAMAS DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA

MESTRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE - PERFIL ENGENHARIA SANITÁRIA

Universidade NOVA de Lisboa
setembro, 2023

CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA REUTILIZAÇÃO DE LAMAS DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA

MARGARIDA DE MATOS PIRES COSTA

Licenciada em Ciências de Engenharia do Ambiente

Orientadora: Professora Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa,
Professora Associada, FCT- NOVA

Júri:

Presidente: Prof.^a Doutora Maria Gabriela Almeida,
Professora Auxiliar, FCT-NOVA

Arguente: Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos,
Investigadora Principal, FCT-NOVA

Orientador: Prof.^a Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa,
Professora Associada, FCT-NOVA

Coorientador: Mestre Diogo Borges Sousa,
Investigador, FCT-NOVA

[CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA REUTILIZAÇÃO DE LAMAS DE
ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA]

Copyright © Margarida de Matos Pires Costa, Faculdade de Ciências e Tecnologia,
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

Gostaria de expressar a minha sincera gratidão a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho e que estiveram ao meu lado durante esta jornada.

Primeiramente, quero agradecer à minha orientadora, Professora Rita Maurício por me ter aceitado, pela confiança, paciência e valiosos ensinamentos para o desenvolvimento deste projeto.

Agradeço profundamente, ao meu colega Diogo Sousa, que me acolheu de braços abertos neste seu projeto. Agradeço pelo conhecimento, simpatia, ajuda, pelas inúmeras horas dedicadas no laboratório e pelos conselhos essenciais que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Também expresso o meu agradecimento à Professora Leonor Amaral e Professor António Pedro Mano, pelo conhecimento transmitido durante os últimos dois anos.

Aos meus companheiros de faculdade, Tiago, Inês, Catarina e Dinis. Obrigada por terem feito parte desta grande e especial jornada, de muitos desafios e conquistas.

Aos meus amigos próximos, fora desta faculdade, por serem o meu equilíbrio e ar fresco.

Por fim, à minha família. A vocês, por todo o amor incondicional, paciência e apoio; à minha mãe, pela constante ajuda e confiança; ao meu pai e irmã, pelo incentivo e compreensão da fase em que me encontro; à minha avó, a minha âncora, por me ter transmitido sempre uma mensagem positiva. Esta conquista não teria sido possível sem a estabilidade que vocês me proporcionaram durante a realização deste trabalho.

Estou profundamente grata por todas as formas de apoio que recebi.

“Mas nem sempre se deve esgotar um assunto
Ao ponto de se deixar o leitor sem
Nada para fazer.
Não se trata de levar as pessoas a ler, mas sim a pensar.” (Montesquieu).

RESUMO

Com o crescimento populacional global, a procura por água aumenta, resultando numa maior produção e consumo, produzindo mais resíduos. Transformar água bruta em potável em estações de tratamento é essencial, mas produz subprodutos líquidos chamados lamas de estações de tratamento de água (LETA). Estas lamas contêm matéria orgânica, hidróxidos de ferro, alumínio e metais, representando um potencial risco ambiental. Portanto, a reutilização das LETA, em linha com a economia circular, é crucial para promover a sustentabilidade e a conservação, transformando resíduos em valiosos recursos (Verlicchi P & Masotti L, 2001). Devido às características específicas destas lamas, é imprescindível conduzir um estudo completo e caracterização detalhada antes de qualquer aplicação potencial, assegurando a que sua utilização seja eficaz e segura (Pellenz et al., 2023; Tony, 2022).

O objetivo principal desta dissertação foi investigar o potencial de reutilização de LETA. Assim, de forma a dar cumprimento ao objetivo proposto, foram estudadas sete lamas provenientes de várias Estações de Tratamento de Água, provenientes de diferentes origens. Primeiramente, foram realizados vários ensaios de caracterização com o intuito de obter uma compreensão detalhada da composição das LETA. Na segunda fase do estudo, foram realizados testes de adsorção para avaliar a capacidade de remoção de fósforo (P) pelas lamas. A maioria das amostras demonstraram possuir potencial de adsorção, com eficiências de remoção de pelo menos 90% e aproximadamente 5,26 mg/g de capacidade de adsorção. As LETA 1 e 3 apresentaram eficiências máximas, isto é, a concentração final de P ficou abaixo do limite de quantificação. A LETA 6 foi a lama que apresentou menor capacidade de adsorção de P - cerca de 1,21 mg/g.

Estes resultados mostraram também o potencial que as LETA têm para deixarem de ser consideradas, generalizadamente, como um resíduo, podendo, por exemplo, ser usadas em sistemas de tratamento de águas residuais de afinação de baixo custo, em contraposição à sua dispendiosa disposição como resíduos. Este tipo de solução permite ainda estimular a economia circular dentro do setor da água.

Palavras-chave: Lamas de Estações de Tratamento De Água; Processo de Adsorção; Reutilização; Caracterização físico-química; Economia Circular

ABSTRACT

With the global population growth, the demand for water is increasing, resulting in higher production and consumption, and consequently generating more waste. Converting raw water into potable water in treatment plants is essential but produces liquid by-products called Water Treatment Sludges (WTS). These sludges contain organic matter, iron and aluminum hydroxides, and metals, posing a potential environmental risk. Therefore, the reuse of WTS, in line with the circular economy, is crucial to promote sustainability and conservation, transforming waste into valuable resources (Verlicchi P & Masotti L, 2001). Due to the specific characteristics of these sludges, it is imperative to conduct a comprehensive study and detailed characterization before any potential application. This ensures that their use is effective and safe (Pellenz et al., 2023; Tony, 2022).

The main objective of this dissertation was to investigate the potential reuse of WTS. To fulfill the proposed objective, seven sludges from various Water Treatment Plants, originating from different sources, were studied. Firstly, several characterization tests were conducted to obtain a detailed understanding of the composition of WTS. In the second phase of the study, adsorption tests were performed to evaluate the phosphorus (P) removal capacity of these sludges. Most samples demonstrated adsorption potential, with removal efficiencies of at least 90% and an approximate adsorption capacity of 5.26 mg/g. LETA 1 and 3 exhibited maximum efficiencies, meaning the final concentration of P fell below the quantification limit. LETA 6 exhibited the lowest adsorption capacity for P, approximately 1.21 mg/g.

These results point to the potential to transform the treatment of these sludges in the future. For instance, they could be used in low-cost wastewater treatment systems, as opposed to their expensive disposal as waste. Such a solution further allows the stimulation of the circular economy within the water sector.

Keywords: Water Treatment Plant Sludge; Adsorption Process; Reuse; Physicochemical Characterization; Circular Economy

Lista de Abreviaturas, Símbolos, Siglas e Acrónimos

Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio
Al ₂ (SO ₄) ₃	Sulfato de alumínio
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
AR	Águas Residuais
AS	Arsénio
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C ₀	Concentração Inicial de Adsorvato
CA	Carvão Ativado
CaO	Óxido de cálcio
CAP	Carvão Ativado em Pó
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio
C _e	Concentração de Equilíbrio do adsorvato
C _f	Concentração final
CQO	Carência Química de Oxigenio
C ₂₄	Concentração de adsorvato no tempo 24 horas
EP	Poluentes emergentes
EPAL	Empresa Portuguesa das Águas Livres, SA
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residais
FeO ₃	Óxido de Ferro (II)
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier
MgO	Óxido de magnésio
Fe(OH) ₃	Hidróxido de ferro (III)
FeOOH	Oxihidróxido de ferro
HCl	Ácido Clorídrico
ICP-AES	Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado
KBr	Brometo de potássio
K ₂ O	Óxido de Potássio
KH ₂ PO ₄	Fosfato monopotássico
LETA	Lama produzida em ETA
LETA-AI	Lamas produzida em ETA ricas em Alumínio

LOQ	Limite mínimo quantificável com precisão
NaCl	Cloreto de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
Na ₂ O	Óxido de sódio
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
OH ⁻	Ião hidróxido
OMS	Organização Mundial de Saúde
P	Fósforo
pH _{pzc}	pH no Ponto de Carga Zero
P ₂ O ₅	Pentóxido de fósforo
PO ₄ ³⁻	Anião de Fosfato
q ₂₄	Capacidade de adsorção (mg/g)
R	Eficiência de Remoção (%)
SEM-EDS	Microscopia Eletrônica de Varrimento com sistema de raios X por dispersão de energia
S	Enxofre
Si	Sílica
SiO ₂	Dióxido de sílica
SS	Sólidos Suspensos
TGA	Análise Termogravimétrica
TiO ₂	Dióxido de Titânio
TPD	Espetroscopia de Dessorção Térmica
UNL	Universidade Nova de Lisboa
V	Volume de solução
XPS	Espectroscopia Fotoelétrica de Raios X

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Enquadramento	1
1.2	Estrutura	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Lamas de Estações de Tratamento de Água (LETA).....	3
2.2	Quantificação e classificação das LETA	4
2.3	Principais tipos de lamas.....	6
2.3.1	Lamas ricas em alumínio	6
2.3.2	Lamas ricas em carvão ativado	7
2.3.3	Lamas ricas em ferro.....	9
2.4	LETA no âmbito da economia circular.....	9
2.5	Potenciais reutilizações.....	10
2.6	Caracterização das LETA	15
3	MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1	Materiais	21
3.1.1	Lamas da Estação de Tratamento de Água	21
3.1.2	Materiais Laboratoriais e Equipamentos	22
3.1.3	Reagentes.....	22
3.2	Métodos	23
3.2.1	Teor de cinzas	23
3.2.2	Análise Elementar	24

3.2.3	Análise Mineral	24
3.2.4	Determinação do pH_{pzc}	25
3.2.5	Análise Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier.....	26
3.2.6	Análise Termogravimétrica (TGA).....	26
3.2.7	Caracterização textural.....	26
3.2.8	Determinação de ortofosfatos e fósforo	27
3.2.9	Estudo da adsorção de fósforo	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1	Análises de Caracterização	31
4.1.1	Teor de cinzas	31
4.1.2	Análise Elementar	32
4.1.3	Análise Mineral	32
4.1.4	Análise pH_{pzc}	34
4.1.5	Análise Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier.....	35
4.1.6	Análise Termogravimétrica (TGA).....	36
4.1.7	Caracterização Textural.....	37
4.2	Ensaio de adsorção de fósforo	38
4.2.1	Retas de Calibração.....	38
4.2.2	Ensaio Preliminar	39
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO	45
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
7	ANEXOS.....	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Quantidade estimada de produção de lamas alumínicas, em toneladas.....	7
Figura 3.1 Amostras das lamas de ETA utilizadas no presente trabalho.....	21
Figura 3.2 Cadinhos na mufla.....	24
Figura 3.3 Vasos de digestão com as amostras no micro-ondas.....	25
Figura 3.4 Medição do pH.....	25
Figura 3.5 Equipamento FTIR e computador.....	26
Figura 3.6 Mesa de agitação.....	29
Figura 3.7 Sistema de Filtração.....	29
Figura 4.1 Valores de pH_{pzc} das LETA.....	35
Figura 4.2 Análise FTIR das LETA.....	36
Figura 4.3 Análise TGA das LETA.....	37
Figura 4.4 Reta de calibração de ortofosfatos.....	38
Figura 4.5 Reta de calibração de fósforo total.....	39
Figura 4.6 Variação do pH da solução antes e após o ensaio de adsorção.....	40
Figura 4.7 Eficiência de remoção de Ortofosfatos e Fósforo Total.....	41
Figura 4.8 Capacidade de adsorção de ortofosfatos e fósforo total.....	42
Figura 7.1 Análise FTIR da LETA 1.....	59
Figura 7.2 Análise FTIR da LETA 2.....	59
Figura 7.3 Análise FTIR da LETA 3.....	60
Figura 7.4 Análise FTIR da LETA 4.....	60
Figura 7.5 Análise FTIR da LETA 5.....	60
Figura 7.6 Análise FTIR da LETA 6.....	61
Figura 7.7 Análise FTIR da LETA 7.....	61
Figura 7.8 TGA referente à LETA 1.....	63
Figura 7.9 TGA referente à LETA 2.....	63
Figura 7.10 TGA referente à LETA 3.....	64
Figura 7.11 TGA referente à LETA 4.....	64
Figura 7.12 TGA referente à LETA 5.....	64
Figura 7.13 TGA referente à LETA 6.....	65

Figura 7.14 TGA referente à LETA 7	65
--	----

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Volume da solução padrão e massa de fósforo para elaboração da curva de calibração.....	27
Tabela 3.2 Volume da solução padrão e massa de fósforo para elaboração da curva de calibração.....	28
Tabela 4.1 Teores de cinzas das amostras de LETA ($\bar{X} \pm \sigma$, n=2).....	31
Tabela 4.2 Análise elementar das amostras de LETA.....	32
Tabela 4.3 Análise Mineral das amostras de LETA ($\bar{X} \pm \sigma$, n=2).....	33
Tabela 4.4 Caracterização Textural.....	37
Tabela 4.5 Concentração final de ortofosfatos e fósforo total.....	40
Tabela 7.1 Teor de Cinzas.....	55
Tabela 7.2 Dados de pH referentes às LETA	57
Tabela 7.3 Diluições e Tomas de Amostra	67

ÍNDICE DE ANEXOS

A.1	TEOR DE CINZAS.....	55
A.2	DETERMINAÇÃO DO pH_{pzc}	57
A.3	ANÁLISE FTIR.....	59
A.4	ANÁLISE TGA.....	63
A.5	DILUIÇÕES E TOMAS DE AMOSTRA.....	67

INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

A tendência para o crescimento urbano e o rápido aumento da população trouxe diversos problemas, sendo a procura de água potável uma das grandes preocupações. A qualidade da água é crucial para a saúde e bem-estar dos seres humanos e do ambiente (AmbScience, 2018). O consumo de água contaminada e não tratada pode causar uma série de problemas para a saúde, incluindo doenças cutâneas, gastrointestinais e até danos neurológicos (AmbScience, 2018). Por sua vez, as atividades agrícolas podem ser afetadas, podendo prejudicar plantações e gado. Também, a vida aquática é altamente sensível a mudanças na qualidade da água, mesmo pequenas variações podem causar danos aos ecossistemas (Ahmad et al., 2016b). Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), garantir água limpa é essencial para o desenvolvimento sustentável e para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável das Nações Unidas (Frey et al., 2020). A Agenda 2030 da ONU, nomeadamente o ODS 6 (Água Potável e Saneamento) tem ainda como metas alcançar o acesso universal de forma segura e equitativa de água potável. Melhorar a qualidade da água, reduzir a poluição, aumentar a sua reciclagem e reutilização são as grandes mudanças a alcançar (Jacobi et al., 2020). Assim, o tratamento de água é essencial para suprir as necessidades humanas diárias, mas produz subprodutos conhecidos como lamas de estações de tratamento de água (LETA). Estas lamas contêm substâncias como matéria orgânica e hidróxidos, apresentando riscos ambientais se não forem geridas adequadamente.

O objetivo principal da dissertação foi estudar o potencial da reutilização das lamas da ETA, através da realização de vários ensaios de caracterização e, também, testes que estudaram a viabilidade de remoção de fósforo pelas mesmas. Este trabalho avaliou as características físico-químicas das lamas resultantes do processo de tratamento da água. Além disso, explorou diversas alternativas construtivas de aplicação destas lamas que poderão contribuir para diferentes tratamentos destes resíduos de forma sustentável ambientalmente.

1.2 Estrutura

Este trabalho está dividido em 7 capítulos. O primeiro capítulo, enquadra e introduz a problemática destas lamas, objetivos do trabalho e estrutura da dissertação. O segundo explora a literatura existente relevante para o tema, apresenta conceitos e trabalhos relacionados. O terceiro capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados, e o quarto capítulo expõe os resultados obtidos e discussão. A conclusão e desenvolvimentos futuros encontra-se no capítulo 5. O sexto capítulo, apresenta a bibliografia que suporta esta tese. Por último, o capítulo 7, apresenta os Anexos.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Lamas de Estações de Tratamento de Água (LETA)

Uma Estação de Tratamento de Água (ETA), é uma infraestrutura onde se realiza o tratamento adequado da água captada de qualquer fonte proveniente do meio hídrico, tornando-a própria para consumo, e desta forma abastecer a população. O tratamento consiste num conjunto de sistemas e operações físicas, químicas ou biológicas, cuja finalidade é reduzir e eliminar características indesejáveis da água para consumo (AmbScience, 2018).

De forma, a corresponder à procura crescente de água potável, torna-se urgente aumentar a capacidade de produção deste recurso a partir das Estações de Tratamento de Água (ETA) implicando a que o seu tratamento seja conduzido de forma criteriosa antes da sua distribuição às populações, uma vez que as origens de água para abastecimento raramente cumprem a qualidade necessária para o seu consumo direto (Ahmad et al., 2016b; Martins et al., 2022). Assim, o tratamento e purificação da água bruta, transformando-a em água potável em estações de tratamento é uma prática comum e imprescindível para manter as atividades humanas diárias e que requer um tratamento apropriado. Durante o processo de tratamento, produzem-se grandes quantidades de subprodutos/resíduos na fase líquida que surgem devido à adição de produtos químicos promovendo a aglomeração de partículas sólidas que são encaminhadas para o tratamento da fase sólida, onde são posteriormente tratadas. Estes subprodutos designam-se geralmente por lamas de ETA (LETA) (Zhao et al., 2021).

A formação de lamas ocorre em várias fases durante o processo de tratamento, sendo algumas: a coagulação/floculação, decantação e a filtração (Ahmad et al., 2016b). A etapa de coagulação e floculação consiste na adição de substâncias químicas (coagulantes e floculantes) para destabilização de matéria coloidal (compostos orgânicos e inorgânicos, bactérias e vírus) de forma a promover a sua aglomeração, tornando possível a sua remoção (Venâncio et al., 2023). A etapa seguinte é a separação da fase líquida da sólida que pode ocorrer através de sedimentação ou de flotação. Segue-se a etapa de filtração de forma a garantir a remoção da matéria em suspensão

de menores dimensões. Nesta etapa os flocos que não sedimentaram, ou flotaram, ficam retidos no filtro, enquanto a água filtrada segue para a etapa seguinte. Os filtros vão sendo submetidos a processos de lavagem, devido a fenómenos de colmatção. A água suja resultante deste processo seguirá para tratamento na fase sólida da linha de tratamento.

Na maior parte das ETA, a produção de lamas formadas durante estes processos de tratamento é obtida a partir de sistemas de sedimentação e lavagem contracorrente dos filtros na etapa de filtração (Zhao et al., 2021). Portanto, as lamas são formadas devido à acumulação de sólidos em suspensão e matéria orgânica, que são removidos da água. De forma geral, na fase sólida, as lamas são tratadas, com o intuito de reduzir o seu volume, para facilitar o seu manuseamento/transporte e possível reutilização.

Os coagulantes mais frequentemente utilizados que são parte essencial da constituição das LETA são: sais de alumínio, iões férricos ou sais ferrosos. Em geral, dióxido de sílica, SiO_2 , constitui grande parte destas lamas seguido de óxido de alumínio, Al_2O_3 , e óxido de ferro, Fe_2O_3 . É de salientar que as quantidades destes compostos dependem do coagulante aplicado e concentrações de metais na água bruta. Em pequena percentagem também são encontrados outros óxidos como, CaO , MgO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 e TiO_2 (Ahmad et al., 2016b). Deste modo, as LETA formadas contêm altas concentrações de hidróxidos de ferro ou alumínio, metais, argila e microrganismos, conferindo-lhes um carácter especial, com potencial de algum perigo ambiental, se não forem manuseadas e tratadas corretamente (Verlicchi P & Masotti L, 2001).

2.2 Quantificação e classificação das LETA

A quantidade de lamas que uma ETA produz depende da quantidade de água tratada, da origem e composição de água bruta captada, dos reagentes químicos utilizados, do tipo de tratamento aplicado, entre outros fatores (Ahmad et al., 2016b; Das-sanayake et al., 2015).

A quantificação e classificação das LETA é fundamental para tomar decisões sobre o seu tratamento, gestão e reutilização. A classificação como subproduto geralmente implica que as lamas tenham algum valor económico ou utilidade. Por sua vez, a classificação como resíduo indica que as lamas terão de ser eliminadas. Este estatuto de classificação varia de país para país e até mesmo dentro deste, dependendo das práticas regionais e políticas de gestão de resíduos de cada local (APA, 2021). Segundo a recomendação definida pela União Europeia (EU) em relação à gestão de resíduos e ao exposto no Decreto-Lei n.º 516/99 de 2 de dezembro deve ser estabelecida uma prioridade sobre a prevenção, reutilização, reciclagem e formas de valorização a dar aos resíduos, vendo-os como recursos. O decreto alega que a deposição em aterro adequado deve ser reduzida ao mínimo possível, sendo considerada como última opção de gestão. Apesar, de ser muito complexa e difícil a prevenção de produção de lamas, a sua reutilização e reciclagem deverá ser a solução. Segundo, A Lista Europeia de Resíduos, LER, as LETA, encontram-se no subcapítulo 19 09 – “Resíduos da preparação de água

para consumo humano e de água para consumo industrial”. Em geral, são consideradas resíduos industriais não perigosos. Embora em alguns casos específicos são tratadas como resíduos perigosos.

Em Portugal, segundo o Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de junho, que estabelece o regime jurídico relativo à gestão das LETA, estas são consideradas resíduos estando sujeitas a um conjunto de regras e procedimentos específicos em termos de tratamento, recolha, transporte e reutilização. De acordo com os dados existentes, os destinos finais das LETA em Portugal têm maior aplicação no solo, deposição em aterro sanitário e indústrias de materiais de construção e cimenteira (Rosa et al., 2009).

A lama obtida pelos processos de tratamento de água para consumo humano é produzida em quantidades significativas em todo o mundo. Estima-se que, atualmente, a produção diária de LETA excede as 10 000 toneladas. Apenas na Europa, vários milhões de toneladas são produzidas todos os anos. A quantificação de LETA é importante para desenvolver estratégias de gestão adequadas (Ahmad et al., 2016b; Ahmad et al., 2017; Babatunde & Zhao, 2007). Segundo Maiden et al, (2015) a quantidade de lamas produzidas anualmente na Austrália pode atingir 43 500 toneladas, o custo associado à sua eliminação (sem transporte) foi de 130-200 \$/tonelada para aterro sanitário. Em 2014, a produção de LETA no Reino Unido foi de 131 000 toneladas, com custos associados à sua eliminação de 5,5£ milhões e, em 2011, o Japão produziu cerca de 290 000 toneladas de LETA em todo o país (Gomes et al., 2019). Segundo Verlicchi P & Masotti L (2001) em Itália, a produção de LETA foi de 15 000 000 m³ o que corresponde, após o processo de desidratação, a 750 000 toneladas/ano. Estas lamas são classificadas como resíduos e depositadas em aterro, com um custo estimado em cerca de 50 milhões de euros por ano (Verlicchi P & Masotti L, 2001). Nos Países Baixos, o custo anual de deposição final de LETA foi de cerca de \$30-\$40 milhões. Azeddine et al., (2023) afirmam que só na unidade de produção de água potável de Marraquexe (Marrocos), são produzidas 55 toneladas de LETA diariamente. Em síntese, o tratamento, manuseamento, transporte e gestão de LETA implicam um custo muito significativo, representando, por isso, uma fração elevada do custo operacional total (Xie et al., 2021).

Ao contrário de lamas das ETAR, as LETA contêm baixa matéria orgânica, fazendo com que a biodegradação e incineração sejam métodos de tratamento inadequados (Babatunde & Zhao, 2007).

Em 2020, a quantidade de água captada para abastecimento, em Portugal, foi de 838.243 m³ tendo aumentado consecutivamente nos últimos anos, exceto em 2018 (PORDATA, 2022). No entanto, é espectável que, com o aumento das exigências de qualidade impostas e face ao acréscimo de reagentes aplicados, a quantidade de lamas aumente (Peixeiro, 2023). Estima-se que, em Portugal, sejam produzidas, anualmente, 20 mil toneladas de lamas provenientes da filtração de água para consumo humano (EPAL, 2022).

2.3 Principais tipos de lamas

As Estações de Tratamento de Águas produzem diversos tipos de lamas. Destacam-se as lamas ricas em alumínio, resultantes do tratamento de água com este coagulante. Também, as lamas com carvão ativado, para remover contaminantes orgânicos. E as lamas férricas, provenientes da adição de sais de ferro.

2.3.1 Lamas ricas em alumínio

As lamas alumínicas (LETA-Al) são subprodutos produzidos durante os processos de tratamento aquando da aplicação de sais de alumínio como reagente coagulante, levando à precipitação do alumínio. Coagulantes à base de alumínio são dos mais utilizados (Kulandaivelu et al., 2020). Por conseguinte, as formações de lamas alumínicas efetuadas após as etapas de coagulação/floculação e nos processos de lavagem contracorrente da etapa de filtração são as mais produzidas. O sulfato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, é geralmente utilizado como coagulante primário, resultando na hidrólise dos iões de alumínio, originando, posteriormente, um precipitado em hidróxido de alumínio amorfo, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Tony, 2022).

As características destas lamas, dependem, fundamentalmente, dos modos de operação de tratamento de águas, resultando em diferentes tipos e concentrações de matéria orgânica. Geralmente, são relativamente limpas, sem elementos tóxicos na maioria dos casos, exceto quando a água bruta a tratar contém elementos específicos como: fluorite e arsénio, possivelmente devido às características geológicas da região. As lamas ricas em alumínio, têm na sua constituição grandes quantidades de dióxido de sílica, SiO_2 e óxido de alumínio, Al_2O_3 (Zhao et al., 2021).

Os iões de alumínio amorfos ligam-se fortemente aos hidróxidos, iões inorgânicos, fosfatos e compostos orgânicos da água, resultando em compostos insolúveis que são removidos da solução. Estas lamas são caracterizadas por elevados conteúdos de água, alta resistência à desidratação mecânica sendo difícil de manusear e eliminar (Kaggwa et al., 2001).

A Figura 2.1 mostra a quantidade estimada de produção de lamas alumínicas em alguns países e resume a soma dos dados disponíveis das últimas duas décadas.

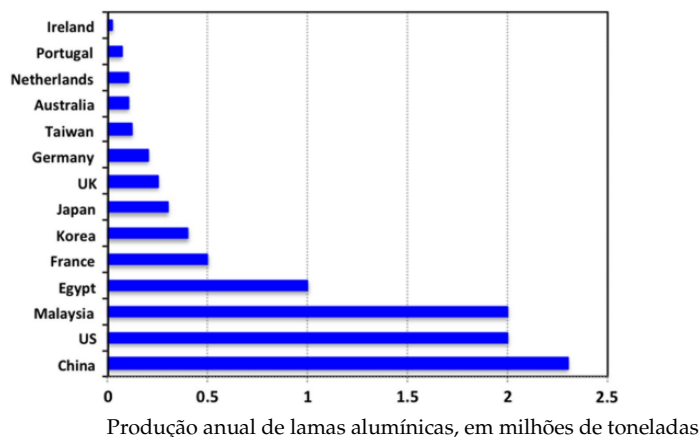


Figura 2.1 Quantidade estimada de produção de lamas alumínicas, em toneladas
Fonte: Tony, 2022

Ao observar o gráfico, é possível concluir que o país com maior produção é a China, com uma produção de 2,3 milhões de toneladas (Zhao et al., 2021) tendo Portugal uma produção anual de menos de 0,5 milhões de toneladas. Por sua vez, a Coreia do Sul produziu a maior quantidade de lamas alumínicas, per capita, à escala global e a Dinamarca o país com menor produção. É estimado que o custo de deposição de lamas alumínicas na Irlanda duplique até ao final da década, com custos anuais de cerca de 2.1 milhões de euros (Zhao et al., 2021).

Uma grande variedade de efeitos tóxicos no ambiente, deve-se aos efeitos nocivos da exposição ao alumínio. Este elemento é tóxico para algumas bactérias, algas, organismos bentónicos e quando é descarregado em lagos e pântanos pode ser uma ameaça aquática. Um efeito secundário da deposição de alumínio de forma artificial no ambiente é o seu impacto no ciclo de fósforo, devido à capacidade destes iões se ligarem fortemente aos fosfatos, imobilizando-os. A composição química destas lamas faz com que a sua superfície seja reativa e apresente alta afinidade ao fósforo (Babatunde et al., 2009; Kaggwa et al., 2001; Nour et al., 2022). Recentemente, tem surgido estudos para se usarem as LETA-Al como material adsorvente devido à sua estrutura química e amorfa, à sua natureza porosa e à sua área de superfície elevada, em comparação a estruturas cristalinas. Tais características demonstram que se trata de um bom material adsorvente (Zhao et al., 2021 ;Nour et al., 2022). Devido às propriedades referidas, estas lamas conseguem ainda remover vários micropoluentes (Kulandaivelu et al., 2020), metais pesados (Zhou & Haynes, 2011), tintas e fósforo (Yang, Zhao, et al., 2006).

2.3.2 Lamas ricas em carvão ativado

Como mencionado, as propriedades e características das LETA dependem da origem e qualidade da água bruta, do tipo de tratamento e dos produtos químicos adicionados, especificamente ao nível do carvão ativado (CA).

Com o aumento da poluição da água, o número de sistemas de tratamento de água que recorrem à aplicação de CA tem aumentado e, consequentemente, a produção de lamas ricas nesta substância também (Lee et al., 2020).

O CA é um material rico em carbono com uma grande área superficial interna, grande porosidade e volume, características de um bom adsorvente, sendo amplamente aplicado no tratamento de água, tendo a capacidade para remover diversos compostos orgânicos (biodegradáveis e não-biodegradáveis) e inorgânicos, cor e odor (Silva, 2022). Assim, este material tem sido o adsorvente mais utilizado na indústria do tratamento de água para abastecimento. Contudo, é bastante oneroso, tanto ao nível da preparação como ativação e respetiva regeneração (Mohanty et al., 2006).

São vários os fatores que influenciam a eficiência de remoção deste tipo de lamas, como a sua estrutura porosa (estrutura física) e os grupos funcionais superficiais (estrutura química). Por sua vez, a estrutura porosa pode ser manipulada através da alteração dos parâmetros de ativação deste material, como o tipo de ativação (física e/ou química), o agente ativador, temperatura de ativação (pirolise), etc. Além disso, a escolha do agente ativador tem uma importância crucial para o controlo dos grupos funcionais mais adequados à superfície do material. O teor de cinzas do CA pode contribuir para o teor global de cinzas nas lamas produzidas. Este alto teor pode significar menores eficiências de adsorção, devido ao bloqueio dos poros (Lee et al., 2020).

O elemento mais relevante no CA é o carbono, constituindo até 88% do material adsorvente. Devido à presença de carbono na superfície deste material, é possível a ligação e formação de vários grupos superficiais, interagindo com oxigénio, hidrogénio, azoto, enxofre, etc. Por sua vez, o grupo carbono-oxigénio é bastante importante, pois afeta algumas propriedades do CA como: acidez, polaridade, carga superficial e outras propriedades físico-químicas (Bansal & Goyal, 2005).

Os métodos de ativação de carvão ativado podem ser físicos ou químicos. Pretende-se, com a ativação, o desbloqueamento dos poros, o desenvolvimento da porosidade e a introdução de grupos funcionais à superfície (Hadi et al., 2015). Assim, a ativação permite uma alteração nas características do material original sendo desenvolvido um maior número de poros de diferentes formas e tamanhos criando um material com uma alta e extensa área superficial entre as camadas de grafite. É através do processo de carbonização que a sua estrutura é desenvolvida. O conteúdo de carbono neste tipo de lamas (através do processo de pirólise) atinge 19.25%, 25% de alumínio e 17% de sílica (Hadi et al., 2015; Lee et al., 2020). O período entre a primeira utilização de CA virgem até à sua exaustão depende do volume de substâncias adsorvidas, mas normalmente dura semanas ou até meses. Isto leva a que seja necessário descobrir métodos para a sua reutilização. Normalmente existem três métodos de deposição: aterro, inceneração e reativação (Ma et al., 2017). Deste modo, dependendo das propriedades destas lamas e do seu tratamento, as partículas de carvão ativado podem ser reutilizadas para o tratamento de águas residuais ou outras aplicações. Segundo Lee et al., (2020) as lamas ricas em CA são um bom material multifuncional podendo ser reutili-

zado no tratamento de AR. Por sua vez, verificaram que estas podem ter a capacidade de remover poluentes emergentes (PE) (Dias et al., 2021).

Contudo, apesar da sua elevada utilização, um dos objetivos para o futuro é a redução da aplicação de CA ou a sua reutilização devido ao seu elevado custo e a sua substituição por adsorventes de baixo custo como alternativas mais sustentáveis (De Gisi et al., 2016).

2.3.3 Lamas ricas em ferro

Outro tipo de lamas obtida nas ETA são as lamas ricas em ferro, ou seja, subprodutos produzidos pela adição de coagulantes, neste caso, cloreto férrico (FeCl_3) (Xie et al., 2021). As lamas ricas em ferro contêm hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) ou Oxihidróxido de ferro (III) (FeOOH) que são formados devido à hidrólise dos sais férricos, $\text{Fe}(\text{III})$, durante a etapa de coagulação (Kulandaivelu et al., 2020). Kulandaivelu et al., (2020) estudaram a capacidade destas lamas na remoção e controlo de sulfetos no tratamento de água residual e concluíram que estas mostram ser eficazes, no entanto, a sua eficiência dependeu da quantidade de ferro presente nas mesmas. Em comparação com as lamas alumínicas, as lamas férricas são de fácil doseamento, menos difíceis de espessar e desidratar, contudo, os sais de alumínio são mais baratos, seguros e menos corrosivos quando comparados aos sais de ferro (Gualberto, 2019).

2.4 LETA no âmbito da economia circular

Nos últimos anos, as questões ambientais têm recebido uma considerável atenção, onde se incluiu uma reavaliação da relação entre o ser Humano e o ambiente, levando a uma mudança de atitude em relação às oportunidades de investigação científica, nomeadamente nas opções de eliminação e reciclagem de resíduos (Lee et al., 2020; Zhao et al., 2021).

Com o crescimento exponencial da população, a procura de água limpa para consumo e a expansão urbana o volume de LETA tem aumentado cada vez mais, existindo uma preocupação significativa na sua gestão eficaz promovendo a sua eliminação ou reciclagem ou reutilização com o intuito de alcançar a sustentabilidade ambiental e económica (Zhao et al., 2021).

A escassa disponibilidade de espaço e o maior rigor da regulamentação têm limitado os aterros sanitários, fazendo com que esta prática convencional seja cada vez mais excluída, obrigando ao desenvolvimento de métodos de reutilização (Zhao et al., 2021). Anteriormente, a via mais económica era a deposição final em aterros, no entanto, com o aumento dos custos de deposição, esta opção está a tornar-se insustentável.

A possibilidade de reconhecimento das LETA como subproduto, e não como resíduo, levou a um aumento da investigação nesta área e abriu novos campos de estudo no que concerne à recuperação de substâncias com valor económico presentes nestes resíduos que podem brevemente considerar-se recursos (Gherghel et al., 2019). Um

desses estudos, consiste na recuperação de coagulantes, isto é, a reutilização das lamas ricas em alumínio no tratamento de águas residuais, utilizando o alumínio existente como adsorvente alternativo, em oposição, ao adsorvente comercial, promovendo assim a reutilização das LETA e o alinhamento com a economia circular (Tony, 2022). A ideia subjacente é a redução da produção de resíduos e implementar uma economia circular, neste caso no setor da água, que os reintegre em cadeias produtivas na qualidade de matéria-prima, promovendo o seu aproveitamento (Jacobi et al., 2020). Schroeder et al., (2019) afirmam que as práticas de uma económica circular associadas à reciclagem e reutilização de LETA podem, potencialmente, contribuir diretamente para alcançar as metas do ODS 6 (Água Potável e Saneamento). A reutilização de lamas é uma estratégia promissora para o avanço dos princípios da economia circular na indústria do tratamento de águas. Ao maximizar o valor deste recurso, é possível reduzir os resíduos, conservar recursos, e criar um modelo económico mais sustentável que melhora a sua eficiência e vida útil, promovendo a sua durabilidade, remanufatura e reutilização (Jacobi et al., 2020; Navarro et al., 2020).

2.5 Potenciais reutilizações

A qualidade e características físico-químicas das LETA dependem da origem da água captada, da forma como são recolhidas e do seu tratamento, sendo o destino final muito diversificado (Mateo-Sagasta et al., 2015). Apesar do seu principal constituinte ser a água, podem causar impactos ambientais consideráveis quando incorretamente geridas. A opção mais usada para a gestão das lamas é a sua deposição em aterro sanitário. A deposição final em aterros ou equivalentes lugares de deposição ou a descargas em corpos hídricos próximos das estações de tratamento, são os métodos mais usados e menos dispendiosos financeiramente e no imediato. No entanto, não são soluções adequadas nem sustentáveis, devido à quantidade elevada presente de alumínio, ferro e, ou outros compostos potencialmente perigosos, podendo alterar as condições do meio recetor, nomeadamente, contaminar os solos e a biota aquática (Ahmad et al., 2016a).

Uma abordagem importante para reduzir o desperdício e a produção de resíduos é a reciclagem. Desta forma, condicionadas à sua composição química, as alternativas para a reutilização das LETA têm vindo a ser estudadas. As diferentes abordagens para as aplicações destas lamas apresentam reutilizações benéficas com duas vantagens distintas: poupança económica, dos custos globais de funcionamento das ETA e a sustentabilidade ambiental. As principais opções são: recuperação e regeneração do coagulante presente nas LETA e posterior utilização no tratamento de AR, utilização como adsorvente de contaminantes e metais pesados, aplicação no condicionamento e desidratação de lamas de ETAR, produção de cimento, de tijolo, fabrico de cerâmica e uso agrícola (Ahmad et al., 2016b; De Oliveira et al., 2017). As LETA contêm elevadas concentrações de produtos químicos, podendo ser aplicadas como recurso, diminuindo o volume de LETA depositadas em aterro, podendo ser uma alternativa mais económica face ao custo da dosagem de coagulante puro. Várias tentativas de recuperação de coagulantes têm vindo a ser feitas e a sua reutilização na remoção de turvação, CBO, CQO,

sólidos suspensos (SS) e fosfato de águas residuais têm sido bem-sucedidas (Xu et al., 2009). De acordo com Guan et al., (2005) grande parte dos hidróxidos de alumínio insolúveis presentes nas LETA-Al, podem ser reutilizados e aplicados como coagulante para remover SS e CQO nas fases de tratamento primário das ETAR. O estudo determinou que a uma dose entre 18-20 mg/l de LETA-Al, permitiu obter uma eficiência de remoção de SS de 20% e remoção de CQO de 15%. Das diferentes técnicas com o objetivo de recuperar os íons de alumínio e ferro do precipitado destacam-se a acidificação, basificação, troca aniônica e separação por membranas (Ahmad et al., 2016b; De Oliveira et al., 2017). De acordo com Tony, (2022), o alumínio presente nas lamas, pode ser recuperado até 90%, através de tratamentos ácidos com pH entre 1-3, sendo que a pH 2,5, a recuperação é máxima. Segundo Zhao et al., (2021) as estratégias de reutilização têm vindo a ser direcionadas para a utilização de LETA-Al no tratamento de águas residuais, transformando este subproduto num recurso. Este tipo de procedimento de separação é importante e essencial para estudar as características das lamas, regenerar e reutilizar os adsorventes e recuperar os adsorvatos para no futuro a prática de recuperação de coagulantes e reutilização de lamas seja viável em grande escala (Martins et al., 2022; Mohanty et al., 2006; Muisa et al., 2020; Pellenz et al., 2023).

Segundo Zhao et al., (2021), as LETA-Al podem melhorar o condicionamento e desidratação de lamas de AR. A linha de tratamento da fase sólida de uma ETAR tem, geralmente, como últimas etapas: o condicionamento e a desidratação. Esta última, promove uma redução do volume de água nas lamas (até 80%) e facilita o seu manuseamento e transporte, reduzindo também os custos de deposição em aterro. O condicionamento pode ser atingido através da adição de químicos, como floculantes, ácidos, cal e cloreto de ferro, por exemplo (Tony, 2022). A adição de LETA poderá contribuir para a redução da dosagem destas substâncias, e, conseqüentemente, no custo total do tratamento.

A produção de cimento acarreta vários impactes ambientais, nomeadamente, ao nível da emissão de poluentes, consumo de energia para a sua fabricação e extração de recursos minerais (Carpio, 2005). Segundo Sampaio, (2015), esta alternativa de aplicação das LETA, apresenta vantagens, nomeadamente ao nível da resistência mecânica do material de betão produzido, podendo, em certas condições, substituir uma fração do cimento em cinza de lama de ETA. Pan et al., (2004) sugeriram que um teor de cinzas elevado é mais adequado como substituto de argila para cimento. Assim, a aplicação das LETA na indústria cimenteira otimiza os processos de fabrico de cimento e reduz os seus impactos ambientais evitando a deposição final das lamas, promovendo a reutilização de um possível resíduo.

Tony, (2022) afirmou que de forma a cumprir a procura de tijolo como material de construção, a argila pode ser substituída por tijolos de lamas alumínicas ou misturada. Por sua vez, no estudo de Teixeira et al., (2011) o material argiloso utilizado convencionalmente na indústria cerâmica foi substituído, por LETA, e concluiu-se que as propriedades, a adsorção de água e a massa específica dos blocos produzidos são similares ao preparado com material argiloso. As lamas férricas também são adequadas para este tipo de reutilização (na construção de tijolo e cerâmica), devido ao seu alto

conteúdo em ferro, a temperatura de secagem é mais reduzida, poupando energia. Foi, também, reportado, que a incorporação de LETA no cimento, aumenta a força compressiva. Contudo, com o aumento da adição de lama a partir de uma certa temperatura, a força e resistência mecânica do material diminui (Ahmad et al., 2016b; Babatunde & Zhao, 2007).

Vários estudos indicam que o fabrico de tijolo e cimento a partir de lamas pode ser feito, no entanto, é necessário controlar a quantidade de subproduto adicionado para ser incorporado e a temperatura de sinterização. Ainda assim, o estudo da aplicação destas lamas no fabrico de tijolos é limitado. Um dos obstáculos pode ser a presença de matéria orgânica e de água que fazem com que a composição química varie. É de salientar que, a adição de quantidades de lamas ricas em Al, implica a necessidade de mais energia para fabricar tijolos, devido ao conteúdo de sílica baixo e da grande presença de água (Ahmad et al., 2016b; Tony, 2022).

Por outro lado, as lamas de ETA podem ser úteis para vários usos agrícolas, como fertilizante ou estabilizador agrícola, podendo ser aplicadas em pastos, parques públicos, terrenos de cultivo e florestas (Verlicchi P & Masotti L, 2001). As lamas originadas na lavagem dos filtros, são interessantes para esta utilização pois apresentam potássio, matéria orgânica, fósforo e azoto, essenciais para o crescimento das plantas. Particularmente, as lamas alumínicas podem melhorar a estrutura, condutividade hidráulica, porosidade e a quantidade de nutrientes presentes no solo, em função da matéria orgânica e nutrientes existentes neste tipo de lamas. Por conseguinte, podem também ser utilizadas como material de correção de solo (Tony, 2022; Verlicchi P & Masotti L, 2001). Nos EUA, França, Alemanha e Países Baixos, as lamas de amaciamento da água são utilizadas na agricultura devido ao seu pH elevado, sendo benéfico para solos ácidos (Verlicchi P & Masotti L, 2001). Contudo, a toxicidade do alumínio requer especial atenção, sendo necessário realizar vários testes e estudos para aceitar a aplicação de lamas ricas em Al no setor agrícola. Os autores alertam para que as elevadas concentrações deste composto sejam removidas das lamas, antes da sua reutilização e aplicação no solo. É de notar que os hidróxidos de ferro e alumínio presentes, favorecem a fixação de fósforo disponível (PO_4^{3-}), tornando-o inacessível para as plantas, não sendo adequada a sua aplicação em solos com défice de fósforo (Dassanayake et al., 2015; De Oliveira et al., 2017; Tony, 2022; Verlicchi P & Masotti L, 2001). Além da toxicidade do alumínio, a toxicidade dos metais pesados são fatores que limitam o crescimento potencial, levando à difícil e reticente aceitabilidade destas lamas no setor agrícola (Babatunde & Zhao, 2007). Assim, devido aos vários riscos das aplicações das LETA em solo agrícola e, conseqüentemente, aos complexos processos burocráticos e legislações restritas, estas utilizações requerem um cuidado especial. A sua aplicação descontrolada pode levar a efeitos indesejáveis nas propriedades do solo (Verlicchi P & Masotti L, 2001).

Por outro lado, cada vez mais tem sido testada a eficiência de adsorção que estas lamas possuem para a remoção de vários contaminantes e elementos presentes nas águas residuais, como: fósforo, arsénio, fluoreto e metais pesados (Zhao et al., 2021). A adsorção constitui um processo fundamental na remoção de poluentes. No contexto

específico das LETA, a adsorção surge como uma abordagem promissora (Moreira, 2019). A capacidade das LETA para adsorver substâncias cria oportunidades para possíveis aplicações na reutilização destes resíduos (Arenhart, 2019). De Gisi et al., (2016) define a adsorção como o processo de troca de massa que envolve a acumulação de substâncias na interface de duas faces. A substância adsorvida denomina-se de adsorvato e o material que adsorve é denominado de adsorvente. Desta maneira, as propriedades dos adsorvatos e adsorventes são específicas e dependem bastante dos seus constituintes. Neste caso, a adsorção dos poluentes e substâncias na solução pelas lamas consiste num sistema sólido-líquido, e a adsorção resulta na remoção de solutos da solução e a sua acumulação na superfície sólida. As lamas alumínicas desidratadas utilizadas como adsorvente de baixo custo para a imobilização de fósforo, têm sido amplamente estudadas. Este é considerado um nutriente limitante, no que respeita a eutrofização de corpos de água superficial, ocorrendo quase exclusivamente na forma de fosfatos nos sistemas aquáticos, incluindo: fosfato orgânico, fosfato condensado e ortofosfato (fosfato inorgânico). Os ortofosfatos são a forma predominante e altamente reativa de fósforo na água, relevante para o seu tratamento e questões ambientais (Arenhart, 2019). A soma das três frações representa o fósforo total, (P- tot) (Maqbool et al., 2016; Marecos do Monte et al., 2016). O alumínio é o constituinte predominante nas LETA-Al e possui uma elevada adsorção e afinidade ao fósforo em soluções aquosas, daí a sua habilidade para imobilização deste elemento. A capacidade máxima de adsorção detetada foi de 113 mg PO_4^{3-} /g LETA-Al. Lamas com alumínio e ferro têm elevada capacidade de adsorção de fosfatos devido à sua afinidade com aniões. As lamas férreas são mais eficientes na remoção de fósforo devido à maior quantidade de iões de ferro por unidade de massa do que iões de alumínio em lamas alumínicas (Babatunde & Zhao, 2007; Lee et al., 2020; Tony, 2022; Zhao et al., 2021).

O processo de adsorção, como mencionado anteriormente, é fortemente condicionado pelas características físicas e químicas do adsorvente, condições ambientais, como o pH, a temperatura, a presença de outras substâncias, condições operacionais, entre outros (Muisa et al., 2020). Existem vários fatores que afetam a adsorção de fósforo, como o pH, onde estudos concluem que a eficiência de remoção é maior na gama de pH ácido. Também, o tamanho das partículas é relevante, onde a adsorção é mais favorável quando o grão é mais fino, e quanto maior o tempo de contacto entre adsorvente e adsorvato, maior a remoção. Adicionalmente, também é evidenciado que a dosagem do adsorvente é relevante, pois quanto maior a dose, maior a capacidade de remoção. E também, quanto maior a concentração inicial de P, maior a quantidade de fósforo adsorvida. Outros fatores como temperatura e tempo de agitação são importantes, onde a capacidade de adsorção aumenta à medida em que os valores desses parâmetros são ampliados, até um determinado limite (Arenhart, 2019; Babatunde & Zhao, 2010; Muisa et al., 2020; Ren et al., 2020).

A eficiência de adsorção de fósforo depende do pH da solução, tendo uma melhor remoção na região ácida (Galarneau & Gehr, 1997; Yang, Zhao, et al., 2006). De acordo com Ahmad et al., (2016b) e Gon Kim et al., (2002) o pH ótimo para remoção de fósforo orgânico e inorgânico é de 4.0-6.0, sendo que pH inferiores a 4 e superiores a 8 promovem a dissolução de alumínio e carbono orgânico.

Arenhart, (2019) afirmou que a adsorção de P por LETA ocorre por reações de troca de superfície até que os locais funcionais estejam ocupados, ou seja, o fosfato substitui os grupos funcionais na superfície das lammas de alumínio. Posteriormente, as moléculas de P difundem-se nos poros para outras reações. Galarneau & Gehr, (1997) evidenciaram que quando a superfície da lama está carregada negativamente, afetada pelo pH da solução, ocorre uma redução de adsorção de fosfato, devido à repulsão eletrostática e a competições entre iões hidroxilo (OH⁻). Por sua vez, Lee et al., (2020) analisaram lammas pirolíticas ricas em carvão ativado, bem como as suas capacidades de adsorção multifuncional. Nessa análise, foi estudada a possibilidade de regenerar carvão ativado presente nas lammas pirolisadas. Concluiu-se que as características das lammas e a sua estrutura se alteravam após o procedimento de pirólise, e, consequentemente, o seu processo de adsorção. Com o aumento da temperatura, os poros foram-se regenerando, a basicidade aumentou à medida que os grupos carboxílicos e fenólicos na superfície se iam decompondo, o que aumentou a capacidade de adsorção dos catiões e a lixiviação dos metais pesados foi diminuída. As lammas ricas em CAP pirolisado são, por sua vez, capazes de remover e adsorver aniões e catiões, simultaneamente, sem perigo de lixiviação de substâncias.

Dias et al., (2021) testaram a capacidade de remoção de LETA ricas em CA na eliminação de disruptores endócrinos, nomeadamente, dois poluentes de preocupação emergente (PE), o 17 β -estradiol e o 17 -etinilestradiol. Os resultados atingidos permitiram uma remoção quase completa, destas hormonas. É de referir que os processos de tratamento convencionais de AR não estabelecem a remoção total e eficaz destes poluentes, sendo urgente implementar e/ou adaptar as etapas de tratamento, de forma a promover a eliminação de PE.

A capacidade das LETA adsorverem elementos como metais pesados e iões semimetálicos, é relevante devido à sua toxicidade e potencial bioacumulação, sendo um perigo para o ambiente. A presença de grupos funcionais à superfície promove o potencial de remoção de iões semimetálicos e metálicos, onde estes formam ligações fortes e irreversíveis (Mateo-Sagasta et al., 2015).

As LETA podem, no entanto, possuir algumas substâncias que podem ser nocivas na sua constituição. Assim, é necessário verificar e testar a lixiviação destas mesmas antes da sua reutilização. Como as lammas contêm vários metais pesados e poluentes orgânicos, Lee et al., (2020) avaliaram as alterações na lixiviação de metais pesados após a pirólise das lammas em estudo. Este estudo reportou que os metais pesados podem ser adsorvidos através de tratamento térmico em condições inertes. Mateo-Sagasta et al., (2015) afirmam que a adsorção de lammas perante vários metais e espécies de metais é elevada e estável. No entanto, a capacidade de adsorção depende das características físico-químicas das lammas e das propriedades da água a tratar. Mateo-Sagasta et al., (2015) analisaram uma LETA proveniente de uma estação de tratamento belga e determinaram que a mesma tinha grande afinidade para absorver metais devido à maior quantidade de Al, Fe e Mn na sua composição. A área superficial específica elevada também contribuiu para este resultado. Os grupos funcionais predominantes na superfície das LETA foram os grupos hidroxilo, que têm a capacidade de atrair iões circun-

dantes e doar protões (Mateo-Sagasta et al., 2015). Zhou & Haynes, (2011) analisaram lamas alumínicas de Brisbane, Austrália, e obtiveram uma excelente capacidade de adsorção devido à junção com carvão ativado, fornecendo locais adicionais para adsorção.

Desta forma, constatou-se que existem vários estudos que demonstraram a eficiência de lamas produzidas em ETA como adsorvente de baixo custo para a eliminação de uma grande variedade de poluentes, sendo uma alternativa eficiente e económica para o tratamento de AR.

Assim, todos os métodos de reutilização e aplicação deste subproduto apresentam limitações, quer económicas quer técnicas. O tratamento de AR recorrendo a processos de adsorção apresentam vários benefícios, tanto ao nível da sua flexibilidade e versátil aplicação, como à facilidade e baixo custo energético associado. No entanto, é de referir que todas estas vantagens, dependem intrinsecamente de vários fatores, como o adsorvato em questão, o adsorvente, os poluentes a serem removidos, condições de tratamento, etc. Por essas razões, é difícil recomendar aplicações universalmente benéficas para a reutilização das LETA, sem uma análise prévia das suas propriedades, características e a capacidade de adsorção de cada lama em particular.

2.6 Caracterização das LETA

As LETA não são todas iguais, diferem em características e potencial de reutilização. É importante entender como, sob certas condições, é que estas variam, se melhoraram significativamente ou se a sua estrutura se deteriora tornando se inviável para determinada aplicação (Babatunde & Zhao, 2007). Deve, por isso, salientar-se que, devido às propriedades da água bruta e dos processos de tratamento nas ETA em todo o mundo, as lamas têm características diferentes e, portanto, o estudo sobre a sua caracterização deve ser uma prioridade de investigação antes de qualquer tipo de desenvolvimento e decisão de reutilização (Ahmad et al., 2016b). Desta forma, a caracterização é essencial para uma reciclagem mais favorável e propícia (Zhao et al., 2021). Assim, existe uma necessidade de aprofundar a caracterização das LETA de forma a definir critérios para a sua aplicação, com o intuito de serem transformadas num novo recurso (Ren et al., 2020).

Existe uma variedade de técnicas que fornecem informações físicas e químicas, cuja sua escolha depende do material em estudo e instrumentação disponível. Algumas das técnicas disponíveis são espectroscopia fotoelétrica de raios X (XPS), espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrónica de varrimento com sistema de raios X (SEM-EDS), caracterização textural (área superficial e volume total poroso), entre outras. Estas técnicas permitem identificar, localizar e quantificar os vários constituintes químicos presentes, como os grupos superficiais, grupos funcionais e moléculas à superfície das LETA. Estas, também, fornecem informação sobre a composição textural, morfologia, composição da superfície, tamanho, entre outros (Pellenz et al., 2023). A avaliação da composição química de ma-

teriais adsorventes e dos seus grupos funcionais à superfície, é realizada mais frequentemente através de espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia fotoelétrica de raios X (XPS) (Pellenz et al., 2023). A técnica FTIR, é uma técnica utilizada para uma grande variedade de aplicações, para caracterizar materiais orgânicos e inorgânicos, óxidos e outros minerais. É uma observação bastante informativa, não só para determinar grupos funcionais, compostos desconhecidos, mas também as interações entre os materiais e substâncias e a monitorização da composição química de uma amostra ao longo do tempo, útil para avaliar a estabilidade da lama em estudo e identificar possíveis problemas (Pellenz et al., 2023). Diferentes grupos funcionais adsorvem frequências características de radiação vermelha (Kumar & Lingfa, 2020). Os picos de adsorção, dependendo do grupo funcional e da estrutura do composto presente na amostra, estão relacionados com o alongamento e estreitamento de uma ligação específica e ocorrem a diferentes números de onda e com diferentes formas. Os mais frequentes são: O–H ($2500\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$), C–H ($2600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$), C–H ($1280\text{--}1465\text{ cm}^{-1}$), C–O ($900\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$), C = C ($1680\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$) (Coates, 2000; Faia, 2018; Pellenz et al., 2023).

Lee et al., (2020) analisaram as mudanças químicas da composição de lamas pirólisadas ricas em CA durante processos de tratamento térmicos. Através da técnica FTIR, descobriram que o processo causa mudanças significativas na composição da lama e que os componentes de sílica amorfa cristalizam com o aumento da temperatura de pirólise.

Martins et al., (2022) detetaram que a intensidade dos picos e bandas não variou significativamente entre as LETA não alteradas e as LETA que passaram por procedimentos térmicos e químicos, no entanto, os picos apresentaram uma menor intensidade na amostra não modificada. Tal facto foi justificado pelos processos que eliminaram a matéria orgânica e que promoveram modificações nos sólidos. Todas as análises identificaram nas suas amostras de LETA, a presença de hidrocarbonetos e silicatos, ligações Al-OH e Al-O-Si.

Shamaki et al., (2021) caracterizaram lamas alumínicas calcinadas de $475\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ e detetou-se que a banda a 1640 cm^{-1} atribuída à vibração de H-O-H da água e a banda larga a 3340 cm^{-1} devido à ligação OH da água estrutural presente em $\text{Al}(\text{OH})_3$, diminuem de intensidade com o aumento da temperatura, desaparecendo por volta dos 1100°C .

Outra técnica bastante utilizada no mundo científico para a caracterização química de uma amostra e de um material é a espectroscopia fotoelétrica de raios X (XPS), que é utilizada para identificar os estados de ligações dos elementos, estados de oxidação, composição elementar da amostra, etc. Sendo assim, esta técnica é um método sensível superficial que auxilia na identificação dos átomos, grupos funcionais presentes na superfície dos materiais. A análise XPS, é muitas vezes, complementar à análise FTIR (Pellenz et al., 2023). Num estudo realizado por Ren et al., (2020), são efetuados testes de SEM e XPS em lamas de ETA granuladas, antes e depois da adsorção de fósforo. Foi detetado que antes da adsorção, a superfície do material mostrou ser rugosa e

enrugada, no entanto, após a adsorção do fósforo, a superfície pareceu estar inchada, mas com estrutura e sinais semelhantes antes do processo de adsorção, confirmando que a lama apresenta uma boa estrutura mecânica, mantendo uma estrutura estável e eficaz ao longo do mecanismo de adsorção. Em adição, na análise XPS, foram detectados picos de P, demonstrando a aderência deste elemento ao material adsorvente. Contudo, estes métodos de caracterização química, para além de, fornecerem informação essencial sobre os constituintes químicos dos materiais em estudo, localização e quantidade, fornecem informação sobre a composição dos adsorventes, isto é, sobre os grupos funcionais presentes na superfície do material e mecanismos de adsorção (Pellenz et al., 2023).

Na caracterização de uma lama, também, é necessário realizar uma análise elementar e determinar o teor de cinzas. A análise elementar permite quantificar os conteúdos de hidrogénio, carbono, azoto e enxofre. A partir destas quantidades e do teor de cinzas é possível determinar o conteúdo de oxigénio presente. Uma maior quantidade de carbono, pode significar maior quantidade de carvão ativado presente, e, assim, uma maior área superficial e porosidade (Ramos et al., 2009). A composição elementar da amostra de LETA (antes e depois da pirólise, respetivamente) determinado por Lee et al., (2020) , apresentou um conteúdo de carbono de 19% para a LETA não modificada. Este valor deve-se ao teor de carvão ativado adicionado no tratamento, para além da matéria orgânica da água bruta e aumento dos poluentes. Contudo, a análise elementar realizada evidencia que os conteúdos de H, N, S e O diminuíram devido à volatilização, com o aumento da temperatura. Entre a temperatura 300-500 °C, o conteúdo de C diminui, aumentando fora deste intervalo de valores. Isto deve-se ao facto de alguns produtos de decomposição e fragmentos de carbono adsorverem-se ao CA, formando assim resíduos carbonizados, em vez de volatilizarem (Lee et al., 2020).

Por outro lado, Bansal & Goyal, (2005) afirmam que a composição elementar típica de uma amostra de carvão ativado é: 88% C, 0.5% H, 0.5% N, 1.0% S, e 6 a 7% O. Siswoyo et al., (2014) obtiveram uma elevada quantidade de carbono, cerca de 42%, em comparação a outra LETA, cerca de 9%. O elevado teor de C na primeira, deve-se à adição de CA no processo de tratamento da água.

O teor de cinzas está associado ao conteúdo mineral, podendo ser útil para justificar os valores altos/baixos de cinzas presentes nas lamas (Bansal & Goyal, 2005). A presença de minerais é importante porque promove a formação de fortes interações com poluentes orgânicos (Lee et al., 2020).

As amostras de LETA de Martins et al., (2022) apresentaram, entre si, composições minerais semelhantes, com predominância dos seguintes elementos: Si, Al, Fe e K. À semelhança de Zhao et al., (2021) e Ahmad et al., (2016) onde a lama alumínica obteve uma maior composição de K (potássio), Al (alumínio), Mn (manganês) e S (enxofre). Lee et al., (2020) afirmaram que os valores elevados de potássio se deveram à origem da água e que a grande quantidade de manganês teve origem no reagente químico utilizado no tratamento da água.

Siswoyo et al., (2019) observaram altas concentrações de Al na LETA não modificada, provavelmente devido ao coagulante utilizado no tratamento. Tony, (2022), apresentam uma série de intervalos de valores para vários parâmetros das LETA-Al apresentando a seguinte gama de valores: 7- 142 g-Al/kg e 1.751–2.979 g-Mg /kg. Dassanayake et al., (2015) também apresentou o mesmo conceito, no entanto, a gama de valores difere: 27–153 g-Al/kg, 2.4–7.9 g-Mg e 53.3–160 g-Zn/kg, etc.

Por outro lado, as características físicas mais importantes aquando da avaliação de um material adsorvente são a composição estrutural, morfológica, topografia, porosidade (dimensão e distribuição dos poros) e análise da área superficial. Algumas das técnicas para avaliar a morfologia e composição elementar da superfície das lamas é com recurso à microscopia eletrónica de varrimento SEM-EDS, e difração de raios X (XRD) (Nour et al., 2022; Pellenz et al., 2023).

A análise da área superficial e porosidade, através do método BET (Brunauer–Emmett–Teller) fornece informações relevantes sobre as propriedades da superfície do material em estudo, bem como a distribuição do tamanho dos poros e a rugosidade da superfície, permitindo estimar a área da superfície específica e o volume dos poros. Estes parâmetros devem ser constantemente otimizados para uma melhor capacidade de adsorção, podendo ser controlados através da alteração dos critérios de funcionamento e escolha do agente ativador (Hadi et al., 2015; Pellenz et al., 2023). Por sua vez, as suas propriedades podem variar significativamente mediante os processos químicos/físicos a que o material está sujeito. Segundo, Pellenz et al., (2023) os valores para estes parâmetros para o carvão ativado são: 2630 m²/g para a área superficial e 1.91 m³/g para o volume dos poros, sendo estes de vários tamanhos. Apesar do tamanho dos poros ser inversamente proporcional à área da superfície, os poros podem permitir uma maior ou menor difusão do adsorvato no interior do adsorvente. Guan et al., (2005) obtiveram uma área específica superficial de 3,29 m²/g para a lama alumínica. As modificações realizadas por Martins et al., (2022), nas amostras de LETA que sofreram procedimentos térmicos e químicos, foram efetivas aumentando até 1,6 vezes o volume dos poros (0.347 cm³.g⁻¹) e área superficial (81.32 m².g⁻¹). O mesmo aconteceu no estudo de Lee et al., (2020), onde amostras pirolisadas de CA apresentaram valores para a área superficial consecutivamente superiores com o aumento da temperatura, até atingir os 500 °C (131, m².g⁻¹). A temperaturas superiores a estrutura deteriorou-se, fazendo com que a área diminuísse gradualmente com o aumento da temperatura.

A microscopia eletrónica de varrimento SEM-EDS, é uma técnica amplamente aplicada, que fornece informações ao nível da morfologia, estrutura, entre outros. Esta análise é realizada através de uma imagem de um material, onde são visualizadas as suas características e modificações na sua estrutura, causadas seja por tratamentos físicos/químicos ou adsorções e/ou dessorções. Com esta técnica é possível observar a superfície saturada e poros dos adsorventes (Pellenz et al., 2023).

Num estudo realizado por Abo-El-Enain et al., (2017) sobre a análise de amostras de LETA alumínica como adsorvente eficiente na remoção de metais pesados, a caracterização e morfologia do material foram investigadas utilizando a microscopia eletró-

nica (SEM). Foram realizadas 3 análises da mesma lama a temperaturas diferentes. Através desta técnica foi possível perceber a formação de partículas de albite, a presença de fases de quartzo e ilite, a transformação dos tamanhos dos poros, onde se observou que com o aumento da temperatura a área de superfície aumenta, levando a uma maior quantidade de adsorção de íons metálicos. No entanto, a uma temperatura 700°C, os resultados desta análise morfológica relataram que houve uma diminuição perceptível da área de superfície disponível para adsorção e estreitamento dos poros. No caso de Martins et al., (2022) relativamente à composição morfológica das amostras de LETA não alteradas e alteradas que sofreram procedimentos térmicos e químicos, foi possível observar que as lamas alumínicas apresentam misturas superficiais não uniformes, semelhante a uma estrutura amorfa com partículas que exibem uma textura áspera e compacta (Nour et al., 2022; Owaid et al., 2014). É com esta técnica que se observa a estrutura da superfície das lamas alumínicas, sem aparência cristalina, onde se evidencia a porosidade na sua superfície, a sua natureza heterogênea e amorfa e mistura superficial não uniforme (Nour et al., 2022).

A caracterização térmica, pode ser realizada através de várias técnicas, onde são avaliadas as propriedades físicas de um material e/ou produtos de reação em função da temperatura. Nas análises térmicas os materiais avaliados são submetidos a temperaturas programadas e incluem a análise térmica diferencial (DTA) e a termogravimétrica (TG), entre outros (Martins et al., 2022; Pellenz et al., 2023).

A análise termogravimétrica (TGA) consiste no estudo da variação das propriedades físicas (massa) de uma amostra em função da temperatura. Esta técnica avalia a perda de massa da amostra, permitindo estimar a estabilidade térmica ou degradação do material, em função da variação da temperatura (Pellenz et al., 2023). Permite obter informação em relação aos comportamentos dos materiais integrantes das lamas, em condições pirolíticas, isto é, a degradação térmica da matéria orgânica na ausência de oxigênio. Geralmente, nesta análise, a diferentes limiares de temperatura estão associados um constituinte específico (Fang et al., 2016). Além disso, a análise termogravimétrica fornece informação sobre a composição térmica do material, sendo necessária para entender os fenómenos térmicos que ocorrem durante os processos de ativação e degradação do CA e da lama (Lee et al., 2020). No estudo de Martins et al., (2022) os resultados da análise termogravimétrica apresentados detetaram quatro fenómenos endotérmicos devido à evaporação, hidratação, volatilização de matéria orgânica, mudanças na estrutura molecular e formação de fases cristalinas. O total de massa perdida foi de 21%. Uma maior perda de massa pode promover uma maior eficiência na regeneração da lama (Salvador et al., 2015).

As características químicas da superfície de um adsorvente podem ser alteradas consoante o nível de pH. Um método simples e frequentemente utilizado em materiais adsorventes é a determinação do ponto isoelétrico, isto é, o ponto de zero carga. O método de determinação do pH_{pzc} (pH no ponto de carga zero) identifica um valor de pH cujo potencial zeta é zero, ou seja, o valor de pH no qual a carga superficial do adsorvente é zero (Hadi et al., 2015; Pellenz et al., 2023). O método consiste em acrescentar o material adsorvente a soluções dentro de uma gama de valores de pH, a fim de verifi-

car o ponto em que não há alteração do pH na solução. Os grupos funcionais no adsorvente podem ser protonados e desprotonados. O valor de pH_{pzc} está associado ao momento em que o número de centros ativos protonados é igual ao número de centros ativos desprotonados. Adsorventes carregados negativamente têm maior afinidade para atrair cátions, isto é, a superfície encontra-se carregada negativamente para valores de pH da solução superiores ao pH_{pzc} (Pellenz et al., 2023). Através deste parâmetro é possível prever as interações entre adsorvato e adsorvente, ou seja, a ionização dos grupos funcionais da superfície do material e determinar a sua interação com as substâncias presentes na solução (Muisa et al., 2020). Segundo Dassanayake et al., (2015) a gama de pH de uma lama alumínica é de 5,12 - 8. O valor deste parâmetro tem um efeito direto no sistema de adsorção (Hadi et al., 2015).

As informações que estas técnicas fornecem, são essenciais para a avaliação da funcionalização dos materiais adsorventes, bem como os processos de interação entre adsorvente e adsorvato, permitindo aos investigadores avaliar em diversas formas e detalhes as várias características físicas, químicas e térmicas das amostras em estudo (Pellenz et al., 2023).

Desta forma, quando um novo adsorvente é proposto ou um adsorvente de baixo custo é selecionado para ser estudado, uma caracterização aprofundada do material é imprescindível.

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Lamas da Estação de Tratamento de Água

No presente estudo foram utilizadas 7 lamas provenientes de várias Estações de Tratamento de Água de diferentes origens. Os reagentes utilizados na linha de tratamento das ETA em estudo são os seguintes:

LETA 1: Policloreto de Alumínio, Carvão Ativado em Pó, polieletrólito e leite de cal

LETA 2: Policloreto de Alumínio, Carvão Ativado em Pó e polieletrólito

LETA 3: Policloreto de Alumínio, Carvão Ativado em Pó, polieletrólito e leite de cal

LETA 4: Policloreto de Alumínio, Carvão Ativado em Pó e polieletrólito, cal

LETA 5: Policloreto de Alumínio, Carvão Ativado em Pó e polieletrólito

LETA 6: Policloreto de Alumínio, Carvão Ativado em Pó e polieletrólito

LETA 7: Policloreto de Alumínio, Carvão Ativado em Pó e polieletrólito, cal



Figura 3.1 Amostras das lamas de ETA utilizadas no presente trabalho

Para os ensaios de caracterização, as amostras das lamas desidratadas (Figura 3.1), foram, previamente, secas ao sol, e estiveram em estufa a 105°C. Para a análise mineral, as lamas foram secadas e permaneceram em estufa a 40°C, de forma a perceber se há presença de mercúrio, pois este evapora a temperaturas superiores.

3.1.2 Materiais Laboratoriais e Equipamentos

Os materiais utilizados ao longo dos ensaios laboratoriais consistiram em:

Agitador Magnético *VELPSCIENTIFICA Multi Magnetic St.*

Balança

- *Metler Toledo A AG204*, Max. 210 g, d=0,0001 g;
- *XS balance BL 303*, Max. 300 g, d=0,001 g.

Digestor *Milestone S.r.l. - ETHOS 1 - Advanced Microwave Digestion Labstation*

Espectrofotómetro

- *Spectroquant® Prove 100*;
- *The Spectrum Two™ Pharmaceutical System, PerkinElmer.*

Filtro

- Filtro de Papel *Whatman 40 ashless*, diâmetro 11.0 cm, retenção 8 µm;
- Filtros microfibra de vidro, marca *CHMLAB Group*, porosidade 1,2 µm, diâmetro 47 mm;
- Filtros microfibra de vidro, marca *MILIPORE*, porosidade 0,45 µm;

Garrafa com azoto *ALPHAGAZ™ 1 Azoto.*

Medidor de pH

- *WTW inoLab ph/ION 735*;
- *WTW pH/Oxi 340i.*

Mesa de Agitação

- *Edmund Buhler GmbH*, modelo KS 15;
- *HS 501 digital IKA*

Mufla *Lenton Furnaces AWF 12/5*

3.1.3 Reagentes

Os reagentes utilizados no decorrer do presente estudo foram:

- Ácido Ascórbico;
- Ácido Clorídrico (HCl) 0.1 M;
- Ácido Clorídrico (HCl) 1 M;
- Ácido Clorídrico (HCl) 6 M;

- Ácido clorídrico (HCl), concentração 37%, marca *Panreac*;
- Ácido nítrico (HNO₃), concentração 65%, marca *Merck Millipore*, n° 100456;
- Ácido Sulfúrico (H₂SO₄), 5N;
- Cloreto de sódio (NaCl), *Honeywell™ Fluka™*, CAS n° 7647-14-5, pureza 99.5%, MW (g.mol⁻¹) 58.44;
- Hidróxido de Sódio (NaOH) 0,1 M;
- Hidróxido de Sódio (NaOH) 1 M;
- Molibdato de amónio, 40 g/L;
- Solução Padrão de Fósforo (1mL= 2,50 µg P-PO₄³⁻).
- Tartarato de potássio, 13715 g/L;

3.2 Métodos

As lamas provenientes das ETA foram caracterizadas física e quimicamente, com o intuito de avaliar as suas características e propriedades para determinar as condições para a sua aplicação. Desta forma, as LETA foram submetidas a análise termogravimétrica e elementar, determinação dos parâmetros texturais, teor de cinzas e de minerais por ICP-AES após digestão ácida, determinação do pH no ponto de carga zero. A avaliação da composição química e grupos funcionais à superfície das lamas foi realizada através de FTIR.

3.2.1 Teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas foi feita de acordo com a Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal (ASTM D-1762-84). Para a determinação do teor de cinzas, pesou-se aproximadamente 0,5 gramas de cada LETA, numa balança *XS BALANCE BL 303* (Max.: 300 g; d=0,001 g), em cada cadinho e colocou-se na mufla *Lenton Furnaces AWF 12/5*, (Figura 3.2), onde permaneceram durante 2 horas até atingir 750 °C, de modo que a temperatura subisse 10 °C por minuto. Após esse tempo, a temperatura manteve-se nos 750°C, durante 6 horas. De seguida, os cadinhos contendo as cinzas foram colocados no exsiccador para estas arrefecerem, sendo posteriormente, pesadas. Para evitar erros, todas as determinações foram realizadas em duplicado. O conteúdo de cinzas foi obtido de acordo com a expressão 3.1.

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{\text{massa de cinzas (gramas)}}{\text{massa inicial de lamas (gramas)}} \times 100 \quad (3.1)$$



Figura 3.2 Cadinhos na mufla

3.2.2 Análise Elementar

A análise elementar permite estimar os conteúdos de hidrogénio, carbono, azoto e enxofre presente nas amostras de LETA. A partir destas quantidades e do teor de cinzas é possível determinar o conteúdo de oxigénio presente, calculado através da expressão 3.2.

$$O (\%) = 100\% - (C + H + N + S + \text{Cinzas}) \quad (3.2)$$

3.2.3 Análise Mineral

A análise mineral tem o propósito de determinar o conteúdo mineral presente nas LETA. As amostras foram pré-digeridas, de forma a extrair e isolar os elementos minerais numa solução, sendo depois submetidas a espetrometria de emissão atómica por plasma induzido (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES*).

As amostras foram moídas e submetidas a digestão ácida, onde se colocou cerca de 0,5 g de amostra em vasos de digestão *Teflon* e, posteriormente, adicionou-se *aqua regia* (1 HNO₃:3 HCl v/v). Este método foi baseado pela norma EN 13346, 2000. De seguida, os vasos de digestão foram colocados no micro-ondas *Milestone S.r.l. - ETHOS 1 - Advanced Microwave Digestion Labstation* durante 12 minutos, até atingir 190 °C. Após esse tempo, a temperatura manteve-se, durante 8 minutos, (Figura 3.3).

Seguidamente, as amostras arrefeceram e foram colocadas para um balão de 50 mL, onde se fez o volume com água ultrapura (Milli-Q).

Posteriormente, as amostras foram filtradas através de filtros de fibra de vidro - 1,2 µm, para posterior análise por ICP-AES. Todas as determinações foram realizadas em duplicado e brancos foram formados.



Figura 3.3 Vasos de digestão com as amostras no micro-ondas

3.2.4 Determinação do pH_{pzc}

Para a determinação do pH_{pzc} (*point of zero charge*, na terminologia inglesa) preparou-se uma solução-mãe de cloreto de sódio (NaCl) de 0,1 M em 6 balões de 200 mL com 1,176 gramas de NaCl, perfiz-se o volume com água desionizada. O pH de cada, foi ajustado para valores de pH numa gama entre 2-12, com a adição de 0,1 M HCl ou NaOH e 1M HCl ou NaOH e 6M HCl. Após o ajuste do pH, 0,1 g de cada amostra de lama foi adicionada a cada frasco de vidro acastanhado e colocou-se 20 mL da solução correspondente a cada valor de pH inicial ajustado. O ensaio decorreu numa atmosfera inerte, para evitar a influencia de CO_2 no pH. De seguida, foram submetidos a agitação contínua, numa mesa de agitação, (*Edmund Buhler GmbH, modelo KS 15*) durante 24h, para alcançar o equilíbrio. Após este período, as amostras foram filtradas com um filtro de papel -8 μm e seguidamente mediu-se o pH final no medidor de pH *WTW pH/Oxi 340i*, evidenciado na Figura 3.4. Em representação gráfica (pH (pH inicial-pH final) vs pH inicial), o pH_{pzc} corresponde à interseção no eixo das abcissas, onde $pH=0$.



Figura 3.4 Medição do pH

3.2.5 Análise Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier

As amostras das LETA foram analisadas por espectroscopia de infravermelho, utilizando o equipamento *Spectrum Two FR-IR* da *PerkinElmer*, (Figura 3.5) onde foram aplicados dois métodos, um por análise de ATR (Refletância Total Atenuada) e outro por análise de pastilhas KBr.

Primeiramente, para o método com KBr, instalou-se o suporte de amostras baseado em pastilhas de KBr. A amostra sólida de cada lama foi moída junto com 50 a 100 vezes a sua massa de KBr num almofariz de ágata e, a mistura obtida foi prensada a altas pressões, obtendo-se um pequeno disco transparente, sendo, posteriormente, colocado no suporte das amostras e analisado.

Para a análise por ATR, trocou-se o suporte de amostra do espectrómetro e instalou-se o módulo de ATR, a identificação foi efetuada utilizando uma célula de diamante, onde se colocou a amostra.



Figura 3.5 Equipamento FTIR e computador

3.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA foi realizada, num analisador termogravimétrico (marca *Setaram Labsys*, modelo EVO) em atmosfera de argon, a perda de massa foi registada entre a temperatura ambiente e 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

3.2.7 Caracterização textural

Foi efetuada a caracterização da área superficial e volume dos poros das lamelas, bem como a caracterização textural de um único ponto. Esta última realizada através da adsorção de N₂ a 77 K, utilizando um porosímetro gasoso - *Micromeritics*, modelo *ASAP2010*, à pressão relativa $P/P_0 = 0,3$.

3.2.8 Determinação de ortofosfatos e fósforo

Neste estudo foram efetuadas duas calibrações, cada uma utilizando um método diferente, com o objetivo de determinar as concentrações de ortofosfatos e do teor de fósforo total.

3.2.8.1 Determinação de ortofosfatos - Método colorimétrico com ácido ascórbico

Para a determinação de ortofosfatos, recorreu-se ao método colorimétrico com ácido ascórbico segundo o procedimento descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20^a edição) (APHA, 1999). Primeiramente, preparou-se uma série de onze padrões, onde se retirou um determinado volume de amostra para um balão de 50 mL, sendo que os volumes se encontram mencionados na Tabela 3.1, e perfez-se com água destilada. De seguida, transferiu-se o conteúdo para um erlenmeyer de 100 mL. Depois, procedeu-se à adição de 8 mL de reagente combinado (Ácido Sulfúrico (H₂SO₄); Molibdato de amónio, 40 g/L; Tartarato de potássio, 13715 g/L e ácido ascórbico) e aguardou-se pelo desenvolvimento de cor. Foi utilizado um branco da curva de calibração de 50 mL de água destilada com 8 mL do reagente combinado. Passados 10 minutos, a absorvância foi medida no espectrofotómetro *Spectroquant® Prove 100*. As leituras foram feitas no comprimento de onda a 880 nm.

Tabela 3.1 Volume da solução padrão e massa de fósforo para elaboração da curva de calibração

Volume de solução padrão (mL)	Massa de fósforo ($\mu\text{g P-PO}_4^{3-}$) por mL
0,1	0,25
0,2	0,50
0,4	1,00
1	2,50
2	5,00
3	7,50
4	10,00
5	12,50
10	25,00
20	50,00
24	60,00

Obtidas as leituras de absorvância, foi traçada uma reta de calibração com valores pré-definidos de massa de ortofosfatos e as absorvências correspondentes à mesma, com o intuito de calcular as concentrações de ortofosfatos associadas às leituras realizadas.

3.2.8.2 Determinação de Fósforo Total - Método colorimétrico após digestão ácida com persulfato

Para a determinação de Fósforo Total, recorreu-se ao método colorimétrico após digestão ácida com persulfato segundo o procedimento descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20ª edição) (APHA, 1999). Tal como nos ortofosfatos, preparou-se uma série de onze padrões pipetando, para frascos de 100 mL, o volume de solução padrão de fosfato (Tabela 3.2). De seguida, adicionou-se 1 mL de ácido sulfúrico e 0,4 gramas de persulfato de amónio. Posteriormente, os frascos foram colocados numa autoclave, a atmosfera inerte, a 201°C, onde permaneceram durante 30 minutos. Após a digestão, adicionaram-se 2 gotas de fenoltaleína, procedidas de gotas de hidróxido de sódio até obter coloração rosa-claro, de forma a neutralizar a solução. Em seguida, as soluções foram transferidas para balões volumétricos de 100 mL. Após esta etapa, foram pipetados 50 mL da solução para erlenmeyers, onde se adicionou 8 mL de reagente combinado.

Por fim, a absorvância foi medida no espectrofotómetro *Spectroquant® Prove 100*. As leituras foram feitas no comprimento de onda a 880 nm, e obteve-se uma curva de calibração, tal como nos ortofosfatos.

Tabela 3.2 Volume da solução padrão e massa de fósforo para elaboração da curva de calibração

Volume de solução padrão (mL)	Massa de fósforo ($\mu\text{g P-PO}_4^{3-}$) por mL
0,2	0,25
0,4	0,50
0,8	1,00
2	2,50
4	5,00
6	7,50
8	10,00
10	12,50
20	25,00
40	50,00
48	60,00

3.2.9 Estudo da adsorção de fósforo

Este estudo permite avaliar quais as LETA que apresentam maior capacidade para remover fósforo. Assim, a eficiência de remoção e capacidade de adsorção de cada amostra de LETA foi estudada separadamente.

Para o ensaio de adsorção preparou-se uma solução-mãe com uma concentração de 400 mg/L de $P - PO_4^{3-}$ a partir de fosfato monopotássio (KH_2PO_4). A partir desta solução prepararam-se soluções de trabalho com a concentração pretendida para o ensaio de adsorção, designadamente, 50 mg/L $P - PO_4^{3-}$.

O pH foi ajustado para 6,6, estando dentro da gama de valores de uma AR tratada, de forma a tornar o ensaio o mais representativo possível das condições operacionais reais (Marecos do Monte et al., 2016).

Tal como na caracterização, as amostras das lamas desidratadas, foram, previamente, secas ao sol, e permaneceram em estufa a 105 °C. Todas as amostras de LETA foram moídas e crivadas, de forma que o tamanho das partículas fosse inferior a 0,354 mm e superior a 0,25 mm com o intuito de aumentar a área superficial e melhorar o processo de adsorção (Muisa et al., 2020). De seguida, colocou-se 2 gramas de cada amostra de LETA em cada um dos frascos, onde permaneceram em agitação a 200 rpm, à temperatura ambiente, durante 24 horas (Figura 3.6). Foram realizados triplicados para cada amostra de lama e para brancos.

Estas condições operacionais seguiram o método apresentado por Yang et al., (2006), Babatunde et al., (2009) e (Arenhart, 2019). Contudo, decidiu-se utilizar uma concentração inicial de P superior pois o a quantidade de fósforo adsorvida pelas lamas aumenta com o aumento da concentração de P, até certo limite (Muisa et al., 2020).

Finalizados os períodos de agitação, as amostras foram filtradas sob vácuo, por filtros de membrana, com uma porosidade de 0,45 μm (Figura 3.7). Os filtrados foram recolhidos para posterior determinação da concentração de ortofosfatos e fósforo total. Com o intuito de averiguar o efeito das lamas no pH das amostras, procedeu-se à análise do pH dos filtrados.



Figura 3.6 Mesa de agitação com LETA e triplicados



Figura 3.7 Sistema de Filtração

É de salientar que, devido às baixas concentrações que estavam presentes após a adsorção, foi efetuado um ensaio preliminar prévio a cada uma das lamas, com o intui-

to de obter as diluições necessárias e o volume das tomas de amostra, de forma que fosse possível efetuar a leitura da amostra. As diluições estão evidenciadas no Anexo A.5.

Assim, foram calculadas as eficiências de remoção, expressão 3.3, e a capacidade de adsorção, expressão 3.4.

$$R (\%) = \frac{(C_0 - C_{24})}{C_0} \times 100 \quad (3.3)$$

$$Q_{24} = \frac{(C_0 - C_{24})}{m} \times V \quad (3.4)$$

Onde,

C₀: Concentração inicial de P (mg/L);

C₂₄: Concentração de P, após as 24 horas (mg/L);

m: Massa do adsorvente (g);

V: Volume da solução (L);

Q₂₄: Quantidade de P adsorvida no tempo 24 horas (mg/g).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análises de Caracterização

4.1.1 Teor de cinzas

Os teores de cinzas associados às LETA em estudo foram calculados através da expressão 3.1; estando os resultados na Tabela 4.1. Os resultados de cada amostra mostram-se no Anexo A.1. A LETA 1 foi a que apresentou o maior teor de cinzas, com um valor de, aproximadamente, 62%. No que diz respeito ao teor de cinzas da LETA 6, o valor determinado foi de 47%, aproximadamente, sendo o valor mais baixo que se obteve. A maioria dos valores obtidos foi elevado, em comparação ao observado no estudo de Lee et al., (2020), tendo obtido um teor de cerca de 51%. Por outro lado, Ahmad et al., (2016a) analisaram uma LETA cujo coagulante utilizado foi o policloreto de alumínio e obteve um teor de cinzas de 89,78%, sendo um valor bastante superior ao obtido nas amostras do presente estudo. Adicionalmente, os valores de cinzas das LETA 2 e 3 foram da mesma ordem de grandeza que os valores obtidos por Pan et al., (2004), isto é, de cerca de 59,5 % indicando que este teor é adequado como substituto de argila para cimento.

Tabela 4.1 Teores de cinzas das amostras de LETA ($\bar{X} \pm \sigma$, n=2)

LETA	Teor de cinzas (% m/m ¹)
LETA 1	62,1 ± 0,3
LETA 2	58,4 ± 0,4
LETA 3	58,2 ± 0,1
LETA 4	56,2 ± 0,2
LETA 5	50,3 ± 0,7
LETA 6	47,6 ± 0,5
LETA 7	48,6 ± 0,6

¹ massa em peso seco

As diferenças nos níveis de cinzas encontrados nas várias amostras, podem ser explicadas pelos diferentes produtos químicos usados em cada ETA e métodos de ati-

vação do CA no tratamento da água (Lee et al., 2020; Ramos et al., 2009). Para além disso, a análise mineral pode ser útil para explicar a elevada quantidade de cinzas encontradas nestas lamas (Bansal & Goyal, 2005).

4.1.2 Análise Elementar

A análise elementar permite determinar as percentagens de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre presentes nas 7 lamas de ETA. Na Tabela 4.2, encontram-se os resultados da análise elementar das sete LETA.

Tabela 4.2 Análise elementar das amostras de LETA

LETA	C (%m/m ¹)	N (%m/m ¹)	H (%m/m ¹)	S (%m/m ¹)	O (%m/m ¹)
LETA 1	7,03	0,17	2,10	0,00	28,64
LETA 2	21,67	0,74	2,55	0,00	16,65
LETA 3	16,37	0,32	1,66	0,00	23,48
LETA 4	13,86	0,37	1,32	0,00	28,30
LETA 5	20,57	0,75	2,99	0,00	25,41
LETA 6	18,99	0,96	3,15	0,00	29,35
LETA 7	20,73	0,71	2,05	0,00	27,90

¹ massa em peso seco

Através da análise dos resultados foi possível verificar que os principais constituintes das LETA foram o carbono e o oxigénio. O conteúdo de enxofre (S), por outro lado, foi nulo em todas as amostras.

O teor de carbono (C) apresentado nas amostras das LETA 2 e 5 foi ligeiramente mais elevado em comparação com outros estudos: Lee et al., (2020) obtiveram um valor máximo de 19,8% e Siswoyo et al., (2014) de 14%. Uma maior quantidade de carbono, pode significar maior quantidade de carvão ativado presente (Ramos et al., 2009).

Por sua vez, os teores de N e H foram bastante elevados em comparação ao observado em Siswoyo et al., (2019), (N (0,09%) e H (0,42%)).

Em todas as amostras, o teor de oxigénio (O) foi superior aos valores obtidos por Lee et al., (2020) e Siswoyo et al., (2019) de 18,96% e 19,91%, respetivamente, à exceção da LETA 2. Um elevado nível de oxigénio indicou a presença de grupos funcionais oxigenados na superfície da lama. Foi, assim, possível concluir que a LETA 1 apresentou teores de carbono bastante inferiores às restantes amostras.

4.1.3 Análise Mineral

A Tabela 4.3 mostra os resultados da análise do conteúdo mineral realizada às sete LETA.

Tabela 4.32

Elemento químico (mg/g) ¹	LETA 1	LETA 2	LETA 3	LETA 4	LETA 5	LETA 6	LETA 7
Al	73,5139 ±7,8076	162,7709 ± 5,6795	85,4051 ±0,9145	66,8958 ±0,1527	188,6747 ±18,0979	188,4244 ± 2,8233	87,0059 ±4,2503
Ca	335,1831± 16,8952	4,2872 ± 0,0458	198,753 ± 7,6016	273,5222 ± 4,2109	28,9266 ±1,8794	0,3814 ± 0,0356	194,5965 ± 4,1861
Cr	0,0057 ± 0,0016	0,0465 ± 0,0015	0,0158 ± 0,0013	0,0084 ± 0,0004	0,0217 ± 0,0001	0,003 ± 0,0004	0,0042 ± 0,0004
Cu	0,0036 ± 0,0006	0,0388 ± 0,005	0,0237 ± 0,0021	0,0208 ± 0,0011	0,0106 ± 0,0006	0,0123 ± 0,0009	0,0077 ± 0,0006
Fe	1,3282 ± 0,0829	4,8524 ± 0,5298	3,3473 ± 0,2465	3,0659 ± 0,1298	2,0236 ± 0,0495	2,1997 ± 0,1125	1,7288 ± 0,0655
K	0,8742 ± 0,1515	4,6621 ± 0,0027	2,6258 ± 0,1905	0,538 ± 0,0315	1,0063 ± 0,0947	0,6793 ± 0,0776	0,9634 ± 0,2615
Mg	89,1867 ± 15,1258	467,9895 ± 0,2232	264,3565 ±19,009	55,599 ±3,1822	102,3924 ± 9,5003	69,6934 ±7,7423	98,0848 ± 26,1587
Na	0,2527 ± 0,0551	0,6015 ± 0,0388	1,0014 ± 0,1277	0,1268 ± 0,0217	0,3344 ± 0,1072	0,0901 ± 0,0277	0,2529 ± 0,0195
P	1,6001 ± 0,0124	3,573 ± 0,0101	1,8989 ± 0,0153	2,0447 ± 0,05	2,7753 ± 0,1882	3,2661 ± 0,0825	2,394 ± 0,0762
Pb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Zn	0,0227 ± 0,0084	0,0795 ± 0,0022	0,0317 ± 0,0049	0,0495 ± 0,0045	0,0389 ± 0,0016	0,0548 ± 0,0037	0,0416 ± 0,0012

¹ massa em peso seco

ND-não detetado

Foi possível observar que os elementos minerais presentes em maior quantidade foram o cálcio (Ca), o magnésio (Mg) e o alumínio (Al). As LETA: 1, 3, 4 e 7 apresentaram um elevado valor de cálcio, possivelmente devido à utilização de hidróxido de cálcio para ajuste de pH e para a operação de remineralização no seu processo de tratamento.

As LETA 2 e 3 possuem um teor de magnésio superior ao das restantes lamas, inclusive quando comparadas com os dados da literatura, como observado nos estudos de Ahmad, et al.,(2016) e Babatunde et al., (2009).

Nas amostras de LETA 5 e 6, o elemento mais predominante na sua composição foi o alumínio, devido à adição de policloreto de alumínio como coagulante. Em contrapartida, todas as amostras deste estudo evidenciaram valores mais baixos em comparação às amostras de Martins et al., (2022) e Yang et al., (2006). No entanto, Ahmad et al., (2016) determinaram um valor semelhante ao obtido nas amostras deste estudo. Os teores de Zn nas amostras de LETA seguiram uma tendência semelhante aos valores descritos por Babatunde et al., (2009), com exceção das amostras LETA 2 e LETA 6, que apresentaram valores ligeiramente mais elevados. Relativamente aos metais pesados, os resultados apresentam baixos valores, nomeadamente de Cd,Cr,Cu e Zn . As exceções foram o Fe e o Al. As origens destes elementos podem ser devido ao transpor-

te juntamente com a água bruta e/ou estando presentes nas massas de água, ficam mais concentrados, sendo depois detetados nas LETA (Ahmad et al., 2016b).

O conteúdo da composição mineral das amostras é relativamente inferior ao conteúdo de cinzas apresentado (Tabela 4.1), tal pode-se dever ao teor de outros elementos que não foram solubilizados na digestão ácida, ou que não tenham sido quantificados na análise mineral, como é o caso da sílica.

4.1.4 Análise pH_{pzc}

A Figura 4.1 apresenta o pH_{pzc} das 7 LETA analisadas. Como é possível observar a maioria das LETA apresentaram características alcalinas, à exceção das LETA 2 e 6. Com base nos valores obtidos foi possível concluir que a LETA 1 obteve o pH_{pzc} mais elevado, sendo fortemente alcalina.

Por sua vez, a LETA 5 apresentou um pH_{pzc} mais neutro, tal como o obtido por Dassanayake et al., (2015), Martins et al., (2022) e Zhao et al., (2021) semelhante ao valor típico de uma lama à base de alumínio (entre 5,12 e 8) e ao valor de pH típico de LETA, segundo Azeddine et al., (2023) com um intervalo de 6,2 a 7. Pelo contrário, as LETA 2 e 6, apresentaram um pH muito abaixo na gama de valores de pH apresentadas por Tony, (2022) e Dassanayake et al., (2015) para lamas alumínicas.

Como mencionado, Martins et al., (2022), não detetaram diferença significativas nos valores obtidos neste parâmetro entre as LETA não alteradas e as LETA que passaram por procedimentos térmicos e químicos, sendo que obteve um valor de pH_{pzc} idêntico em todos os adsorventes analisados - pH 6 -, idêntico ao valor da LETA 5. As LETA estão carregadas positivamente, aquando do pH da solução é inferior ao pH_{pzc} respetivo.

O Anexo A.2 mostra os resultados detalhados da determinação deste parâmetro.

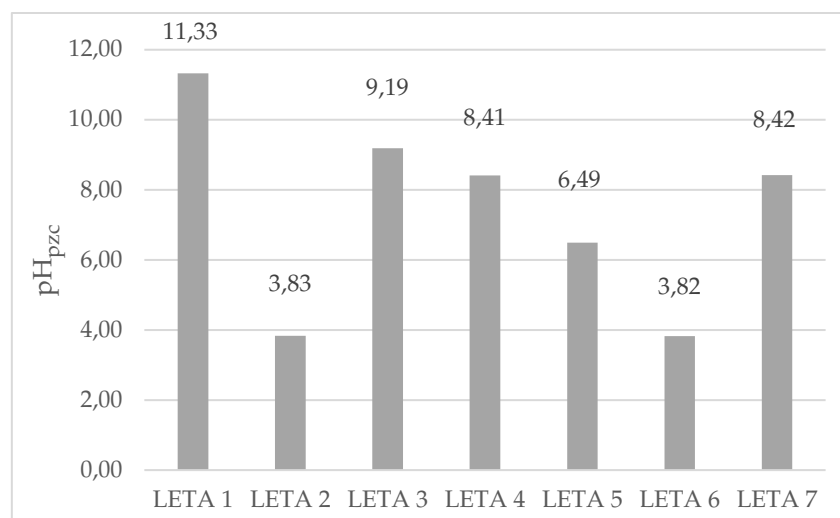


Figura 4.1 Valores de pH_{pzc} das LETA

4.1.5 Análise Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier

As análises de infravermelho realizadas com o objetivo de identificar os principais grupos de ligações químicas presentes na superfície das amostras de LETA, mostram-se na Figura 4.2. No Anexo A.3 mostram-se os espectros FTIR de cada LETA. É de salientar que não se analisou os espectros ATR uma vez que o método não permitiu a obtenção de espectros com uma definição adequada.

Como é possível observar, em todas as amostras os espectros apresentam a região 3570 – 3200 cm⁻¹ característica ao grupo hidróxido (-OH). A banda larga é atribuída às vibrações de OH presente em Al(OH)₃ (Khedher et al., 2022). Apresentam, também, picos nas seguintes regiões: 2600 – 3000 cm⁻¹ e 1420 – 1410 cm⁻¹ característica da ligação C – H. Em todas as amostras, são observadas bandas entre 1680 – 1620 cm⁻¹ devido à ligação C = C.

Assim como na análise mineral, identificou-se a presença de fósforo. O pico de cerca de 1030 cm⁻¹ está associado à ligação P-O-H (Siswoyo et al., 2019).

A banda por volta dos 912 cm⁻¹, na amostra de LETA 2, é atribuída a Al-O-H (Shamaki et al., 2021).

Na LETA 1, 3, 4 e 7 o pico a 1430 cm⁻¹ está associado ao ião carbonato (Coates, 2000). Na análise mineral, as amostras apresentaram elevado teor de Ca podendo este estar presente em carbonato de cálcio.

A LETA 5 apresentou, em grande parte, menor transmitância, em comparação com as restantes.

Os resultados apresentados nesta análise de caracterização coincidem com os obtidos na análise elementar, na qual foi possível identificar os principais constituintes: o carbono e o oxigênio.

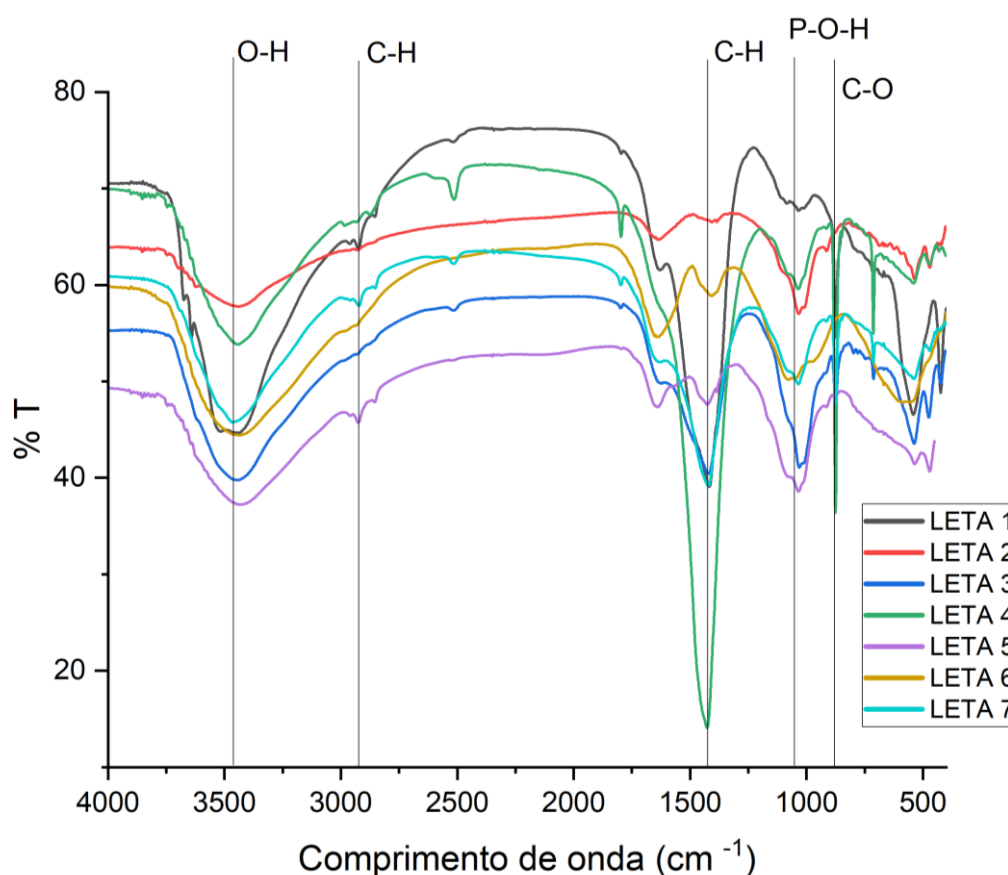


Figura 4.2 Análise FTIR das LETA

4.1.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 4.3, mostra a perda de massa das amostras em função da temperatura para cada uma das 7 LETA analisadas. Os resultados de cada um dos estudos TGA estão apresentados no Anexo A.4. Através da interpretação dos resultados foi possível entender a estabilidade térmica ou degradação do material e a que patamar de temperatura a sua estrutura é melhor, mais fixa e definida.

Foi possível observar também que, próximo do valor de 105 °C, em quase todas as amostras, houve uma descida na percentagem de massa, sendo que esta está associada com a perda do teor de humidade.

Comparando com a investigação de Martins et al. (2022), a LETA 1 registou uma perda total de massa de 42%, o dobro da observada nesse estudo, inferior a 25%. A LETA 5 apresentou uma queda entre os 150 °C e 580 °C, possivelmente devido à eliminação dos compostos orgânicos voláteis (Pellenz et al., 2023). A LETA 6 foi a que apresentou maior percentagem de massa perdida, com cerca de 45,6%, tendo uma menor quantidade de compostos inorgânicos, coincidindo com o elevado teor de oxigénio apresentado, podendo dever-se à decomposição de grupos oxigenados. (Dias et al., 2021; Lee et al., 2020; Salvador et al., 2015) .

Entre os 600°C e 700°C, as LETA 1,3,4 e 7 apresentaram uma queda brusca, possivelmente associada à decomposição de minerais, nomeadamente de CaCO_3 . A análise mineral evidenciou um conteúdo de cálcio maioritário nestas amostras, podendo estar presente em carbonato (Dias et al., 2021).

As LETA 2, 5 e 6 apresentaram comportamento semelhante, em termos de degradação apesar das diferentes perdas de massa. A perda de massa significativa entre os 200-480°C deve-se à decomposição de matéria orgânica (Pellenz et al., 2023).

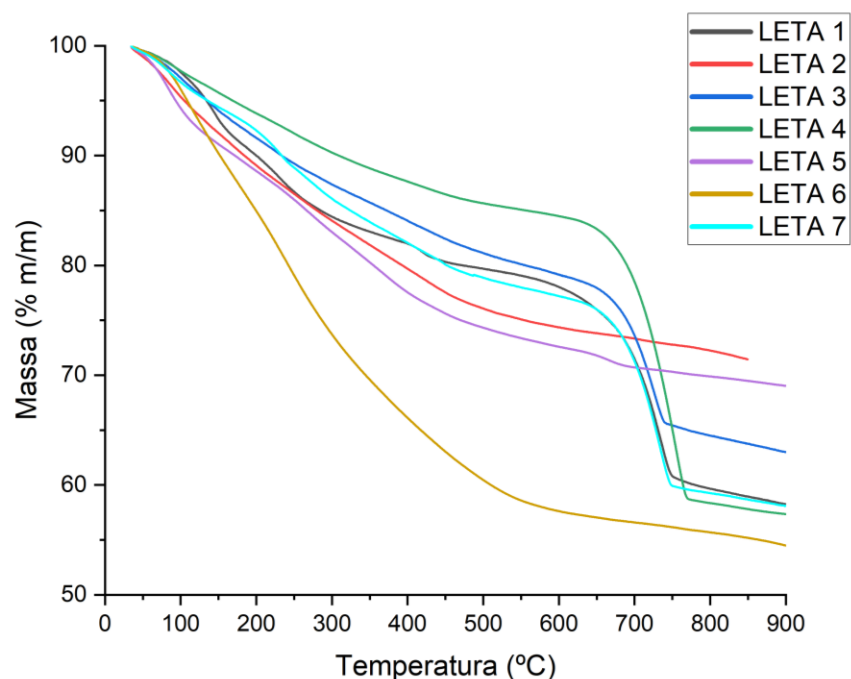


Figura 4.3 Análise TGA das LETA

4.1.7 Caracterização Textural

A Tabela 4.4 apresenta os resultados da caracterização dos parâmetros texturais das LETA.

Tabela 4.4 Caracterização Textural

LETA	Área Superficial (m^2/g)	V_{total} poros (cm^3/g)
LETA 1	19,6	0,044
LETA 2	165	0,154
LETA 3	96,6	0,137
LETA 4	58,2	0,085
LETA 5	217	0,243
LETA 6	16,1	0,009
LETA 7	112	0,067

A LETA 2 e 5 apresentaram os valores mais elevados de área superficial e um volume total de poros superior, podendo significar que contêm alto conteúdo de CA e

hidróxidos de alumínio. Isto é, através da análise mineral, a LETA 2 e 5 apresentaram elevados valores de alumínio na sua constituição, podendo este estar presente em hidróxidos de alumínio, os quais, geralmente, exibem uma boa área superficial. Adicionalmente, na análise elementar, ambas as amostras apresentaram teores elevados de carbono, possivelmente devido à presença de um alto conteúdo de CA, também caracterizado pela grande área superficial (Babatunde & Zhao, 2010; Ramos et al., 2009).

Os valores foram notavelmente superiores aos obtidos por Guan et al., (2005) e Lee et al., (2020) que registaram uma área superficial de $3,29 \text{ m}^2/\text{g}$ e $6,55 \text{ m}^2/\text{g}$, respetivamente. Contudo, Lee et al., (2020) obtiveram um volume de poros superior, de $1,5 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. À exceção das LETA 1 e 6, todas as outras amostras demonstraram valores elevados de área superficial, quando comparadas aos resultados de Martins et al., (2022) e Shamaki et al., (2021), que obtiveram $51,03 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $53,77 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, respetivamente. No entanto, Martins et al., (2022) e Shamaki et al., (2021) obtiveram valores elevados de volume de poros, registando $0,211 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ e $0,199 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, respetivamente, sendo superior a todas as amostras, à exceção da LETA 5. Com base nestes resultados, a LETA 6 pode apresentar eficiências de remoção mais baixas, devido aos resultados da análise textural.

4.2 Ensaio de adsorção de fósforo

Neste subcapítulo apresentam-se as duas retas de calibração para a determinação de ortofosfatos e fósforo total, bem como os resultados do ensaio da adsorção de P, estando evidenciadas as eficiências de remoção e capacidade de adsorção de cada LETA.

4.2.1 Retas de Calibração

A Figura 4.4 mostra a reta de calibração dos ortofosfatos, onde se calculou a regressão linear em função da linha de tendência e o respetivo R^2 de, ($R^2 = 0,99$).

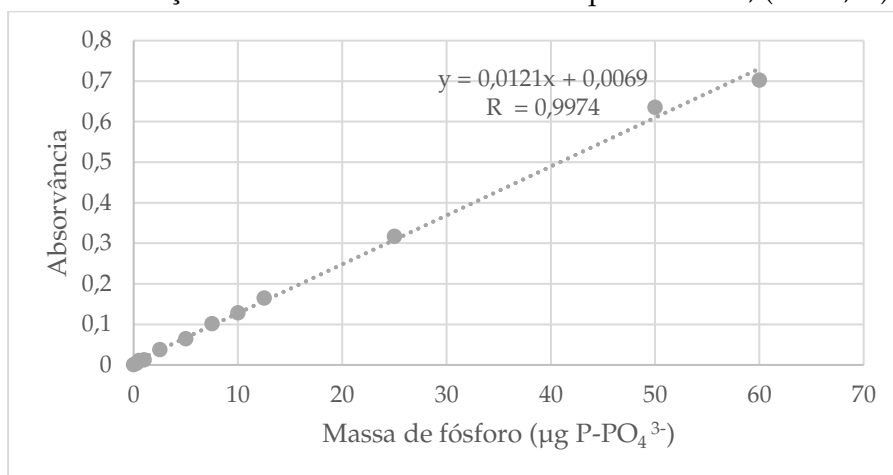


Figura 4.4 Reta de calibração de ortofosfatos

Na Figura 4.5 mostra-se a reta de calibração do fósforo total, onde o R^2 obtido foi de, aproximadamente, 0,99.

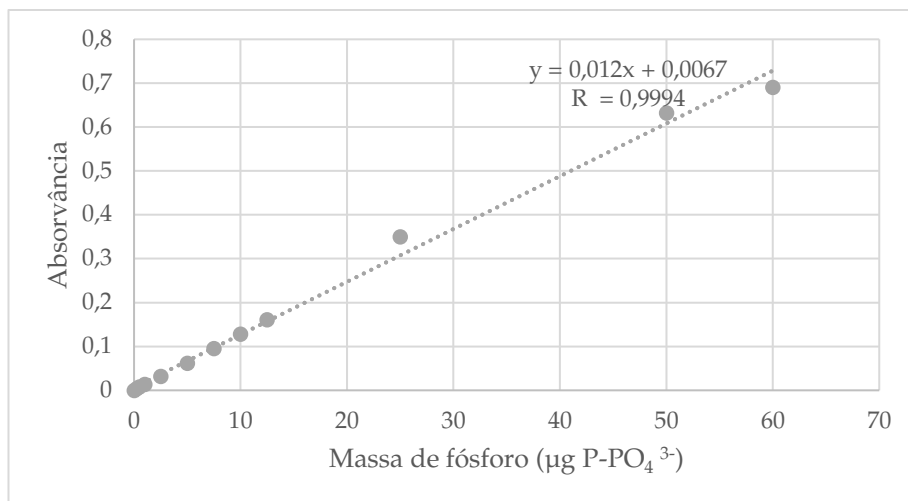


Figura 4.5 Reta de calibração de fósforo total

4.2.2 Ensaio Preliminar

Na Figura 4.6, mostra-se a variação do pH da solução antes e após o ensaio de adsorção, ou seja, após as 24 horas de agitação. Essa alteração de pH pode ser atribuída a uma série de fatores e reações químicas relacionadas ao processo de adsorção de fósforo pelas LETA. Como se pode verificar, na maioria das amostras, houve um aumento no pH, possivelmente, devido à liberação dos grupos hidroxilo presentes na superfície das lammas, criando locais ativos livres para a adsorção de fosfatos. Esses iões são substituídos pelos iões fosfato após a adsorção de fósforo, resultando num aumento do pH, tornando a solução mais alcalina (Muisa et al., 2020).

Por outro lado, a amostra LETA 6 apresentou um pH mais baixo após o ensaio de adsorção em comparação com o pH inicial. Através dos testes de caracterização, foi possível concluir que essa lama possui uma superfície bastante ácida. A diminuição do pH após o contacto com o fósforo pode ser atribuída à liberação de substâncias ácidas, resultando numa ligeira acidificação da solução (Ren et al., 2020).

Em resumo, a variação do pH após o ensaio de adsorção refletiu as características das lammas e os processos químicos de tratamento envolvidos, incluindo a liberação de iões hidroxilo (-OH) ou ácidos, que influenciam a acidez ou alcalinidade da solução.

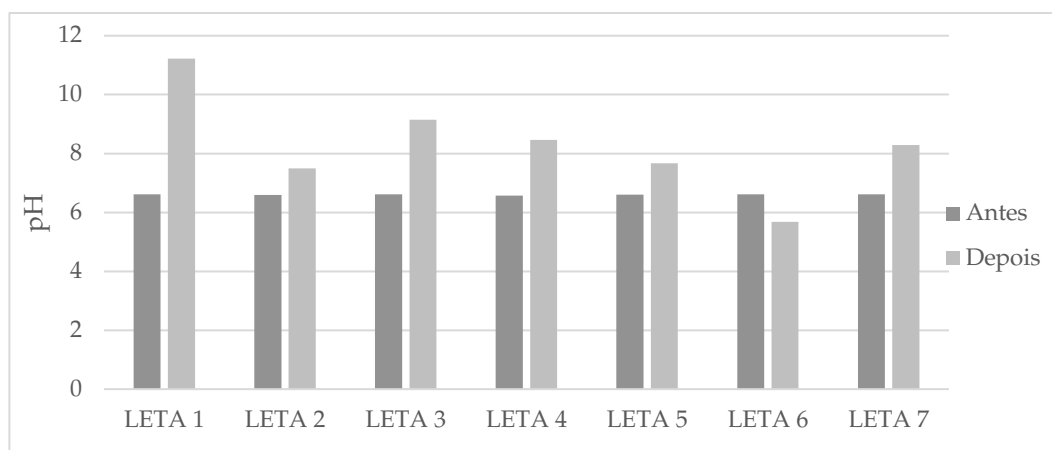


Figura 4.6 Variação do pH da solução antes e após o ensaio de adsorção

Os resultados dos ensaios de adsorção de fósforo total e de ortofosfatos (fosfatos inorgânicos solúveis), encontram-se na Tabela 4.5. Apesar da concentração objetivo ter sido de 50 mg/L, a média dos brancos – 49,88 mg/L – foi utilizada como sendo a concentração inicial. A partir destes valores, foi possível obter a eficiência de remoção(%R) e a capacidade de adsorção após as 24 horas (q₂₄). No caso da LETA 1 e 3, o fósforo não foi detetável na amostra, pelo que o valor LOQ (limite mínimo quantificável) foi utilizado neste cálculo, o que indica que a capacidade de remoção destas lamas foi quase máxima.

Tabela 4.5 Concentração final de ortofosfatos e fósforo total após o ensaio de adsorção

LETA	Concentração final de Ortofosfatos (mg/L)		Concentração final de Fósforo Total (mg/L)
LETA 1	< LOQ ¹		< LOQ ²
LETA 2	3,00		3,11
LETA 3	< LOQ ¹		< LOQ ²
LETA 4	2,60		2,64
LETA 5	2,56		2,59
LETA 6	38,72		40,70
LETA 7	1,37		2,01

¹LOQ = 0,22 mg/L

²LOQ = 0,23 mg/L

Na Figura 4.7 mostram-se as eficiências de remoção de ortofosfatos e fósforo total, das 7 amostras de LETA.

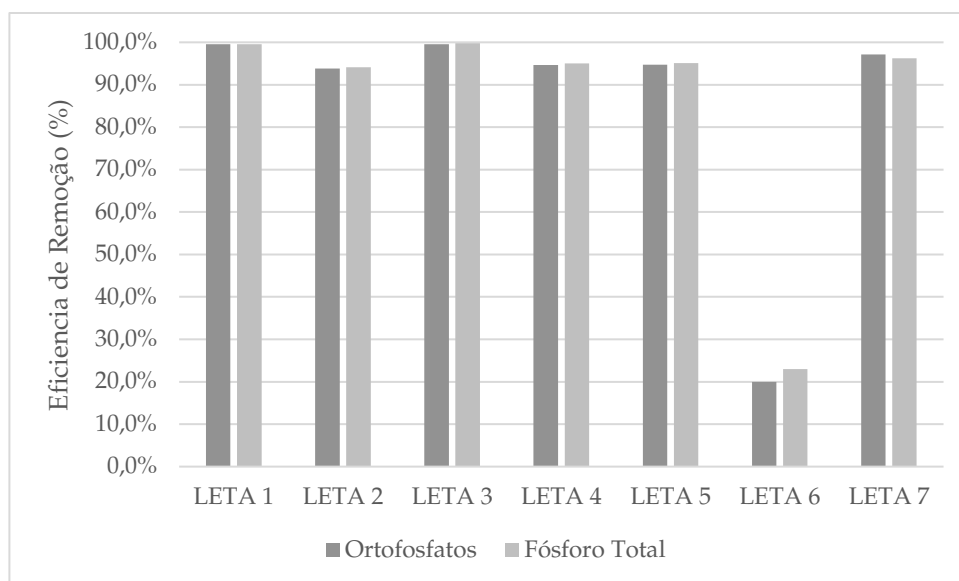


Figura 4.7 Eficiência de remoção de Ortofosfatos e Fósforo Total

Ao analisar a Figura 4.7, verifica-se que as eficiências de remoção de ambas as frações de fósforo são semelhantes, com exceção da amostra de LETA 6, a qual apresentou um valor ligeiramente superior no fósforo total em comparação com a fração de ortofosfatos. Na lama 7, a remoção de ortofosfatos foi ligeiramente superior face ao fósforo total. Conforme destacado no estudo de Gon Kim et al., (2002), a eficácia de remoção pela LETA foi superior para os fosfatos inorgânicos quando comparada com outras espécies de fosfatos. Estes últimos são testados, na maioria dos estudos de adsorção, por LETA, por serem facilmente adsorvidos. Os ortofosfatos têm um peso molecular pequeno, em comparação com outras formas de fosfatos, pelo que se difundem rapidamente na solução, podendo a eficácia de remoção ser superior (Galarneau & Gehr, 1997; Muisa et al., 2020). Relativamente aos ortofosfatos, foi possível observar que a remoção é superior a 90%, na maioria das amostras. As amostras das LETA 1 e 3, em particular, alcançaram eficiências de remoção significativamente altas. No entanto, a LETA 6 demonstrou ter uma eficiência de remoção mais baixa, de cerca de 20%. A discrepância nos resultados das amostras pode ser atribuída às características das lamas provenientes de diferentes águas brutas, uma vez que as suas propriedades são muito variáveis. A baixa adsorção da LETA 6 pode ser atribuída à alteração do potencial de superfície e à adsorção competitiva entre iões fosfato e iões hidroxilo. A pH superior ao pH_{Hpzc}, a superfície torna-se predominantemente carregada negativamente, levando a uma adsorção de fósforo inferior, devido à adsorção competitiva de OH⁻ e fosfatos (Babatunde et al., 2009). A pH superiores ao pH_{Hpzc} das lamas ocorre repulsão eletrostática. Adicionalmente, a LETA 6 apresentou uma área superficial reduzida, significando menor superfície disponível para interações.

Comparando os resultados com a literatura, a eficiência de remoção de fósforo na forma de ortofosfatos, após 24h, é alta, com valores superiores a 95%, a pH 4 e com uma concentração de P inicial de 5 g/L (Muisa et al., 2020). No caso do fósforo total, os resultados apresentados corroboram com o estudo de Gon Kim et al., (2002) que obteve eficiências superiores a 90%. No estudo de Ren et al., (2020), a eficiência de remoção foi aproximadamente 100%, no entanto, a concentração inicial de P foi de 100 mg/L, supe-

rior à utilizada no presente estudo, que foi de aproximadamente, 50 mg/L. Por sua vez, Arenhart, (2019) apresentou eficiências de 76% em 24 horas, com granulometria grossa (0,1 – 0,6 mm). Em contrapartida, alcançou eficiências de remoção de 85% num período de 2 horas quando utilizou uma granulometria inferior a 0,1 mm. Quanto menor a granulometria, maior a área superficial. No presente estudo, alcançaram-se eficiências superiores a 90%, com uma granulometria entre 0,25 e 0,354 mm, em 24h. De acordo com Muisa et al., (2020), diversos estudos de adsorção de fósforo (P) alcançaram eficiências de remoção superiores a 90% num período inferior a 24 horas. Essas variações nos resultados podem ser atribuídas às diferenças nas condições experimentais, que abrangem fatores como a quantidade de adsorvente, a concentração inicial de fósforo, agitação, o pH da solução, a temperatura, a granulometria entre outros.

Na Figura 4.8 mostram-se os resultados da capacidade de adsorção de ortofosfatos e fósforo total pelas LETA.

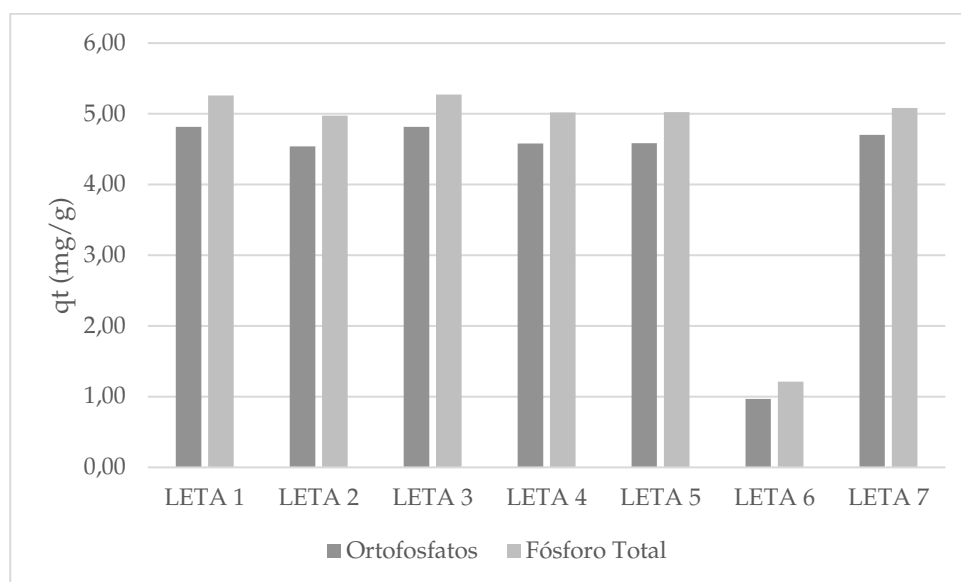


Figura 4.8 Capacidade de adsorção de ortofosfatos e fósforo total

A maioria das amostras deste estudo apresentou uma capacidade de adsorção entre 4,54 – 5,26 mg/g, à exceção da LETA 6 que apresentou os valores mais baixos. Babatunde & Zhao, (2007) relataram que a pH neutro, a capacidade de adsorção de ortofosfato foi de 0,87 mg/g e 3,97 mg/g para a amostra de LETA com granulometria grossa (0,420 mm) e fina (0,125 mm), respectivamente. O mesmo aconteceu no estudo de Yang et al., (2006) onde, a pH neutro e granulometria fina, a capacidade de adsorção foi de 4,48 mg/g. Em comparação, as LETA deste estudo apresentaram melhores capacidades de adsorção, apesar da maior granulometria (0,25 – 0,325 mm). Os resultados de Maqbool et al., (2016) foram equivalentes ao atual estudo, onde as amostras de LETA- Al apresentaram uma capacidade de adsorção de cerca de 4,86 mg/g. Por outro lado, Babatunde & Zhao, (2007) e Dassanayake et al., (2015) obtiveram valores superiores aos da LETA em estudo - de 10,2 mg/g e 25 mg/g - respectivamente. Em ambos os estudos, o pH foi de 4.

Como demonstrado pelos resultados deste caso de estudo, a diminuição da concentração de P tanto das espécies de ortofosfato como de fósforo total, indica que as lamas têm uma boa aptidão para realizar a remoção de fósforo por meio de adsorção, sem recorrer a procedimentos térmicos e químicos adicionais. Através dos resultados foi possível concluir que nas presentes condições operacionais, as amostras de LETA 1 e 3 têm maior capacidade para remover este elemento. Curiosamente, a LETA 1 apresentou baixa quantidade de carbono o que poderia significar que a amostra poderia evidenciar menor capacidade de adsorção (Ramos et al., (2009). Adicionalmente, apesar dos bons resultados, a LETA 1, apresentou uma área superficial inferior (Tabela 4.4) o que poderia implicar uma menor superfície disponível para interações e reações químicas. Por outro lado, apresentou um elevado teor de cálcio (Tabela 4.3), podendo este reagir com o fosfato na solução, formando precipitados insolúveis (Yang, Tomlinson, et al., 2006). Por sua vez, a eficácia de adsorção de fósforo é amplamente influenciada pelo pH da solução (Yang, Zhao, et al., 2006). O pH inicial do ensaio foi de 6,6, estando dentro da gama ótima de pH para a remoção de P, tanto para fósforo orgânico como inorgânico (Ahmad et al., 2016b). Para além do referido, as amostras de LETA 1 e 3 apresentaram valores de pH_{pzc} elevados (Figura 4.1). A pH inferior ao pH_{pzc} da superfície da lama está carregada positivamente, favorecendo a adsorção de aniões. Se $pH > pH_{pzc}$, como é o caso da LETA 6, a superfície da lama adquire carga negativa, resultando na diminuição de adsorção de fosfato, devido à repulsão eletrostática e competição com OH^- (Babatunde et al., 2009; Muisa et al., 2020; Yang, Tomlinson, et al., 2006).

No caso da LETA 2, o pH do ensaio foi inferior ao pH_{pzc} , no entanto, a sua capacidade de adsorção não foi tão reduzida como a da LETA 6. Isto pode ser explicado pelo facto de que, a área superficial e volume dos poros é bastante superior em relação à LETA 6.

Assim, este estudo mostra que as LETA têm potencial para serem utilizadas na remoção de P, possivelmente no tratamento de águas residuais. A reutilização das lamas como adsorvente de fósforo não apenas se revela eficaz, mas também representa uma abordagem potencialmente económica e sustentável para a remoção desse elemento.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO

O objetivo da presente dissertação, consistiu em contribuir para o estudo da reutilização de lamas provenientes de estações de tratamento de água (LETA).

Através da realização de uma caracterização detalhada de sete amostras de LETA, foi possível obter uma compreensão mais abrangente da sua composição, permitindo identificar os principais grupos funcionais, teores elementares e minerais presentes. Em geral, os resultados obtidos nessas análises estiveram em conformidade com as informações disponíveis na literatura, o que proporciona resultados importantes para estudos subsequentes. Esses dados podem ser aplicados em futuras investigações sobre processos de adsorção utilizando lamas de ETAs, bem como, em estudos de aplicação em grande escala e análises de viabilidade de reutilização desse recurso de baixo custo, estando em conformidade com o princípio do desenvolvimento sustentável e o cumprimento dos ODS.

Adicionalmente, de forma a testar a capacidade de adsorção das LETA, foi estudada a remoção de fósforo (fosfato inorgânico e fosforo total), por meio do processo de adsorção, utilizando como material adsorvente lamas provenientes de 7 ETAs. Foi observado que, sem qualquer alteração química ou térmica às amostras, com exceção de uma secagem natural, a maioria demonstrou eficiências de remoção superiores a 90%. Notavelmente, as amostras LETA 1 e LETA 3 alcançaram os limites máximos de remoção. Em contraste, a LETA 6 exibiu as eficiências mais baixas, situando-se em torno de aproximadamente 20%.

O pH_{pzc} das lamas é um parâmetro fundamental na seleção das lamas para remoção de fósforo, uma vez que as lamas com propriedades alcalinas apresentam um desempenho superior. Por sua vez, a análise FTIR, forneceu informações sobre a composição química das lamas, identificando grupos funcionais (por exemplo, grupos hidroxilo, carboxilo), que podem afetar sua capacidade de adsorver fósforo.

Assim, através das análises de caracterização realizadas a estas amostras foi possível entender o porquê da LETA 1 e LETA 3 apresentarem maior capacidade de adsorção de P. É importante destacar que estudos anteriores demonstraram a eficácia da

adsorção de lamas, especialmente as alumínicas, na imobilização de fósforo. Dessa forma, outro objetivo deste estudo foi também a análise para determinar se as lamas originárias de sete ETAs demonstravam um padrão e desempenho semelhantes, com o intuito de viabilizar a sua reutilização generalizada.

A caracterização minuciosa destas LETA é um passo essencial para garantir que, no futuro, qualquer aplicação seja conduzida de maneira eficaz e segura, contribuindo para a compreensão completa das propriedades desses materiais, estabelecendo uma base sólida para sua possível utilização em diversas aplicações. Além disso, é preciso destacar que o estudo realizado produziu informação que pode ser usada na gestão das LETA, contribuindo para a otimização dos processos de tratamento e de recuperação de recursos. Esta abordagem permite a aplicação do conceito de economia circular, neste caso, no setor da água, transformando-se um outrora resíduo num recurso.

Como perspetivas de estudo futuras, sugerem-se os seguintes aspetos:

- Estudos de caracterização mais aprofundados, visando uma compreensão mais abrangente da composição das LETA e realização de ensaios de caracterização, como: SEM-EDS e XPS;
- Condução de ensaios de cinética e isotérmicas de adsorção às LETA 1 e 3, de forma aprofundar o conhecimento dos mecanismos e fenómenos de adsorção destas lamas;
- Estudo da dosagem de LETA para entender qual a que adquire maior remoção de P;
- Estudo da recuperação do alumínio presente nas lamas para coagulante;
- Estudo da capacidade de remoção de antibióticos, ou seja, Poluentes de Preocupação Emergente (PE), por estas lamas, uma vez que estes não são atualmente removidos nos processos de tratamento convencionais;
- Explorar a possibilidade de se criar produtos a partir das LETA reutilizadas, como material de construção;
- Benchmarking entre LETA e reagentes puros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abo-El-Enein, S. A., Shebl, A., & Abo El-Dahab, S. A. (2017). Drinking water treatment sludge as an efficient adsorbent for heavy metals removal. *Applied Clay Science*, *146*, 343–349. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.06.027>
- Ahmad, T., Ahmad, K., Ahad, A., & Alam, M. (2016). Characterization of water treatment sludge and its reuse as coagulant. *Journal of Environmental Management*, *182*, 606–611. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2016.08.010>
- 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>
- Ahmad, T., Ahmad, K., & Alam, M. (2017). Sludge quantification at water treatment plant and its management scenario. *Environmental Monitoring and Assessment*, *189*(9), 453. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6166-1>
- AmbScience. (2018). *Estação de Tratamento de Água e outras soluções / AmbScienceAmbScience*. <https://ambscience.com/estacao-de-tratamento-de-agua-2/>
- APA. (2021). *Subprodutos*. Produção e Gestão de Resíduos.
- APHA, A. P. H. A., & American Water Works Association, W. E. F. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (APHA-AWWA-WEF, Ed.; 20th ed.).
- Arenhart, B. (2019). *Avaliação do Potencial de remoção de fósforo de efluentes a partir da utilização de lodo de ETA rico em alumínio como adsorvente*. Universidade Federal de Santa Catarina Centro Tecnológico Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- Azeddine, F., Sergio, P. A., Angélique, L., El Khadir, L., Ali, I., & El Houssayne, B. (2023). Rheological Behavior and Characterization of Drinking Water Treatment Sludge from Morocco. *Clean Technologies*, *5*(1), 259–274. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol5010015>

- Babatunde, A. O., & Zhao, Y. Q. (2007). Constructive approaches toward water treatment works sludge management: An international review of beneficial reuses. In *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (Vol. 37, Issue 2, pp. 129–164). <https://doi.org/10.1080/10643380600776239>
- Babatunde, A. O., & Zhao, Y. Q. (2010). Equilibrium and kinetic analysis of phosphorus adsorption from aqueous solution using waste alum sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1–3), 746–752. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.102>
- Babatunde, A. O., Zhao, Y. Q., Burke, A. M., Morris, M. A., & Hanrahan, J. P. (2009). Characterization of aluminium-based water treatment residual for potential phosphorus removal in engineered wetlands. *Environmental Pollution*, 157(10), 2830–2836. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.04.016>
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420028812>
- Carpio, R. C. (2005). *Otimização no Co-processamento de Resíduos na Indústria do Cimento Envolvendo Custos, Qualidade e Impacto Ambiental*. Universidade Federal de Itajubá - Instituto de Engenharia Mecânica.
- Coates, J. (2000). *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach Encyclopedia of Analytical Chemistry*.
- 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, 321–335. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.11.025>
- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., & Notarnicola, M. (2016a). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10–40. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>
- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., & Notarnicola, M. (2016b). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10–40. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>
- De Oliveira, A. B., Da Silva, H. R. M., Cavallini, G. S., & Queiroz, S. C. B. (2017). Pós-Tratamento de efluente sanitário por coagulação com iões de alumínio recuperados de iodo de ETA. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental*, 6(2), 257. <https://doi.org/10.19177/rgsa.v6e22017257-271>
- Decreto-Lei n.º 516/99 de 2 de Dezembro. (1999). Diário da República n.º 280/1999, Série I-A de 1999-12-02.
- Dias, R., Sous, D., Bernardo, M., Matos, I., Fonseca, I., Vale Cardoso, V., Carneiro, R. N., Silva, S., Fontes, P., Daam, M. A., & Maurício, R. (2021). Study of the potential

- of water treatment Sludges in the removal of emerging pollutants. *Molecules*, 26(4). <https://doi.org/10.3390/molecules26041010>
- EN 13346. (2000). *Characterization of sludges - Determination of trace elements and phosphorus - Aqua regia extraction methods*.
- EPAL. (2022). *Água: Circular por Natureza / Epal é Circular*. <https://www.epalcircularpornatureza.pt/pt/epal-e-circular/#news-article-section-4>
- Faia, C. (2018). *Determinação de componentes de tintas através de FTIR*. Faculdade de Engenharia Universidade Do Porto.
- Fang, S., Yu, Z., Lin, Y., Lin, Y., Fan, Y., Liao, Y., & Ma, X. (2016). Effects of additives on the co-pyrolysis of municipal solid waste and paper sludge by using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 209, 265–272. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.027>
- Frey, K., Torres, P. H. C., Jacobi, P. R., & Ramos, R. F. (2020). *Objetivos do Desenvolvimento Sustentável - Desafios para o planeamento e a governança ambiental na Macrometrópolo Paulista*.
- Galarneau, E., & Gehr, R. (1997). Phosphorus removal from wastewaters: Experimental and theoretical support for alternative mechanisms. *Water Research*, 31(2), 328–338. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00256-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00256-4)
- Gherghel, A., Teodosiu, C., & De Gisi, S. (2019). A review on wastewater sludge valorisation and its challenges in the context of circular economy. *Journal of Cleaner Production*, 228, 244–263. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.240>
- Gomes, S. D. C., Zhou, J. L., Li, W., & Long, G. (2019). Progress in manufacture and properties of construction materials incorporating water treatment sludge: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 145, 148–159. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2019.02.032>
- Gon Kim, J., Hyun Kim, J., Moon, H.-S., Chon, C.-M., & Sung Ahn, J. (2002). Removal capacity of water plant alum sludge for phosphorus in aqueous solutions. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 14(1–4), 67–73. <https://doi.org/10.3184/095422902782775344>
- Gualberto, F. F. (2009). *Otimização de processos de precipitação química na remoção de fósforo de esgotos sanitários mediante a utilização de sais de ferro como coagulante*. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- 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>
- Hadi, P., Xu, M., Ning, C., Sze Ki Lin, C., & McKay, G. (2015). A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons

- for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 260, 895–906. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.088>
- Jacobi, P., Frey, K., Ramos, R. F., & Côrtes, P. (2020). *ODS 6 – Água potável e saneamento Capítulo 10* (pp. 204–214).
- Kaggwa, R. C., Mulalelo, C. I., Denny, P., & Okurut, T. O. (2001). The impact of alum discharges on a natural tropical wetland in uganda. *Water Research*, 35(3), 795–807. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00301-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00301-8)
- Khedher, M., Awad, J., Donner, E., Drigo, B., Fabris, R., Harris, M., Braun, K., & Chow, C. W. K. (2022). The potential reuse of drinking water treatment sludge for organics removal and disinfection by-products formation control. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 108001. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108001>
- Kulandaivelu, J., Choi, P. M., Shrestha, S., Li, X., Song, Y., Li, J., Sharma, K., Yuan, Z., Mueller, J. F., Wang, C., & Jiang, G. (2020). Assessing the removal of organic micropollutants from wastewater by discharging drinking water sludge to sewers. *Water Research*, 181, 115945. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115945>
- Kumar, A., & Lingfa, P. (2020). Sodium bentonite and kaolin clays: Comparative study on their FT-IR, XRF, and XRD. *Materials Today: Proceedings*, 22, 737–742. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.037>
- Lee, Y.-E., Shin, D.-C., Jeong, Y., Kim, I.-T., & Yoo, Y.-S. (2020). Pyrolytic valorization of water treatment residuals containing powdered activated carbon as multifunctional adsorbents. *Chemosphere*, 252, 126641. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126641>
- Ma, A., Zheng, X., Liu, C., Peng, J., Li, S., Zhang, L., & Liu, C. (2017). Study on regeneration of spent activated carbon by using a clean technology. *Green Processing and Synthesis*, 6(5). <https://doi.org/10.1515/gps-2016-0110>
- Maiden, P., Hearn, M. T. W., Boysen, R. I., Chier, P., Warnecke, M., & Jackson, W. R. (2015). *Alum Sludge Re-use Investigation (10S-42) Working Technical Report*.
- Maqbool, N., Khan, Z., & Asghar, A. (2016). Reuse of alum sludge for phosphorus removal from municipal wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 57(28), 13246–13254. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1055806>
- Marecos do Monte, H., Maria Barreiros, A., Teresa Santos, M., & Albuquerque, A. (2016). *Tratamento de Águas Residuais - Operações e processos de tratamento físico e químico*. www.ersar.pt
- Martins, D. S., Estevam, B. R., Perez, I. D., Américo-Pinheiro, J. H. P., Isique, W. D., & Boina, R. F. (2022). Sludge from a water treatment plant as an adsorbent of endocrine disruptors. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(4), 108090. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108090>

- Mateo-Sagasta, J., Raschid-Sally, L., & Thebo, A. (2015). Global Wastewater and Sludge Production, Treatment and Use. In *Wastewater* (pp. 15–38). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9545-6_2
- 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>
- Moreira, A. P. da C. (2019). *Avaliação de adsorventes de baixo-custo como uma alternativa sustentável para o tratamento de efluentes*.
- Muisa, N., Nhapi, I., Ruziwa, W., & Manyuchi, M. M. (2020). Utilization of alum sludge as adsorbent for phosphorus removal in municipal wastewater: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 35, 101187. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101187>
- Navarro, D., Cantero, R., Valls, E., & Puig, R. (2020). Circular economy: The case of a shared wastewater treatment plant and its adaptation to changes of the industrial zone over time. *Journal of Cleaner Production*, 261, 121242. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121242>
- Nour, M. M., Tony, M. A., & Nabwey, H. A. (2022). Adsorptive Pattern Using Drinking Water Treatment Residual for Organic Effluent Abatement from Aqueous Solutions. *Materials*, 16(1), 247. <https://doi.org/10.3390/ma16010247>
- Owaid, H. M., Hamid, R., & Taha, M. R. (2014). Influence of thermally activated alum sludge ash on the engineering properties of multiple-blended binders concretes. *Construction and Building Materials*, 61, 216–229. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.03.014>
- Pan, J. R., Huang, C., & Lin, S. (2004). Reuse of fresh water sludge in cement making. *Water Science and Technology*, 50(9), 183–188. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0566>
- Pellenz, L., de Oliveira, C. R. S., da Silva Júnior, A. H., da Silva, L. J. S., da Silva, L., Ulson de Souza, A. A., de Souza, S. M. de A. G. U., Borba, F. H., & da Silva, A. (2023). A comprehensive guide for characterization of adsorbent materials. *Separation and Purification Technology*, 305, 122435. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122435>
- PORDATA. (2022). *Abastecimento de água: água captada, água tratada e água distribuída/consumida - Continente*. PORDATA. <https://www.pordata.pt/portugal/abastecimento+de+agua+agua+captada++agua+tratada+e+agua+distribuida+consumida+++continente-3459>
- Ramos, P. H., Guerreiro, M. C., Resende, E. C. de, & Gonçalves, M. (2009). Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. *Química Nova*, 32(5), 1139–1143. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000500011>

- Ren, B., Zhao, Y., Ji, B., Wei, T., & Shen, C. (2020). Granulation of Drinking Water Treatment Residues: Recent Advances and Prospects. *Water*, 12(5), 1400. <https://doi.org/10.3390/w12051400>
- Rosa, M. J., Vieira, P., & Menaia, J. (2009). *O tratamento de água para consumo humano face à qualidade da água de origem*.
- Salvador, F., Martin-Sanchez, N., Sanchez-Hernandez, R., Sanchez-Montero, M. J., & Izquierdo, C. (2015). Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: Thermal Regeneration. *Microporous and Mesoporous Materials*, 202, 259–276. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.045>
- Sampaio, D. (2015). *Análise da viabilidade técnica da utilização de lama de ETA para substituição parcial de cimento na produção de betão*. Faculdade de Engenharia Universidade do Porto.
- Schroeder, P., Anggraeni, K., & Weber, U. (2019). The Relevance of Circular Economy Practices to the Sustainable Development Goals. *Journal of Industrial Ecology*, 23(1), 77–95. <https://doi.org/10.1111/jiec.12732>
- Shamaki, M., Adu-Amankwah, S., & Black, L. (2021). Reuse of UK alum water treatment sludge in cement-based materials. *Construction and Building Materials*, 275, 122047. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122047>
- Silva, E. da F. (2022). *Viabilidade da produção de carvão ativado a partir da inflorescência da macambira*. Universidade Federal Rural do Semi-árido .
- Siswoyo, E., Mihara, Y., & Tanaka, S. (2014). Determination of key components and adsorption capacity of a low cost adsorbent based on sludge of drinking water treatment plant to adsorb cadmium ion in water. *Applied Clay Science*, 97–98, 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.05.024>
- Siswoyo, E., Qoniah, I., Lestari, P., Fajri, J. A., Sani, R. A., Sari, D. G., & Boving, T. (2019). Development of a floating adsorbent for cadmium derived from modified drinking water treatment plant sludge. *Environmental Technology & Innovation*, 14, 100312. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.01.006>
- Teixeira, S. R., Santos, G. T. A., Souza, A. E., Alessio, P., Souza, S. A., & Souza, N. R. (2011). The effect of incorporation of a Brazilian water treatment plant sludge on the properties of ceramic materials. *Applied Clay Science*, 53(4), 561–565. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.05.004>
- Tony, M. A. (2022). Valorization of undervalued aluminum-based waterworks sludge waste for the science of “The 5 Rs’ criteria”. *Applied Water Science*, 12(2), 20. <https://doi.org/10.1007/s13201-021-01554-7>
- Venâncio, J. P. F., Ribeirinho-Soares, S., Lopes, L. C., Madeira, L. M., Nunes, O. C., & Rodrigues, C. S. D. (2023). Disinfection of treated urban effluents for reuse by combination of coagulation/flocculation and Fenton processes. *Environmental Research*, 218, 115028. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.115028>

- Verlicchi P, & Masotti L. (2001). *Reuse of drinking water treatment plants sludges in agriculture: problems, perspectives and limitations*.
- Water Sanitation and Health*. (2023). World Health Organization. <https://www.who.int/teams/environment-climate-change-and-health/water-sanitation-and-health/water-safety-and-quality>
- Xie, S., Li, X., Pham, C. U., Nguyen, H. V., Song, Y., Chetty, K., Kulandaivelu, J., Wang, C., Hai, F., & Jiang, G. (2021). Co-digestion of primary sewage sludge with drinking water treatment sludge: A comprehensive evaluation of benefits. *Bioresource Technology*, 330, 124994. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124994>
- Xu, G. R., Yan, Z. C., Wang, Y. C., & Wang, N. (2009). Recycle of Alum recovered from water treatment sludge in chemically enhanced primary treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2–3), 663–669. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.008>
- 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>
- Yang, Y., Zhao, Y., Babatunde, A., Wang, L., Ren, Y., & Han, Y. (2006). Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption on dewatered alum sludge. *Separation and Purification Technology*, 51(2), 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.01.013>
- Zhao, W., Xie, H., Li, J., Zhang, L., & Zhao, Y. (2021). Application of Alum Sludge in Wastewater Treatment Processes: “Science” of Reuse and Reclamation Pathways. *Processes*, 9(4), 612. <https://doi.org/10.3390/pr9040612>
- Zhou, Y.-F., & Haynes, R. J. (2011). Removal of Pb(II), Cr(III) and Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Alum-Derived Water Treatment Sludge. *Water, Air, & Soil Pollution*, 215(1–4), 631–643. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0505-y>

ANEXOS

A.1 Teor de Cinzas

Tabela 7.1 Teor de Cinzas

LETA	Tara (g)	LETA (g)	LETA + Tara (g)	Cinzas + Tara	Cinzas (% m/m)
LETA 1	14,31	0,50	14,82	14,63	62,30
	14,32	0,51	14,83	14,64	61,81
LETA 2	14,98	0,51	15,50	15,28	58,09
	14,37	0,51	14,87	14,67	58,70
LETA 3	19,01	0,51	19,52	19,31	58,09
	17,87	0,50	18,37	18,16	58,25
LETA 4	19,15	0,50	19,65	19,43	55,98
	17,65	0,51	18,15	17,93	56,32
LETA 5	18,28	0,52	18,81	18,55	50,76
	17,43	0,51	17,93	17,68	49,80
LETA 6	25,70	0,50	26,21	25,94	47,22
	25,84	0,52	26,36	26,09	47,88
LETA 7	30,52	0,50	31,02	30,76	48,21
	31,10	0,51	31,61	31,35	49,02

A.2 Determinação do pH_{pzc}

Tabela 7.2 Dados de pH referentes às LETA

LETA 1	pH inicial	2,49	4,28	6,10	7,93	9,76	11,52
	pH final	11,08	11,13	11,20	11,03	11,13	11,54
	ΔpH	8,59	6,85	5,10	3,10	1,37	0,02
LETA 2	pH inicial	2,49	4,28	6,10	7,93	9,76	11,52
	pH final	8,41	9,08	9,10	9,07	9,11	11,06
	ΔpH	5,92	4,80	3,00	1,14	-0,65	-0,46
LETA 3	pH inicial	2,49	4,28	6,10	7,93	9,76	11,52
	pH final	8,41	9,08	9,10	9,07	9,11	11,06
	ΔpH	5,92	4,80	3,00	1,14	-0,65	-0,46
LETA 4	pH inicial	2,30	4,09	6,25	8,02	9,97	11,95
	pH final	7,22	7,84	7,75	7,94	9,07	11,71
	ΔpH	4,92	3,75	1,50	-0,08	-0,90	-0,24
LETA 5	pH inicial	1,93	4,24	6,16	8,30	10,10	12,06
	pH final	3,47	6,42	6,54	6,59	6,43	11,90
	ΔpH	1,54	2,18	0,38	-1,71	-3,67	-0,16
LETA 6	pH inicial	1,93	4,24	6,16	8,30	10,10	12,06
	pH final	3,47	3,90	4,08	4,89	4,17	11,81
	ΔpH	1,54	-0,34	-2,08	-3,41	-5,93	-0,25
LETA 7	pH inicial	2,30	4,09	6,25	8,02	9,97	11,95
	pH final	7,19	7,54	7,92	7,76	9,18	11,74
	ΔpH	4,89	3,45	1,67	-0,26	-0,79	-0,21

A.3 Análise FTIR

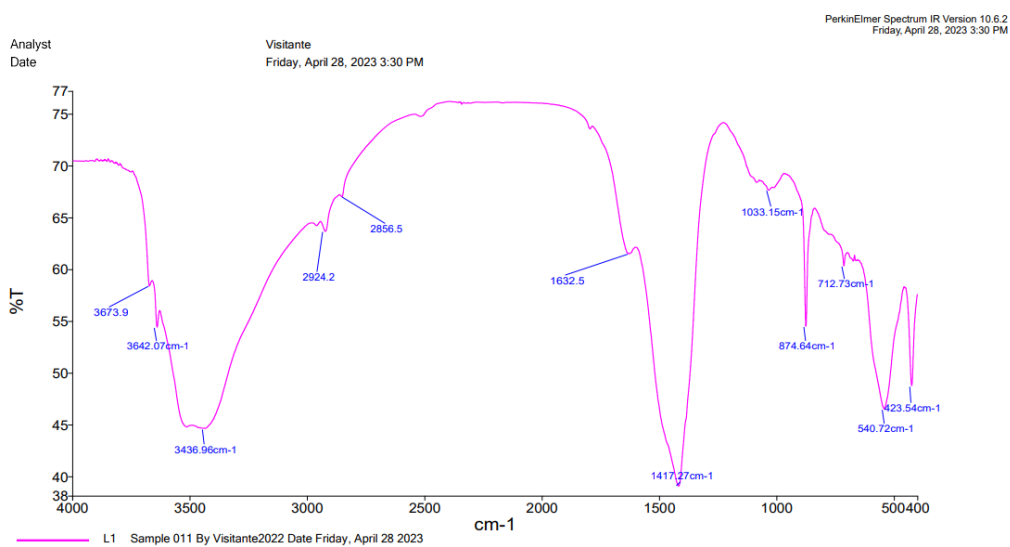


Figura 7.1 Análise FTIR da LETA 1

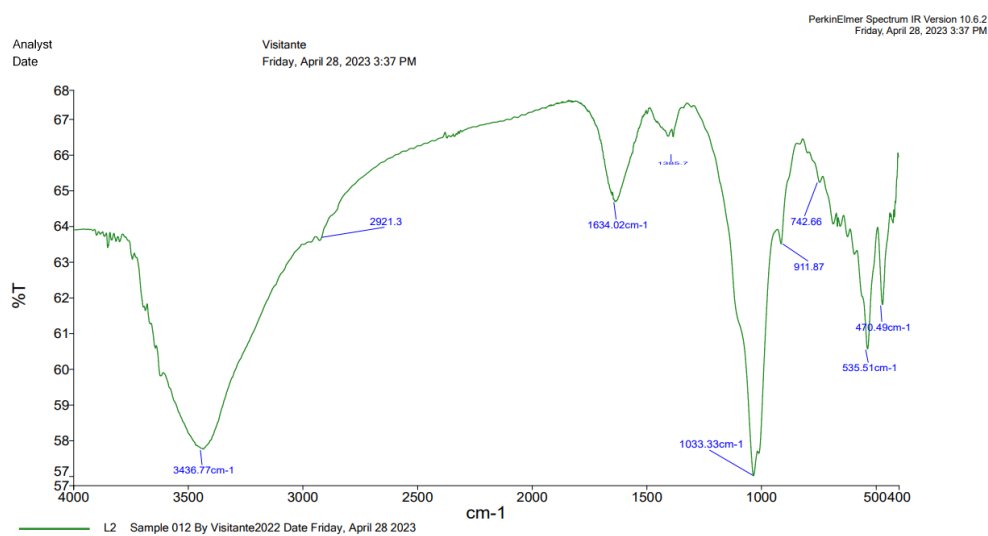


Figura 7.2 Análise FTIR da LETA 2

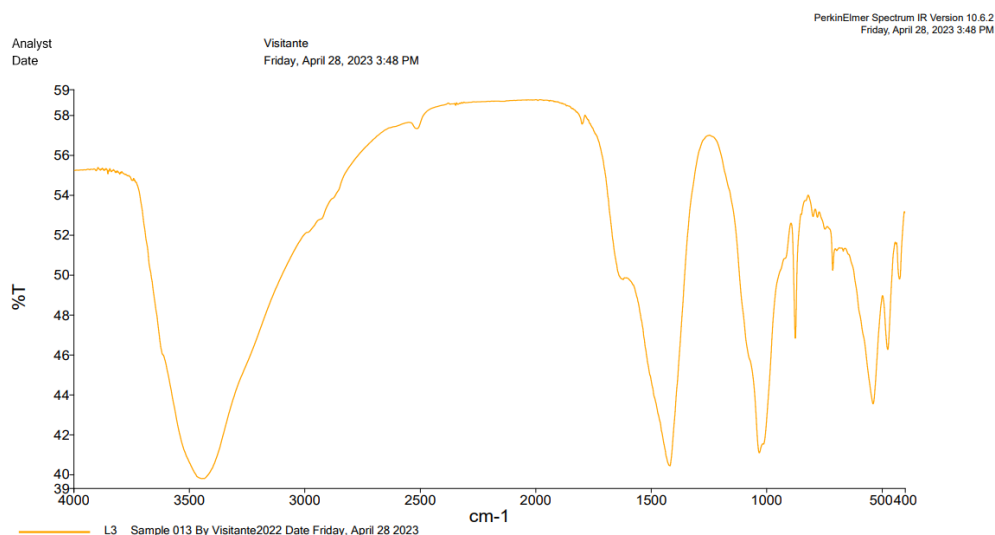


Figura 7.3 Análise FTIR da LETA 3

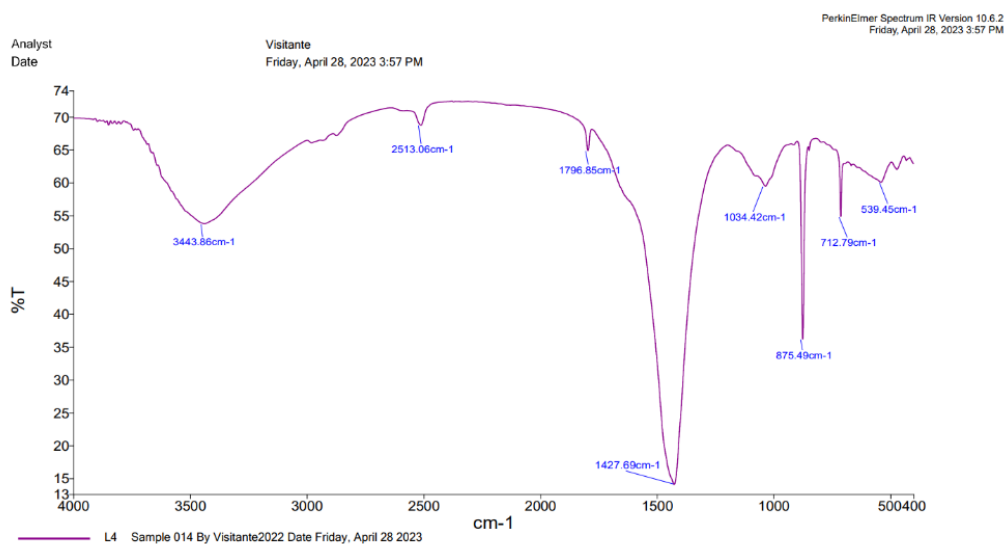


Figura 7.4 Análise FTIR da LETA 4

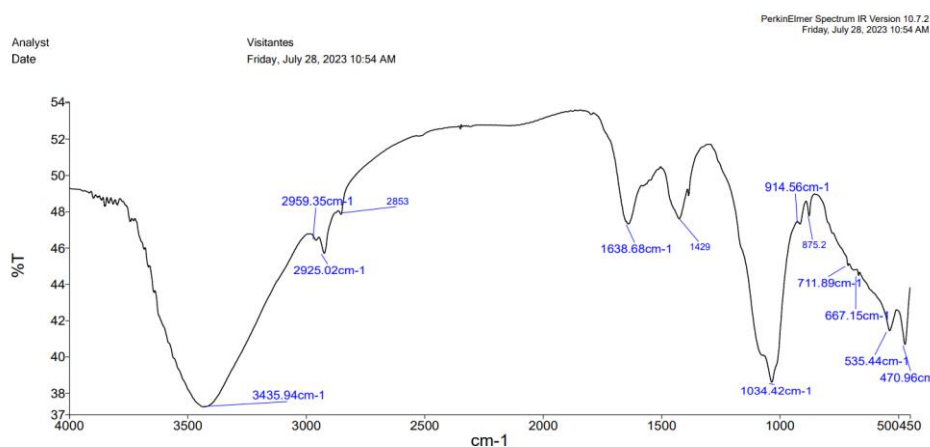


Figura 7.5 Análise FTIR da LETA 5

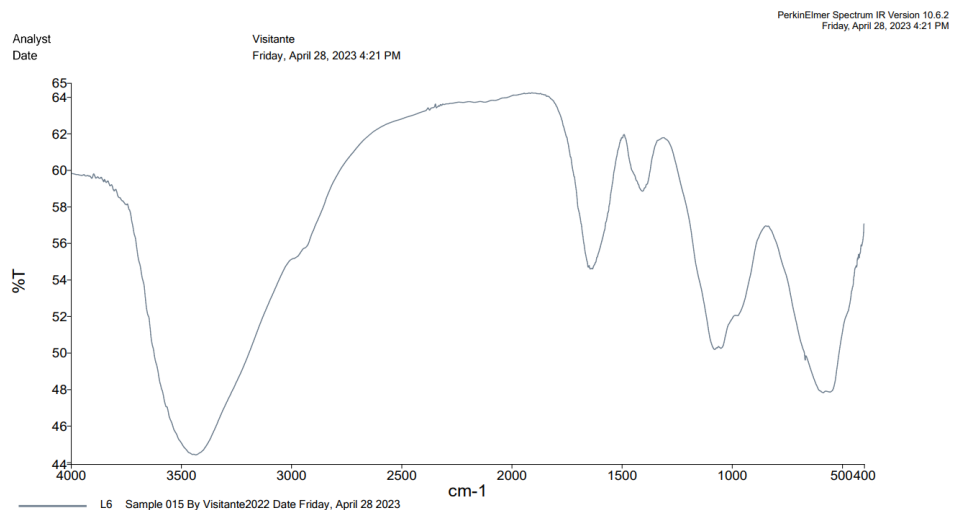


Figura 7.6 Análise FTIR da LETA 6

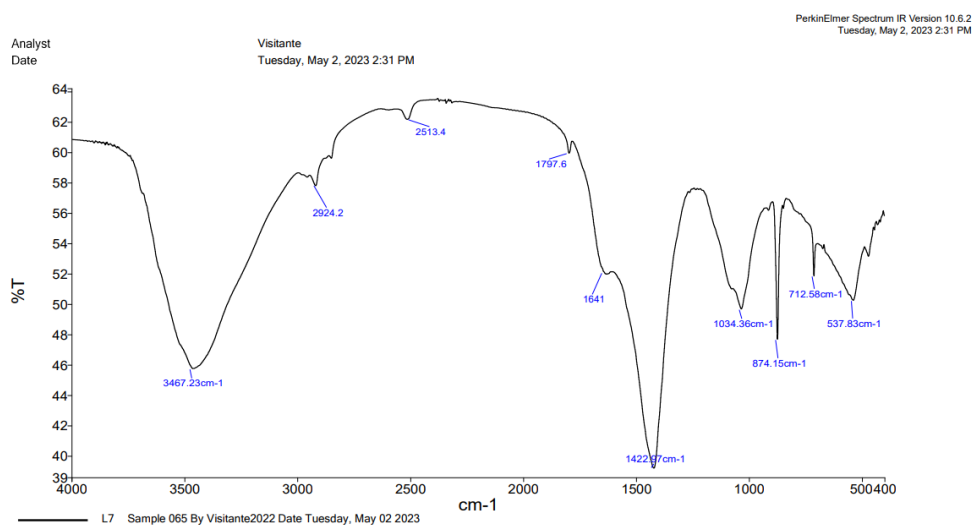


Figura 7.7 Análise FTIR da LETA 7

A.4 Análise TGA

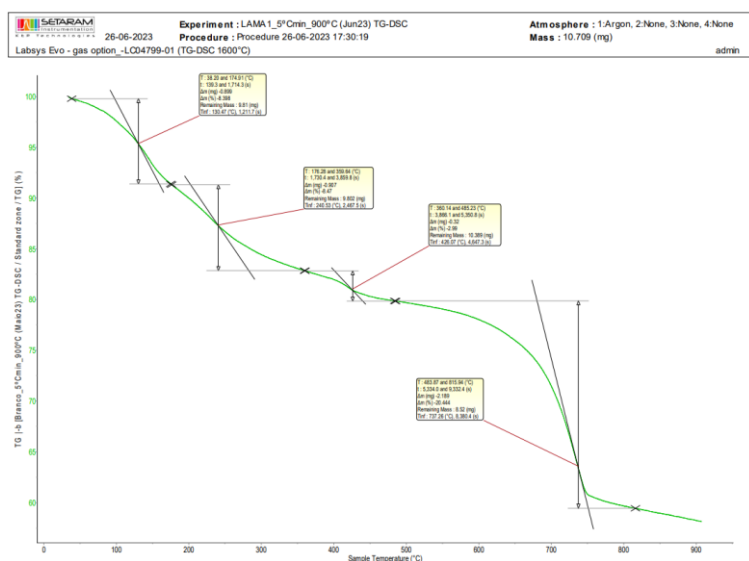


Figura 7.8 TGA referente à LETA 1

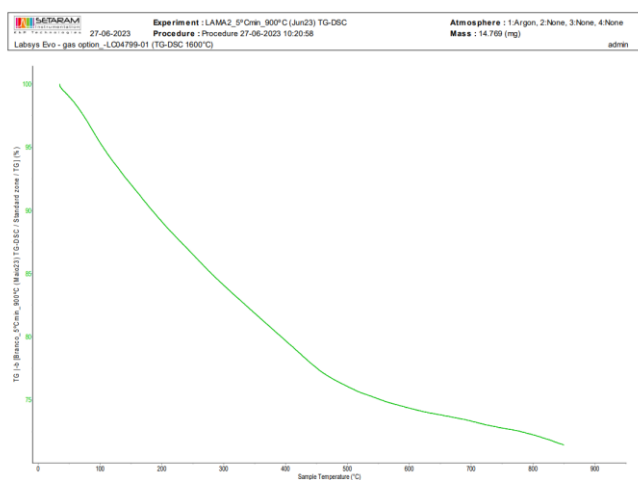
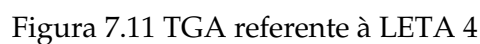
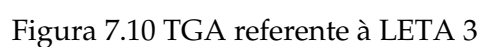
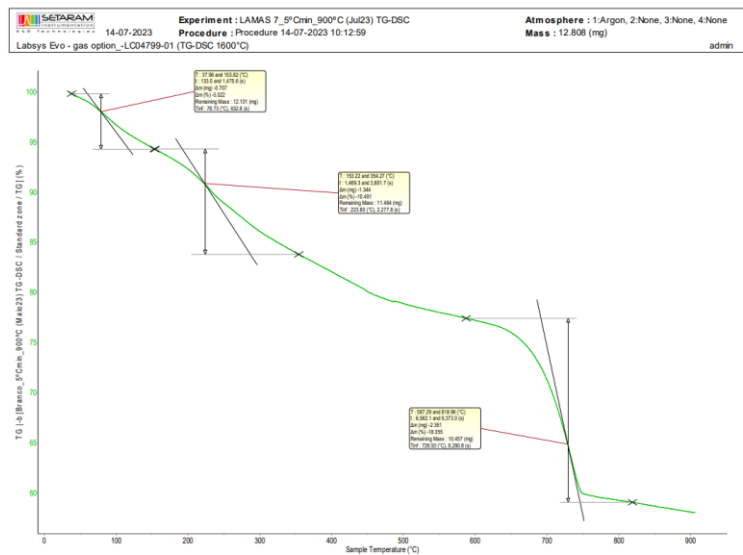
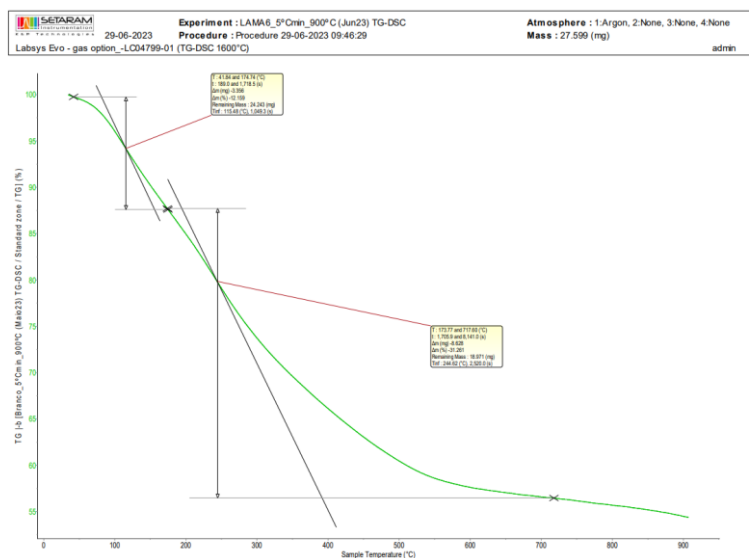


Figura 7.9 TGA referente à LETA 2





A.5 Diluições e Tomas de Amostra

Tabela 7.3 Diluições e Tomas de Amostra

Amostra	Volume de amostra - Fósforo (ml)	Volume de amostra - Ortofosfato (ml)
L4 I	10	5
L4 II	20	5
L4 III	20	10
L5 I	20	5
L5 II	20	5
L5 III	20	5
L6 I	2	1
L6 II	2	1
L6 III	2	1
L2 I	10	5
L2 II	10	5
L2 III	10	5
L3 I	75	50
L3 II	75	50
L3 III	75	50
L7 I	20	10
L7 II	20	10
L7 III	30	15
L1 I	75	50
L1 II	75	50
L1 III	75	50
BI	2	1
BII	2	1
BIII	2	1



2023

MARGARIDA COSTA

CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA REUTILIZAÇÃO DE LAMAS DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA