



DIOGO MIGUEL
REIS VICENTE

**PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO DE
CARVÕES ATIVADOS A PARTIR DE
LAMAS DE ETAR NO
TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE
ATERROS SANITÁRIOS**

Relatório de Dissertação do Mestrado em
Engenharia Biológica e Química

ORIENTADORA

Professora Doutora Gabriela Gomes

SUPERVISORAS

Doutora Inês Matos

Doutora Maria Bernardo

Fevereiro 2022

DIOGO MIGUEL
REIS VICENTE

**PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO DE
CARVÕES ATIVADOS A PARTIR DE
LAMAS DE ETAR NO
TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE
ATERROS SANITÁRIOS**

JÚRI

Presidente: Professora Doutora Maria de Lurdes de Figueiredo Gameiro, ESTBarreiro/IPS

Supervisora: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos, Nova School of Science and Technology, Universidade NOVA de Lisboa

Vogal: Doutora Márcia Martins Gonçalves Marcão Ventura, Nova School of Science and Technology, Universidade NOVA de Lisboa

Fevereiro 2022

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha gratidão a todos aqueles que tornaram este trabalho possível e me ajudaram nesta jornada.

À Universidade NOVA de Lisboa por disponibilizar este estágio curricular e ao Grupo de Materiais para Adsorção e Catálise - LAQV/REQUIMTE por me ter recebido e por me ajudar profissionalmente.

À Dra. Maria Bernardo e Dra. Inês Matos pela disponibilidade, paciência e ajuda prestada.

À Sra. Palminha por toda ajuda sempre que necessário e amabilidade.

Ao António e ao Tiago pela companhia, boa disposição e bons momentos passados

Ao Instituto Politécnico de Setúbal, em particular à Escola Superior de Tecnologia do Barreiro por me permitirem chegar até aqui, bem como à ajuda de todos os docentes da instituição. Em particular, à Prof^a Gabriela Gomes por me orientar e ajudar ao longo desta etapa.

À minha família e amigos por todo o apoio que me deram durante o curso e por sempre acreditarem em mim, sem eles nada disto teria sido possível.

Resumo

Este trabalho estudou a valorização de lamas geradas em ETAR na produção de carvões ativados para serem aplicados como adsorventes. As lamas de ETAR foram utilizadas sem pré-tratamento de desmineralização (DS) e com pré-tratamento de desmineralização (DSD), e posteriormente submetidas a carbonização/ativação com agentes químicos, K_2CO_3 e KOH, e com CO_2 . A adsorção de ácidos húmicos, macromolécula que caracteriza a principal fração orgânica dos lixiviados de aterros estáveis, foi estudada com os materiais adsorventes desenvolvidos, simulando assim o tratamento a um lixiviado “estável”. Os carvões produzidos foram também aplicados na adsorção de uma amostra de lixiviado recolhida num aterro sanitário classificado como estável. O processo de adsorção decorreu em modo contínuo com colunas de leito fixo empacotadas com os adsorventes desenvolvidos e o desempenho dos materiais produzidos foi comparado com o de um carvão comercial, BDH.

Os carvões obtidos de lamas que não sofreram desmineralização (DS), apresentaram rendimentos de ativação mais elevados em relação aos carvões de lamas desmineralizadas (DSD) e por sua vez, os carvões resultantes da ativação física com CO_2 apresentaram os rendimentos de ativação mais elevados. No entanto, o baixo rendimento de ativação na obtenção dos carvões derivados das lamas DSD foi compensado com elevadas áreas específicas (950 – 1008 m^2/g) destes materiais comparáveis à área do carvão comercial BDH (914 m^2/g). Relativamente à química de superfície, os carvões derivados de lamas são caracterizados por elevados teores de minerais e caráter alcalino, enquanto o carvão comercial apresenta baixo teor de cinzas e propriedades ácidas.

Nos ensaios de adsorção de ácidos húmicos (AHs) observou-se que os carvões com densidades mais baixas, proporcionam maiores alturas de leito (Z), que resultam em zonas de transferência de massa (ZTM) mais elevadas e, portanto, maiores capacidades de adsorção de AHs. Também foi possível comprovar que os carvões com essas características, nomeadamente as amostras DSD- K_2CO_3 e DSD-KOH, tiveram tempos de saturação superiores aos restantes. A capacidade de adsorção total (q_{total}) da coluna foi assim superior para esses carvões, no entanto, apresentaram os valores mais baixos de eficiência de remoção de AHs.

Concluiu-se também que as colunas apresentavam pior desempenho na remoção de AHs a partir do lixiviado real do que a partir da solução sintética de AHs devido à competição de outros componentes presentes no lixiviado.

A aplicação do modelo de Thomas às curvas de rutura experimentais não conseguiu em alguns casos um bom ajuste devido às cinéticas de adsorção muito longas que poderão estar associadas a limitações difusionais ou ao próprio mecanismo de adsorção.

Concluiu-se ainda que os carvões provenientes de ativação das lamas com KOH apresentam a maior capacidade de adsorção de AHs, 91,4 – 144,1 mg/g , em particular o carvão derivado de lamas submetidas a desmineralização, apresentando-se como uma alternativa viável e com desempenho francamente superior ao do carvão comercial.

Palavras-Chave

Lamas de ETAR, Carvão ativado, KOH, Ácidos húmicos, Lixiviado

Abstract

This work studied the valorization of sludge generated in ETAR in the production of activated carbons to be applied as adsorbents. The sludge was used without demineralization pre-treatment (DS) and with demineralization pre-treatment (DSD) and were subjected to carbonization/activation with chemical agents, K_2CO_3 e KOH , and with CO_2 . The adsorption of humic acids, a macromolecule that characterizes the main organic fraction of leachate from stable landfills, was studied with the developed adsorbent materials, thus simulating the treatment to a “stable” leachate. The carbons produced were also applied to the adsorption of a leachate sample collected from a sanitary landfill classified as stable. The adsorption process was carried out in continuous mode with fixed bed columns packed with the developed adsorbents and the performance of the materials produced was compared with that of a commercial coal, BDH.

The sludge carbons that did not undergo demineralization (DS) showed higher activation yields compared to the demineralized sludge carbons (DSD) and, in turn, the carbons resulting from physical activation with CO_2 showed the highest activation yields. However, the low activation efficiency of the materials derived from DSD sludge was compensated with high specific areas ($950 - 1008 \text{ m}^2/\text{g}$) comparable to the area of commercial carbon BDH ($914 \text{ m}^2/\text{g}$). Regarding surface chemistry, carbons derived from sludge were characterized by high mineral content and alkaline character, while commercial carbon had low ash content and acidic properties.

In the humic acid (HAs) adsorption tests, it was observed that the carbons with lower density, thus with higher bed heights (Z) provided higher mass transfer zones (MTZ) and, therefore, greater HAs adsorption capacities. It was also possible to prove that the carbons with these characteristics, namely the DSD- K_2CO_3 and DSD- KOH samples, had longer saturation times than the others. The total adsorption capacity (q_{total}) of the column was thus higher for these carbons, however, they presented the lowest values of HAs removal efficiency.

It was also concluded that the columns performed worse in removing HAs from the real leachate than from the synthetic HAs solution due to competition from other components present in the leachate.

The application of the Thomas model to the experimental rupture curves did not achieve a good fit in some cases due to the very long adsorption kinetics that may be associated with diffusional limitations or the adsorption mechanism itself.

It was also concluded that the carbons from the activation of sludge with KOH have the highest adsorption capacity of AHs, $91.4 - 144.1 \text{ mg/g}$, in particular the carbon derived from sludge submitted to demineralization, presenting itself as a viable alternative and with performance clearly superior to that of commercial carbon.

Keywords

Sewage sludge, Activated carbon, KOH, Humic Acids, Leachate

Índice

<i>Agradecimentos</i>	<i>I</i>
<i>Resumo</i>	<i>II</i>
<i>Palavras-Chave</i>	<i>II</i>
<i>Abstract</i>	<i>III</i>
<i>Keywords</i>	<i>III</i>
<i>Índice</i>	<i>IV</i>
<i>Índice de Figuras</i>	<i>VII</i>
<i>Índice de Tabelas</i>	<i>IX</i>
<i>Lista de Acrónimos e Abreviações</i>	<i>X</i>
1. Introdução	1
1.1 ETAR	1
1.2 Lamas de ETAR	3
1.2.1 Produção a nível nacional e mundial	4
1.3 Lixiviado de aterro sanitário	5
1.3.1 Ácidos Húmicos	6
1.3.2 Sistemas de tratamento de lixiviados	7
1.4 Adsorção	10
1.4.1 Adsorção em modo dinâmico com coluna de leito fixo	10
1.4.2 Modelação de colunas de adsorção de leito fixo	13
1.5 Adsorventes - Carvão ativado	14
1.5.1 Ativação Física	16
1.5.2 Ativação Química	16
2. Inovação do trabalho e Objetivos	17
3. Materiais e Métodos	18

3.1	Precursor – Lamas de ETAR	18
3.2	Ácidos Húmicos	19
3.3	Lixiviado de aterro sanitário	20
3.4	Síntese de Carvões ativados.....	21
3.5	Caracterização dos carvões ativados.....	23
3.5.1	Teor de cinzas	24
3.5.2	Análise elementar	24
3.5.3	Caracterização textural	24
3.5.4	pH _{PZC}	24
3.5.5	Microscopia eletrônica de varrimento com espectroscopia de raios-x por energia dispersiva (SEM-EDS):	24
3.6	Ensaio de adsorção de ácidos húmicos em coluna de leito fixo	25
3.6.1	Preparação da Solução de Ácidos Húmicos/ Lixiviado e quantificação	25
3.6.2	Ensaio de adsorção	25
4.	Resultados e discussão.....	27
4.1	Carvões ativados.....	27
4.1.1	Rendimentos das ativações	27
4.1.2	Caracterização dos carvões	28
4.1.2.1	Análise elementar, teor de cinzas e pH _{PZC}	28
4.1.2.2	Propriedades texturais.....	29
4.2	Ensaio de adsorção de ácidos húmicos em coluna de leito fixo	32
4.2.1	Quantificação dos ácidos húmicos - Reta de calibração	32
4.2.2	Adsorção em modo contínuo de ácidos húmicos.....	33
4.2.2.1	Influência da altura do leito (<i>Z</i>).....	34
4.2.2.2	Zona de transferência de massa (<i>ZTM</i>).....	35
4.2.2.3	Tempo de rutura (<i>t_r</i>) e tempo de saturação (<i>t_s</i>)	36
4.2.2.4	Capacidade de adsorção total da coluna (<i>q_{total}</i>)	37
4.2.2.5	Eficiência de remoção da coluna (<i>%R</i>)	38

4.2.3	Modelo de Thomas.....	38
5.	Conclusão e trabalho futuro.....	43
6.	Bibliografia.....	45

Índice de Figuras

<i>Figura 1 - Esquema de tratamento das fases líquida e sólida de águas residuais, retirada de [7].</i>	2
<i>Figura 2 – ETAR em território de Portugal continental por nível de tratamento [9].</i>	3
<i>Figura 3 – Estrutura molecular de ácidos húmicos [23].</i>	7
<i>Figura 4 - Esquema simplificado de um sistema de adsorção em coluna [36].</i>	11
<i>Figura 5 - Curva ideal de rutura [37].</i>	11
<i>Figura 6 – Mecanismo de adsorção do carvão ativado de diferentes moléculas [45].</i>	15
<i>Figura 7 – Principais tipos de ativação na produção de carvão ativado [47].</i>	15
<i>Figura 8 – Lamas (DS).</i>	18
<i>Figura 9 - Instalação do forno tubular para a produção dos carvões ativados.</i>	22
<i>Figura 10 - Peneiros moleculares utilizados para fracionamento granulométrico dos carvões ativados.</i>	23
<i>Figura 11 - Coluna de vidro com leito de carvão ativado, a sua montagem e a bomba peristáltica.</i>	25
<i>Figura 12 - Imagem SEM de uma partícula da amostra DS-K₂CO₃ com ampliação 2000x e espectro EDS da zona selecionada.</i>	30
<i>Figura 13 - Imagens SEM das partículas da amostra DSD-K₂CO₃ com ampliação 6500x (esquerda) e 16000x (direita) e espectro EDS da zona selecionada.</i>	30
<i>Figura 14 - Imagens SEM das partículas da amostra DS-KOH_H₂O com ampliação 2000x (esquerda) e 12000x (direita) e espectro EDS da zona selecionada.</i>	31
<i>Figura 15 - Imagens SEM das partículas da amostra DS-KOH_HCl com ampliação 2000x (esquerda) e 8000x (direita) e espectro EDS da zona selecionada.</i>	31
<i>Figura 16 - Imagens SEM das partículas da amostra DSD-KOH com ampliação 2000x (esquerda) e 12000x (direita) e espectro EDS da zona selecionada.</i>	32
<i>Figura 17 - Reta de calibração de ácidos húmicos.</i>	33
<i>Figura 18 – Comparação das alturas dos leitos de carvão das colunas.</i>	34
<i>Figura 19 - Comparação da ZTM para as colunas de adsorção de ácidos húmicos a partir de solução sintética AH e de lixiviado LX.</i>	35
<i>Figura 20 - Tempos de rutura (em cima) e de saturação (em baixo) para as colunas de adsorção de ácidos húmicos a partir de solução sintética AH e de lixiviado LX.</i>	36
<i>Figura 21 - Capacidades de adsorção total das colunas de adsorção de ácidos húmicos a partir de solução sintética AH e de lixiviado LX.</i>	37

<i>Figura 22 - % Remoção de Ácidos Húmicos a partir de solução sintética AH e de lixiviado LX nas colunas testadas.</i>	38
<i>Figura 23 - Curvas de ruptura para os ensaios em coluna com o carvão BDH para adsorção de ácidos húmicos a partir de solução sintética (esquerda) e de lixiviado (direita).</i>	39
<i>Figura 24 - Curvas de ruptura para os ensaios em coluna com o carvão DS-CO2 para adsorção de ácidos húmicos a partir de solução sintética (esquerda) e de lixiviado (direita).</i>	39
<i>Figura 25 - Curvas de ruptura para os ensaios em coluna com o carvão DSD-CO2 para adsorção de ácidos húmicos a partir de solução sintética (esquerda) e de lixiviado (direita).</i>	39
<i>Figura 26 - Curva de ruptura para o ensaio em coluna com o carvão DS-K₂CO₃ para adsorção de ácidos húmicos a partir de solução sintética.</i>	40
<i>Figura 27 - Curvas de ruptura para os ensaios em coluna com o carvão DSD- K₂CO₃ para adsorção de ácidos húmicos a partir de solução sintética (esquerda) e de lixiviado (direita).</i>	40
<i>Figura 28 - Curva de ruptura para o ensaio em coluna com o carvão DS-KOH_H2O para adsorção de ácidos húmicos a partir de solução sintética.</i>	40
<i>Figura 29 - Curvas de ruptura para os ensaios em coluna com o carvão DS-KOH_HCl para adsorção de ácidos húmicos a partir de solução sintética (esquerda) e de lixiviado (direita).</i>	41
<i>Figura 30 - Curvas de ruptura para os ensaios em coluna com o carvão DSD-KOH para adsorção de ácidos húmicos a partir de solução sintética (esquerda) e de lixiviado (direita).</i>	41

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 – Produção de lamas em países desenvolvidos e em desenvolvimento.</i>	<i>4</i>
<i>Tabela 2 - Caracterização de lixiviado consoante a idade do aterro [21]......</i>	<i>6</i>
<i>Tabela 3 – Composição elementar de AH de diferentes fontes [23]......</i>	<i>7</i>
<i>Tabela 4 – Aplicação de diferentes metodologias no tratamento de lixiviados [18], [25]......</i>	<i>8</i>
<i>Tabela 5 – Estudos com carvão ativado derivado de lamas de ETAR para o tratamento de lixiviados de aterro..</i>	<i>9</i>
<i>Tabela 6 - Análise elementar, teor de cinzas e composição mineral das amostras de lamas DS e DSD [38]......</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 7 - Informações relativas aos ácidos húmicos utilizados [51].</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 8 - Lista de carvões ativados produzidos/utilizados e condições de ativação.</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 9 - Rendimento mássico dos carvões ativados [38]......</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 10 - Análise elementar, teor de cinzas e pH_{PZC} dos carvões ativados derivados das lamas e do carvão comercial.....</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 11 - Parâmetros texturais dos carvões produzidos no presente trabalho e do carvão comercial.</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 12 – Parâmetros das colunas de adsorção.</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 13 - Parâmetros determinados pelo ajuste do modelo de Thomas às curvas de rutura.....</i>	<i>41</i>

Lista de Acrónimos e Abreviações

AH	Ácidos Húmicos
ARI	Águas Residuais Industriais
ARU	Águas Residuais Urbanas
CBO	Carência Bioquímica de Oxigênio
CQO	Carência Química de Oxigênio
DS	<i>Dried Sludge</i> (Lamas secas)
DSD	<i>Demineralised Dried Sludge</i> (Lamas secas desmineralizadas)
EDS	<i>Energy dispersive spectroscopy</i> (Espectroscopia de energia dispersiva)
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
GEE	Gases Efeito de Estufa
HTC	<i>Hydrothermal Carbonization</i> (Carbonização Hidrotermal)
LX	Lixiviado
ppm	Partes Por Milhão
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (microscopia eletrônica de varrimento)
SH	Substâncias Húmicas
rpm	Rotações Por Minuto

1. Introdução

O desenvolvimento industrial levou à migração em massa de população dos campos para os centros urbanos, permitindo um rápido crescimento económico e tecnológico. Contudo, este crescimento desequilibrado levou a um aumento descontrolado de acumulação de resíduos urbanos e industriais, tanto por falta de noção da população, por atos consumistas, quanto pela falta de capacidade de adaptação das instalações de saneamento para um crescimento exponencial tão elevado da sociedade e das indústrias nas cidades, levando à necessidade de criar um sistema de tratamento de resíduos tóxicos e de águas residuais.

As águas residuais são toda a água resultante de atividade humana, incluindo a atividade doméstica e industrial. Assim, as águas residuais urbanas são as águas residuais domésticas ou a mistura destas com águas residuais industriais e/ou com águas pluviais. A água que é descartada após qualquer atividade humana necessita ser tratada antes da sua devolução ao meio ambiente [1].

As Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) têm como principal função receber e tratar as águas residuais e podem integrar quatro fases principais de tratamento: tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento secundário e o tratamento terciário [2]. Em cada uma destas etapas são gerados subprodutos sólidos designados por lamas de ETAR [3]. Anualmente, são gerados no mundo inteiro milhões de toneladas de lamas de ETAR (Tabela 1) para as quais é preciso encontrar uma via de valorização adequada, pois de outra forma serão apenas depositados em aterros sanitários.

Outra consequência da intensa atividade doméstica e industrial é a deposição excessiva de resíduos em aterros sanitários. Nos aterros sanitários forma-se um efluente líquido denominado por lixiviado que tem de ser tratado adequadamente pois pode ser uma fonte de contaminação dos solos, das águas superficiais e subterrâneas [4].

Assim, este trabalho pretende responder à problemática relacionada com a gestão de lamas de ETAR e o tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Esta dissertação tem como principal objetivo a produção de carvões ativados derivados de lamas de ETAR, e aplicá-los como adsorventes no tratamento de lixiviado de um aterro sanitário, recorrendo ao processo de adsorção em coluna (modo contínuo). Os carvões ativados adsorventes produzidos a partir das lamas de ETAR pretendem constituir-se como uma alternativa economicamente e ambientalmente mais sustentável aos carvões ativados comerciais. Desta forma, nesta tese apresenta-se a valorização de um resíduo, as lamas, que transformando em carvão ativado consegue resolver parte do problema da produção de lixiviado de um aterro, diminuindo o risco de contaminação de águas subterrâneas. Esta tese aplica, portanto, diretamente, o conceito de economia circular.

1.1 ETAR

As ETAR são infraestruturas destinadas a reduzir a carga poluente das águas residuais, de modo que a descarga do efluente tratado não afete negativamente o meio recetor, tornando-se assim um meio de proteção ambiental. O seu benefício ambiental é facilmente comprovado na UE através do tratamento de águas residuais urbanas que promovem uma

melhoria significativa na qualidade das águas naturais em cerca de 53%, garantindo-lhes assim um bom estado ecológico e químico, ou seja, a ausência de pressões antropogénicas significativas sem que se note efeito da indústria e urbanização e a presença de substâncias químicas no ambiente aquático em concentrações toleráveis e não tóxicas à flora e fauna [5].

Numa ETAR existem diferentes etapas de tratamento que podem ser resumidas do seguinte modo: o tratamento preliminar que inclui apenas a remoção dos sólidos mais grosseiros por gradagem e desarenação; o tratamento primário que inclui uma decantação para remoção de sólidos de menores dimensões; o tratamento secundário implica um tratamento biológico para remoção de matéria orgânica; e o tratamento mais avançado ou terciário que inclui etapas de afinação para desinfecção ou remoção de nutrientes (Figura 1).

Às ETAR chegam dois tipos distintos de efluentes, as águas residuais urbanas (ARU) e as águas residuais industriais (ARI). As ARU têm uma composição maioritariamente orgânica, enquanto as ARI além de possuírem uma elevada carga orgânica, podem incluir hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos de petróleo (das indústrias petroquímicas), ácidos, bases e compostos tóxicos (das indústrias agroalimentares), forte coloração derivada de corantes (das indústrias têxteis), solventes e outros reagentes (das indústrias farmacêuticas), crómio, taninos, óleos, resinas e detergentes (das indústrias de curtumes) [6]. Todos estes componentes com potencial de toxicidade deveriam ser removidos durante o tratamento da fase líquida para a fase sólida, mas é impossível uma remoção completa dos mesmos, por isso haverá sempre resquícios de contaminação. Em ambas as fases de tratamento resultam subprodutos, sendo que no tratamento da fase líquida se originam variadas lamas que necessitam ser estabilizadas (Figura 1).

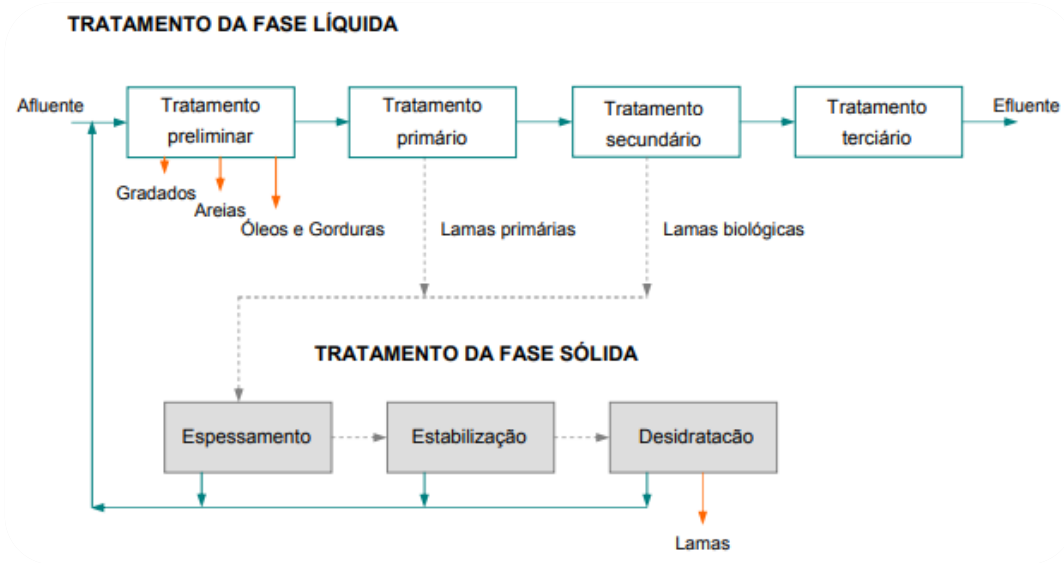


Figura 1 - Esquema de tratamento das fases líquida e sólida de águas residuais, retirada de [7].

De forma a promover os tratamentos dos afluentes, ao longo dos últimos anos tem havido uma crescente necessidade de expandir a rede de ETAR permitindo aprimorar o saneamento básico existente e controlar a poluição dos recursos hídricos, tanto a favor da população quanto do meio ambiente. Em Portugal existem atualmente 478 ETAR que tratam cerca de 13.0 milhões (equivalente de população) de água residual por dia; em 2018 estas ETAR geraram cerca de 106 000 ton de lamas [8]. Portugal consegue tratar cerca de 92% das águas

residuais recolhidas (a restante é diretamente descarregada em zonas menos sensíveis), estando acima da média europeia de 76% [8].

Em relação ao número de ETAR públicas urbanas existentes por nível de tratamento, é possível analisar pela Figura 2 que a grande maioria está equipada com um nível de tratamento secundário, tradicionalmente mais adequado às características das águas residuais urbanas, seguindo-se o tratamento mais avançado que deve ser utilizado sempre que as condições do meio recetor ou as utilizações dos recursos hídricos assim o exigem. O tratamento primário, típico de instalações pequenas, representa 7% sendo usualmente utilizado em fossas sépticas coletivas com rejeição no solo [9].

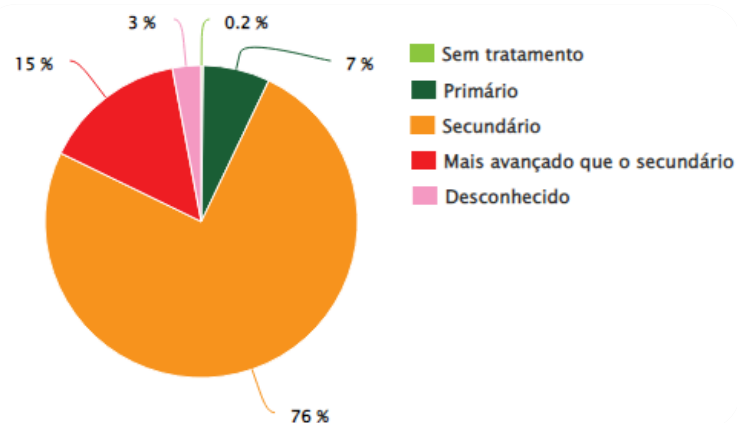


Figura 2 – ETAR em território de Portugal continental por nível de tratamento [9].

1.2 Lamas de ETAR

O tratamento de águas residuais produz subprodutos sendo o principal as lamas provenientes das várias etapas de tratamento. O teor de humidade das lamas é frequentemente superior a 95%, sendo importante, por esse motivo, realizar a sua desidratação no local de produção, principalmente para a diminuição do seu volume.

As lamas de ETAR são consideradas resíduos e/ou subprodutos semissólidos, constituídos por água, sólidos orgânicos e inorgânicos. As lamas apresentam diferentes características mediante o tipo de tratamento de que resultam, formando diferentes categorias de lamas. Assim são geradas as lamas primárias provenientes de decantadores primários, apresentando geralmente alguma viscosidade e odor intenso. No tratamento secundário são geradas as lamas secundárias também designadas por lamas biológicas. O tratamento terciário também poderá gerar lamas resultantes de processos físico-químicos e/ou biológicos conducentes à remoção de nutrientes (azoto e fósforo), assim poderão ser lamas químicas e/ou biológicas. As lamas primárias e secundárias são muitas vezes misturadas constituindo as chamadas lamas mistas [10], [11]. As quantidades e as características físico-químicas das lamas resultantes do tratamento de água dependem da quantidade e das características físico-químicas da água captada e dos tratamentos aos quais a água é submetida (coagulação-floculação-filtração, redução da dureza, separação por membranas, permuta iónica, adsorção por carvão ativado, entre outros), nomeadamente dos produtos químicos utilizados e das suas dosagens, variando assim sazonalmente de forma muito relevante [3].

As lamas geradas numa ETAR são submetidas a diferentes vias de tratamento ou direcionadas para diferentes destinos, resumidos da seguinte forma: desidratação,

espessamento, estabilização química, digestão aeróbia ou anaeróbia, compostagem, incineração, pirólise, desinfecção, aterro sanitário, fertilizante agrícola, incorporação em materiais de construção, entre outros [10].

A atual hierarquia da gestão de resíduos adotada, sugere a prevenção da geração de resíduos como prioridade e depois a sua reutilização ou reciclagem, seguindo-se a opção de valorização energética e, por fim, a sua deposição em aterro adequado ao tipo de resíduo. Como a prevenção da produção de lamas é difícil de conseguir, deve ser dada preferência para a reciclagem ou reutilização das lamas após aprovados os procedimentos para tal fim [3].

1.2.1 Produção a nível nacional e mundial

O tratamento de resíduos orgânicos tem imensa variação consoante o tipo de país e o seu estado de desenvolvimento, tornando-se interessante uma comparação do comportamento de gestão de recursos entre a União Europeia (UE) e os maiores países do mundo. Assim, a gestão das lamas em cada país é afetada por muitos fatores, dos quais densidade populacional, área de território, custo e aceitação social são os mais importantes. Os países desenvolvidos possuem extensos sistemas legislativos relativos à gestão de lamas. Nestes países, prefere-se a minimização da produção de resíduos através de reciclagem, não sendo a deposição em aterro a opção preferível. Quanto menos desenvolvido um país, mais lamas são depositadas em aterros ou descartadas em terrenos baldios [12].

O descarte e a gestão de lamas são considerados problema mundiais pois todos os anos são gerados milhões de toneladas destes resíduos/subprodutos. A gestão de lamas em países desenvolvidos, como os EUA e os países da UE, tenta privilegiar destinos mais sustentáveis como a compostagem, valorização energética por incineração ou incorporação em outros materiais [13]. A última opção, incorporação de lamas em materiais de construção, é ainda muito reduzida. A aplicação de lamas de ETAR em solos agrícolas (seja diretamente ou após compostagem) permite acrescentar matéria orgânica e nutrientes aos solos. Na incineração, apesar da vantagem de redução do volume/massa de lamas e da destruição de agentes patogénicos que eventualmente poderão conter, o conteúdo orgânico das lamas é desperdiçado. Apesar de todos estes destinos possíveis, uma fração significativa de lamas de ETAR ainda é encaminhada para aterro, desperdiçando-se por completo o seu conteúdo orgânico e energético [14].

A produção de lamas em base seca em países com elevada área populacional e com interesse de estudo estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Produção de lamas em países desenvolvidos e em desenvolvimento.

País	Produção (10 ³ ton/ano)	População (10 ⁶ P)	Área (10 ³ km ²)	Densidade (P/km ²)	Ano	Ref.
Portugal	119	10	92	111	2016	[15], [16]
UE	9121	445	3998	111	2020	[15], [16]
EUA	6510	329	9147	36	2020	[13], [16]
China	5352	1434	9388	153	2015	[16], [17]
Brasil	370	215	8358	25	2020	[13], [16]
Índia	3955	1398	2973	464	2020	[13], [16]

EU – União Europeia; P – pessoas

Segundo estes dados, a produção de lamas é mais elevada em países desenvolvidos, como os EUA e os países da UE, indicando uma prevalência de sistemas de tratamento de águas residuais nestes países. Já os países em desenvolvimento como China, Brasil e Índia, apresentam uma baixa produção de lamas por pessoa, relacionado com um baixo nível de saneamento, havendo a tendência de descartar as lamas sem qualquer tratamento pois a quantidade produzida é baixa para ser prioridade em termos de densidade populacional

Apesar das vias alternativas à deposição em aterro que têm permitindo a reutilização ou reciclagem das lamas de ETAR, os países desenvolvidos necessitam ainda de outras formas alternativas de valorização para fazer face às grandes quantidades de lamas produzidas.

1.3 Lixiviado de aterro sanitário

O lixiviado produzido num aterro sanitário resulta da percolação da água (águas pluviais e superficiais) pelos resíduos arrastando os seus contaminantes misturando-se com a água contida nos resíduos e com os líquidos gerados das reações de decomposição dos mesmos [18]. Assim, é um efluente complexo, variável e de alto potencial poluidor. Tem como características a coloração escura e odor desagradável, tal como elevadas concentrações de matéria orgânica e inorgânica, compostos recalcitrantes, azoto amoniacal, nitritos, nitratos, metais tóxicos, compostos orgânicos clorados, entre outros contaminantes [19]. A sua má gestão pode comprometer a fauna e a flora aquática, além da qualidade da água dos ambientes recetores. As substâncias tóxicas dissolvidas ou em suspensão no lixiviado podem causar toxicidade aos ecossistemas e à saúde pública [20].

A composição de um lixiviado pode ser agrupada em quatro frações principais [21]:

- matéria orgânica dissolvida (formada principalmente por ácidos gordos voláteis, **ácidos húmicos** e ácidos fúlvicos)
- compostos orgânicos xenobióticos (representados por hidrocarbonetos aromáticos, compostos de natureza fenólica e compostos organoclorados alifáticos)
- macro componentes inorgânicos (maioritariamente Cálcio, Magnésio, Sódio, Potássio, Amoníaco, Amónio, Ferro, Manganês, Cloro, Sulfato e Bicarbonato)
- metais potencialmente tóxicos (Cádmio, Crómio, Cobre, Chumbo, Níquel e Zinco).

Os lixiviados são uma consequência inevitável da deposição de resíduos urbanos em aterros sanitários. A sua composição é bastante incerta variando consoante a natureza dos próprios resíduos, do seu teor de água e da idade do aterro. A relação existente entre a idade do aterro e a decomposição da matéria orgânica é uma dos principais fatores na escolha de um processo de tratamento adequado ao lixiviado [4]. A tabela 2 apresenta as principais características dos lixiviados de aterros sanitários, de acordo com a idade: aterros jovens (< 5 anos), aterros intermédios (5 – 10 anos) e aterros antigos ou estáveis (> 10 anos).

Tabela 2 - Caracterização de lixiviado consoante a idade do aterro [21].

	Jovem	Intermédio	Antigo/Estável
Idade (anos)	< 5	5 - 10	> 10
pH	6,5	6,5 - 7,5	> 7,5
CQO (mg/L)	> 10000	4000 - 10000	< 4000
CBO₅/CQO	> 0,3	0,1 - 0,3	< 0,1
Compostos orgânicos	80 % AGV	5 - 30 % AGV + AH e AF	AH e AF
Concentração de metais pesados	Baixa/média	Baixa	Baixa
Biodegradabilidade	Alta	Média	Baixa

AGV - Ácidos Gordos Voláteis; AH - Ácidos húmicos; AF - Ácidos fúlvicos

Como se pode observar na Tabela 2, nos lixiviados de aterro jovens a maior parte do carbono orgânico presente corresponde a ácidos gordos voláteis enquanto nos lixiviados estáveis corresponde maioritariamente a ácidos húmicos e fúlvicos, substâncias de baixa biodegradabilidade.

No presente trabalho, foi utilizada uma amostra de lixiviado proveniente de um aterro estável, portanto enriquecido em ácidos húmicos pelo que de seguida se detalha um pouco mais as suas características responsáveis pela carga orgânica de um lixiviado estabilizado.

1.3.1 Ácidos Húmicos

A nomenclatura dos ácidos húmicos (AH) não se baseia numa estrutura molecular, mas sim em propriedades macroscópicas, como a cor que pode ir desde amarela a castanho muito escuro, a presença de grupos aromáticos e um carácter ácido devido aos grupos fenólicos e carboxílicos [22]. Os AH derivam de frações precipitadas de substâncias húmicas (SH) e têm carácter anfifílico (possuem propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas), sendo solúveis em meio alcalino e parcialmente em água, contudo insolúveis em meio ácido. A sua classificação pode variar consoante a sua composição, pH e força iónica. Devido a essas particularidades formam coloides em condições neutras e ácidas pela dificuldade em se dissolverem [23], [24].

As suas propriedades resultam maioritariamente dos grupos funcionais fenol e ácido carboxílico, que permitem a desprotonação de OH/OOH. Devido a essas características os AH possuem diversas aplicações como antiviral, anti-inflamatório, fornecedor de nutrientes a plantas e complexação com metais pesados [23]. Uma vez que os ácidos húmicos possuem a capacidade de complexação metálica, muitas vezes encontramos nos lixiviados de aterro complexos estáveis de AH. A Figura 3 apresenta a estrutura química hipotética dos ácidos húmicos, pois são macromoléculas muito complexas cuja estrutura ainda não está completamente definida.

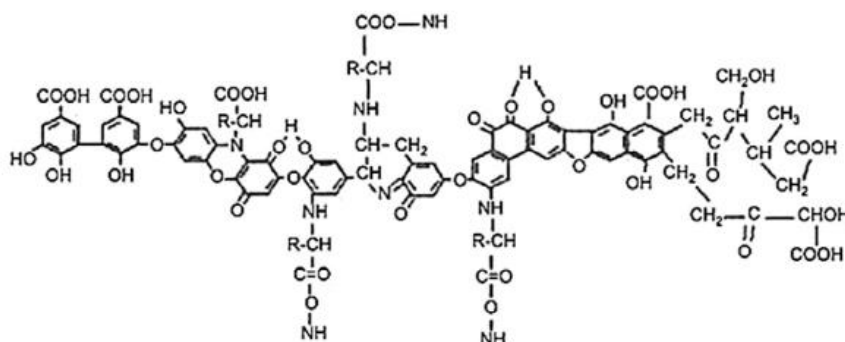


Figura 3 – Estrutura molecular de ácidos húmicos [23]

Apesar da constituição maioritária ser de grupos fenólicos e carboxílicos, os AH também apresentam na sua composição grupos enólicos, quinona e éter, podendo incluir ocasionalmente açúcares e peptídeos. A enorme estrutura de uma molécula de HA é composta por porções hidrofílicas, com grupos OH, e porções hidrofóbicas, consistindo em cadeias alifáticas e anéis aromáticos. A composição elemental média de AH é de aproximadamente 50% C, 35% O e 5% H, com a restante percentagem distribuída entre N e S. A tabela 3 apresenta a composição elemental de ácidos húmicos extraídos de diferentes materiais [23].

Tabela 3 – Composição elemental de AH de diferentes fontes [23].

AH	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)
Comercial (Sigma-Aldrich)	55.6	5.5	4.5	34.4	1.2
Solo	58.1	3.7	4.1	34.1	–
Turfa	50.4	4.9	2.8	39.1	0.7
Lamas de ETAR	52.8	6.8	6.5	33.9	0.1
Leonardite	63.8	3.7	1.2	31.3	-

Na tabela 3 teve-se como principal intuito comparar a composição elemental de AH em vários compostos correlacionados a esta molécula. Os AH em Leonardite (principal fonte de AH) têm praticamente a mesma composição que no solo, não havendo muitas vezes, na literatura, a sua distinção sendo considerados o mesmo objeto de estudo.

1.3.2 Sistemas de tratamento de lixiviados

Dada a variabilidade da quantidade e qualidade de lixiviado produzido num determinado aterro sanitário, existem inúmeras opções para o tratamento destes efluentes que podem incluir processos biológicos (aeróbios e anaeróbios), processos físicos e/ou químicos, tal como acontece para uma água residual. Todos estes tratamentos possuem os seus prós e contras, pois os processos biológicos apresentam limitações ao tratamento de lixiviados de baixa biodegradabilidade, nomeadamente remoção de contaminantes recalcitrantes comuns a esses efluentes. Por outro lado os processos físico-químicos realizam a transferência de fase do poluente, gerando resíduos/subprodutos que também necessitam de tratamento [19]. Na tabela 4 são apresentadas algumas vantagens e desvantagens dos diversos processos biológicos, químicos e físicos utilizados no tratamento de lixiviados.

Tabela 4 – Aplicação de diferentes metodologias no tratamento de lixiviados [18], [25].

Processo de tratamento	Aplicação	Comentários/Observações
Processos Biológicos		
Lamas ativadas	Remoção de Matéria orgânica	Necessidade de decantação secundária, possível necessidade de antiespumantes
SBR (Sequencing Batch Reactor)	Remoção de Matéria orgânica	Semelhante às lamas ativadas, mas sem necessidade de decantação secundária; aplicável a caudais relativamente baixos
Lagoas arejadas	Remoção de Matéria orgânica	Necessidade de grandes áreas
Biodiscos e Leitos percoladores	Remoção de Matéria orgânica	Frequentemente utilizado em efluentes industriais semelhantes a lixiviados, mas não testado em lixiviados de aterros.
Digestão anaeróbia	Remoção de Matéria orgânica	Menor necessidade de fornecimento de energia e menor produção de lamas que os sistemas aeróbios; processo com elevada aptidão para a instabilidade das lamas; processo mais lento que o aeróbio
Nitrificação/ desnitrificação	Remoção de azoto	O processo de nitrificação/ desnitrificação pode ser acompanhado pela remoção de carbono
Processos Químicos		
Precipitação Química	Remoção de metais e aniões	Produção de lamas, que possivelmente necessitam de ser depositados como resíduo perigoso
Oxidação Química	Remoção de Matéria orgânica descontaminação de algumas espécies inorgânicas	Funciona melhor em fluxos de resíduos diluídos; o uso de cloro pode originar a formação de hidrocarbonetos clorados.
Neutralização	Controle de pH	Limitada aplicabilidade para lixiviados
Processos Físicos		
Sedimentação/ flotação	Remoção da matéria em suspensão	De aplicabilidade reduzida quando utilizado como processo único; pode ser utilizado em combinação com outros processos de tratamento
Filtração	Remoção da matéria em suspensão	Útil apenas como tratamento de afinação
Air Stripping	Remoção de amónia ou compostos orgânicos voláteis	Possível necessidade de tratamento da fase gasosa.
Permuta Iónica	Remoção de compostos inorgânicos dissolvidos	Útil apenas como tratamento de afinação.
Ultrafiltração	Remoção de bactérias e compostos orgânicos de alto peso molecular	Membranas sujeita a colmatação; de fraca aplicabilidade em lixiviados
Osmose Inversa	Remoção de matéria orgânica e inorgânica suspensa e dissolvida	Processo muito caro; Requer um pré-tratamento extenso; problema com o destino dos concentrados
Evaporação	Concentração do lixiviado	Produz uma lama considerada como resíduo perigoso; processo muito caro com exceção das zonas áridas.
Adsorção	Remoção de matéria orgânica e inorgânica suspensa e dissolvida	Não requer produtos químicos, altas pressões ou altas temperaturas; Processo ecologicamente favorável e de baixo custo. Necessidade de substituição/ regeneração do adsorvente.

O processo de adsorção é reconhecido como a abordagem fundamental mais eficiente e promissora no tratamento de efluentes. Um dos adsorventes mais utilizados é o carvão ativado, que pelo facto de apresentar uma grande área de superfície porosa consegue atingir capacidade de remoção elevadas para uma ampla variedade de compostos orgânicos e poluentes inorgânicos dissolvidos em meio aquoso, mas também em meio gasoso.

No caso de lixiviados de aterros, existem vários exemplos de aplicações com carvões ativados, em particular para a remoção de cor, matéria orgânica (quantificada como CQO) e amónia, como os apresentados no artigo de revisão de Foo e Hameed (2009) [26]. A adsorção com carvão ativado não atinge grandes eficiências de remoção de carbono orgânico total em lixiviados provenientes de aterros jovens dada a baixa afinidade entre o carvão e os ácidos gordos voláteis, no entanto, os carvões ativados apresentam elevada eficiência na remoção de matéria orgânica dificilmente biodegradável e recalcitrante como a que está presente em lixiviados de aterros estáveis [18].

Dado que o presente trabalho se focou no desenvolvimento de carvões ativados a partir de lamas de ETAR e na sua aplicação no tratamento de um lixiviado de aterro, fez-se uma revisão da literatura sobre o tema e os principais trabalhos desenvolvidos estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5 – Estudos com carvão ativado derivado de lamas de ETAR para o tratamento de lixiviados de aterro.

Precursor	Agente Ativação	Adsorbato	Área superficial (m ² /g)	Capacidade de Adsorção/Remoção	Ref ^a
Lamas (55%) + palha de milho (45%)	ZnCl ₂	Matéria orgânica	N/D	CQO, 227 mg/g	[27]
Lamas (90%) + palha de milho (10%)	ZnCl ₂	Matéria orgânica	600	CQO, 88,5 mg/g	[27]
Lamas (55%) + palha de milho (45%)	ZnCl ₂	Matéria orgânica	288	CQO, 228 mg/g	[28]
Lamas (30%) + couve (70%)	ZnCl ₂	Matéria orgânica	928	CQO, 85,6%	[29]
Lamas	ZnCl ₂	Ácidos húmicos	814	14,8 mg/g	[30]
Lamas	ZnCl ₂ + H ₂ SO ₄	Matéria orgânica	115	CQO, 79,1% Cor, 87,5%	[31]
Lamas	NaOH e KOH	Matéria Orgânica	380 - 450	CQO, 47,6 - 57,8%	[32]

Como se pode observar na Tabela 5, o agente de ativação mais utilizado para produzir carvões ativados a partir de lamas, ou de lamas misturadas com outras biomassas, tem sido o ZnCl₂, conseguindo-se em alguns casos obter-se carvões bastante porosos e com capacidades de adsorção de matéria orgânica bastante elevadas.

1.4 Adsorção

A adsorção dá-se por meio da transferência de massa de um soluto (adsorvato) da fase líquida para a superfície do sólido (adsorvente). A difusão do soluto ocorre através dos poros do adsorvente e simultaneamente nos centros ativos o adsorvato é adsorvido. As propriedades dos adsorvatos e adsorventes são bastante específicas e dependem de seus constituintes. Se a interação entre a superfície sólida e as moléculas adsorvidas for de natureza física, o processo é denominado fisissorção. Por outro lado, se as forças de atração entre as moléculas adsorvidas e a superfície sólida forem de natureza química, o processo de adsorção é denominado quimissorção [33].

Na fisissorção as interações de atração são forças de van der Waals que por serem fracas, originam processos reversíveis. A adsorção física é pouco específica relativamente aos adsorvatos, envolve a formação de múltiplas camadas de adsorvato na superfície do adsorvente (multicamada), sensível à temperatura (é em geral um processo exotérmico), rápida e envolve entalpias de adsorção relativamente baixas (20–40 kJ/mol). Já a quimissorção ocorre apenas como uma monocamada e as substâncias quimicamente adsorvidas na superfície sólida dificilmente são removidas devido a forças mais fortes existentes. Este tipo de adsorção é irreversível e altamente específico, com entalpias de adsorção elevadas (80–240 kJ/mol). [33].

O processo de adsorção é influenciado por vários fatores tais como características do adsorvente (área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade) e do adsorvato (polaridade, tamanho das moléculas, solubilidade e acidez ou basicidade), e fatores operacionais como a temperatura, natureza do solvente, o caudal de alimentação e pH do meio.

1.4.1 Adsorção em modo dinâmico com coluna de leito fixo

A adsorção pode ocorrer em sistema descontínuo (*batch*) ou em sistema contínuo ou dinâmico (em coluna). Os sistemas em *batch* normalmente são utilizados para se tratar pequenos volumes de solução, para se fazer a seleção do adsorvente adequado, para se determinar a quantidade de adsorvente necessária para remover um determinado soluto e para se estabelecer o equilíbrio de adsorção [34].

Para quantidades mais significativas de volume a serem adsorvidos, geralmente são utilizadas colunas de adsorção de leito fixo com adsorventes de partículas granuladas. Este é um processo mais complexo que o sistema em *batch*, uma vez que os processos em colunas de leito fixo têm resistências de transferência de massa mais notáveis e o processo é realizado num estado não estacionário. Este processo depende de considerações de equilíbrio da dinâmica geral do sistema, onde as concentrações de soluto na fase fluida e o adsorvente mudam com o tempo [35].

Um sistema de leito fixo convencional é composto por uma coluna em que partículas do adsorvente, com determinada granulometria, são colocadas em contato com a solução a ser tratada, em fluxo ascendente (como mostra a figura 4) ou descendente.

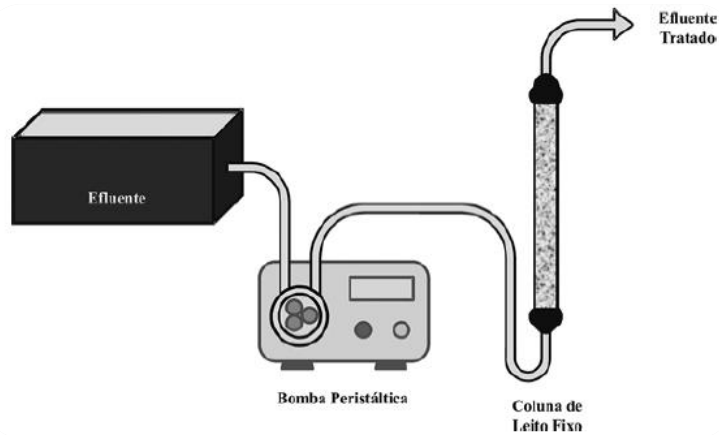


Figura 4 - Esquema simplificado de um sistema de adsorção em coluna [36].

A concentração do adsorvato nas fases líquida e sólida varia no espaço e no tempo. Inicialmente, a concentração do adsorvato que sai da coluna (efluente) é baixa, uma vez que o adsorvente pode, efetivamente, reter os compostos (adsorvatos) que entram na coluna. A concentração da solução efluente da coluna aumenta à medida que o adsorvente retém o adsorvato, até que, no ponto de saturação deste adsorvente, a concentração efluente se iguale à concentração do afluente à coluna [36].

O comportamento dinâmico e a eficiência de uma coluna de leito fixo são descritos em termos da concentração efluente/afluente versus tempo ou volume de líquido tratado, ou seja, a curva de rutura (“*breakthrough*”) representada na Figura 5. Numa curva de rutura ideal pressupõe-se que a remoção do adsorvato é completa nos estágios iniciais de operação. Geralmente, o ponto de rutura, designado por C_{tr} , é escolhido como sendo o ponto em que a concentração do adsorvato efluente da coluna é 5 % da concentração afluente (C_0). Da mesma forma, é escolhida para o ponto de saturação, C_{ts} , uma concentração de 90% de C_0 .

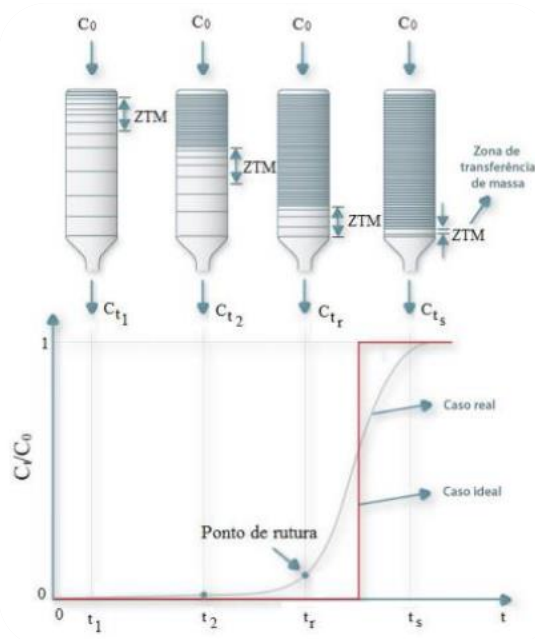


Figura 5 - Curva ideal de rutura [37].

O desempenho de uma coluna está bastante relacionado com o comprimento e com a forma da zona de transferência de massa (ZTM) que se desenvolve na coluna durante a adsorção. A ZTM pode ser considerada como uma região dentro da coluna em que a concentração do adsorvato varia de 90% a 5% do seu valor de alimentação, ou seja, entre a secção da coluna que está saturada e a secção que ainda contém adsorvente não saturado. Esta é a região onde a maior parte da transferência de massa ocorre [37]. Num sistema real, leva tempo para que a ZTM se estabeleça devido à resistência à transferência de massa existente, devido ao filme líquido situado nas vizinhanças da partícula de adsorvente, o caudal do líquido, a temperatura, entre outros fatores. Assim, a configuração da ZTM assume o perfil, apresentado na Figura 5. Quanto mais aberto é o formato da curva de ruptura, maior é a resistência à transferência de massa. A curva torna-se mais fechada, à medida que a resistência à transferência de massa diminui. Quanto menor esta região, mais próximo da idealidade o sistema se encontra.

O volume total de efluente até ao ponto de saturação é calculado pela seguinte expressão [38]:

$$V_{efl} = Q \times t_s \quad (\text{Eq. 1.3.1})$$

onde, t_s é o tempo de saturação (min), Q o caudal volumétrico (mL/min) e V_{efl} o volume de efluente até ao ponto de saturação (mL).

A massa total de soluto ($m_{sol-tot}$) introduzida na coluna até ao ponto de saturação calcula-se pela seguinte expressão [38]:

$$m_{sol-tot} = \frac{C_0 \times Q \times t_s}{1000} \quad (\text{Eq. 1.3.2})$$

onde, C_0 é a concentração inicial da alimentação (mg/L), $m_{sol-tot}$ é a massa total de soluto introduzida na coluna até ser atingido o ponto de saturação (mg), Q é o caudal volumétrico (mL/min) e t_s o tempo de saturação (min) [38].

A capacidade máxima de adsorção de uma coluna é determinada segundo a expressão

$$q_{total} = \frac{Q \times A}{m_c} = \frac{Q \times C_0}{m_c} \times \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (\text{Eq.1.3.3})$$

onde, A é a área acima da curva de ruptura (mg.min/L), C_0 a concentração inicial da alimentação à coluna (mg/L), C_t a concentração à saída da coluna (mg/L), m_c a massa de carvão no leito da coluna (g), Q o caudal volumétrico (mL/min), q_{total} a capacidade de adsorção total (mg/g) e t_s o tempo de saturação (min).

Através da seguinte expressão é calculado o comprimento da ZTM do leito:

$$ZTM = Z \left(1 - \frac{t_r}{t_s}\right) \quad (\text{Eq. 1.3.4})$$

onde, ZTM é a zona de transferência de massa (cm), Z a altura do leito da coluna (cm), t_r o tempo de rutura (min) e t_s o tempo de saturação (min).

A eficiência de remoção da coluna é dada pela expressão 1.3.5:

$$\%R = \frac{m_{sol-ads}}{m_{sol-tot}} \times 100 \quad (\text{Eq.1.3.5})$$

onde, R é a eficiência de remoção da coluna, $m_{sol-ads}$ a massa de soluto adsorvida até se atingir a saturação e $m_{sol-tot}$ a massa total de soluto introduzida na coluna até se atingir a saturação.

1.4.2 Modelação de colunas de adsorção de leito fixo

Os dados recolhidos à escala de laboratório ou à escala piloto servem como base para o design de colunas em grande escala. Assim, a previsão do perfil concentração-tempo ou curva de breakthrough é essencial para a compreensão da dinâmica na coluna e para estudos de otimização. O desenvolvimento de um modelo para descrever com precisão o comportamento dinâmico de um processo de adsorção em leito fixo é difícil, uma vez que os perfis de concentração nas fases líquida e sólida variam com o espaço e com o tempo. Isto é, o processo não opera em condições constantes. Existem variações de caudal ao longo do processo devido à forma como o adsorbato se move através do leito. Ou seja, o processo não funciona em estado estacionário [39]. Um modelo matemático que tenha em conta as resistências à transferência de massa, a difusão e reação dentro das partículas do adsorvente é extremamente complexo e exige métodos numéricos para a sua resolução. Assim, têm sido propostos diversos modelos matemáticos mais simples, empíricos, apropriados para modelar as curvas de rutura e a cinética associada ao processo. Um desses modelos é o de Thomas. Este modelo é usado para estimar a capacidade máxima de adsorção de uma coluna e prever as curvas de rutura, assumindo para isso a cinética de reação reversível, de segunda ordem, e que o processo tem o comportamento da isotérmica de Langmuir. Teoricamente, é adequado para estimar processos de adsorção onde as resistências de difusão externas e internas são extremamente pequenas [40], [41]. Este modelo é expresso pela equação seguinte:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{k_{th} \times q_{tot} \times m_c}{Q} - k_{th} \times C_0 \times t\right)}} \quad \text{Eq. 1.3.6}$$

onde C_t é a concentração à saída da coluna (mg/L), C_0 a concentração inicial da solução afluyente (mg/L), k_{th} a constante de Thomas (ml/mg.min), q_{tot} a capacidade de adsorção no ponto de saturação ou capacidade total da coluna (mg/g), m_c a massa de adsorvente no leito (g), Q o caudal volumétrico do efluente (ml/min) e t , o tempo (min).

1.5 Adsorventes - Carvão ativado

Os adsorventes utilizados num processo de adsorção podem ser de baixo custo, apresentar alta eficiência, potencial de regeneração e de recuperação do adsorvato e podem ser divididos em três classes [37]:

- **Adsorvente sintético** - Vários materiais porosos com alta capacidade de adsorção são sintetizados usando diferentes processos. Normalmente são materiais com custos de produção elevados.
- **Adsorvente natural** – Alguns materiais naturais derivados de biomassas agroflorestais podem ser utilizados como adsorventes sendo o custo associado bastante baixo, no entanto, apresentam capacidades de adsorção relativamente baixas.
- **Adsorvente semissintético** - os materiais naturais sofrem ativação química e/ou física para desenvolver uma superfície altamente porosa. É o caso dos carvões ativados.

O carvão ativado (CA) é produzido a partir de materiais ricos em carbono a altas temperaturas (pirólise/carbonização). Na pirólise, cerca de 50% do carbono contido na matéria-prima pode ser retido dentro do carvão. Durante o processo, as propriedades físicas e químicas do precursor transformam-no num material altamente poroso, estável e rico em carbono, apresentando uma grande área de superfície específica [42], [43].

Quase qualquer material carbonáceo pode ser usado como um precursor para a preparação de CA. Contudo, certos materiais são mais adequados para a sua preparação como madeira, cascas de frutos secos e caroços de frutas, turfa, carvão mineral, entre outros, pois são compostos com alto teor de carbono e baixos componentes inorgânicos. A seleção da matéria-prima é baseada, principalmente, nos seguintes critérios [44]:

- baixo teor de matéria inorgânica
- facilidade de ativação
- disponibilidade e baixo custo
- baixa degradação com armazenamento

Os CA possuem uma capacidade de adsorção excelente para compostos orgânicos. A sua produção pode variar conforme a forma que se pretende, em pó, granular ou monólitos. Na adsorção em fase líquida, a capacidade de adsorção do AC depende de uma série de fatores [44]:

- **Natureza física do adsorvente** - estrutura de poros, teor de cinzas e grupos funcionais
- **Natureza do adsorvato** - pKa, grupos funcionais presentes, polaridade, peso molecular e tamanho
- **Condições da solução** - pH, força iónica e concentração de adsorvato.

O carvão ativado possui uma forte estrutura aromática que o torna bioquimicamente mais recalcitrante (difícil degradação) que outras formas de matéria orgânica.

Os carvões ativados podem ser utilizados para a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos (metais) presentes em efluentes industriais e águas residuais. Os mecanismos associados à remoção de um determinado adsorvato podem ser variados e dependem das características do adsorvente e do adsorvato. A Figura 6 apresenta de forma resumida os

principais mecanismos envolvidos na adsorção em fase líquida de aniões, cátions metálicos e compostos orgânicos [45].

Para se aumentar a capacidade de adsorção de um carvão ativado este pode ser submetido a tratamentos de modificação da sua superfície como o objetivo de se aumentar a sua porosidade e/ou a presença de determinados grupos funcionais à sua superfície [45].

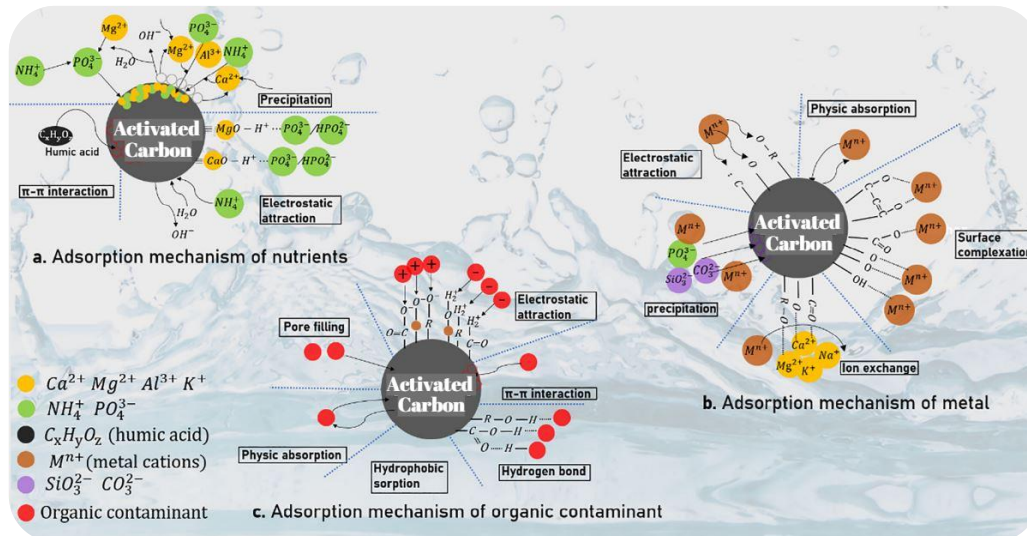


Figura 6 – Mecanismo de adsorção do carvão ativado de diferentes moléculas [45].

Os carvões ativados são obtidos a partir de ativação física ou química da matéria-prima. A ativação física envolve a carbonização do precursor carbonáceo seguida pela ativação do carvão resultante na presença de alguns agentes ativantes como dióxido de carbono ou vapor. Já a ativação química é um método de preparação de carvão ativado numa única etapa, que consiste na carbonização do precursor na presença de agentes químicos [46]. A figura 7 apresenta de forma esquematizada os principais tipos e agentes de ativação utilizados no processo de produção de carvão ativado.

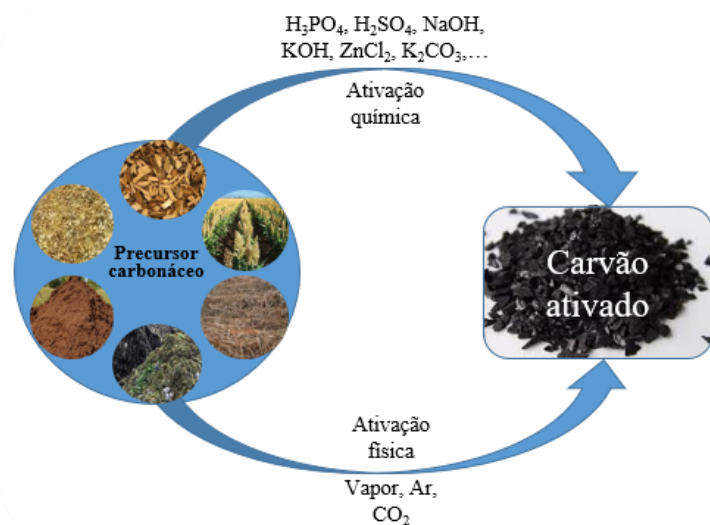


Figura 7 – Principais tipos de ativação na produção de carvão ativado [47].

1.5.1 Ativação Física

A ativação física realiza-se em 2 etapas: primeiro ocorre a pirólise/ carbonização da matéria-prima em atmosfera inerte a temperaturas entre 400°C e 850°C, seguida da gaseificação parcial do carvão resultante com um gás oxidante como vapor de água, CO₂, ar ou das misturas destes gases normalmente a temperaturas entre 800°C e 1000°C. Normalmente, a ativação com CO₂ produz carvões microporosos e o vapor de água produz materiais mesoporosos. A grande vantagem da ativação física é que o carvão ativado obtido pode ser imediatamente utilizado pois não é necessário nenhum pós-tratamento [44].

1.5.2 Ativação Química

Na ativação química, a mistura inicial do precursor e agente químico pode ser realizada de duas maneiras [48]:

- Impregnação líquida (“*wet impregnation*”) - os precursores são misturados com volumes adequados de soluções de base ou ácido, sendo a mistura posteriormente secas.
- Impregnação a seco (“*dry impregnation*”) - os precursores são misturados diretamente com o agente químico sólidos à temperatura ambiente.

Os agentes químicos utilizados na ativação podem ser ácidos (H₂SO₄, H₃PO₄, HCl, HNO₃) ou básicos, normalmente sais alcalinos (K₂CO₃, KOH, NaOH).

O material impregnado é submetido depois a carbonização/pirólise a temperaturas entre 400°C e 900°C, sob atmosfera inerte.

A ativação química proporciona maiores rendimentos, necessita de temperaturas de ativação mais baixas e menores tempos de ativação. Contudo, o carvão resultante de um processo de ativação química necessita de um processo de lavagem, com água ou soluções ácidas, para remover o excesso de agente ativante e disponibilização dos poros desenvolvidos, e essa etapa de lavagem pode ser bastante morosa e pouco ecológica.

Os hidróxidos alcalinos como KOH e NaOH são muito utilizados na ativação química, inclusive na produção de carvões a partir de lamas de ETAR. O desempenho destes dois agentes é muito semelhante, embora a ativação com KOH produza uma porosidade ligeiramente maior. A ativação com hidróxidos é simplificada apenas pela necessidade de realizar uma mistura física (mistura direta) do hidróxido e do precursor com o subsequente tratamento térmico [48], [49].

Em substituição do KOH tem-se utilizado nos últimos o carbonato de potássio, K₂CO₃. têm sido amplamente utilizados na produção de carvão ativado de baixo custo. Um dos problemas associados ao KOH é a corrosão, que corrói facilmente o equipamento, principalmente a altas temperaturas. Assim, para contornar esse problema, um ativante suave com natureza benigna do meio ambiente é desejado, sendo o carbonato de potássio uma boa escolha. Este agente não é prejudicial, pois é frequentemente usado como aditivo alimentar. Além disso mostra um comportamento de ativação semelhante ao KOH na preparação de carvões porosos, mas em menor grau [50].

2. Inovação do trabalho e Objetivos

Grande parte dos estudos realizados com carvões ativados para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários tem-se focado na remoção da matéria orgânica, quantificada como CQO, na cor ou amónia. Do estado da arte apenas foi encontrado um trabalho [30] em que se estudou a remoção específica de ácidos húmicos utilizando-se como adsorvente um carvão ativado derivado de lamas de ETAR. Contudo a aposta em precursores resultantes de mistura de lamas com biomassa ou carvões derivados apenas de biomassa tem-se vindo a tornar extremamente disseminada em termos de inovação e aplicações, com o objetivo de melhorar as propriedades dos carvões produzidos para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Complementando o que foi referido anteriormente, não são conhecidos estudos onde as lamas tenham sido submetidas a pré-tratamentos antes da sua ativação, com o objetivo de se obter carvões ativados com propriedades texturais e químicas otimizadas. Assim, a presente dissertação tem como objetivos principais:

- A produção de carvões ativados a partir de lamas de ETAR;
- A sua aplicação no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, recorrendo ao processo de adsorção.

As lamas de ETAR foram utilizadas sem pré-tratamento e com pré-tratamento que consistiu numa desmineralização. A adsorção de ácidos húmicos, macromolécula que caracteriza a principal fração orgânica dos lixiviados de aterros estáveis, foi estudada com os materiais adsorventes desenvolvidos, simulando assim o tratamento a um lixiviado “estável”. O desempenho dos materiais produzidos foi então comparado com o de um carvão comercial, tradicionalmente usado no tratamento de efluentes com cor e matéria orgânica.

Através do percurso para atingir os objetivos principais também se traçaram alguns objetivos secundários:

- Utilização de uma solução sintética de ácidos húmicos (AH) para simular um lixiviado de aterro estável;
- Desmineralização das lamas de ETAR para remoção dos minerais presentes nas lamas e aumentar o teor de matéria orgânica carbonizável;
- Carbonização/ativação química e física das lamas de ETAR originais (sem tratamento) e desmineralizadas;
- Caracterização física e química dos carvões desenvolvidos e do carvão comercial (BDH);
- Estudos de adsorção em contínuo em colunas de leito fixo com os carvões ativados, com solução sintética de ácidos húmicos e com um lixiviado de aterro sanitário;
- Modelação matemática das curvas de “breakthrough” e determinação dos parâmetros que caracterizam o desempenho das colunas.

O presente trabalho foi realizado no âmbito da tese de doutoramento da aluna Inês Oliveira, do Programa Doutoral em Engenharia Química e Bioquímica, pelo que se agradece a utilização de parte da informação que esta doutoranda disponibilizou para a presente dissertação de mestrado

3. Materiais e Métodos

3.1 Precursor – Lamas de ETAR

Os precursores utilizados foram lamas biológicas provenientes de uma ETAR situada na zona centro de Portugal. A esta ETAR chegam águas residuais urbanas e equiparadas a urbanas. As lamas geradas foram filtradas por filtros de prensas da ETAR e submetidas a secagem em estufa (a uma temperatura de 105°C, durante 24 horas). Esta amostra foi designada por DS (do inglês *Dried Sludge*).



Figura 8 – Lamas (DS).

As lamas foram submetidas a um procedimento de desmineralização para remoção de matéria inorgânica e conseguir obter-se carvões ativados com melhores propriedades. Para esse efeito começou-se por transferir 30 g de lamas para um balão de fundo redondo onde se adicionaram 250 mL de solução de ácido clorídrico (HCl) 1M. O balão com a mistura de lamas e ácido foi sujeito a aquecimento até à ebulição da solução, com uma manta de aquecimento e sob refluxo, permanecendo em ebulição durante 1 hora. Ao fim de 1 hora desligou-se a manta de aquecimento e deixou-se arrefecer o balão até à temperatura ambiente. Após arrefecida, decantou-se a mistura e adicionou-se solução “fresca” de HCl 1M para um novo ciclo de lavagem das lamas. Depois deste ciclo, efetuaram-se mais 2 ciclos de lavagem do mesmo modo, mas com água desionizada. Finalizados os 4 ciclos de lavagem e após decantação, as lamas foram colocadas na estufa a uma temperatura de 105°C durante 24 horas. As lamas obtidas após este procedimento foram designadas por DSD (do inglês *Demineralised Dried Sludge*).

As duas amostras de lamas foram submetidas a um conjunto de caracterizações físico-químicas, que se encontram resumidas na Tabela 6 [38].

Tabela 6 - Análise elementar, teor de cinzas e composição mineral das amostras de lamas DS e DSD [38].

	DS (g/kg)	DSD (g/kg)
Análise elementar		
(% m/m)		
C	33,1	42,2
H	4,90	4,61
N	4,27	2,84
S	2,50	1,84
Cinzas	42,3	31,3
Elemento (g/kg)		
$\bar{X} \pm \sigma; n=2$		
Zn	65,7 ± 10,36	0,567 ± 0,340
Fe	40,1 ± 2,27	2,83 ± 0,060
P	26,6 ± 2,62	2,36 ± 0,13
Ca	22,5 ± 1,64	0,554 ± 0,413
Si	17,5 ± 3,65	69,0 ± 2,66
Al	10,2 ± 0,47	16,4 ± 0,44
Ni	3,00 ± 0,021	0,139 ± 0,000
Cr	2,39 ± 0,161	0,577 ± 0,018
Mg	2,31 ± 1,44	1,28 ± 0,014
K	1,43 ± 0,207	3,59 ± 0,406
Ti	0,903 ± 0,061	2,32 ± 0,053
Cu	0,329 ± 0,004	0,780 ± 0,004
Pb	0,050 ± 0,000	0,010 ± 0,000
Na	<0,0001	<0,0001
Cd	<0,0005	<0,0005

\bar{X} - média; σ - desvio-padrão; n - nº de réplicas;

Os resultados apresentados na tabela 6 confirmam que o procedimento de desmineralização foi eficiente na redução da carga inorgânica das lamas, com uma redução significativa do teor de cinzas e, conseqüentemente, um aumento do teor de carbono, assim como a redução da concentração da maioria dos elementos metálicos (com exceção para o alumínio, potássio, silício, titânio e cobre). Aliás, o rendimento do processo de desmineralização, 47,5%, confirma que cerca de metade do conteúdo em matéria inorgânica foi removido. Assim, prevê-se que as lamas desmineralizadas sejam melhores precursores para o desenvolvimento de carvões ativados.

3.2 Ácidos Húmicos

Os ácidos húmicos apresentam estrutura variável pois são formados por uma complexa mistura de ácidos variáveis. A sua caracterização é muito imprecisa devido à sua alta complexidade. Segundo a ficha de informação da marca usada muitas das suas propriedades físicas e químicas não estão disponíveis. Na Tabela 7 são apresentadas as informações gerais dos ácidos húmicos utilizados.

Tabela 7 - Informações relativas aos ácidos húmicos utilizados [51].

Designação comum/comercial	Ácidos húmicos
Formula química (consensual)	C ₁₈₇ H ₁₈₆ O ₈₉ N ₉ S ₁
Marca	Sigma Aldrich
Nº CAS	1415-93-6
Aspetto Físico	Sólido
Forma	Pó
Cor	Preta
Massa molar	n/d
Ponto de fusão (°C)	300
Solubilidade em água (20°C)	n/d

n/d – Não disponível

3.3 Lixiviado de aterro sanitário

O lixiviado de aterro foi obtido de um aterro de resíduos não perigosos localizado no Alentejo, Portugal. Esta amostra foi submetida a diversas caracterizações no âmbito de uma tese de doutoramento em curso e a tabela 7 apresenta a sua caracterização físico-química sumária.

Tabela 7. Parâmetros de caracterização do lixiviado de aterro.

Parâmetro		Elemento (mg/L)	
		$\bar{X} \pm \sigma, n = 2$	
CQO (mg/L)	5102	K	333 ± 8
CBO₅ (mg/L)	520	Na	227 ± 2
CBO/CQO	0,102	Mg	17,0 ± 0,98
pH (Escala Sorensen)	8,75	B	1,11 ± 0,06
Ácidos húmicos totais (mg/L)	≈1900	Fe	0,685 ± 0,064
Sólidos Totais (mg/L)	18324	Zn	0,300 ± 0,057
Sólidos Fixos (mg/L)	13130	Al	0,340 ± 0,014
Sólidos Voláteis (mg/L)	5194	Cr	0,145 ± 0,007
Condutividade (mS/cm)	28,7	Ba	0,080 ± 0,000
Cloretos (mg/L)	35450	Ni	0,075 ± 0,007
Sulfatos (mg/L)	1066	Mn	0,050 ± 0,000
Azoto amoniacal (mg N/L)	1946	Cu	<0,001
		As	<0,0005

\bar{X} - média; σ - desvio-padrão; n - nº de réplicas;

Observa-se que o lixiviado possui elevada condutividade associada a elevada concentração de sais de potássio e sódio que provavelmente existem na forma de cloretos, dada a concentração elevada deste elemento. Os valores de azoto amoniacal, pH e razão CBO/CQO indicam que este lixiviado pode ser considerado como intermédio, quase estável (Tabela 2). Os ácidos húmicos foram quantificados por UV-Vis (o procedimento encontra-se descrito mais abaixo). Antes da quantificação dos ácidos húmicos, o lixiviado foi filtrado com filtro de membrana de 0,45 µm. Assim, foram quantificados apenas os ácidos húmicos dissolvidos, excluindo-se os que estão presentes na forma de matéria coloidal com dimensão superior a 0,45 µm. Isto poderá justificar a concentração de ácidos húmicos bastante abaixo do CQO determinado, pois o CQO corresponde à matéria orgânica total e não apenas à dissolvida, ou seja, foi determinado na matriz completa do lixiviado.

3.4 Síntese de Carvões ativados

Neste trabalho foram produzidos alguns carvões ativados a partir das lamas de ETAR e foram também utilizados carvões já previamente produzidos no âmbito de outra tese [38]. Resumidamente, foram obtidos carvões a partir das lamas originais, DS, e das lamas desmineralizadas, DSD, utilizou-se a ativação física com dióxido de carbono, CO_2 , e a ativação química. No caso da ativação química, foram utilizados 2 agentes ativantes, o carbonato de potássio, K_2CO_3 , e o hidróxido de potássio, KOH . Para efeitos de comparação, utilizou-se também um carvão ativado comercial em pó, designado por BDH, tipicamente usado para a remoção de cor, ou seja, remoção de moléculas volumosas, e matéria orgânica de efluentes líquidos.

No caso da ativação física, as lamas (DS e DSD), foram submetidas a pirólise/carbonização e ativação com CO_2 de acordo com o seguinte procedimento [38]: inseriu-se a amostra de lamas (cerca de 3 g) no interior de um reator de quartzo e, de seguida, o reator era colocado dentro de um forno tubular, em configuração vertical, com resistências elétricas ligadas ao controlador de temperatura (marca RKC, modelo REX-P96). Seguidamente, colocou-se uma sonda de temperatura no interior do forno, que se encontrava ligada ao controlador de temperatura. Programou-se o controlador de temperatura de acordo com as condições de ativação pretendidas: taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, desde a temperatura ambiente até aos 800°C , permanecendo a esta temperatura durante uma hora (etapa de ativação). Ao reator estavam conectadas mangueiras por onde podia circular, em circuito fechado, fluxo de N_2 , provido por uma garrafa N_2 , ou CO_2 , fornecido por uma garrafa de CO_2 . Os fluxos de cada gás foram controlados por medidores de caudal, nomeadamente por rotâmetros, previamente calibrados. Durante o aquecimento até aos 800°C , circulou no sistema de forma contínua um fluxo de azoto de $150 \text{ mL}/\text{min}$; após se atingir os 800°C , iniciou-se a passagem de um fluxo contínuo de CO_2 , a $100 \text{ mL}/\text{min}$, interrompendo-se o fluxo de azoto. No fim da etapa de ativação fez-se novamente a mudança de gás para N_2 que permaneceu durante todo o arrefecimento até à temperatura ambiente.

No caso das ativações químicas, as lamas foram previamente impregnadas com o agente ativante. Para o K_2CO_3 , as impregnações foram realizadas a seco, isto é, mistura física das lamas com o agente num almofariz, numa razão mássica 1:3, ou seja, 3 g de biomassa com 9 g de K_2CO_3 . Para o KOH , a impregnação foi feita em solução, mas com a mesma razão mássica lama:agente, ou seja, misturou-se 9 g de KOH a 3 g de lama, adicionando água desionizada em quantidade razoável proporcionando uma dissolução do KOH e igualmente um volume suficiente para a agitação da mistura. Após agitação, durante cerca de 1 h, a mistura foi colocada na estufa a 105°C para secar.

Após as impregnações com os agentes alcalinos, as misturas foram colocadas numa barquinha e esta, por sua vez, colocada dentro de um reator de quartzo, em configuração horizontal (ver Figura 9). A carbonização/ativação decorreu depois de modo semelhante ao descrito para a ativação física, com a mesma taxa de aquecimento, temperatura de ativação e tempo de ativação, mas neste caso foi mantido durante todo o processo apenas um fluxo de N_2 , com um caudal de $150 \text{ mL}/\text{min}$.

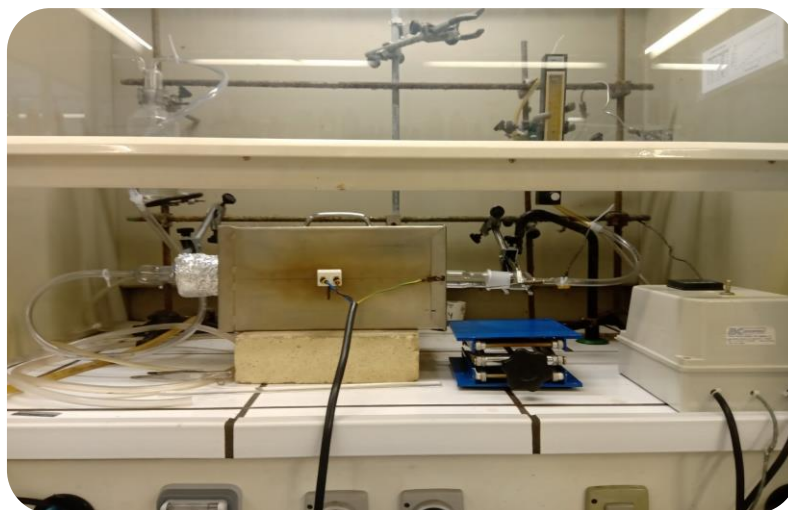


Figura 9 - Instalação do forno tubular para a produção dos carvões ativados.

Os carvões resultantes das lamas DS foram depois submetidos a lavagem com água desionizada, sob filtração a vácuo, até o pH da água de lavagem ser aproximadamente 5,5 (pH da água desionizada) sendo posteriormente colocados a secar numa estufa a 105°C durante 24 h.

Os carvões resultantes das lamas DSD foram submetidos a uma primeira lavagem com HCl 1M, a quente, durante 1 h, sob refluxo, seguido de um ciclo de lavagem com água desionizada, também a quente, de acordo com o mesmo procedimento descrito acima para a desmineralização das lamas. Após terminar estes 2 ciclos de lavagem a quente, procedeu-se à lavagem com água desionizada à temperatura ambiente, com passagens sucessivas sob filtração a vácuo, até o pH da água de lavagem ser próximo do da água desionizada, sendo posteriormente colocados a secar numa estufa a 105°C durante 24 h.

Para efeitos de comparação da eficiência de lavagem dos carvões com água e com solução ácida, o carvão derivado das lamas originais ativadas com KOH foi também submetido ao mesmo ciclo de lavagem com HCl 1 M e água como descrito para os carvões derivados das lamas DSD. Assim, obtiveram-se os carvões DS-KOH_H2O (resultante da lavagem apenas com água) e o carvão DS-KOH_HCl (resultante da lavagem com solução de HCl e água).

A tabela 8 apresenta todos os carvões produzidos e utilizados no presente trabalho bem como, de forma resumida, as condições de preparação.

Tabela 8 - Lista de carvões ativados produzidos/utilizados e condições de ativação.

Precursor	Carvão	Condições de ativação				
		Tipo	Razão mássica impregnação	T (°C)	T (h)	Fluxo gás (mL/min)
DS	DS – CO ₂	Física	-	800	1	100 (CO ₂)
	DS – KOH_H2O	Química, Impregnação em solução	1:3 lamas: KOH	800	1	150 (N ₂)
	DS-KOH_HCl					
	DS – K ₂ CO ₃	Química, Impregnação a seco	1:3 lamas: K ₂ CO ₃	800	1	150 (N ₂)
DSD	DSD – CO ₂	Física	-	800	1	100 (CO ₂)
	DSD – KOH	Química, Impregnação em solução	1:3 lamas: KOH	800	1	150 (N ₂)
	DSD – K ₂ CO ₃	Química, Impregnação a seco	1:3 lamas: K ₂ CO ₃	800	1	150 (N ₂)
N/D	BDH	Carvão comercial em pó destinado à remoção de cor e matéria orgânica de efluentes líquidos				

N/D – Não disponível

Os carvões utilizados nos ensaios de adsorção foram depois peneirados recorrendo-se a peneiros moleculares (Figura 10). A fração granulométrica recolhida apresentava um tamanho de partícula entre 106 e 150 e μm .



Figura 10 - Peneiros moleculares utilizados para fracionamento granulométrico dos carvões ativados.

3.5 Caracterização dos carvões ativados

Os carvões ativados foram submetidos a um conjunto de caracterizações para determinação das suas propriedades químicas e texturais. De realçar que algumas destas caracterizações foram realizadas previamente [38] e outras no âmbito do presente trabalho por entidades externas.

3.5.1 Teor de cinzas

Foi determinado de acordo com o método gravimétrico descrito na norma ASTM D1762-84. Os cadinhos com as amostras, em duplicado, foram colocados na mufla e procedeu-se ao aquecimento a 10°C/min até à temperatura de 750°C, tendo permanecido a esta temperatura durante 6 h. No caso dos carvões em que a quantidade de amostra era muito limitada, a determinação do teor de cinzas foi feita por análise termogravimétrica (TGA, marca Setaram Labsys, modelo EVO) sob atmosfera de ar. As amostras, com massa entre 5–20 mg, foram submetidas a aquecimento até 750°C, com uma rampa de aquecimento de 10°C/min, permanecendo a esta temperatura durante 6 h.

3.5.2 Análise elementar

Foi realizada num analisador elementar (marca Thermo Finnigan - CE Instruments, modelo Flash EA 112, CHNS series) para a determinação do conteúdo em carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N) e enxofre (S) presentes na amostra.

3.5.3 Caracterização textural

Foi realizada num equipamento de determinação da área superficial e porosimetria (Micrometrics ASAP 2010). As isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto, a 77 K, foram obtidas e, a partir delas, foram determinadas a área específica aparente (A_{BET}), calculada a partir da equação de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T); volume total de poros (V_{Total}), calculado a partir do volume de azoto adsorvido à pressão relativa $p/p_0=0,95$; volume microporoso (V_{micro}), calculado a partir do método t-plot; volume mesoporoso (V_{meso}), calculado através da diferença entre o V_{Total} e V_{micro} . As isotérmicas foram determinadas depois de se proceder a desgasificação das amostras, sob vácuo, a 150°C, durante uma noite.

3.5.4 pH_{PZC}

O pH no ponto de carga zero (em inglês, *point of zero charge*) é o pH ao qual a superfície do carvão, quando imerso num meio líquido, tem carga neutra e é um importante parâmetro da química de superfície do carvão. Para a determinação do pH_{PZC} começou-se por preparar uma solução de NaCl 0.1M de onde foram retiradas posteriormente seis porções de 20 mL. O pH_i (pH inicial) dessas mesmas porções foi ajustado numa gama entre 2 e 12 com soluções de HCl 0.1 M, NaOH 0.1 M e NaOH 1M. De seguida, foram adicionados a cada porção com o pH ajustado, 0.1 g de carvão e as misturas foram agitadas durante 24 horas. Após esse tempo, as misturas foram filtradas medindo-se posteriormente o pH_f (pH final) das seis soluções. O valor do pH_{PZC} é obtido quando o ΔpH é igual a 0 na representação gráfica de $\Delta pH = pH_f - pH_i$ vs pH_i .

3.5.5 Microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia de raios-x por energia dispersiva (SEM-EDS):

A análise da estrutura superficial e morfológica, bem como a análise elementar à superfície das amostras de carvão foi realizada por SEM-EDS efetuadas no Laboratório de Microscopia Eletrónica do Instituto Superior Técnico, “MicroLab”, num equipamento JEOL JSM-7001F, com analisador elementar EDS (Oxford INCA 250).

3.6 Ensaios de adsorção de ácidos húmicos em coluna de leito fixo

3.6.1 Preparação da Solução de Ácidos Húmicos/ Lixiviado e quantificação

Para preparar as soluções de ácidos húmicos procedeu-se primeiro à preparação de uma solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3), com concentração de 0,05 M e pH de 8,8, de forma a simular o pH do lixiviado utilizado neste estudo (ver tabela 7). Soluções de ácidos húmicos de 50 ppm foram então preparadas após dissolução do pó de ácidos húmicos na solução de NaHCO_3 . Para agilizar a dissolução dos ácidos húmicos, colocou-se a solução num banho de ultrassons (Ultrasonic Cleaner AU-32, ARGO LAB) durante 30 min. De forma a retirar alguns coloides que se pudessem ter formado, as soluções foram filtradas a vácuo com filtros de membrana MCE de 0,45 μm . As soluções filtradas foram depois diluídas para uma concentração de ácidos húmicos de 10 ppm.

A amostra de lixiviado de aterro que foi utilizada neste trabalho foi mantida no congelador de forma a preservar o seu conteúdo, sendo necessário descongelar previamente o frasco que a continha. Após descongelação a amostra era filtrada como indicado para a solução de ácidos húmicos e procedia-se a uma diluição de 1:32 com a solução de NaHCO_3 para preparar soluções com 50 ppm de ácidos húmicos. A elevada diluição está relacionada com o facto do lixiviado apresentar uma elevada concentração de ácidos húmicos (ver Tabela 7). Posteriormente, estas soluções foram também diluídas para se obter lixiviado com uma concentração de ácidos húmicos de 10 ppm.

A quantificação dos ácidos húmicos foi feita por espectroscopia de UV-Vis, ao comprimento de onda de 300 nm. Preparam-se soluções sintéticas de ácidos húmicos com concentrações entre 0 e 50 ppm e obteve-se a reta de calibração das absorvâncias em função da concentração.

3.6.2 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados numa coluna de vidro com 3.5 cm de diâmetro e 5 cm de altura utilizando-se como suporte do leito um material inerte de esponja (Figura 11).

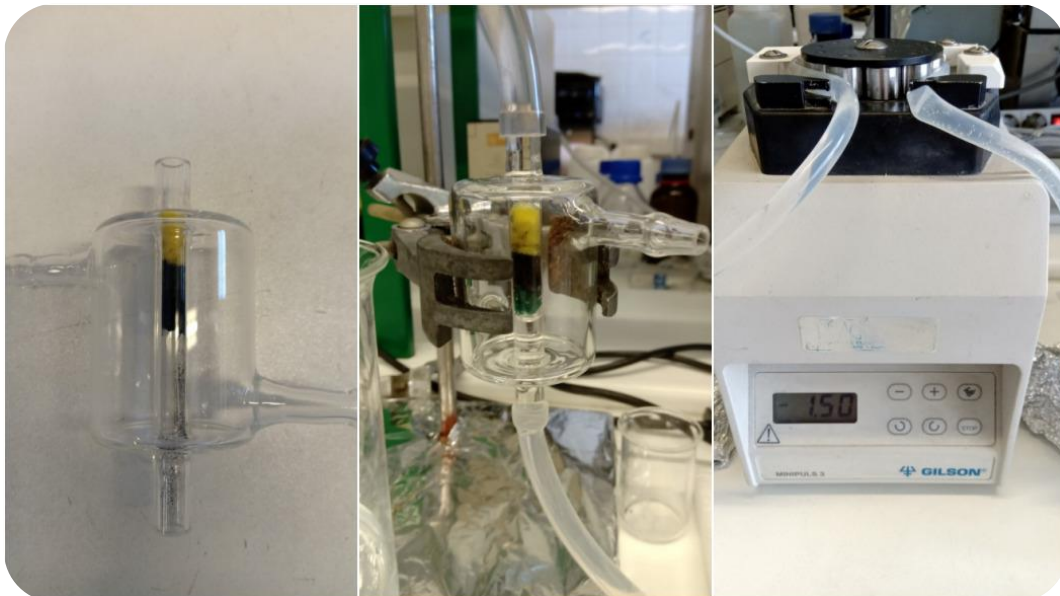


Figura 11 - Coluna de vidro com leito de carvão ativado, a sua montagem e a bomba peristáltica.

O leito consistia em 0,05 g do carvão que se pretendia testar. Após enchimento da coluna, esta foi colocada num suporte com garras e em cada extremidade colocada uma mangueira. A mangueira da extremidade inferior foi colocada num copo com a solução que se pretendia testar, neste caso lixiviado ou solução sintética de ácidos húmicos e através de uma bomba peristáltica (minipuls 3, Gilson) foi bombeada a um caudal de 3 ml/min em fluxo ascendente pela coluna. A solução inicial apresentou uma concentração de 10 ppm (C_0). Da mangueira da extremidade superior da coluna, saiu o efluente após adsorção, sendo recolhidas periodicamente amostras cuja concentração de ácidos húmicos foi determinada no UV-Vis (C_t). O ensaio decorreu até à saturação do leito da coluna sendo posteriormente obtidas as curvas de rutura. O ponto de rutura, designado por C_{tr} , foi considerado como sendo o ponto em que a concentração do adsorvato efluente da coluna era 5 % da concentração afluyente (C_0). O ponto de saturação, C_{ts} , escolhido correspondia a uma concentração de 80% de C_0 .

4. Resultados e discussão

4.1 Carvões ativados

4.1.1 Rendimentos das ativações

A tabela 9 apresenta o rendimento mássico dos carvões ativados produzidos neste trabalho, assim como os que foram previamente produzidos [38]. Este rendimento pode ser calculado através da expressão 3.1.1, onde m_i é a massa inicial (em g) de precursor introduzida no reator e m_f é a massa (em g) de carvão ativado obtido. Os carvões ativados com CO_2 , já tinham sido previamente produzidos e foram apenas testados nas adsorções.

$$(\%)\text{Rendimento} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (3.1.1)$$

Tabela 9 - Rendimento mássico dos carvões ativados [38].

Carvão	Rendimento (%m/m)
DS-CO ₂	46,8
DSD-CO ₂	39,4
DS-KOH_H ₂ O	27,2
DS-KOH_HCl	7,5
DSD-KOH	11,0
DS-K ₂ CO ₃	20,7
DSD-K ₂ CO ₃	15,4

Observa-se que os carvões de lamas que não sofreram desmineralização (DS), apresentam rendimentos de ativação mais elevados em relação aos carvões de lamas desmineralizadas (DSD). O que pode explicar este valor é por um lado, o facto das lamas DSD apresentarem um teor de matéria inorgânica inferior ao das lamas DS, e, por outro lado, a lavagem dos carvões resultantes das lamas DSD foi mais “agressiva”, promovendo uma redução mais acentuada da matéria inorgânica concentrada no carvão resultante. Os carvões resultantes da ativação física com CO_2 apresentam os rendimentos de ativação mais elevados, comparativamente aos carvões obtidos nas ativações químicas. No entanto, é de realçar que, normalmente, menores rendimentos de ativação química conduzem a carvões com melhores propriedades texturais (maior área superficial) [49], embora o tipo de precursor e agente ativante influenciem bastante o rendimento de ativação.

Relativamente aos carvões resultantes das lamas DS e ativados com KOH, consegue-se avaliar a influência do tipo de lavagem no rendimento do carvão, pois o carvão que foi lavado de forma mais agressiva com HCl seguido de água apresenta um rendimento bastante mais baixo do que o carvão que foi lavado apenas com água, o que revela que existe bastante matéria inorgânica no carvão que é removida com a lavagem ácida. Além disso, verifica-se que o rendimento do carvão DS-KOH_HCl é inferior ao do carvão DSD-KOH.

4.1.2 Caracterização dos carvões

4.1.2.1 Análise elementar, teor de cinzas e pH_{PZC}

A tabela 10 apresenta os resultados da análise elementar, da determinação do teor de cinzas e do pH_{PZC} dos carvões ativados derivados de lamas e do carvão comercial BDH.

Tabela 10 - Análise elementar, teor de cinzas e pH_{PZC} dos carvões ativados derivados das lamas e do carvão comercial.

Carvões	C	H	N	S	O ^c	Cinzas	pH_{PZC}
BDH	67,6	2,74	0,31	0,14	25,2	4,06 ^a	2,1
DS-CO ₂	17,3	0,26	1,00	5,50	N/D	81,5 ^b	8,8
DSD-CO ₂	44,4	0,59	2,24	0,58	6,72	45,5 ^b	7,1
DS-K ₂ CO ₃	44,2	0,73	2,17	0,61	N/D	75,9 ^a	8,3
DSD-K ₂ CO ₃	64,5	0,22	0,00	0,57	N/D	57,8 ^b	7,5
DS-KOH_H ₂ O	2,28	1,50	0,07	4,50	N/D	N/D	N/D
DS-KOH_HCl	5,58	1,26	0,33	3,34	N/D	N/D	N/D
DSD-KOH	23,5	1,38	0,23	4,39	N/D	N/D	N/D

^a ASTM D1762-84; ^bTGA; ^c O = 100 - (C + H + N + S + Cinzas); N/D - não determinado

A tabela 10 mostra que os carvões derivados das lamas apresentam características bastante diferentes do carvão comercial. Uma das principais diferenças diz respeito ao teor de carbono que, de forma geral, é bastante mais elevado para o carvão BDH, com a exceção do carvão DSD-K₂CO₃. Outra diferença relevante está relacionada com o pH_{PZC} , pois o carvão comercial tem natureza ácida, enquanto os carvões derivados de lamas têm caráter alcalino. Dado o elevado conteúdo de cinzas dos carvões derivados de lamas, a sua natureza básica deverá estar relacionada com o conteúdo mineral dos carvões. De referir que em algumas amostras não foi possível determinar os parâmetros cinzas e pH_{PZC} por limitação da quantidade de amostra. Estas determinações serão feitas futuramente.

Como seria de esperar, os carvões derivados das lamas desmineralizadas DSD apresentam teores de cinzas inferiores aos dos carvões derivados das lamas DS, no entanto, apresentam ainda valores consideráveis. Os teores de cinzas determinados por TGA poderão estar sobrestimados dada a pequeníssima quantidade de amostra (5–20 mg) utilizada nesta técnica. A análise elementar também poderá ter um erro considerável (a técnica utiliza apenas 2 mg de amostra) dada a elevada heterogeneidade destas amostras de carvão. Estes fatores poderão explicar um balanço mássico superior a 100% em alguns casos.

Os carvões derivados das lamas DSD apresentam teores de carbono mais elevados dos que os carvões derivados das lamas DS, uma consequência direta da desmineralização das lamas que aumentou o teor relativo de carbono na lama DSD (ver Tabela 6), e também da lavagem ácida a que os carvões foram submetidos que permitiu também disponibilizar mais o conteúdo em carbono.

Entre as amostras DS-KOH, verifica-se que a lavagem apenas com água ou com HCl influencia também a composição elementar, pois o teor de carbono da amostra DS-KOH_HCl é superior e o teor de enxofre é inferior ao da amostra DS-KOH_H₂O.

4.1.2.2 Propriedades texturais

A tabela 11 apresenta os parâmetros texturais dos carvões derivados de lamas e do carvão comercial BDH, obtidos através das isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto, à temperatura de 77 K.

Tabela 11 - Parâmetros texturais dos carvões produzidos no presente trabalho e do carvão comercial.

	A_{BET} (m²/g)	V_{total} (cm³/g)	V_{micro} (cm³/g)	V_{meso} (cm³/g)
BDH	914	0,828	0,174	0,654
DS-CO₂	138	0,132	0,03	0,102
DSD-CO₂	319	0,187	0,105	0,082
DS-K₂CO₃	257	0,313	0,040	0,273
DSD-K₂CO₃	950	0,743	0,260	0,483
DS-KOH_H₂O	224	0,264	0,017	0,247
DS-KOH_HCl	513	0,486	0,113	0,373
DSD-KOH	1008	0,832	0,244	0,588

A_{BET} – área específica; V_{total} – volume total de poros; V_{micro} – volume microporoso; V_{meso} – volume mesoporoso

Observa-se que os carvões derivados das lamas desmineralizadas DSD apresentam áreas específicas muito superiores aos carvões resultantes das lamas DS, para o mesmo agente de ativação. Ao remover grande parte da matéria inorgânica, a matéria orgânica das lamas fica mais suscetível de ser atacada pelos agentes ativantes. Este facto já havia sido observado por outros autores, que também realizaram desmineralizações ácidas em lamas de ETAR [14], [52]–[54]. Outra conclusão que também se pode retirar da tabela é que as ativações químicas proporcionam carvões com áreas específicas maiores. Em particular, os carvões resultantes das ativações químicas das lamas DSD apresentam A_{BET} comparáveis à do carvão comercial BDH. Como referido na parte experimental, o carvão BDH é utilizado para a remoção de cor de efluentes líquidos, e as moléculas associadas à cor de um efluente são, por norma, moléculas volumosas, daí que este carvão apresente um volume mesoporoso elevado, comparativamente ao volume microporoso. Os carvões DSD-K₂CO₃ e DSD-KOH apresentam também volumes mesoporosos elevados e volumes microporosos superiores ao do carvão BDH.

Verifica-se que o carvão DS-KOH sujeito a lavagem mais agressiva com HCl (DS-KOH_HCl) apresenta um valor de área específica mais do dobro da apresentada pela amostra lavada apenas com água (DS-KOH_H₂O), confirmando a eficiência da lavagem ácida na remoção de matéria inorgânica e disponibilização da porosidade desenvolvida. No entanto, e como esperado, a desmineralização prévia das lamas permite obter porosidade ainda mais elevadas, como demonstrado pela amostra de carvão DSD-KOH.

As figuras seguintes apresentam as imagens obtidas por SEM-EDS dos carvões resultantes das ativações químicas e os espectros EDS de algumas partículas.

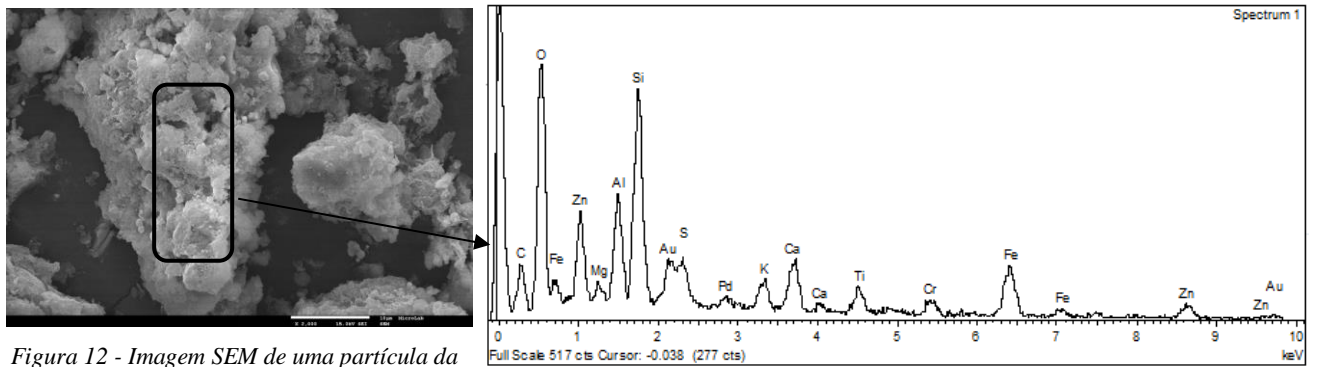


Figura 12 - Imagem SEM de uma partícula da amostra DS- K_2CO_3 com ampliação 2000x e espectro EDS da zona selecionada.

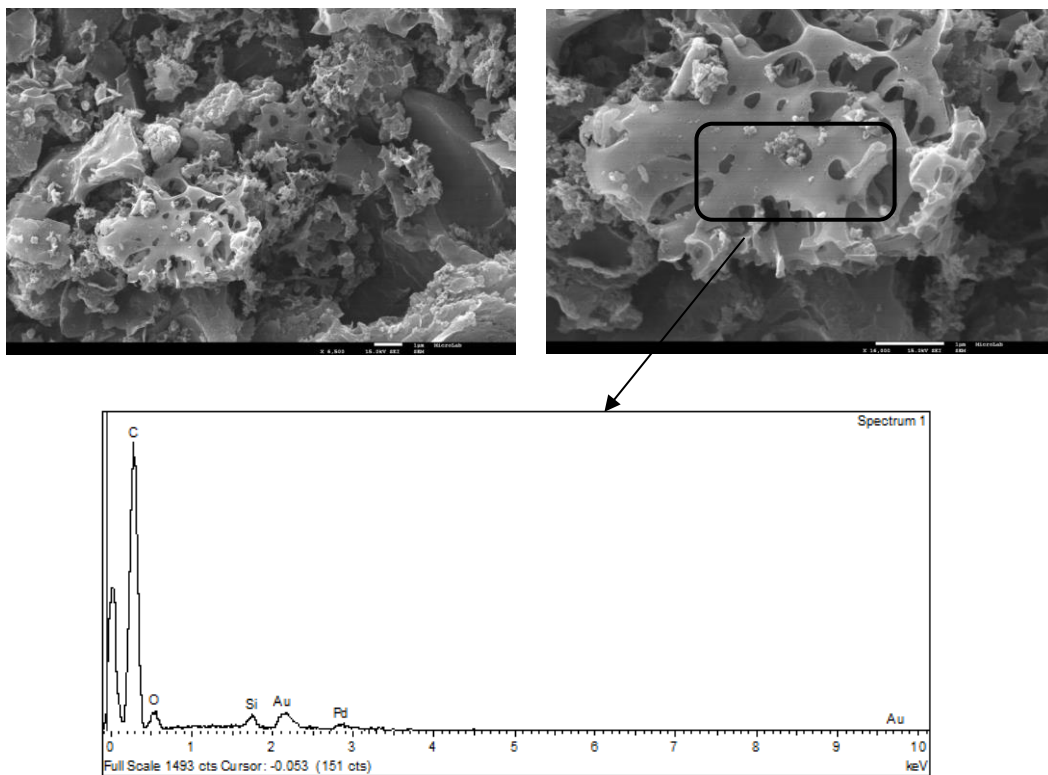
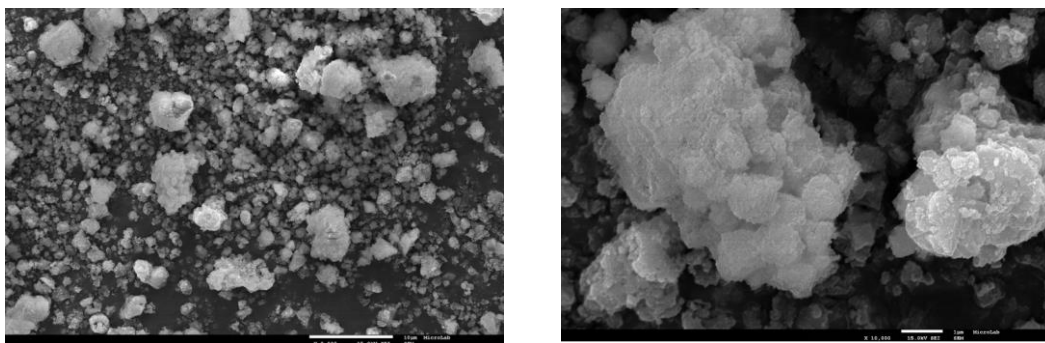


Figura 13 - Imagens SEM das partículas da amostra DSD- K_2CO_3 com ampliação 6500x (esquerda) e 16000x (direita) e espectro EDS da zona selecionada.



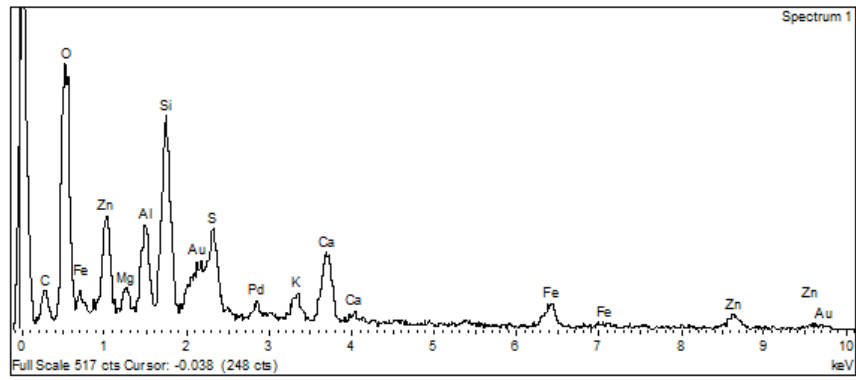


Figura 14 - Imagens SEM das partículas da amostra DS-KOH_H2O com ampliação 2000x (esquerda) e 12000x (direita) e espectro EDS da zona selecionada.

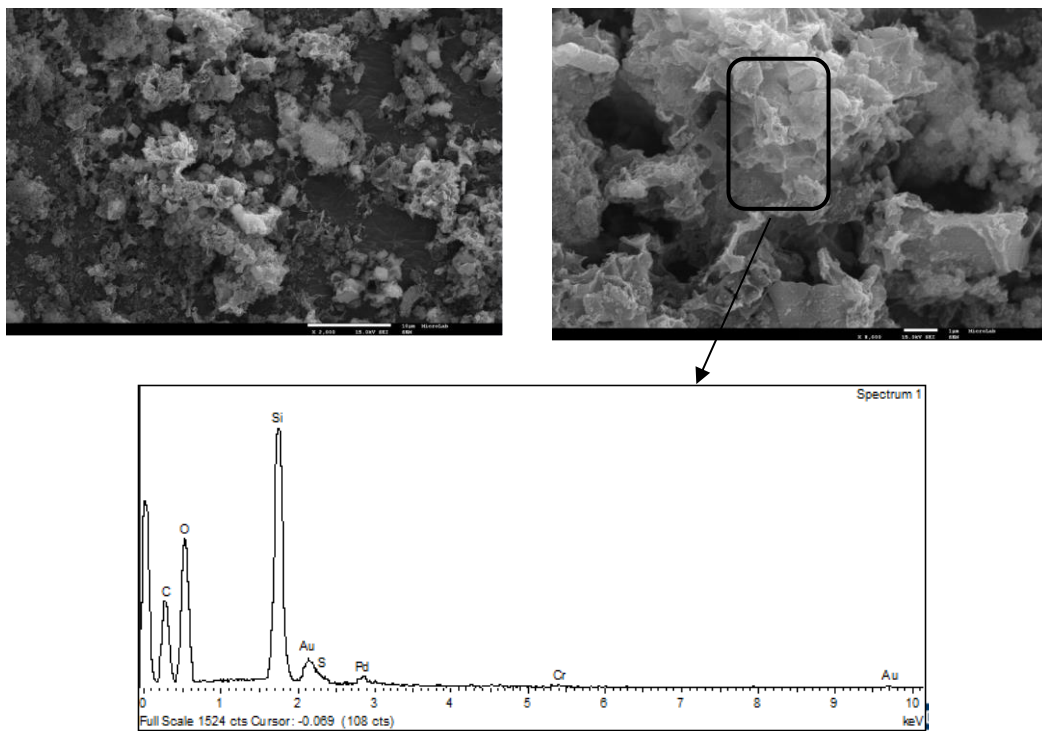
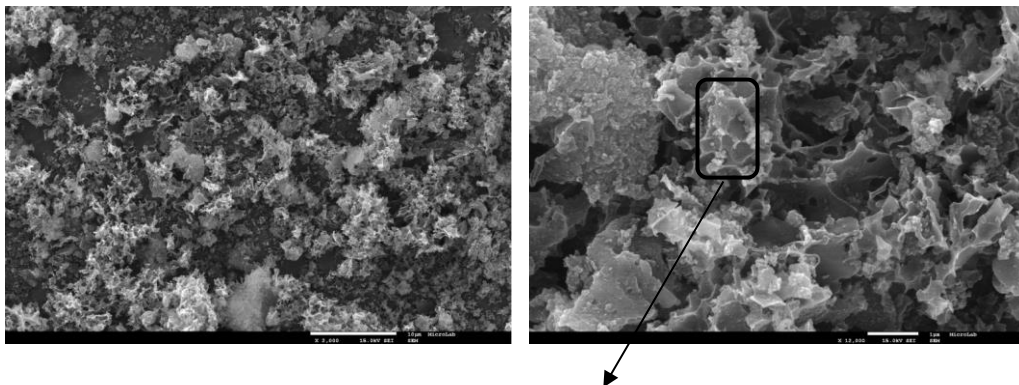


Figura 15 - Imagens SEM das partículas da amostra DS-KOH_HCl com ampliação 2000x (esquerda) e 8000x (direita) e espectro EDS da zona selecionada.



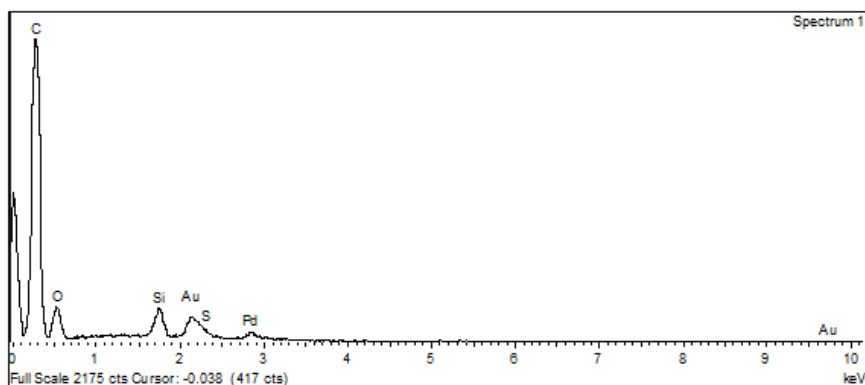


Figura 16 - Imagens SEM das partículas da amostra DSD-KOH com ampliação 2000x (esquerda) e 12000x (direita) e espectro EDS da zona selecionada.

Observa-se que as partículas dos carvões derivados das lamas DS apresentam maior heterogeneidade, sendo possível observar partículas claras com uma morfologia típica da presença de minerais à superfície. De facto, analisando os espectros EDS das zonas selecionadas das partículas dos carvões DS-K₂CO₃ e DS-KOH, identifica-se a presença de elementos como o Si, Zn, Al, Ca, Fe, S, entre outros minoritários, o que está de acordo com a análise ao conteúdo mineral das lamas DS (Tabela 6). O espectro EDS mostra também a presença de oxigénio (O), sugerindo a presença de óxidos metálicos na superfície destes carvões. Por outro lado, as partículas dos carvões derivados das lamas DSD apresentam uma superfície mais homogénea e com mais porosidade associada ao “ataque” dos agentes químicos K₂CO₃ e KOH. Os espectros EDS de zonas selecionadas em partículas dos carvões DSD-K₂CO₃ e DSD-KOH revelam a predominância do elemento carbono (C), algum oxigénio e silício. De realçar que o espectro EDS da amostra DS-KOH_HCl é bastante semelhante aos espectros obtidos a partir das amostras derivadas de DSD, revelando que a lavagem ácida ao carvão também é bastante eficiente na remoção de matéria inorgânica; no entanto, observa-se uma predominância de silício e menor teor de carbono na superfície das partículas deste carvão em comparação com os carvões proveniente das lamas desmineralizadas.

4.2 Ensaio de adsorção de ácidos húmicos em coluna de leito fixo

4.2.1 Quantificação dos ácidos húmicos - Reta de calibração

Antes da realização dos estudos de adsorção para se obterem as curvas de rutura, foi necessário realizar uma reta de calibração para determinar a concentração de ácidos húmicos de cada amostra recolhida, assim como para quantificar os ácidos húmicos presentes na amostra de lixiviado de aterro usado. Na figura 17 está representada a reta de calibração para soluções de ácidos húmicos a um pH médio de 9, obtida no espectrofotómetro UV-Vis a um comprimento de onda de 300 nm.

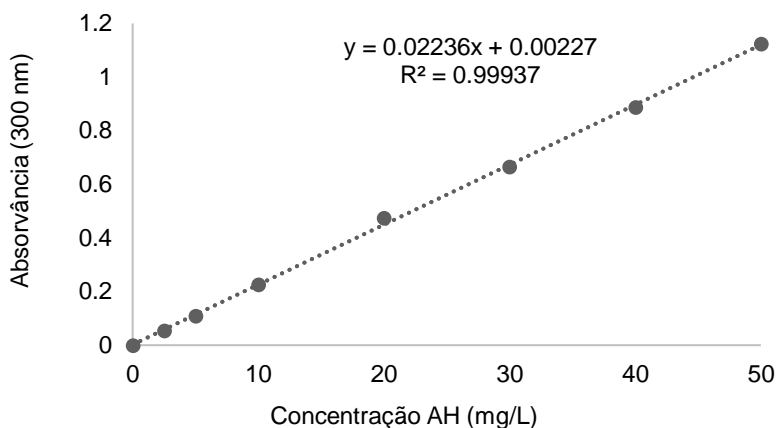


Figura 17 - Reta de calibração de ácidos húmicos.

Na reta apresentada é possível observar que o coeficiente de determinação, R^2 , é bastante elevado na gama de concentrações de 0 a 50 mg/L, sendo adequada para quantificar as soluções de ácidos húmicos estudadas.

4.2.2 Adsorção em modo contínuo de ácidos húmicos

Os carvões ativados derivados das lamas DS e DSD e o carvão comercial BDH foram testados como adsorventes de ácidos húmicos, em modo contínuo, utilizando-se uma solução sintética de ácidos húmicos (AH) e uma amostra real de lixiviado de aterro sanitário (LX). A solução sintética de ácidos húmicos procurava simular uma amostra de lixiviado “estável” de aterro, no entanto, e como caso de estudo, utilizou-se também uma amostra de lixiviado recolhida num aterro sanitário para se poder avaliar possíveis efeitos de competição/sinergia de outros elementos/compostos na capacidade de adsorção dos carvões para os ácidos húmicos, conseguindo-se um cenário mais próximo da realidade.

A tabela 12 apresenta os parâmetros das colunas de leito fixo empacotadas com cada um dos carvões, calculados a partir das curvas de rutura obtidas: altura do leito (Z), tempo de rutura (t_r), tempo de saturação (t_s), zona de transferência de massa (ZTM), capacidade de adsorção total da coluna (q_{total}) e eficiência de remoção da coluna (%R).

De referir que não foi possível realizar o ensaio com os carvões DS- K_2CO_3 e DS-KOH- H_2O para o lixiviado (LX), uma vez que não havia quantidade amostra suficiente, e no caso do carvão DSD- K_2CO_3 o ensaio com o lixiviado realizou-se apenas com 0.025 g de amostra em vez de 0.05 g, também devido à limitação da quantidade de carvão.

Tabela 12 – Parâmetros das colunas de adsorção.

Condições	Carvão	Solução	Z (cm)	t_r (min)	t_s (min)	ZTM (cm)	q_{total} (mg/g)	%R
$C_0 = 10$ mg/L; $m_{carvão} = 0,05$ g; $Q = 3$ mL/min	BDH	AH	0,5	6,6	35,0	0,4	11,5	52,3
		LX	0,5	10,7	33,3	0,3	11,2	61,4
	DS- CO_2	AH	0,2	10,1	33,9	0,1	12,3	59,0
		LX	0,2	10,6	23,3	0,1	9,9	71,6
	DSD- CO_2	AH	0,3	10,7	31,9	0,2	11,7	64,2

	LX	0,3	5,2	23,6	0,2	7,8	59,3
DS-K ₂ CO ₃	AH	0,9	5,0	38,8	0,8	11,0	54,0
	LX	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
DSD-K ₂ CO ₃	AH	1,0	15,6	250	0,9	66,4	46,2
	LX	0,6	10,8	68,9	0,5	37,5	47,6
DS-KOH_H2O	AH	N/D	7,4	79,0	N/D	20,9	46,2
	LX	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
DS-KOH_HCl	AH	0,9	8,7	42,3	0,7	16,0	61,4
	LX	0,8	6,6	25,0	0,6	10,1	63,3
DSD-KOH	AH	1,8	14,3	494	1,7	144,1	45,7
	LX	1,8	13,4	393	1,7	91,4	41,3

AH – Ácidos húmicos; LX – lixiviado de aterro; N/D – Não determinado

4.2.2.1 Influência da altura do leito (Z)

A altura do leito da coluna está diretamente relacionada com a massa de carvão ativado utilizada no empacotamento e, por sua vez, tem imensa influência na capacidade de adsorção do adsorbato. Dependendo da altura do leito, o tempo de contato entre o adsorvente e a solução irá variar. Assim colunas que contenham alturas menores poderão, em princípio, apresentar piores resultados, pois facilitam uma passagem mais rápida das moléculas pela zona de adsorção, diminuindo a probabilidade de serem adsorvidas.

Na figura 18, podemos notar que os carvões ativados resultantes das ativações químicas apresentam claramente uma altura de leito superior em comparação aos restantes. Este facto está relacionado com os resultados das tabelas 9 e 11, pois verificou-se que os carvões resultantes das ativações com K₂CO₃ e KOH que apresentavam menores rendimentos de ativação, apresentavam as maiores áreas superficiais e porosidade mais desenvolvida, sendo, portanto, carvões com menor densidade. Relativamente aos carvões resultantes da ativação com CO₂ observou-se que apesar dos rendimentos de ativação serem elevados, a baixa porosidade formada era essencialmente de microporos pelo que os carvões resultantes são mais densos e compactos.

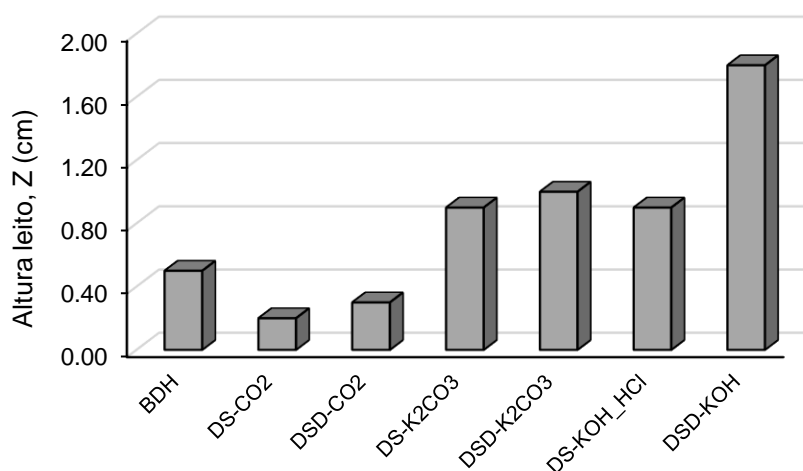


Figura 18 – Comparação das alturas dos leitos de carvão das colunas.

Em relação ao tipo de precursor podemos reparar que os carvões resultantes de lamas desmineralizadas DSD constituem leitos com alturas mais elevadas em comparação com os resultantes de lamas originais DS. Uma explicação possível, para além da maior porosidade, é a menor quantidade de compostos inorgânicos presentes nesses carvões, tornando-os menos densos. Torna-se mais evidente a diferença de alturas quando o agente ativante é mais agressivo, como se pode observar no carvão DSD-KOH. Apesar deste carvão apresentar uma área específica comparável à dos carvões BDH e DSD-K₂CO₃, apresenta uma densidade significativamente inferior. A conclusão da determinação do teor de cinzas dos carvões poderá ajudar a perceber este resultado.

4.2.2.2 Zona de transferência de massa (ZTM)

Como referido no ponto anterior, o desempenho de uma coluna está bastante relacionado com a altura do leito, acabando por influenciar a forma da zona de transferência de massa (ZTM) que se desenvolve na coluna durante o processo de adsorção. A ZTM é a região onde ocorre a maior parte da transferência de massa e considera-se como uma região dentro da coluna em que a concentração do adsorvato varia de 90% a 5% da concentração inicial, neste caso desenvolve-se entre a secção da coluna que está saturada e a secção que ainda contém adsorvente não saturado [36]. Neste trabalho considerou-se que o ponto de rutura acontecia a uma concentração de 5% da concentração inicial e o ponto de saturação a 80%.

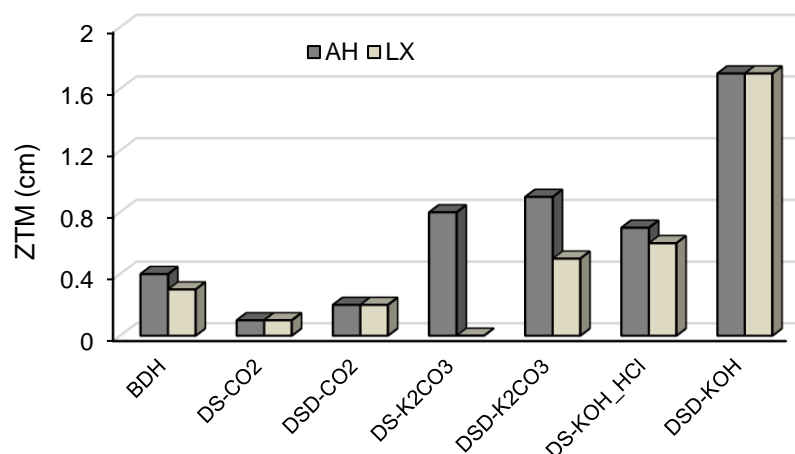


Figura 19 - Comparação da ZTM para as colunas de adsorção de ácidos húmicos a partir de solução sintética AH e de lixiviado LX.

No gráfico da figura 19 podemos reparar que o carvão com maior ZTM é o DSD - KOH, tanto para a solução sintética de ácidos húmicos como para a amostra real de lixiviado. Os valores de ZTM estão proporcionalmente ligados ao valor da altura do leito, Z. Deste modo, quanto maior for Z, maior será a ZTM e, conseqüentemente, o tempo de rutura e de saturação serão igualmente maiores. Os carvões com menor Z, como os resultantes da ativação com CO₂ e o carvão comercial BDH, possuem uma ZTM igualmente baixa, que não permite que o carvão tenha tempo de contato suficiente com o adsorvato para que ocorra a difusão nos poros e respetiva adsorção. De forma geral, não parece haver influência do tipo de solução utilizada, amostra sintética ou real, na ZTM.

4.2.2.3 Tempo de rutura (t_r) e tempo de saturação (t_s)

No início do processo de adsorção, o afluente que entra na coluna, acaba por ser adsorvido rapidamente e à medida que o tempo passa a adsorção vai sendo mais lenta. Isto deve-se ao facto do adsorvente (carvão) ter maior capacidade de reter os adsorvatos (moléculas de ácidos húmicos) num estado inicial, uma vez que os poros estão vazios. Num dado momento chega-se a um ponto de rutura onde o carvão deixa de conseguir reter a totalidade de adsorvato e a sua concentração vai aumentando no efluente da coluna. Com o decorrer do ensaio os poros do carvão vão sendo preenchidos tornando mais difícil reter o adsorvato e aumentando assim a concentração da solução efluente, chegando até um ponto de saturação onde o adsorvente já não tem mais capacidade de reter nenhuma molécula, igualando-se assim a concentração de efluente à do afluente da coluna.

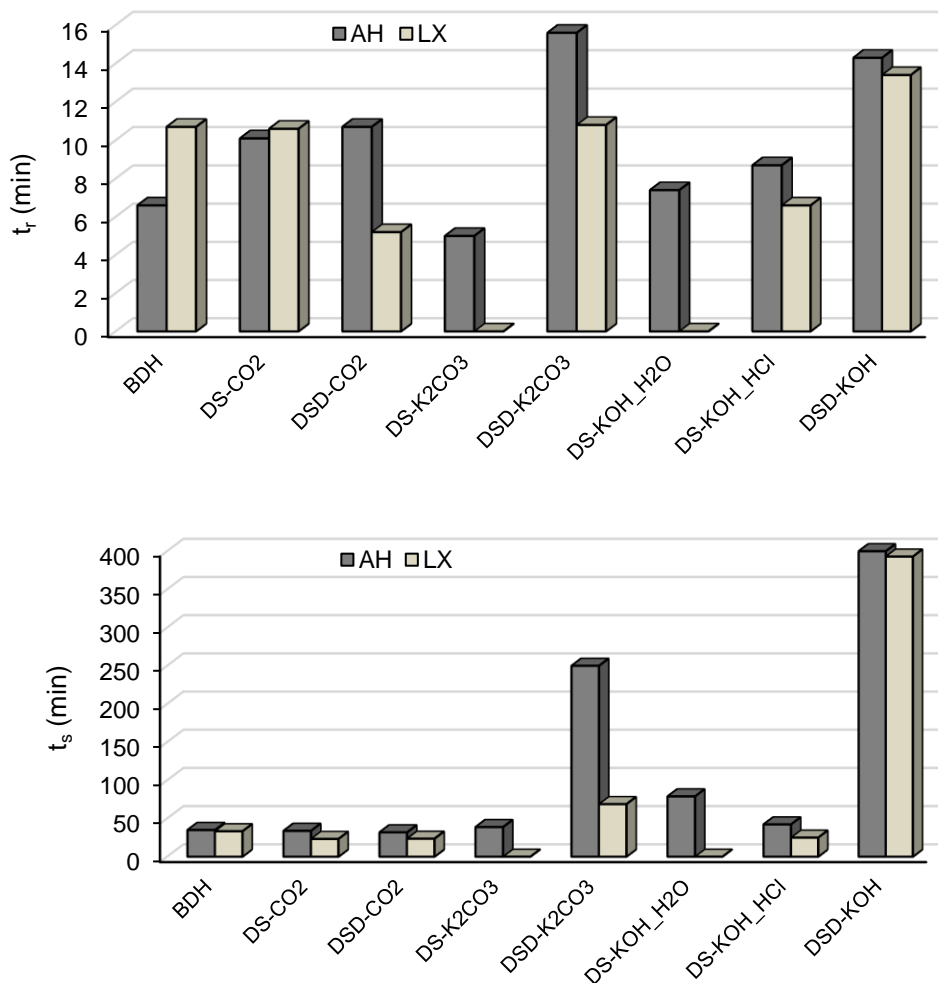


Figura 20 - Tempos de rutura (em cima) e de saturação (em baixo) para as colunas de adsorção de ácidos húmicos a partir de solução sintética AH e de lixiviado LX.

Como podemos observar pelos gráficos da figura 20 o tempo de rutura é atingido rapidamente para todas as colunas, indicando algumas restrições difusionais no início do processo de adsorção. A coluna empacotada com o carvão DSD – K_2CO_3 apresenta o maior tempo de rutura, cerca de 16 min, com a solução de AH. Um aspeto comum à maioria dos tempos de rutura é que os maiores estão associados às colunas onde se testou a solução

sintética de AH, com exceção notória para a coluna com o carvão BDH. Pode-se observar que as colunas que apresentaram os maiores tempos de rutura, colunas com DSD-K₂CO₃ e DSD-KOH, são as que também apresentam as maiores ZTM, o que faz sentido.

Os tempos de saturação seguem a mesma tendência dos tempos de rutura: maiores tempos de saturação para as colunas onde se utilizou solução sintética de ácidos húmicos. Estes resultados mostram que as colunas têm pior desempenho na remoção de ácidos húmicos a partir de um lixiviado real onde podem existir outros componentes que interferem negativamente na adsorção dos ácidos húmicos pelos carvões, possivelmente por um efeito de competição. Podemos observar que a coluna com o carvão DSD-KOH apresenta um tempo de saturação significativamente superior o que indica uma elevada capacidade de adsorção de ácidos húmicos e uma cinética bastante lenta.

4.2.2.4 Capacidade de adsorção total da coluna (q_{total})

A capacidade de adsorção da coluna é proporcional à massa de adsorvato efetivamente adsorvida e inversamente proporcional à de massa de carvão do leito. Assim, para uma quantidade de massa de carvão fixa, quanto mais adsorvato se conseguir adsorver maior será o valor de q_{total} .

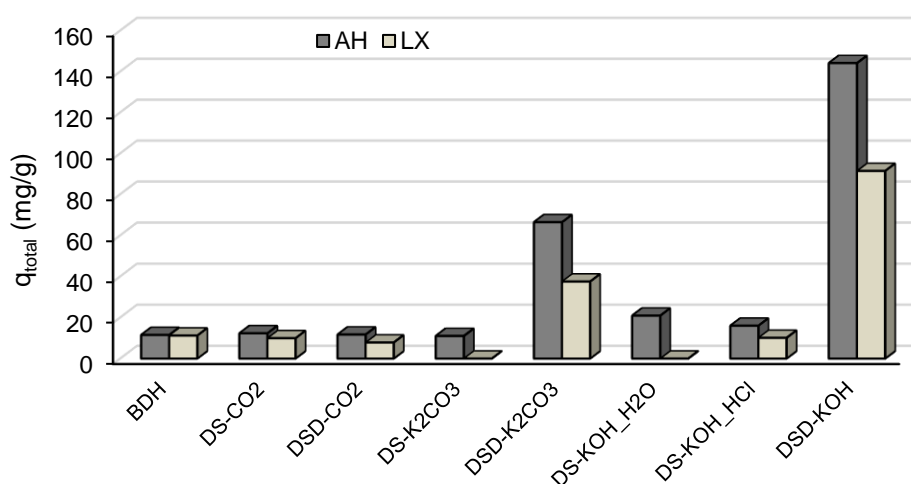


Figura 21 - Capacidades de adsorção total das colunas de adsorção de ácidos húmicos a partir de solução sintética AH e de lixiviado LX.

Como se pode observar na figura 21, a coluna com o carvão DSD – KOH foi a que apresentou maior capacidade de adsorção total de ácidos húmicos, em particular a partir da solução sintética, pois como já referido não existem interferências de outros componentes que estão presentes no lixiviado. De facto, apesar deste carvão apresentar uma área específica comparável à dos carvões BDH e DSD-K₂CO₃ (Tabela 11), a sua afinidade para as moléculas de ácidos húmicos é bastante elevada. Assim, a porosidade não parece ser o único fator importante no desempenho dos carvões. Os carvões derivados das lamas DSD, além da área superficial elevada, apresentam ainda um conteúdo mineral significativo e estão bem estabelecidas as reações de complexação entre alguns elementos metálicos com as moléculas de ácidos húmicos, formando-se complexos bastante estáveis [24], [55], [56]. Inclusivamente, as colunas com carvões derivados das lamas DS apresentaram capacidades de adsorção superiores à coluna com o carvão BDH, apesar desses carvões apresentarem

propriedades texturais inferiores, confirmando-se assim a importância da química de superfície enriquecida em espécies inorgânicas.

4.2.2.5 Eficiência de remoção da coluna (%R)

A eficiência de remoção de uma coluna obtém-se pela razão entre a massa total de adsorvato removida e a massa total de adsorvato que entrou na coluna até à saturação.

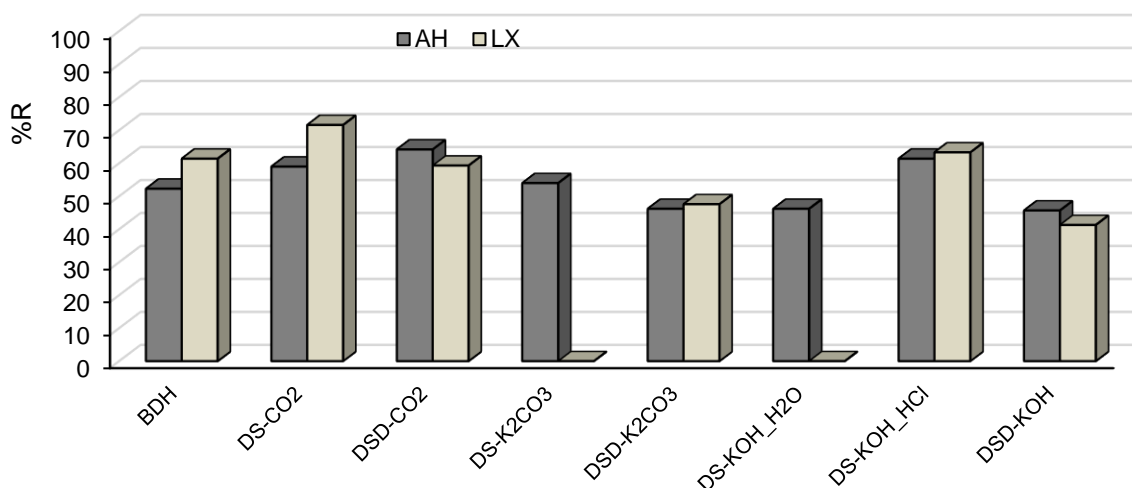


Figura 22 - % Remoção de Ácidos Húmicos a partir de solução sintética AH e de lixiviado LX nas colunas testadas.

Na figura 22 pode-se observar as eficiências de remoção de ácidos húmicos das diferentes colunas testadas, verificando-se uma tendência nos valores inversa à observada para as capacidades de adsorção. Ou seja, os carvões que apresentaram baixas capacidades de adsorção como o carvão comercial BDH, os carvões derivados da ativação com CO₂ e derivados das lamas DS, apresentaram as eficiências de remoção mais elevadas. Isto está relacionado com os tempos de saturação, pois estes carvões apresentaram os tempos de saturação mais curtos o que indica que menor massa de adsorvato entrou na coluna. Nos carvões com tempos de saturação muito longos, a massa de adsorvato total que entrou na coluna foi bastante mais elevada, comparando com a que depois foi adsorvida. A cinética de adsorção muito lenta dos carvões DSD-K₂CO₃ e DSD-KOH, acaba por prejudicar a eficiência de remoção de ácidos húmicos da coluna.

4.2.3 Modelo de Thomas

Este modelo tem como função obter valores teóricos de C_t/C_0 o mais próximos possível dos valores experimentais através do seu ajuste às curvas de ruptura. Os ajustes foram realizados com recurso à ferramenta *Solver* do Excel, definindo-se como função objetivo a minimização da soma dos mínimos quadrados (SMQ), obtendo-se assim os parâmetros constante de Thomas ou constante cinética do processo, k_{th} e a capacidade de adsorção no ponto de saturação ou capacidade total da coluna, q_{tot} .

As figuras 23 a 30 apresentam as curvas de ruptura experimentais obtidas em cada ensaio de adsorção bem como o ajuste pelo modelo de Thomas.

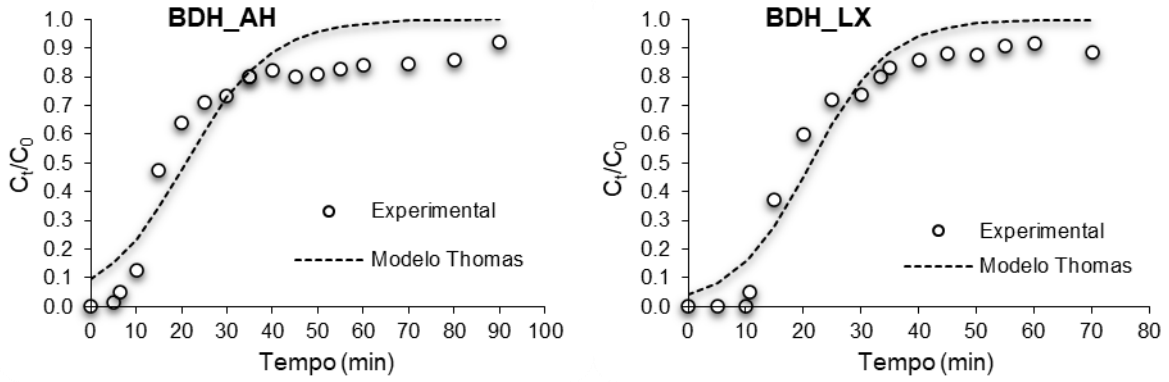


Figura 23 - Curvas de rutura para os ensaios em coluna com o carvão BDH para adsorção de ácidos húmicos a partir de solução sintética (esquerda) e de lixiviado (direita).

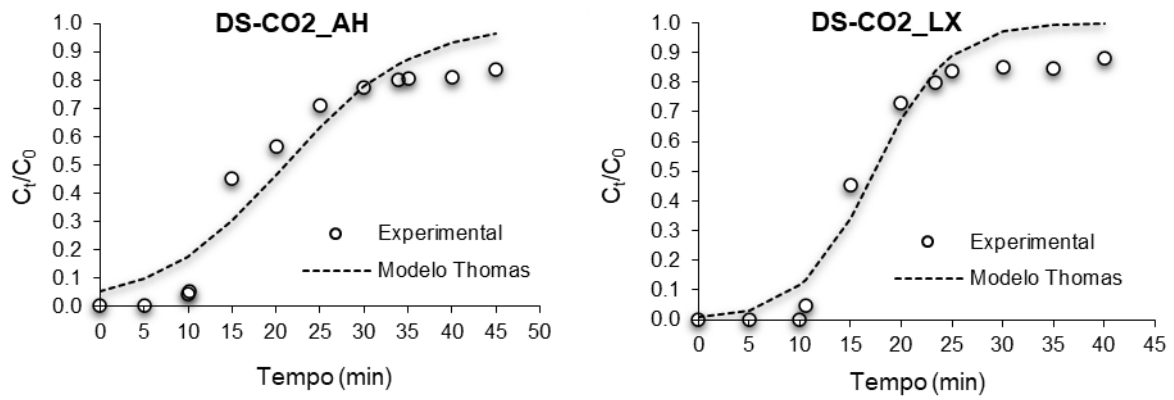


Figura 24 - Curvas de rutura para os ensaios em coluna com o carvão DS-CO2 para adsorção de ácidos húmicos a partir de solução sintética (esquerda) e de lixiviado (direita).

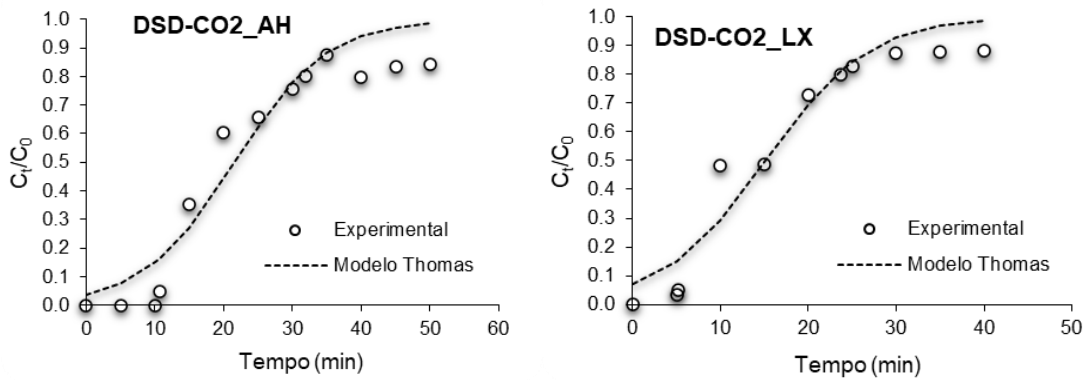


Figura 25 - Curvas de rutura para os ensaios em coluna com o carvão DSD-CO2 para adsorção de ácidos húmicos a partir de solução sintética (esquerda) e de lixiviado (direita).

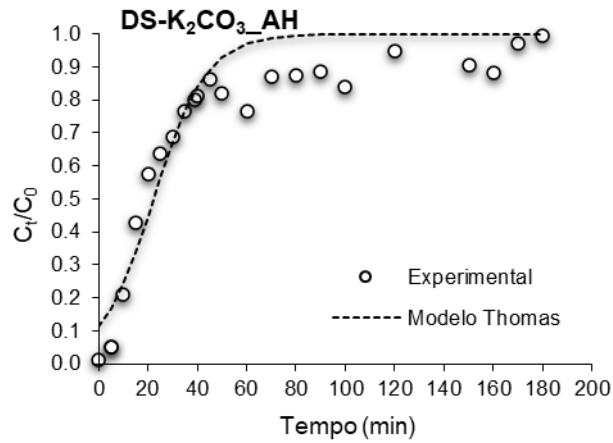


Figura 26 - Curva de ruptura para o ensaio em coluna com o carvão DS-K₂CO₃ para adsorção de ácidos húmicos a partir de solução sintética.

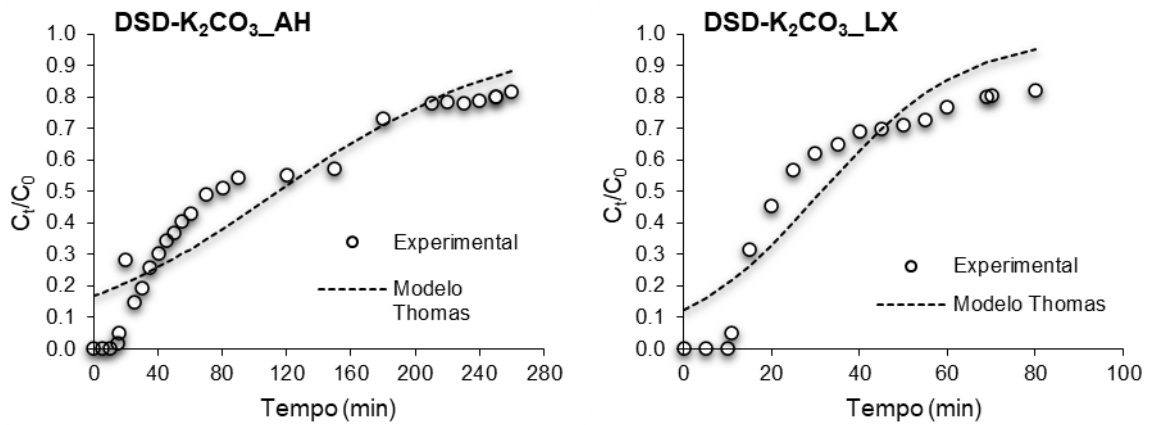


Figura 27 - Curvas de ruptura para os ensaios em coluna com o carvão DSD- K₂CO₃ para adsorção de ácidos húmicos a partir de solução sintética (esquerda) e de lixiviado (direita).

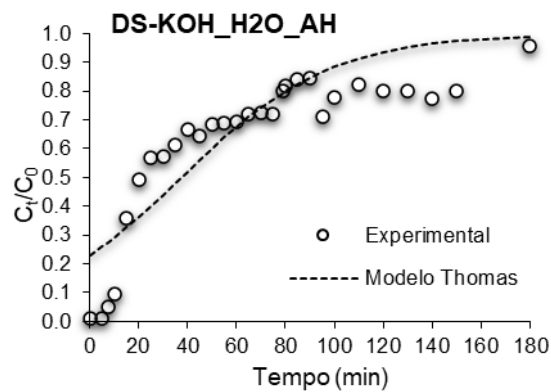


Figura 28 - Curva de ruptura para o ensaio em coluna com o carvão DS-KOH_H₂O para adsorção de ácidos húmicos a partir de solução sintética.

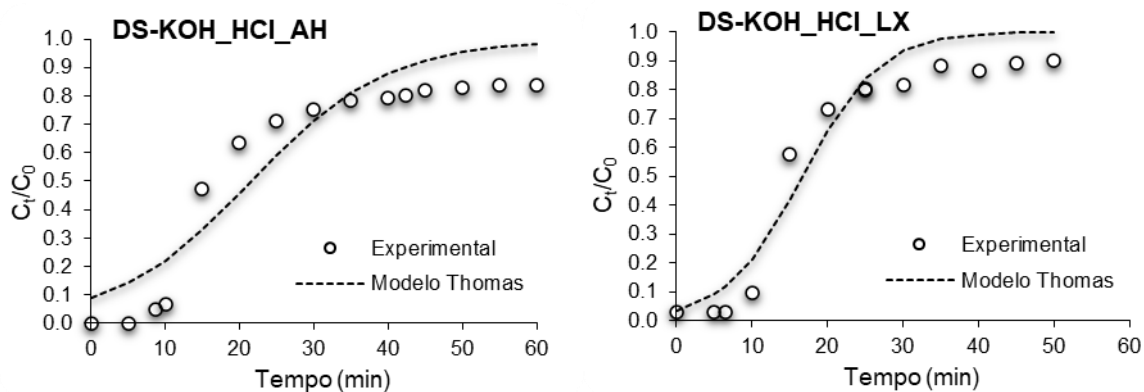


Figura 29 - Curvas de ruptura para os ensaios em coluna com o carvão DS-KOH_HCl para adsorção de ácidos húmicos a partir de solução sintética (esquerda) e de lixiviado (direita).

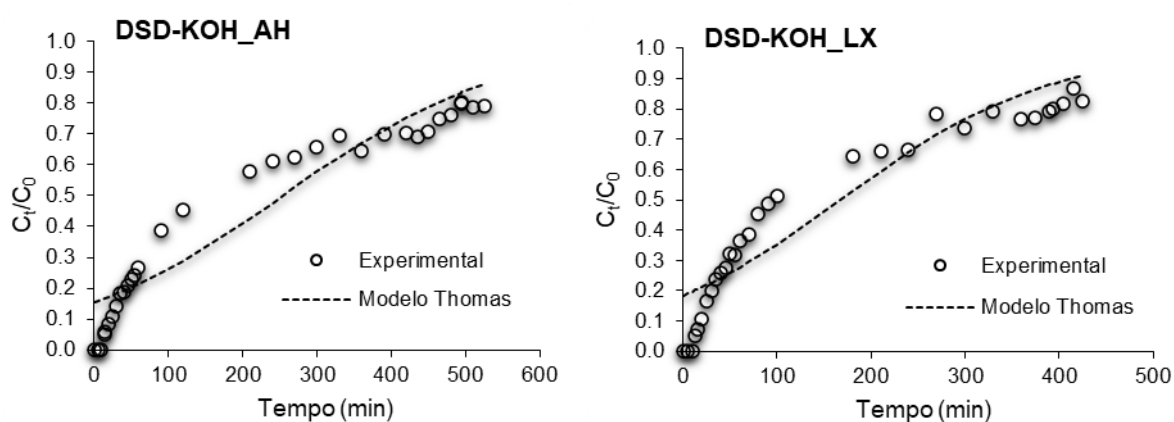


Figura 30 - Curvas de ruptura para os ensaios em coluna com o carvão DSD-KOH para adsorção de ácidos húmicos a partir de solução sintética (esquerda) e de lixiviado (direita).

A tabela 13 apresenta os parâmetros obtidos após a aplicação do modelo de Thomas às curvas de ruptura experimentais.

Tabela 13 - Parâmetros determinados pelo ajuste do modelo de Thomas às curvas de ruptura.

Carvão	Solução	$q_{total\ exp}$ (mg/g)	$q_{tot\ modelo}$ (mg/g)	k_{th} (ml/min.mg)	SMQ	R^2
BDH	AH	11,5	13,1	10,3	0,25	0,908
	LX	11,2	11,6	16,3	0,15	0,950
DS-CO ₂	AH	12,3	13,0	13,5	0,12	0,925
	LX	9,9	10,3	27,5	0,09	0,965
DSD-CO ₂	AH	11,7	12,3	15,5	0,14	0,933
	LX	7,8	8,5	18,2	0,09	0,942
DS-K ₂ CO ₃	AH	11,0	11,7	9,6	0,22	0,935
	LX	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
DSD-K ₂ CO ₃	AH	66,4	66,1	1,44	0,28	0,874
	LX	37,5	36,0	6,27	0,25	0,851
DS-KOH_H2O	AH	20,9	21,5	2,83	0,47	0,801
	LX	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
DS-KOH_HCl	AH	16,0	13,4	10,4	0,23	0,888
	LX	10,1	10,7	18,5	0,12	0,955
DSD-KOH	AH	144,1	162,1	0,62	0,26	0,907
	LX	91,4	94,2	0,95	0,32	0,884

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 13 observa-se que de um modo geral o modelo de Thomas apresenta ajustes razoáveis aos dados experimentais, com coeficientes de determinação, R^2 , acima de 0,9. No entanto, os ajustes às curvas de ruptura obtidas nos ensaios com os carvões derivados das ativações químicas apresentam R^2 abaixo de 0,9. De facto, olhando para as curvas consegue-se perceber pelos rápidos tempos de ruptura e pelos longos tempos de saturação, que o modelo de Thomas não seria o melhor para modelar os dados experimentais.

O modelo de Thomas tem como pressupostos a não ocorrência de dispersão axial, parte do princípio de que o processo segue uma cinética de adsorção-dessorção de Langmuir e que a força motriz obedece a uma cinética de reação de segunda ordem reversível. Além disso, o modelo não tem em conta limitações à difusão interna e externa [41] Assim, assume-se que os processos de adsorção em contínuo de ácidos húmicos com colunas empacotadas com os carvões provenientes das ativações químicas apresentavam limitações à transferência de massa e/ou a cinética de adsorção seguia outra ordem. Em particular, os carvões DSD- K_2CO_3 e DSD-KOH apresentaram tempos de saturação muito longos, situação que o modelo de Thomas não prevê, pois o modelo aplica-se apenas para curvas em forma de S. O baixo tamanho de partícula de carvão utilizado nas colunas de adsorção, 106 - 150 μm , não justifica a existência destas limitações difusionais, pelo que se assume que a resistência à transferência de massa estará associada às propriedades intrínsecas dos próprios carvões.

Observando as curvas obtidas com os carvões DSD- K_2CO_3 e DSD-KOH, observa-se o que parece ser uma adsorção multi-etapa ou uma mudança de mecanismo de adsorção durante o processo.

De qualquer das formas, as capacidades de adsorção calculadas pelo modelo de Thomas são semelhantes às calculadas experimentalmente, confirmando as maiores capacidades de adsorção obtidas para os carvões DSD- K_2CO_3 e DSD-KOH. As constantes cinéticas de Thomas obtidas com o modelo confirmam a cinética lenta associada aos processos de adsorção com estes últimos 2 carvões, mas em particular para o carvão DSD-KOH que foi também o que apresentou o tempo de saturação mais elevado.

5. Conclusão e trabalho futuro

Os carvões ativados produzidos neste trabalho resultaram de lamas de ETAR carbonizadas e ativadas com agentes químicos alcalinos, K_2CO_3 e KOH , e agentes gasosos, CO_2 e tiveram como base de comparação um carvão comercial, BDH. Os carvões produzidos foram depois aplicados na adsorção de ácidos húmicos presentes em solução sintética ou numa amostra de lixiviado recolhida num aterro sanitário, em modo contínuo em colunas de leito fixo.

Das caracterizações realizadas às lamas, foi possível notar que estas possuíam grandes quantidades de metais pesados, o que sugere que há descargas industriais juntamente com os resíduos urbanos. No entanto, o procedimento de desmineralização a que as lamas foram submetidas, conseguiu uma redução de 47,5% do teor de matéria inorgânica e um conseqüente aumento do teor de carbono. Já das análises realizadas ao lixiviado, foi possível perceber que este continha quantidades de CQO, CBO e pH dentro dos valores comuns para uma amostra de lixiviado considerado como intermédio/estável, pelo que se assume que a sua carga orgânica será maioritariamente ácidos húmicos e fúlvicos.

Os carvões de lamas que não sofreram desmineralização (DS), apresentaram rendimentos de ativação mais elevados em relação aos carvões de lamas desmineralizadas (DSD) e por sua vez, os carvões resultantes da ativação física com CO_2 apresentaram os rendimentos de ativação mais elevados, comparativamente aos carvões obtidos nas ativações químicas. No entanto, o baixo rendimento de ativação dos carvões derivados das lamas DSD foi compensado com elevadas áreas específicas comparáveis à área superficial do carvão comercial BDH. Os carvões resultantes da ativação com CO_2 apresentaram áreas específicas relativamente baixas. Relativamente à química de superfície, os carvões derivados de lamas foram caracterizados por elevados teores de minerais e caráter alcalino, enquanto o carvão comercial apresentou baixo teor de cinzas e propriedades ácidas.

Nos ensaios de adsorção de ácidos húmicos (AHs) observou-se que os carvões que providenciavam maiores altura de leito (Z), proporcionavam uma zona de transferência de massa (ZTM) mais elevada, demonstrando ser os que conseguiam maiores capacidades de adsorção de AHs, pelo fato de que quanto maior a altura do leito maior o contato que as soluções de ácidos húmicos e lixiviado tinham com o leito de carvão. Também foi possível comprovar que os carvões com essas características, nomeadamente as amostras DSD- K_2CO_3 e DSD- KOH , tiveram tempos de saturação superiores aos restantes por conta da transferência de massa mais elevada. A capacidade de adsorção total (q_{total}) da coluna foi assim superior para esses carvões. Contudo, em relação à eficiência de remoção de AHs da coluna, estes carvões apresentaram os valores mais baixos devido aos seus longos tempos de saturação.

Concluiu-se também que as colunas apresentavam pior desempenho na remoção de AHs a partir de um lixiviado real do que a partir da solução sintética de AHs devido à influência negativa de outros componentes presentes no lixiviado, que podiam exercer efeito de competição.

A aplicação do modelo de Thomas às curvas de rutura experimentais não conseguiu em alguns casos um bom ajuste devido às cinéticas de adsorção muito longas que poderão estar associadas a limitações difusionais ou ao próprio mecanismo de adsorção.

Concluiu-se assim que os carvões provenientes de ativação das lamas com KOH apresentam a maior capacidade de adsorção de AHs, 91,4 – 144,1 mg/g, em particular o carvão derivado de lamas submetidas a desmineralização, apresentando-se como uma alternativa viável e com desempenho francamente superior ao do carvão comercial. Os carvões provenientes das ativações com K_2CO_3 também apresentaram bons resultados com a vantagem de o agente de ativação ser menos agressivo e corrosivo que o KOH.

Num trabalho futuro, para estas lamas, poder-se-iam testar outros agentes de ativação. Outra hipótese seria a mudança do tipo de pré-tratamento, uma vez que se usou apenas HCL, podendo se alternar para outro químico ou experimentar pré-tratamentos físicos ou biológicos. Ainda se poderia considerar outro tipo de tratamento térmico como micro-ondas, gasificação ou carbonização hidrotérmica, apesar de os resultados não variarem tanto nestas opções.

6. Bibliografia

- [1] J. Guerra, “Tratamento de efluentes industriais em aglomerados industriais,” 2009.
- [2] V. R. F. Ascensão, “Arranque e Exploração de ETAR,” 2014.
- [3] D. J. R. Sampaio, “Análise da viabilidade técnica da utilização de lama de ETA para substituição parcial de cimento na produção de betão (Análise da viabilidade técnica da utilização de lama de WTP para substituição parcial de cimento na produção de betão),” *Fac. Eng. Univ. do Porto.*, p. 72, 2017.
- [4] P. Rodrigues, “Degradação Electroquímica Aplicada ao Tratamento de Lixiviados de Aterros Sanitários,” 2010.
- [5] H. M. Monte, M. T. Santos, A. M. Barreiros, and A. Albuquerque, *Tratamento de Águas Residuais - Operações e Processos de Tratamento Físico e Químico*. 2016.
- [6] J. C. Gonçalves, “Análise das tecnologias correntes para o tratamento e secagem de lamas de ETAR,” *Univ. Coimbra*, p. 72, 2017.
- [7] M. M. Monte, “Contributo para o estudo da valorização energética de biogás em Estações de Tratamento de Águas Residuais,” *Univ. Nov. Lisboa. Fac. Ciências E Tecnol.*, pp. 1–178, 2010.
- [8] “WISE freshwater Portugal.” [Online]. Available: <https://water.europa.eu/freshwater/countries/uwwt/portugal>. [Accessed: 04-Dec-2021].
- [9] “Águas residuais urbanas | Relatório do Estado do Ambiente.” [Online]. Available: <https://rea.apambiente.pt/content/águas-residuais-urbanas>. [Accessed: 04-Dec-2021].
- [10] D. Fyttili and A. Zabaniotou, “Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods-A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, no. 1, pp. 116–140, 2008, doi: 10.1016/j.rser.2006.05.014.
- [11] M. Pires, “Análise da eficiência do processo de digestão anaeróbia de lamas da ETAR municipal do Choupal. Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra,” 2015.
- [12] E. Wiśniowska, A. Grobelak, P. Kokot, and M. Kacprzak, “Sludge legislation-comparison between different countries,” *Ind. Munic. Sludge Emerg. Concerns Scope Resour. Recover.*, pp. 201–224, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-815907-1.00010-6.
- [13] V. Singh, H. C. Phuleria, and M. K. Chandel, “Estimation of energy recovery potential of sewage sludge in India: Waste to watt approach,” *J. Clean. Prod.*, vol. 276, p. 122538, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122538.
- [14] P. Hadi, M. Xu, C. Ning, C. Sze Ki Lin, and G. McKay, “A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment,” *Chem. Eng. J.*, vol. 260, pp. 895–906, 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.08.088.
- [15] “Eurostat - Data Explorer,” *Sewage sludge production and disposal*, 2021. [Online]. Available: http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?lang=en&dataset=env_ww_spd. [Accessed: 09-Aug-2021].
- [16] “Population - Worldometer.” [Online]. Available: <https://www.worldometers.info/population/>. [Accessed: 17-Oct-2021].
- [17] G. Chen *et al.*, “Environmental, energy, and economic analysis of integrated treatment of municipal solid waste and sewage sludge: A case study in China,” *Sci. Total Environ.*,

vol. 647, pp. 1433–1443, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.104.

- [18] I. Santos, “Diagnóstico E Avaliação Da Gestão De Lixiviados Produzidos Em Aterros Sanitários De Resíduos Urbanos,” *Fac. Ciências e Tecnol.*, p. 184, 2008.
- [19] D. Martins, I. Y. Numai, A. P. J. Scandelai, L. C. Filho, and C. R. G. Tavares, “Tratamento de lixiviado de aterro sanitário via oxidação em água supercrítica,” *Congr. ABES - FENASAN*, no. 1, pp. 1–9, 2017.
- [20] L. Antônio, O. Nunes, G. L. Gomes, and N. A. Gomes, “Impactos ambientais ocasionados pelo lançamento de lixiviado de aterro sanitário no meio ambiente: uma revisão,” no. 2006, pp. 1–3, 2015.
- [21] R. Campos, “Estudo da tratabilidade de ácidos húmicos e lixiviado de aterro sanitário por lodos ativados em escala de bancada,” 2013.
- [22] S. Chianese, A. Fenti, P. Iovino, D. Musmarra, and S. Salvestrini, “Sorption of organic pollutants by humic acids: A review,” *Molecules*, vol. 25, no. 4, pp. 1–17, 2020, doi: 10.3390/molecules25040918.
- [23] B. A. G. De Melo, F. L. Motta, and M. H. A. Santana, “Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 62, pp. 967–974, 2016, doi: 10.1016/j.msec.2015.12.001.
- [24] N. N. Rupiasih, “A Review : Compositions , Structures , Properties and Applications of Humic Substances,” *J. Adv. Sci. Technol.*, vol. 8, no. June 2005, pp. 16–25, 2016.
- [25] M. E. Abdel-Raouf, N. Maysour, R. K. Farag, and M. Abdul-Raheim, “Wastewater Treatment Methodologies , Review Article International Journal of Environment & Agricultural Science Wastewater Treatment Methodologies , Review Article,” *Int. J. Environ. Agric. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–25, 2019.
- [26] K. Y. Foo and B. H. Hameed, “An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, no. 1–3, pp. 54–60, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.038.
- [27] Y. L. Chen and S. S. Wu, “Study on leachate adsorption by activated carbon made from sewage sludge and straw,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 955–959, pp. 2212–2216, 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.955-959.2212.
- [28] Y. He, X. Liao, L. Liao, and W. Shu, “Low-cost adsorbent prepared from sewage sludge and corn stalk for the removal of COD in leachate,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, no. 13, pp. 8157–8166, 2014, doi: 10.1007/s11356-014-2755-5.
- [29] K. Yang and J. T. Fox, “Adsorption of Humic Acid by Acid-Modified Granular Activated Carbon and Powder Activated Carbon,” *J. Environ. Eng.*, vol. 144, no. 10, p. 04018104, 2018, doi: 10.1061/(asce)ee.1943-7870.0001390.
- [30] C. E. Gokce, S. Guneysu, S. Aydin, and S. Arayici, “Comparison of Activated Carbon and Pyrolyzed Biomass for Removal of Humic Acid From Aqueous Solution,” *Open Environ. Pollut. Toxicol. J.*, vol. 1, no. 1, pp. 43–48, 2009, doi: 10.2174/1876397900901010043.
- [31] Z. A. Ghani, M. S. Yusoff, N. Q. Zaman, M. F. M. A. Zamri, and J. Andas, “Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate,” *Waste Manag.*, vol. 62, pp. 177–187, 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.02.026.
- [32] H. R. Hwang, W. J. Choi, T. J. Kim, J. S. Kim, and K. J. Oh, “The preparation of an adsorbent from mixtures of sewage sludge and coal-tar pitch using an alkaline hydroxide activation agent,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 83, no. 2, pp. 220–226, 2008, doi: 10.1016/j.jaap.2008.09.011.

- [33] S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, and M. Notarnicola, "Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review," *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 9, pp. 10–40, 2016, doi: 10.1016/j.susmat.2016.06.002.
- [34] S. Isabel, S. Martins, D. Maria, and M. Serrano, "Carvões como agentes de descontaminação em casos de envenenamento oral agudo e sobredosagem de medicamento," 2017.
- [35] F. Huelva, "Carbones como agentes de descontaminación en casos de envenenamiento oral agudo y sobredosis medicinal," *Esc. Técnica Super. Ing. Univ. Huelva*, pp. 1–50, 2017.
- [36] R. F. do Nascimento, A. C. A. de Lima, C. B. Vidal, D. de Q. Melo, and G. S. C. Raulino, "Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais," *Univ. Fed. do Ceará*, 2014.
- [37] H. Patel, "Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review," *Appl. Water Sci.*, vol. 9, no. 3, pp. 1–17, 2019, doi: 10.1007/s13201-019-0927-7.
- [38] M. M. G. Rocha, "Valorização de lamas de ETAR em adsorventes para tratamento de lixiviados de aterro," 2021.
- [39] P. S. A. Oliveira, "Remoção de azul de metileno numa coluna de adsorção com enchimento de casca de noz carbonizada," *Dissertação*, p. 70, 2009.
- [40] R. Han, Y. Wang, W. Zou, Y. Wang, and J. Shi, "Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column," *J. Hazard. Mater.*, vol. 145, no. 1–2, pp. 331–335, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.12.027.
- [41] Z. Xu, J. G. Cai, and B. C. Pan, "Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems," *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, vol. 14, no. 3, pp. 155–176, 2013, doi: 10.1631/jzus.A1300029.
- [42] N. B. Jahromi, A. Fulcher, and F. Walker, "What Is Biochar and How Different Biochars Can Improve Your Crops," *Nat. Resour. Environ. Qual.*, pp. 1–6, 2021.
- [43] I. P. C. Nóbrega, "Efeitos do Biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: Sequestro de Carbono no solo," *Inst. Super. Agron. da Univ. Técnica Lisboa*, p. 35, 2011.
- [44] A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, and M. Barczak, "Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - A critical review," *Chemosphere*, vol. 58, no. 8, pp. 1049–1070, 2005, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.09.067.
- [45] H. Yang *et al.*, "Utilization of biochar for resource recovery from water: A review," *Chem. Eng. J.*, vol. 397, no. February, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125502.
- [46] A. Ahmadpour and D. D. Do, "The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation," *Carbon N. Y.*, vol. 34, no. 4, pp. 471–479, 1996, doi: 10.1016/0008-6223(95)00204-9.
- [47] M. Bernardo and N. Lapa, "Critical discussion on activated carbons from bio - wastes - environmental risk assessment," no. June, 2016.
- [48] M. A. Lillo-Ródenas, J. P. Marco-Lozar, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, "Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 80, no. 1, pp. 166–174, 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2007.01.014.
- [49] Z. Heidarinejad, M. H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali, and M. Sillanpää, "Methods for preparation and activation of activated carbon: a review," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 18, no. 2, pp. 393–415, 2020, doi: 10.1007/s10311-019-00955-0.

- [50] L. Yue *et al.*, "CO₂ adsorption at nitrogen-doped carbons prepared by K₂CO₃ activation of urea-modified coconut shell," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 511, pp. 259–267, 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2017.09.040.
- [51] "Ficha de informação de segurança de produto químico - ácido húmico," 2021.
- [52] I. Sierra, U. Iriarte-Velasco, M. Gamero, and A. T. Aguayo, "Upgrading of sewage sludge by demineralization and physical activation with CO₂: Application for methylene blue and phenol removal," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 250, pp. 88–99, 2017, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.05.020.
- [53] A. Ros, M. A. Lillo-Ródenas, E. Fuente, M. A. Montes-Morán, M. J. Martín, and A. Linares-Solano, "High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors," *Chemosphere*, vol. 65, no. 1, pp. 132–140, 2006, doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.02.017.
- [54] K. M. Smith, G. D. Fowler, S. Pullket, and N. J. D. Graham, "Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications," *Water Res.*, vol. 43, no. 10, pp. 2569–2594, 2009, doi: 10.1016/j.watres.2009.02.038.
- [55] P. Boguta and Z. Sokołowska, "Interactions of humic acids with metals," *Interact. humic acids with Met.*, vol. 1, pp. 1689–1699, 2013.
- [56] R. von Wandruszka, "Humic acids: Their detergent qualities and potential uses in pollution remediation," *Geochem. Trans.*, vol. 1, pp. 10–15, 2000, doi: 10.1039/b001869o.