

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS
HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL**

**REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO DE ÁGUAS DE
ABASTECIMENTO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO
GRANULAR**

MARINA BERGAMASCHI TEIXEIRA

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos
Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção de título de
Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental**

Orientador: Prof. Antônio Domingues Benetti

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Olinto Monteggia – IPH/UFRGS

Prof. Dr. Gino Roberto Gehling – IPH/UFRGS

Profa. Dra. Marlize Cantelli – Engenharia Química/PUCRS

Porto Alegre
outubro de 2014

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Antônio Domingues Benetti, pelo incentivo, pela atenção, pelo empréstimo de seus livros pessoais e pelas orientações.

Agradeço à Mara Domingues e Tiago Centurião, técnicos de laboratório, pelo apoio técnico e profissional dado para a execução das análises desta pesquisa.

Agradeço à Rafaela Jung, bolsista de iniciação científica, pelo auxílio e parceria na execução das coletas e análises desta pesquisa.

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Hidráulicas, por disponibilizar seu laboratório para execução dos ensaios e das análises.

Agradeço ao Departamento Municipal de Água e Esgotos, por permitir o acesso às suas instalações.

Agradeço à FINEP – Financiadora de Estudos e Projetos pelo financiamento da pesquisa através do projeto “Desenvolvimento de sistemas de tratamento de águas para consumo humano utilizando técnicas avançadas (membranas ou carvão ativado) acopladas ou não a tecnologias convencionais, com vistas à remoção de micropoluentes e microcontaminantes para o atendimento as normas de potabilidade”.

Agradeço ao meu pai Sergio e à minha mãe Cida pela presença na minha vida, pelas conversas, conselhos e carinhos.

Agradeço ao Pedro, meu amor e companheiro, por dividir sua vida comigo e por juntos termos gerado uma nova vida, que a cada dia cresce e se desenvolve de uma forma tão linda.

Agradeço a minha filha Cecília por existir na minha vida.

RESUMO

TEIXEIRA, M. B. **Remoção de carbono orgânico dissolvido de águas de abastecimento por adsorção em carvão ativado granular**. 2014. 75 f. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisas Hidráulicas. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

A crescente contaminação dos sistemas de água doce com milhares de compostos químicos naturais e industriais é um dos principais problemas ambientais enfrentados pela humanidade. Embora a maioria destes compostos esteja presente em baixas concentrações, muitos deles podem causar efeitos danosos à saúde. Adicionalmente ao aumento da poluição, com a descarga de fertilizantes, pesticidas, fármacos, detergentes, derivados de petróleo, entre outros, grande parte das instalações para tratamento de água no Brasil opera com sistema convencional, não atuando de forma eficiente na remoção desses microcontaminantes. Carvão ativado em pó (CAP) e granular (CAG) tem sido utilizados em muitos países para remoção de microcontaminantes e substâncias que causam gosto e odor na água. No Brasil já foram desenvolvidas diversas pesquisas com o emprego de CAP para remoção de gosto e odor e alguns contaminantes específicos de águas de abastecimento. Neste trabalho foi testado um CAG produzido a partir de cascas de coco para remoção por adsorção de microcontaminantes orgânicos de águas de abastecimento. A água utilizada nos experimentos foi coletada no ponto de captação da Estação de Tratamento de Água (ETA) Lomba do Sabão. Para a caracterização da capacidade adsorptiva do carvão foram realizados seis ensaios de isotermas de adsorção e quatro ensaios em colunas de leito fixo, projetada com base na norma ASTM D 3922. Os microcontaminantes orgânicos foram quantificados pela concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), medido em analisador de carbono orgânico e por absorbância em espectrofotômetro em comprimento de onda de 254nm. Os resultados indicam que o carvão utilizado tem baixa capacidade de adsorver a mistura de microcontaminantes presentes na água de abastecimento, quantificados como COD. Isto se deve, provavelmente, a falta de afinidade entre muitos destes compostos e o carvão.

Palavras-chave: carvão ativado granular; carbono orgânico dissolvido; microcontaminantes adsorção; água de abastecimento.

ABSTRACT

TEIXEIRA, M. B. **Dissolved organic carbon removal from source water by granular activated carbon.** 2014. 75 f. M.Sc. Dissertation – Instituto de Pesquisas Hidráulicas. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Pollution growth in water bodies brought by daily discharge of thousands of chemicals from anthropogenic sources is one of the main environmental issues confronting humankind. Although most of these chemicals are present in very low concentrations, they can still be hazardous to health. Additionally to the increasing levels of pollution brought by discharges of fertilizers, pesticides, prescription drugs and pharmaceuticals, detergents, and petroleum derivatives, among others, the standard processes that are used in drinking water treatment plants in Brazil are not effective to remove these micropollutants. Powdered (PAC) and granular (GAC) activated carbon have been used in many countries to remove micropollutants and taste and odor-causing substances from water. In Brazil, research has been made using PAC to remove taste and odor substances and specific micropollutants from water. In this research, GAC produced from coconut shells was used to test the removal of organic micropollutants present in source water by adsorption. Water used in this research was collected at the intake of Lomba do Sabão drinking water treatment plant in Porto Alegre. In order to assess the GAC adsorption capacity, six isotherm (batch) and four column (continuous flow) assays were performed according to ASTM D 3922 standard. Organic micropollutants were quantified by the concentration of dissolved organic carbon (DOC) and by ultraviolet absorption at 254 nm wavelength. The results suggest that the tested GAC have limited capability in adsorb the complex mixture of micropollutants that are present in source water, as measured by DOC. This is probably caused by lack of affinity between many micropollutants present in the mixture and the carbon.

Key-words: granular activated carbon; dissolved organic carbon; micropollutants; adsorption; drinking water.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 OBJETIVOS.....	13
2.1 OBJETIVO GERAL.....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1 ADSORÇÃO.....	14
3.1.1 Química da Adsorção.....	14
3.1.2 Isotermas de Equilíbrio.....	16
3.2 MICROCONTAMINANTES.....	22
3.2.1 Matéria Orgânica Natural.....	23
3.2.2 Fármacos, desreguladores endócrinos e produtos de uso pessoal.....	24
3.2.3 Componentes que causam gosto e odor.....	25
3.3 CARVÃO ATIVADO.....	26
3.3.1 Histórico.....	27
3.3.2 Produção e Reativação.....	28
3.3.3 Características do Carvão Ativado.....	29
3.3.4 Adsorção em CAG.....	31
3.3.5 Curva de Transpasse (Ruptura).....	32
4 METODOLOGIA.....	37
4.1 ÁGUA DE ABASTECIMENTO UTILIZADA.....	37
4.2 PADRÃO DE CARBONO ORGÂNICO.....	39
4.3 CARVÃO UTILIZADO.....	39
4.3 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	40
4.3.1 Isoterma de Adsorção.....	40
4.3.2 Operação da Coluna de Carvão Ativado.....	41
4.3.3 Análises para Monitoramento do Sistema.....	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1 CARACTERÍSTICAS DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR.....	43
5.2 ENSAIOS DE ISOTERMAS.....	44
5.2.1 Isotermas de adsorção para água de abastecimento.....	44
5.2.2 Isotermas de adsorção para solução padrão de COD.....	52
5.3 ENSAIOS EM COLUNA.....	53
5.3.1 Coluna de carvão ativado com água de abastecimento.....	53
6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	61
REFERÊNCIAS.....	63
ANEXO A.....	68_Toc397679972
ANEXO B.....	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da relação entre os três componentes do sistema de adsorção	16
Figura 2: Representação das diferentes formas de isothermas de adsorção	17
Figura 3: Isotherma de Langmuir linearizada	20
Figura 4: Isotherma de Freundlich (a) normal e (b) linearizada.....	21
Figura 5: Composição da matéria orgânica dissolvida.....	23
Figura 6: Fluxograma da produção de carvão ativado	28
Figura 7: Esquema da estrutura interna dos poros de carvão ativado	31
Figura 8: Representação de uma coluna de CAG e a curva de transpasse	32
Figura 9: Balanço de massas de uma fatia infinitesimal da coluna de carvão ativado.....	33
Figura 10: Mapa localizando a ETA e a Represa da Lomba do Sabão	38
Figura 11: Reservatório da Lomba do Sabão, em outubro de 2012	38
Figura 12: Esquema da montagem da coluna de CAG.....	41
Figura 13: Gráficos linearizados de isothermas de Freundlich relativas à adsorção de COD....	46
Figura 14: Gráficos linearizados de isothermas de Langmuir relativas à adsorção de COD	47
Figura 15: Gráficos de isothermas lineares relativas à adsorção de COD.....	48
Figura 16: Isotherma de Freundlich com valores médios de C_e e q_e	49
Figura 17: Isotherma linear com valores médios de C_e e q_e	49
Figura 18: Isotherma de Freundlich.....	50
Figura 19: Isothermas de Freundlich para o DEHP	51
Figura 20: Isothermas de Freundlich para o PCB.....	51
Figura 21: Isothermas de Freundlich para o DDT	52
Figura 22: Gráficos linearizados de isothermas de Freundlich relativas à adsorção de COD....	53
Figura 23: Gráficos mostrando as concentrações de COD nas saídas da coluna.	55
Figura 24: Gráficos mostrando os valores das absorvâncias nas saídas da coluna.	56
Figura 25: Gráficos mostrando os valores de cor nas saídas da coluna.	57
Figura 26: Gráfico mostrando as concentrações médias de COD efluente e desvios padrões nas saídas da coluna.....	58
Figura 27: Gráfico mostrando os valores médios de absorvâncias UV_{254} efluente e desvios padrões nas saídas da coluna.	59
Figura 28: Gráfico mostrando os valores médios de cor e desvios padrões nas saídas da coluna.	59

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Forças ativas nas interfaces envolvidas na adsorção.....	15
Quadro 2: Resumo dos parâmetros físico-químicos que foram analisados.....	42
Quadro 3: Caracterização do carvão ativado granular 119.....	43
Quadro 4: Características complementares analisadas do CAG 119	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentrações de equilíbrio atingidas nos seis ensaios realizados	44
Tabela 2: Massas de COD adsorvidas por unidade de massa de carvão ativado	44
Tabela 3: Coeficientes de determinação do ajuste de dados às isothermas de Freundlich, Langmuir e linear.....	45
Tabela 4: Valores médios e desvios padrões das concentrações de equilíbrio de COD e de massas de COD adsorvidas por unidades de massa de carvão	45
Tabela 5: Equações de Freundlich de três contaminantes orgânicos.....	51
Tabela 6: Parâmetros utilizados nos ensaios de coluna.....	54
Tabela 7: Concentrações de COD e valores de UV ₂₅₄ e cor no efluente da coluna de carvão ativado no início e no fim do ensaio e sem passar na coluna	54

LISTA DE SIGLAS E ABRVIAÇÕES

CAG	Carvão Ativado Granular
CAP	Carvão Ativado em Pó
COA	Carbono Orgânico Assimilável
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CODB	Carbono Orgânico Dissolvido Biodegradável
COS	Compostos Orgânicos Sintéticos
COT	Carbono Orgânico Total
DE	Desreguladores Endócrinos
EBTC	Tempo de Contato de Leito Vazio
ETA	Estação de Tratamento de Água
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
KHP	Biftalato de Potássio
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
MON	Matéria Orgânica Natural
PROSAB	Programa de Pesquisas em Saneamento Básico
RLS	Represa Lomba do Sabão
SNIS	Sistema Nacional de Informação sobre Saneamento
UV ₂₅₄	Absorbância a Radiação Ultravioleta ao Comprimento de Onda 254nm

1 INTRODUÇÃO

O aumento da população e dos aglomerados urbanos, a industrialização de produtos, alimentos e bens de consumo outrora menos processados, a utilização em larga escala de fertilizantes e agrotóxicos na agricultura e a produção extensiva de animais, estão diretamente associados à degradação ambiental e à poluição de recursos hídricos. A produção anual de produtos químicos sintéticos excede a 300 milhões de toneladas. Todos os dias mais de 100.000 compostos orgânicos sintéticos (COS) são utilizados pela sociedade moderna (SCHWARZENBACH, *et al.*, 2003). Esses compostos incluem produtos farmacêuticos, cosméticos, aditivos alimentares, pesticidas, fertilizantes, solventes, detergentes, plastificantes, corantes, entre outros. Adicionalmente, a principal fonte de energia utilizada para locomoção e transporte é o petróleo e seus derivados.

Com a drenagem urbana e os despejos de esgotos domésticos e industriais, esses poluentes chegam aos cursos de água. Os mananciais, ricos em fertilizantes e matéria orgânica, tornam-se ambientes propícios para o crescimento de cianobactérias, que por sua vez, irão produzir compostos que causam gosto e odor a água, além de liberar cianotoxinas. Gosto e odor na água são as principais causas de reclamação às companhias de saneamento por parte dos consumidores (YOUNG *et al.*, 1996).

A Organização Mundial da Saúde (2011) preconiza o fornecimento de água potável não apenas segura, mas também com aspecto, sabor e odor agradáveis. A água esteticamente desagradável pode diminuir a confiança dos consumidores em relação às companhias de saneamento, levando as pessoas a consumir o líquido de outras fontes, que muitas vezes são menos seguras. Royte (2008) relata que a desconfiança com a qualidade da água ofertada pela rede pública associada a episódios de gosto e odor e presença de microcontaminantes tem causado o aumento no consumo de água engarrafada, em detrimento da que sai da torneira.

O aprimoramento de técnicas analíticas fez com que o número de microcontaminantes identificados e quantificados na água evoluísse significativamente nas últimas décadas. Nesse quadro, cresce a importância dos parâmetros denominados de micropoluentes orgânicos que podem causar efeitos danosos à saúde em teores muito baixos, da ordem de microgramas por litro ($\mu\text{g/L}$) ou até de nanogramas por litro (ng/L) (SCHWARZENBACH *et al.*, 2006).

Grande parte das Estações de Tratamento de Água (ETA) existentes no Brasil foi construída há várias décadas, quando havia menor controle na qualidade das águas de abastecimento e os mananciais eram mais limpos. Essas plantas de tratamento operam, em sua maioria, no sistema convencional, abrangendo os processos de coagulação, floculação, decantação, filtração, e desinfecção (IBGE, 2008). Como consequência, muitas ETA estão com tecnologias defasadas, nem sempre conseguindo remover os novos contaminantes introduzidos nos mananciais. Dessa forma, é preciso que se pense em processos que complementem o tratamento utilizado atualmente para produção de água esteticamente agradável e que não ofereça riscos à saúde humana, atendendo aos padrões de potabilidade. Nesse sentido, o carvão ativado se mostra como uma opção interessante para a geração de água tratada de qualidade.

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado no tratamento de água. Atualmente há uma grande variedade de carvões sendo fabricados e comercializados. Esse material apresenta a capacidade de melhorar o gosto, cor e odor da água, além de atuar na remoção de microcontaminantes orgânicos. Também é empregado na remoção de matéria orgânica dissolvida natural, evitando a formação de um conjunto de compostos tóxicos denominados de subprodutos da desinfecção.

Esta pesquisa avaliou o desempenho de carvão ativado granular na remoção de carbono orgânico dissolvido de água para abastecimento público. O carbono orgânico dissolvido foi utilizado como um parâmetro global de avaliação, representando a presença conjunta de compostos orgânicos naturais e sintéticos na água. Foram realizados ensaios em batelada e em fluxo contínuo.

Este trabalho está dividido em seis capítulos, referências bibliográficas e um anexo. O capítulo 1 introduz o assunto abordado e a motivação para a realização da pesquisa. No capítulo 2 são apresentados os objetivos da pesquisa proposta. O capítulo 3 apresenta a revisão bibliográfica tratando dos principais conceitos e processos relacionados a adsorção em carvão ativado, modelos de isotermas de adsorção, os principais microcontaminantes presentes em mananciais utilizados para o abastecimento de água potável e as características e propriedades do carvão ativado granular. No capítulo 4 é descrita a metodologia aplicada e a caracterização do carvão utilizado nos testes, além do detalhamento dos equipamentos usados e o planejamento dos experimentos. No capítulo 5 são descritos os resultados dos experimentos, além de sua discussão. No capítulo 6 são apresentadas as conclusões do

trabalho, recomendações e aplicabilidade dos resultados. Por último são apresentadas as referências bibliográficas e os anexos, onde se encontram os resultados completos do trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral da pesquisa foi o de avaliar a remoção de carbono orgânico dissolvido presente em água de reservatório utilizada no tratamento de água para consumo humano em filtros de carvão ativado granular.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos da pesquisa foram:

- a) determinar o melhor ajuste de isothermas aos dados experimentais;
- b) determinar a curva de transpasse nos ensaios em coluna;
- c) verificar a adequação do parâmetro carbono orgânico dissolvido para monitorar a eficiência da adsorção em filtros de carvão ativado granular;
- d) verificar a correlação entre as medidas de carbono orgânico dissolvido e de absorbância a radiação ultravioleta ao comprimento de onda 254 nm (UV_{254}) na operação do filtro de CAG.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa, que ocorre na interface de duas fases (gás/sólido ou líquido/sólido). Uma substância presente em fase líquida ou gasosa é adsorvida em uma fase sólida (CRITTENDEN *et al.*, 2012). Neste trabalho será abordada a adsorção de substâncias presentes em meio aquoso em uma fase sólida, que será o carvão ativado.

Os constituintes adsorvidos são denominados de adsorvato e podem ser moléculas (de origem natural ou sintética) ou partículas (que incluem vírus, bactérias, cistos e algas). A fase sólida, onde as moléculas e partículas são adsorvidas, é denominada de adsorvente. Diversas substâncias sólidas podem exercer a função de adsorvente. Por exemplo, na natureza biofilmes crescem aderidos às rochas de córregos; em solos arenosos, onde ocorre a percolação de águas superficiais, se verifica o mesmo fenômeno; argilas e siltes possuem poros onde pode ocorrer a adsorção de bactérias e vírus (HENDRICKS, 2011).

A adsorção desempenha um papel muito importante na melhoria da qualidade da água, sendo empregada para a remoção de: compostos que causam gosto e odor; matéria orgânica natural (MON), que pode reagir com cloro e formar os subprodutos da desinfecção; compostos orgânicos que causam cor; e compostos orgânicos sintéticos. Além disso, esse processo também pode ser aplicado na remoção de compostos inorgânicos, como: perclorato, arsênico e alguns metais pesados que podem causar problemas de saúde pública. Outros materiais também são utilizados como adsorventes para a melhoria da qualidade da água, como as resinas sintéticas e as zeolitas, contudo, o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado em sistemas de tratamento de água (SUMMERS *et al.*, 2011).

3.1.1 Química da Adsorção

A reação química de adsorção pode ser representada pela equação 1. S_V representa um sítio vazio, sem átomo, molécula ou composto adsorvido sobre ele. A combinação de S com A significa que uma unidade de A estará adsorvida sobre o sítio S . Se a reação for reversível,

como ocorre com muitos compostos adsorvidos em carvão ativado, as moléculas continuarão se acumulando na superfície do adsorvente até que a taxa de adsorção (\rightarrow) se iguale a taxa da reação inversa, isto é, dessorção (\leftarrow). Quando isso ocorre o equilíbrio foi atingido e não ocorrerá mais acumulação do adsorvato no adsorvente (SUMMERS et al., 2011).



Onde:

S_v = sítios de adsorção vazios no adsorvente, mmole/m²;

A = concentração do adsorvato, mmole/m²;

$S \cdot A$ = adsorvato adsorvido no adsorvente, mmole/m².

São três os componentes envolvidos no processo de adsorção que interagem entre si: o adsorvente, o adsorvato e o solvente (que normalmente é a água). Diversas forças intermoleculares agem para que a adsorção ocorra (STUMM; MORGAN, 1981). No quadro 1 é apresentado um resumo das principais forças envolvidas no processo de adsorção. Diz-se que o adsorvato está sujeito a adsorção física quando as forças de atração incluem somente as forças físicas, o que exclui as forças covalente e eletromagnética. Em alguns casos é difícil diferenciar a adsorção física da adsorção química. A adsorção física ocorre com forças mais fracas, porém com distâncias maiores (várias camadas) e é mais reversível (CRITTENDEN et al., 2012).

FORÇA	ENERGIA DE INTERAÇÃO (kj/mole)	INTERFACE		
		ADSORVENTE/ ADSORVATO	ADSORVENTE/ ÁGUA	ÁGUA/ ADSORVATO
Repulsão Eletromagnética	> 42	Sim	Não	Não
Atração Eletromagnética	> 42	Sim	Não	Não
Íon / Molécula Neutra	> 42	Sim	Não	Não
Covalente	< 8	Sim	Não	Não
Íon / Dipolo	< 8	Sim	Sim	Sim
Dipolo / Dipolo	< 8	Sim	Sim	Sim
Dipolo / Dipolo induzido	8 - 42	Sim	Sim	Sim
Pontes de Hidrogênio	8 - 42	Sim	Sim	Sim
Van der Waals	8 - 42	Sim	Sim	Sim

Quadro 1: Forças ativas nas interfaces envolvidas na adsorção (STUMM; MORGAN, 1981)

Em geral, o processo de adsorção envolve a acumulação de moléculas de um solvente na superfície exterior e interior (poro) de um adsorvente. Este fenômeno se dá pela interação entre os três componentes envolvidos no sistema de adsorção. Na figura 1 é apresentado um diagrama que representa a relação entre esses componentes. Normalmente, a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato é a principal força de interação que controla a adsorção. Entretanto, a afinidade entre o adsorvato e o solvente (solubilidade) também pode influenciar a adsorção (FURUYA et al., 1997). Por exemplo, quanto mais apolar e maior for o composto, maior será a tendência em ser adsorvido e mais forte será a adsorção. Esse modelo de adsorção é conhecido como ligação hidrofóbica, já que compostos hidrofóbicos irão adsorver no carvão ativado com mais força (CRITTENDEN et al., 2012).

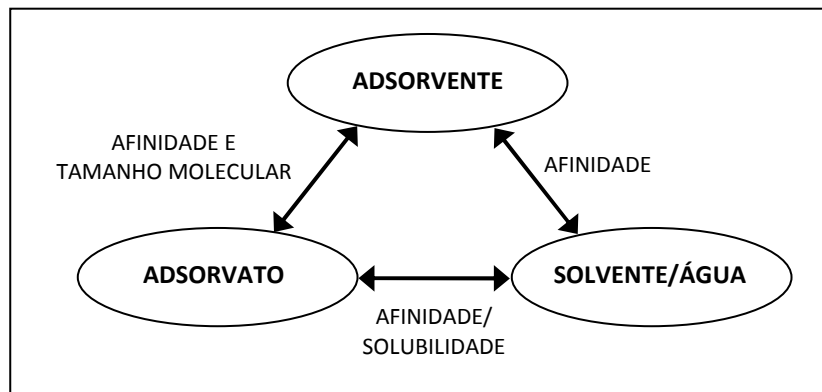


Figura 1: Esquema da relação entre os três componentes do sistema de adsorção (adaptado de FURUYA et al., 1997)

3.1.2 Isotermas de Equilíbrio

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de adsorvato que ele pode acumular. Para encontrar essa relação são realizados estudos com o objetivo de encontrar o equilíbrio entre quantidades conhecidas de adsorvente e concentrações de adsorvato. Desta forma, pode-se construir um gráfico com a relação entre a quantidade do composto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (q_e) e a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução (C_e). Essa relação é chamada de isoterma de adsorção, denominada dessa maneira por ser realizada a temperatura constante. A figura 2 mostra diferentes formas que as isotermas podem assumir (WEBER Jr.; DiGIANO, 1995).

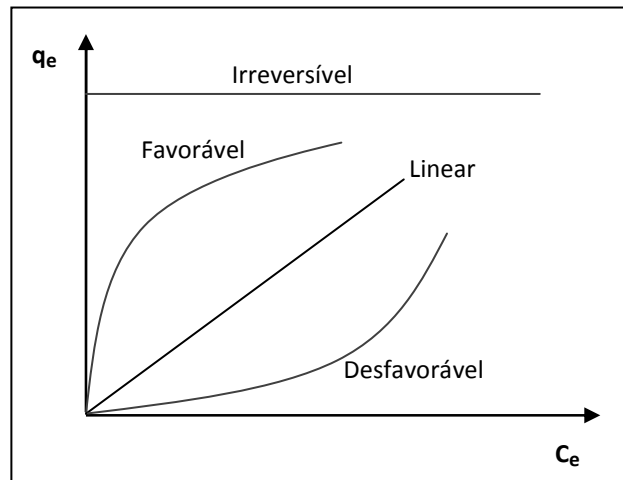


Figura 2: Representação das diferentes formas de isoterma de adsorção (adaptado de WEBER Jr.; DiGIANO, 1995)

O termo favorável é utilizado quando a capacidade de adsorção do adsorvente cresce de forma acentuada com o aumento da concentração do adsorvato, gerando uma isoterma convexa. Esse tipo de adsorção é favorável, pois a taxa de aumento do q_e decresce gradualmente com a diminuição da concentração do contaminante, dessa forma, a utilização do adsorvente será mais eficiente. Por outro lado, o termo desfavorável é utilizado quando a capacidade adsortiva do adsorvente diminui bruscamente com baixas concentrações do adsorvato, fazendo com que o adsorvente perca eficiência rapidamente com a diminuição da concentração do contaminante (WEBER Jr.; DiGIANO, 1995).

Uma grande variedade de modelos foi desenvolvida para caracterizar as isoterma de adsorção. Entre os modelos mais clássicos pode-se citar: o linear, o de Langmuir e o de Freundlich.

3.1.1.1 Isoterma Linear

Uma das ideias mais amplamente discutidas na área é a existência de correlação direta entre a capacidade de adsorção e a hidrofobicidade do adsorvato. Além disso, no caso de adsorventes naturais como solos e sedimentos, discute-se a existência de correlação entre a capacidade de adsorção e o caráter orgânico do adsorvato. Dados de adsorção freqüentemente mostram relações aproximadamente lineares para algumas faixas restritas de concentrações, conforme o modelo representado pela equação 2 (WEBER Jr.; DiGIANO, 1995).

$$q_e = k_D \cdot C_e \quad (\text{equação 2})$$

Onde:

q_e = quantidade do composto adsorvido por unidade de massa do adsorvente;

k_D = coeficiente de distribuição;

C_e = concentração de equilíbrio do adsorvato na solução.

3.1.1.2 Isoterma de Langmuir

No ano de 1918, Irving Langmuir trabalhou com a oxidação de elementos de tungstênio em lâmpadas elétricas de bulbo e desenvolveu um modelo para caracterizar o equilíbrio de adsorção de gases em sólidos (WEBER Jr.; DiGIANO, 1995). A isoterma de Langmuir é utilizada para descrever a relação entre a superfície do adsorvente (fase sólida) e a solução (fase líquida ou gasosa) como um equilíbrio químico reversível (equação 1). A superfície do adsorvente é constituída por sítios de adsorção fixos onde as moléculas de adsorvato podem se ligar quimicamente. Considera-se que a energia de adsorção é constante para todos os sítios de adsorção e que cada sítio é capaz de adsorver somente uma molécula de adsorvato, isto é, o modelo de Langmuir permite a formação de apenas uma camada monomolecular de soluto na superfície (CRITTENDEN et al., 2012). Segundo Ng et al. (2002), este modelo é útil quando há uma forte interação entre a superfície do adsorvente e o adsorvato, de modo que uma única camada é formada. De acordo com a condição de equilíbrio descrita na equação 1, tem-se:

$$K_{ad} = \frac{S \cdot A}{S_v \cdot C_e} = e^{\frac{-\Delta G_{ads}^o}{R \cdot T}} \quad (\text{equação 3})$$

Onde:

K_{ad} = constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir, L/mg;

C_e = concentração de equilíbrio do adsorvato na solução, mg/L;

ΔG_{ads}^o = energia livre para adsorção, J/mole;

R = Constante universal dos gases, 8,314 J/mole.K;

T = temperatura do sistema, K.

Substituindo as incógnitas desconhecidas S_V e C_A por um número fixo de sítios no adsorvente, tem-se:

$$S_T = S_V + S \cdot A = \frac{S \cdot A}{K_{ad} \cdot C_e} + S \cdot A \quad (\text{equação 4})$$

Onde:

S_T = número total de sítios disponíveis na monocamada de adsorção, moles/m².

Rearranjando a equação 4, tem-se:

$$S \cdot A = \frac{S_T}{1 + 1/K_{ad} \cdot C_e} = \frac{K_{ad} \cdot C_e \cdot S_T}{1 + K_{ad} \cdot C_e} \quad (\text{equação 5})$$

Multiplicando ambos os lados da equação pela área superficial por grama e pelo peso molecular, obtém-se a quantidade do composto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (equação 6).

$$q_e = S \cdot A \cdot A_{ad} \cdot M = \frac{K_{ad} \cdot C_e \cdot S_T \cdot A_{ad} \cdot M}{1 + K_{ad} \cdot C_e} = \frac{Q_M \cdot K_{ad} \cdot C_e}{1 + K_{ad} \cdot C_e} = \frac{Q_M \cdot b_A \cdot C_e}{1 + b_A \cdot C_e} \quad (\text{equação 6})$$

Onde:

q_e = concentração de equilíbrio do adsorvato no adsorvente, mg adsorvato/g adsorvente;

A_{ad} = área superficial por grama de adsorvente, m²/g;

M = peso molecular do adsorvato, g/mole;

C_e = concentração de equilíbrio do adsorvato na solução, mg/L;

Q_M = concentração máxima de adsorvato no adsorvente, quando os sítios da monocamada encontram-se saturados, mg adsorvato/g adsorvente;

b_A = constante de adsorção de Langmuir do adsorvato, L/mg.

A equação 6 pode ainda ser linearizada, conforme a equação 7, resultando na equação linearizada de Langmuir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b_A \cdot Q_M} + \frac{C_e}{Q_M} \quad (\text{equação 7})$$

Desta forma, a partir de um grupo de dados de um experimento de isoterma de equilíbrio pode-se extrair a equação da isoterma de Langmuir do adsorvato em relação ao adsorvente ensaiado (figura 3).

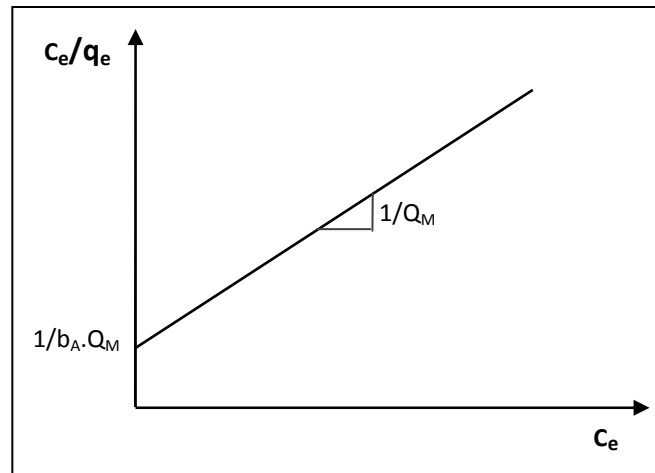


Figura 3: Isoterma de Langmuir linearizada

3.1.1.3 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi desenvolvida na mesma época que a isoterma de Langmuir, porém como um modelo empírico (CRITTENDEN et al., 2012). É a isoterma mais utilizada por sua simplicidade e versatilidade para descrever a adsorção de muitos adsorvatos em uma variedade de adsorventes (FURUYA et al., 1997). A equação da isoterma de Freundlich tem a seguinte forma:

$$q_e = K_A \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{equação 8})$$

Onde:

q_e = concentração de equilíbrio do adsorvato no adsorvente, mg adsorvato/g adsorvente;

K_A = parâmetro de capacidade de adsorção de Freundlich, (mg adsorvato/g adsorvente),(L/mg de adsorvato)^{1/n};

C_e = concentração de equilíbrio do adsorvato na solução, mg/L.

Na equação 8 observa-se que quanto maior for o valor de K_A , maior será q_e , ou seja, maior será a capacidade do adsorvente reter o adsorvato. Quanto maior for o valor de n , mais forte

será a ligação entre o adsorvente e o adsorvato. Se o valor de n for muito grande, a capacidade do adsorvato permanecer ligado ao adsorvente passa a ser praticamente independente de C_e e a isoterma tende a uma curva horizontal, ou seja, o valor de q_e permanece praticamente constante, caracterizando um processo de adsorção irreversível. Já para valores muito baixos de n a ligação formada entre o adsorvente e o adsorvato é muito fraca, com a isoterma apresentando maior inclinação em relação ao eixo horizontal, ou seja, pequenos incrementos de C_e implicam em grandes variações de q_e , por isso, nessa situação, o valor de C_e exerce grande influencia no processo (figura 4a) (BRANDÃO; SILVA, 2006).

A linearização da isoterma de Freundlich é mostrada na equação 9. Desta forma, a partir de um grupo de dados de um experimento de isoterma de equilíbrio pode-se extrair a equação da isoterma de Freundlich do adsorvato em relação ao adsorvente ensaiado (figura 4b).

$$\log q_e = \log K_A + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (\text{equação 9})$$

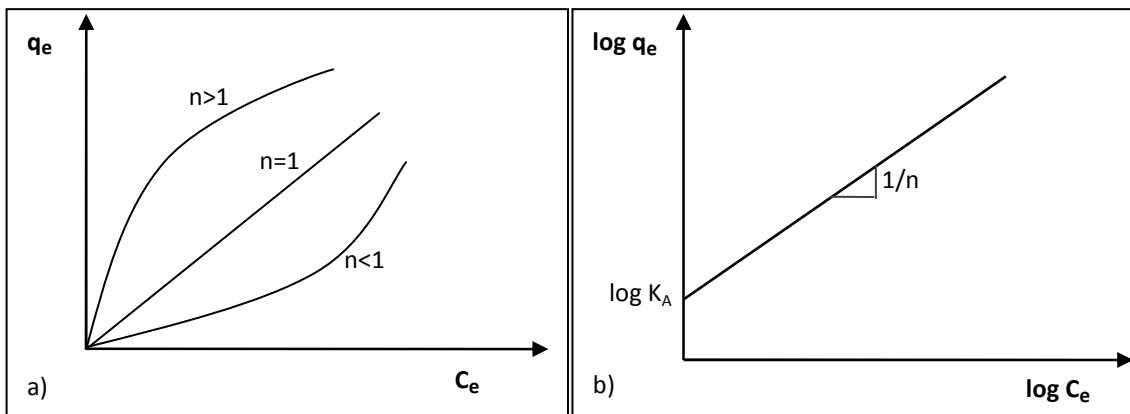


Figura 4: Isoterma de Freundlich (a) normal e (b) linearizada (adaptado de WEBER Jr.; DiGIANO, 1995).

O modelo de Freundlich é adequado para uso com superfícies heterogêneas, mas pode descrever dados de adsorção sobre uma gama restrita apenas. Algumas vezes a equação de Freundlich, quando ajustada aos dados em concentrações elevadas e intermédias, pode proporcionar um ajuste pobre para os dados em concentrações baixas (NG et al., 2002).

3.2 MICROCONTAMINANTES

Nas últimas décadas tem-se dado muita atenção ao impacto que alguns contaminantes podem ter na saúde pública mesmo em baixas concentrações. Esses contaminantes são chamados de micropoluentes ou microcontaminantes. Os microcontaminantes podem causar efeitos agudos, com curto tempo; ou crônicos, com longo tempo de exposição. Além disso, podem ser tóxicos, afetando funções biológicas, podendo levar a morte; carcinogênicos, com potencial para o desenvolvimento de câncer; mutagênico, causando alterações hereditárias do material genético das células; e teratogênicos, capaz de produzir dano ao embrião ou feto durante a gravidez (MENDES, 2006).

A preocupação associada aos constituintes químicos encontrados na água, normalmente, diferem daqueles associados à contaminação microbiana que causa efeitos imediatos na população. Os constituintes químicos causam efeitos adversos à saúde principalmente após períodos prolongados de exposição. Existem poucos componentes químicos que podem estar presentes na água capazes de gerar problemas de saúde resultantes de uma única ou curta exposição, exceto casos em que ocorre grande contaminação acidental de um manancial de água utilizado para abastecimento. Mesmo assim, nesses casos, normalmente a água torna-se inaceitável devido a cor, odor ou aparência (OMS, 2011).

Dentre os microcontaminantes presentes nos corpos de água tem especial importância a matéria orgânica dissolvida (MOD) que pode ser dividida em diversas categorias. Uma das classificações que pode ser feita é a mostrada na figura 5. A MOD pode conter compostos de origem natural e sintéticos. Quando esses compostos comprometem a qualidade da água, seja por motivos estéticos (cor e odor) ou por motivos de saúde pública, seja a curto ou longo prazo, são classificados de microcontaminantes. Os microcontaminantes de origem natural incluem metabólitos tóxicos produzidos por microrganismos (p. ex., microcistinas) ou que causam gosto e odor (p. ex., MIB e geosmina). Já os microcontaminantes de origem antropogênica, são denominados de compostos orgânicos sintéticos (COS) e incluem pesticidas, solventes, fármacos, desreguladores endócrinos, produtos de uso pessoal, entre outros. Além desses compostos, faz parte da MOD a MON e a matéria orgânica proveniente de despejos industriais e domésticos.

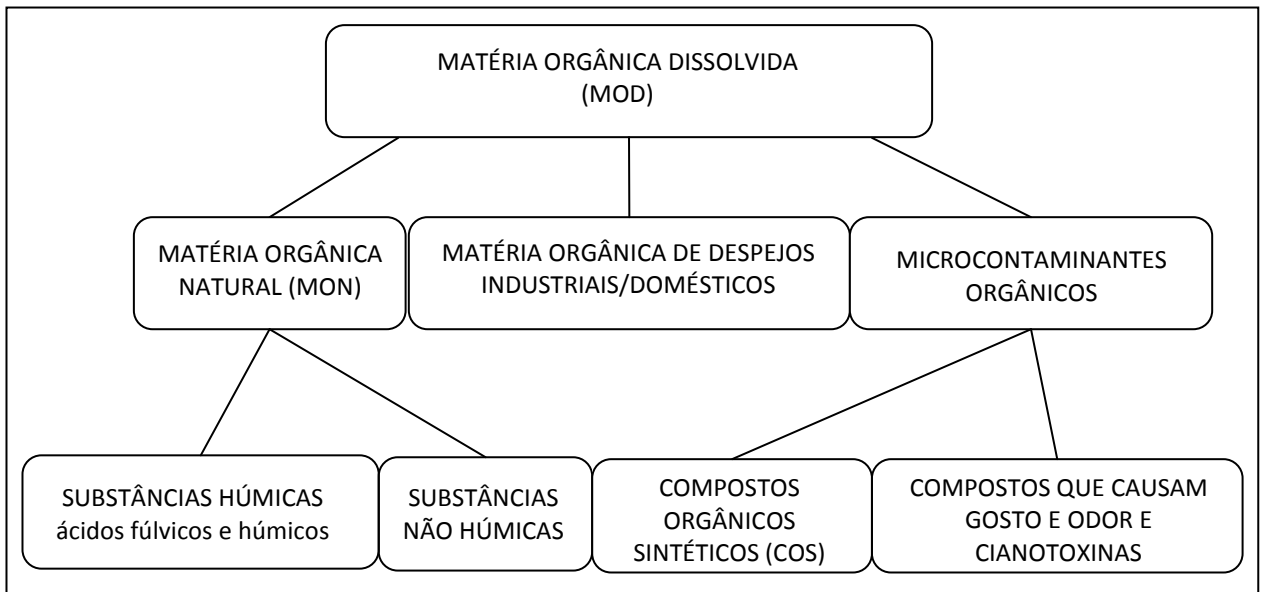


Figura 5: Composição da matéria orgânica dissolvida (adaptado de SUMMERS et al., 2011)

A medição da MOD é feita através de parâmetros indiretos, como por exemplo, pela quantificação do carbono orgânico dissolvido (COD). Já COD pode ser quantificado utilizando-se diferentes metodologias, como absorvância em 254nm e medição em analisador de Carbono Orgânico Total (COT).

Absorvância de radiação ultravioleta com comprimento de onda de 254nm em espectrofotômetro (UV_{254}) é uma das técnicas para medição de COT, utilizada para monitoramentos de MOD em água bruta e tratada. Pode-se obter alto coeficiente de correlação para amostras com quantidades suficientes de COT. De qualquer forma, mesmo com baixos coeficientes de correlação, as medidas de absorvância podem ser utilizadas para monitorar um determinado processo (DOBBS et al., 1972).

3.2.1 Matéria Orgânica Natural

A MON é uma mistura complexa de compostos orgânicos de origem natural, como ácidos fúlvicos e húmicos, ácidos hidrofílicos e compostos específicos como carboidratos e proteínas (SUMMERS et al., 2011). É um constituinte de grande importância nos sistemas de tratamento de águas para abastecimento, já que afeta o desempenho dos processos e a qualidade da água tratada. Aumenta a demanda de produtos químicos, como coagulantes, oxidantes e desinfetantes e, também, é precursora na formação de subprodutos da desinfecção

com cloro, como os organoclorados. A MON pode carregar consigo substâncias tóxicas, por possuir sítios de adsorção. É difícil prever as taxas de adsorção da MON em carvão ativado, em função da sua natureza heterogênea em relação a diferentes corpos hídricos. Além disso, ocorre a variação temporal e espacial em um mesmo manancial (VELTEN et al., 2011).

As substâncias húmicas são um dos principais componentes do COD presente na água bruta que ingressa nas ETA. Representam uma vasta gama de matéria orgânica não-biodegradável que precisa ser removida no tratamento para consumo humano. Em rios, lagos e águas subterrâneas, a matéria húmica vem da lixiviação de solos, sedimentos, flora e fauna aquáticas, e também, a partir dos efluentes de águas residuárias. As moléculas das substâncias húmicas abrangem uma grande variedade de massas moleculares, dessa forma, apesar de uma parcela ser removida por coagulação e filtração, outra parcela permanece dissolvida na água, sendo necessário um sistema de tratamento mais completo (KHRAISHEH et al., 2010).

3.2.2 Fármacos, desreguladores endócrinos e produtos de uso pessoal

No Brasil, a maior parte dos esgotos não é tratada. Dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS, 2011), mostram que no Brasil apenas 37,5% do esgoto gerado recebe algum tipo de tratamento. Em Porto Alegre, de acordo com o site do Departamento Municipal de Água e Esgotos, a capacidade de tratamento de esgotos atinge 80% da população. Os esgotos tratados e *in natura* são despejados nos mananciais que servem de fonte de abastecimento de água, sendo essa a principal via de contaminação das águas por fármacos, desreguladores endócrinos (DE) e produtos de uso pessoal (AQUINO et al., 2013; TERNES et al., 2006).

Segundo os mesmos autores, os fármacos (analgésicos, antibióticos, antidiabéticos, betabloqueadores, contraceptivos, antidepressivos, drogas para impotência, etc.), os DE (alquifenóis, pesticidas, ftalatos, policlorados de bifenilas, bisfenol A, substâncias farmacêuticas, etc) e os produtos de uso pessoal (ingredientes de xampus, aditivos líquidos, produtos de cuidados da pele, produtos de higiene dental, sabonetes, protetores solar, produtos para cabelos, etc.) são lançados nos esgotos através das águas derivadas dos chuveiros e lavatórios, das excretas de pessoas (hormônios naturais ou por uso de medicamentos) ou mesmo pelo descarte incorreto de medicamentos não utilizados ou com prazo de validade vencido. Os sistemas de tratamento de esgotos convencionalmente utilizados em nosso país empregam sistemas

biológicos, projetados para reduzir a matéria orgânica e em alguns casos nutrientes, porém que não são capazes de remover esses produtos de maneira eficiente. Os mananciais contaminados com esses produtos servem de fonte de abastecimento para a população, fechando, assim, o ciclo da água.

Nesse caso, para remoção desses micropoluentes, é necessária a utilização de sistemas como barreiras físicas, com a utilização de membranas; ou retenção física, com a utilização de CAG em filtros ou CAP em processos de clarificação convencionais ou combinados com membranas. A utilização de adsorção em CAG tem se mostrado um processo de remoção muito eficiente para a maioria dos produtos farmacêuticos (GUNTEN et al., 2006).

3.2.3 Componentes que causam gosto e odor

Segundo a OMS (2011) é necessário o fornecimento de água potável, não apenas segura, mas também com aparência, gosto e odor aceitáveis. Para a maior parte dos consumidores a única forma de julgar se a água que recebe em sua casa é segura é pela aparência, dessa forma, a água esteticamente inaceitável minará a confiança dos consumidores, levando a reclamações e, mais importante, podendo conduzir à utilização de fontes de água menos seguras.

O gosto e o odor podem se originar de contaminantes químicos, de fontes biológicas (microrganismos aquáticos, por exemplo), por contaminação por produtos químicos sintéticos, ou como resultado de problemas de tratamento de águas (por exemplo, cloração resultando na formação de tricloroaminas). Gosto e odor também podem desenvolver durante o armazenamento e distribuição, como resultado da atividade microbiana (YOUNG et al. 1996).

Com o adensamento populacional e a falta de saneamento público adequado, tem-se a poluição dos mananciais, principalmente por esgotos domésticos não tratados, implicando no aumento da concentração de nutrientes, como fósforo e nitrogênio. A alta carga de nutrientes e matéria orgânica favorece o processo de eutrofização desses mananciais, com a proliferação de algas e cianobactérias. Quando esses mananciais são utilizados para abastecimento público, podem ocorrer problemas de gosto e odor na água em consequência de substâncias químicas produzidas pelas cianobactérias, como o 2-metilsoborneol (2-MIB) e o trans-1, 10-dimetil-

trans-9-decalol (geosmina), que estão entre os principais responsáveis pela presença de odores de terra e mofo em água potável (BENETTI et al., 2009).

Episódios de florações de cianobactérias vêm se tornando cada vez mais comuns, principalmente nas épocas mais quentes do ano, trazendo inúmeras dificuldades para o tratamento da água potável. Em Porto Alegre, desde 1998 se observa a floração de cianobactérias nas águas do lago Guaíba, principal manancial da cidade, com intensificação das ocorrências nos últimos anos, com problemas significativos de odor e sabor de terra na água distribuída (PORTO ALEGRE, 2013).

Em um estudo global sobre as técnicas utilizadas pelas companhias de saneamento para remoção de gosto e odor da água, a AWWA (2012) encontrou que os três principais métodos de tratamento utilizados foram filtração, floculação e carvão ativado em pó. Os resultados indicaram que a ozonização, GAC e PAC e pós-cloração foram capazes de remover 75% de gosto e odor. Segundo Watson et al. (2000) e Zamora et al. (2008), o emprego de processos de tratamento que incluem oxidação, adsorção em carvão ativado e biodegradação podem atingir eficiências maiores que 70% na remoção de compostos odoríferos. Contudo, Drikas et al. (2009) e Cook et al. (2001), ressaltam que o carbono orgânico dissolvido presente na água pode competir com as moléculas de MIB e Geosmina pelos sítios de adsorção do carvão ativado.

No Brasil, CAP vem sendo empregado na remoção de gosto e odor em grande parte das ETA, quando há a ocorrência de floração de cianobactérias. Juliano (2010) pesquisou a remoção de MIB e geosmina de águas de abastecimento por carvão ativado granular e por biodegradação. Em escala de laboratório, a pesquisadora obteve reduções superiores a 90% para os compostos odoríferos.

3.3 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é o principal adsorvente utilizado em sistemas de tratamento de água. Sua produção se dá pela queima controlada de material carbonáceo, seguido de ativação, que produz um material poroso com elevada área superficial (500 a 1500 m²/g) e alta afinidade por compostos orgânicos. É utilizado tanto na forma de pó (CAP), como granular (CAG) para remoção de compostos orgânicos que causam gosto e odor, na remoção de matéria orgânica

natural (MON) que pode causar cor na água e reagir com cloro, gerando subprodutos da desinfecção. Também é utilizado na remoção de compostos orgânicos sintéticos, como pesticidas (OMS, 2011).

3.3.1 Histórico

Existem registros de utilização de carvão de madeira e osso na área da medicina no ano de 1550. Contudo, o uso em escala comercial começou no final do século XVIII na indústria açucareira, para remoção de cor durante o refinamento. O desenvolvimento do carvão ativado data do final do século XIX, com a primeira patente no ano de 1900 (HENDRICKS, 2011). Já no século XX, durante as duas guerras mundiais, com a necessidade de se produzirem máscaras para proteção contra gases tóxicos, as pesquisas na área de adsorção se intensificaram. Também existem diversos registros de utilização de carvão ativado para o tratamento de água nesse período. Em 1910, ocorreu a instalação de um filtro de carvão ativado a base de lignita para remoção de subprodutos de cloro, no município de Reading na Inglaterra (BRANDÃO; SILVA, 2006). O CAP foi utilizado pela primeira vez em uma estação de tratamento de água em 1930, no município de Milford em Nova Jersey. Nas décadas seguintes a utilização de carvão ativado foi difundida, principalmente para o controle de gosto e odor (CRITTENDEN et al., 2012).

Nos anos 1970 o interesse no processo de adsorção para remoção de substâncias orgânicas de águas de abastecimento se intensificou em função da preocupação com a presença de contaminantes provenientes de esgotos industriais e municipais e da produção agrícola. Outra preocupação se deu com os subprodutos da desinfecção, que se formam da reação do cloro com matéria orgânica presente na água (CRITTENDEN et al., 2012).

No Brasil a utilização de carvão ativado ainda é restrita ao CAP, que é usualmente empregado de forma descontínua em situações emergenciais. Já foram realizados alguns estudos que abordam o emprego de CAP na remoção de gosto e odor associado a presença de MIB e geosmina e mais recentemente sobre a remoção de cianotoxinas, que foram desenvolvidas através do Programa de Pesquisas em Saneamento Básico (PROSAB) (BRANDÃO; SILVA, 2006). Sobre a utilização de CAG ainda são poucas as publicações que relatem a experiência nacional para o tratamento de água de abastecimento público. Dentre os estudos já realizados

pode-se citar a utilização de CAG na remoção de herbicidas Diuron e Hexazinona (PASCHOALATO et al., 2009; DI BERNADO DANTAS et al., 2011).

3.3.2 Produção e Reativação

O carvão ativado é produzido a partir de diversos tipos de matérias-primas, como: madeira, casca de coco, sementes, ossos de animais, coque, turfa, lignita, petróleo, plástico, pneus, etc. Existem diversos processos envolvidos na produção do carvão ativado. Dependendo da matéria prima utilizada na fabricação e qual aplicação será dada ao carvão ativado será necessário um processo mais completo (BRANDÃO; SILVA, 2006). Na figura 6 é mostrado um esquema com as principais etapas envolvidas na produção do carvão ativado.

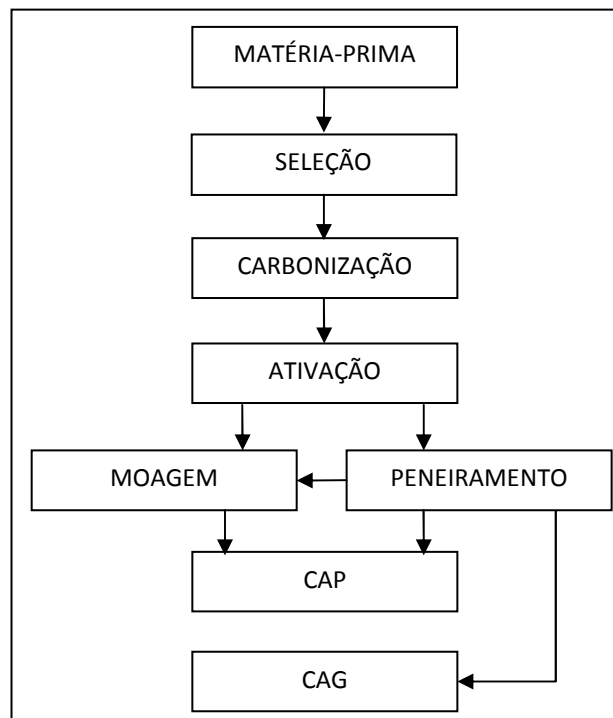


Figura 6: Fluxograma da produção de carvão ativado (adaptado de CRITTENDEN et al., 2012)

A primeira etapa na produção do carvão ativado é a carbonização, também chamada de pirólise, que consiste na queima do material em atmosfera inerte, para obtenção do carvão, fazendo com que substâncias voláteis sejam liberadas aumentando a proporção de carbono no carvão (CRITTENDEN et al., 2012). Nesta etapa o carvão carbonizado possui uma estrutura porosa pouco desenvolvida e é preciso realizar a ativação onde hidrocarbonetos residuais são queimados a temperaturas de 900 a 1100°C. A ativação pode ser física, química ou assistida a

plasma. Na ativação física é utilizado um gás oxidante, que pode ser vapor, dióxido de carbono ou oxigênio (carvões utilizados para tratamento de água são normalmente ativados com vapor). Na ativação química, a matéria-prima é previamente impregnada com cloreto de zinco, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio ou ácido fosfórico antes da carbonização. Já na ativação assistida por plasma, a matéria-prima é tratada com plasma a frio de caráter oxidante antes da carbonização (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

O objetivo da ativação é desenvolver a estrutura porosa do carvão, aumentando o volume dos poros. No processo de ativação, o agente oxidante reage com o carbono e o dióxido de carbono formado se difunde através dos grãos de carvão, abrindo poros obtidos na etapa da carbonização e formando novos poros (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Quando a capacidade de adsorção do carvão ativado se esgotar, será necessário fazer a substituição por um carvão novo ou reativado. A reativação do CAG consiste na restauração da capacidade adsorptiva pela dessorção parcial das moléculas. Em seguida é realizada a queima do material carbonáceo que permanece aderido à superfície do carvão (CRITTENDEN et al., 2012).

3.3.3 Características do Carvão Ativado

A estrutura do carvão ativado é constituída basicamente de microcristais de grafite empilhados numa orientação randômica. Os espaços entre os cristais formam os microporos. Os anéis aromáticos condensados nos cristais de grafite são os responsáveis pelas propriedades hidrofóbicas da superfície microporosa (SNOEYINK; WEBER JUNIOR, 1967).

A capacidade de adsorção do carvão ativado está relacionada com a área superficial e estrutura do poro. Além desses fatores também influenciam na adsorção: a natureza química dos adsorventes, os adsorvatos envolvidos e o pH das soluções (YENISOY-KARAKAŞ et al., 2004). Outros fatores que podem afetar a adsorção de modo significativo são: a granulometria, o teor de cinzas, a resistência mecânica, o processo de ativação a que o carvão foi submetido, a viscosidade, a temperatura da fase líquida e o tempo de contato do adsorvente com a solução (AHMEDNA et al., 2000).

3.3.3.1 Tamanho dos Grãos

Geralmente o CAG possui grãos com tamanho mínimo de 0,42mm e máximo de 2,4mm e é comumente comercializado em faixas de tamanhos compreendidos entre esses valores (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). A distribuição granulométrica do CAG abrange uma vasta gama de tamanhos que tem proporcionado resultados satisfatórios. O tamanho apropriado do grão para uma aplicação específica não pode ser determinada sem levar em conta a natureza da água a ser tratada e o tipo de sistema que será empregado, entre outros fatores. Em geral, o coeficiente de uniformidade não deve exceder 2,1 (AWWA, 1974).

3.3.3.2 Estrutura Interna

Duas características da estrutura interna que definem a capacidade de adsorção e a taxa de difusão são a área superficial e a estrutura dos poros. A área superficial se refere a área interna dos poros. A estrutura dos poros se refere ao volume interno, a abertura e a distribuição de tamanho dos poros. Uma área superficial grande proporciona mais sítios de adsorção, enquanto a estrutura dos poros determina o tamanho das moléculas que poderão ser adsorvidas e como essas moléculas migrarão dentro da estrutura porosa do carvão (HENDRICKS, 2011).

A figura 7 mostra uma representação esquemática da estrutura interna dos poros de carvão ativado. Alguns macroporos estão abertos diretamente para a superfície externa da partícula de CAG, enquanto os mesoporos (ou poros de transição) conectam os macroporos aos microporos.

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1997), os poros podem ser classificados em função do seu diâmetro, como:

- a) macroporos: maior que 50nm;
- b) mesoporos: entre 2 e 50nm;
- c) microporos secundários: entre 0,8 e 2nm;
- d) microporos primários: menor que 0,8nm.

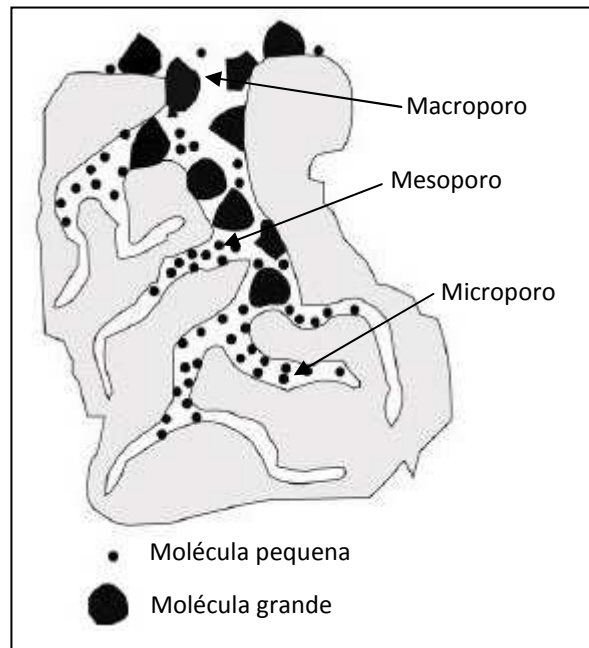


Figura 7: Esquema da estrutura interna dos poros de carvão ativado (adaptado de HENDRICKS, 2011).

3.3.4 Adsorção em CAG

Atualmente, no cenário mundial, tem sido dada mais atenção à utilização de CAG como alternativa ao CAP. O CAG é utilizado em colunas de leito fixo que permitem que se atinjam capacidades adsorptivas maiores, fazendo um melhor aproveitamento do carvão ativado e proporcionando um sistema com maior controle operacional. A utilização de CAG deve ser seriamente considerada para águas de abastecimento quando existe a presença de compostos que causam gosto e odor ou compostos orgânicos sintéticos que podem causar riscos à saúde pública (SNOEYINK; SUMMERS, 1999).

Sistemas convencionais de tratamento de água tem tido dificuldade em remover MOD e COS. A eficiência na remoção de matéria orgânica da água bruta na maioria dos sistemas convencionais de tratamento é de apenas 30%. O CAG tem sido utilizado como meio filtrante no lugar da areia proporcionando uma eficiência maior na remoção de matéria orgânica em função de sua superfície irregular e de sua capacidade de atrair e adsorver contaminantes específicos Além disso, colunas de CAG também podem ser utilizadas com um meio suporte para o crescimento de biofilme, utilizado para a estabilização biológica, processo conhecido

como bioadsorção (SIMPSON, 2008). A bioadsorção consiste de vários mecanismos, como: biodegradação, troca iônica, quelação, adsorção e difusão através das paredes celulares e membranas (QUINTELAS, 2008).

A presença de substâncias inorgânicas na água, como ferro, manganês e cálcio pode afetar a adsorção se ocorrer a deposição dessas substâncias na superfície do carvão ativado. Neste caso, um pré-tratamento para remover ou diminuir a concentração dessas substâncias será necessário (BRANDÃO; SILVA, 2006).

3.3.5 Curva de Transpasse (Ruptura)

Para descrever matematicamente o processo de adsorção em coluna de carvão ativado, é necessário montar um balanço de massas e representar a cinética da adsorção que ocorre dentro do sistema. A figura 8 representa uma coluna de carvão ativado, assim como, a curva que mostra variação da concentração da entrada para a saída. A concentração de entrada (C_0) é diferente da concentração da saída, já que esta diminui como uma função contínua dependente da distância Z percorrida dentro da coluna, ou seja, $C(Z)_t$. Pode-se denominar essa curva de perfil de concentração no tempo t , também conhecida como curva de transpasse. Com a utilização da coluna o meio poroso (neste caso CAG) começa a saturar e a curva irá se mover para baixo, até que a coluna esteja totalmente saturada e a concentração de entrada seja igual a da saída.

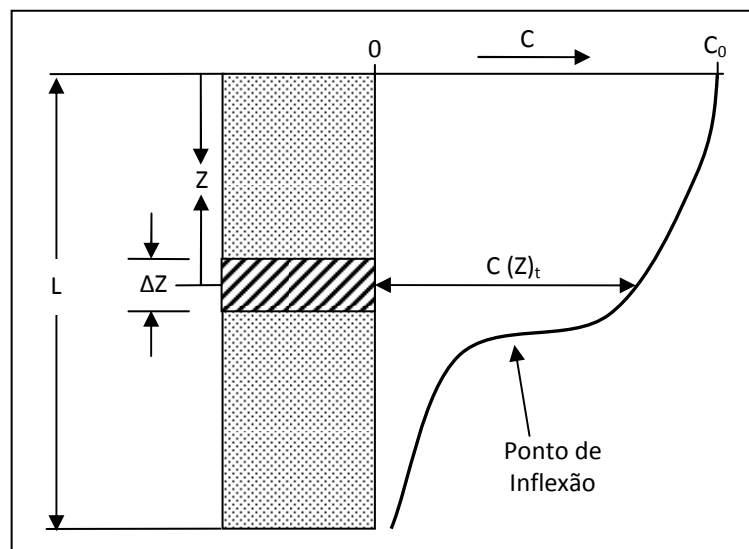


Figura 8: Representação de uma coluna de CAG e a curva de transpasse (adaptado de HENDRICKS, 2011).

Para montar um balanço de massas de um sistema, é necessário que o volume de controle seja homogêneo. Como a coluna não é homogênea, já que ocorre a variação da concentração com Z e t , será utilizado um elemento infinitesimal como volume de controle. Utiliza-se uma fatia de altura ΔZ . Quanto mais ΔZ se aproxima de zero, mais a concentração dentro da fatia se aproxima da homogeneidade e então pode-se aplicar o balanço de massas para esse volume de controle infinitesimal.

A figura 9 mostra o balanço de massas para uma fatia infinitesimal da coluna, com altura ΔZ e área A . Assim, pode-se montar a equação que representa o balanço de massa para esse volume de controle (equação 10). Nesta equação, o primeiro termo representa a variação de massa observada; o segundo e o terceiro termos representam, respectivamente, o fluxo de advecção entrando e saindo da coluna; o quarto e quinto termos representam, respectivamente, o fluxo de dispersão entrando e saindo da coluna; o último termo representa a taxa de reação, ou seja, a taxa em que o contaminante está sendo adsorvido pelo CAG.

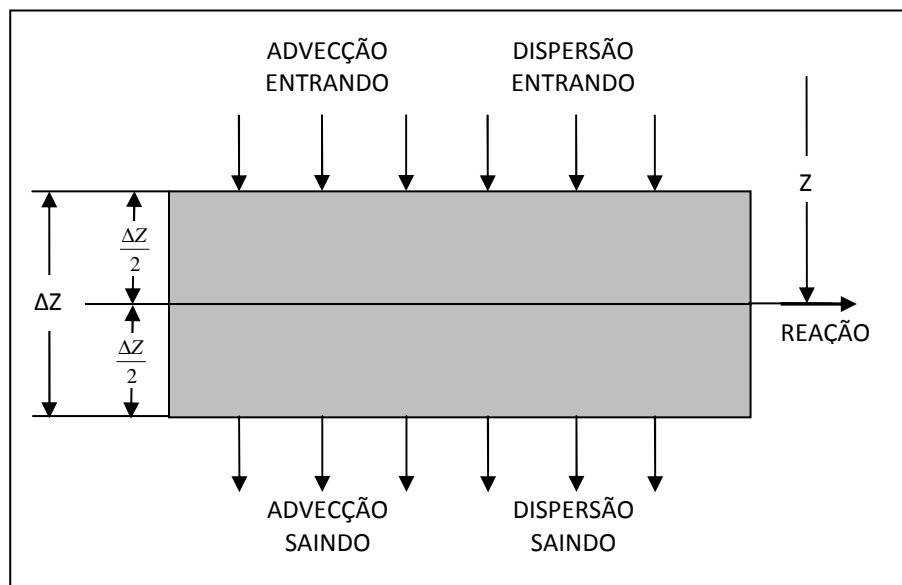


Figura 9: Balanço de massas de uma fatia infinitesimal da coluna de carvão ativado (adaptado de HENDRICKS, 2011).

$$\left[\frac{\partial(C \cdot \Delta Z \cdot A)}{\partial t} \right]_0 = \bar{v} \cdot A \cdot C_e - \bar{v} \cdot A \cdot C_s + j_e \cdot A - j_s \cdot A - \left[\frac{\partial(C \cdot \Delta Z \cdot A)}{\partial t} \right]_r \quad (\text{equação 10})$$

Onde:

Z = distância desde a entrada da coluna, m;

\bar{v} = velocidade dentro da coluna, m/s;

A = área da seção transversal da coluna, m²;

t = tempo decorrido do início da operação, s;

C_e = concentração do poluente na entrada da coluna, kg/m³;

C_s = concentração do poluente da saída da coluna, kg/m³;

j_e = densidade do fluxo de dispersão entrando no elemento infinitesimal, kg/m².s;

j_s = densidade do fluxo de dispersão saindo no elemento infinitesimal, kg/m².s;

As equações 11, a 14, representam respectivamente os termos para a advecção entrando e saindo e a dispersão entrando e saindo.

$$\bar{v} \cdot C_e = \bar{v} \cdot C - \frac{\partial(\bar{v} \cdot C)}{\partial Z} \cdot \frac{\Delta Z}{2} \quad (\text{equação 11})$$

$$\bar{v} \cdot C_s = \bar{v} \cdot C + \frac{\partial(\bar{v} \cdot C)}{\partial Z} \cdot \frac{\Delta Z}{2} \quad (\text{equação 12})$$

$$j_e = j - \frac{\partial j}{\partial Z} \cdot \frac{\Delta Z}{2} \quad (\text{equação 13})$$

$$j_s = j + \frac{\partial j}{\partial Z} \cdot \frac{\Delta Z}{2} \quad (\text{equação 14})$$

Onde:

C = concentração do poluente no centro do elemento infinitesimal;

j = densidade do fluxo de dispersão no centro do elemento infinitesimal;

Substituindo as equações 11 a 14 na equação 10, tem-se:

$$\left[\left(\frac{\partial(C \cdot \Delta Z)}{\partial t} \right) \cdot A \right]_0 = \left(\bar{v} \cdot C - \frac{\partial(\bar{v} \cdot C)}{\partial Z} \cdot \frac{\Delta Z}{2} \right) \cdot A - \left(\bar{v} \cdot C + \frac{\partial(\bar{v} \cdot C)}{\partial Z} \cdot \frac{\Delta Z}{2} \right) \cdot A + \left(j - \frac{\partial j}{\partial Z} \cdot \frac{\Delta Z}{2} \right) \cdot A - \left(j + \frac{\partial j}{\partial Z} \cdot \frac{\Delta Z}{2} \right) \cdot A - \left[\left(\frac{\partial(C \cdot \Delta Z)}{\partial t} \right) \cdot A \right]_r \quad (\text{equação 15})$$

Dividindo todos os termos por A, tem-se:

$$\left[\frac{\partial(C \cdot \Delta Z)}{\partial t} \right]_0 = \bar{v} \cdot C - \frac{\partial(\bar{v} \cdot C)}{\partial Z} \cdot \frac{\Delta Z}{2} - \bar{v} \cdot C - \frac{\partial(\bar{v} \cdot C)}{\partial Z} \cdot \frac{\Delta Z}{2} + j - \frac{\partial j}{\partial Z} \cdot \frac{\Delta Z}{2} - j - \frac{\partial j}{\partial Z} \cdot \frac{\Delta Z}{2} - \left[\frac{\partial(C \cdot \Delta Z)}{\partial t} \right]_r \quad (\text{equação 16})$$

Realizando as subtrações, tem-se:

$$\left[\frac{\partial C}{\partial t} \right]_0 = -\frac{\partial(\bar{v} \cdot C)}{\partial Z} - \frac{\partial j}{\partial Z} - \left[\frac{\partial C}{\partial t} \right]_r \quad (\text{equação 17})$$

Para \bar{v} constante:

$$\left[\frac{\partial C}{\partial t} \right]_0 = -\bar{v} \cdot \frac{\partial C}{\partial Z} - \frac{\partial j}{\partial Z} - \left[\frac{\partial C}{\partial t} \right]_r \quad (\text{equação 18})$$

A taxa de transporte por dispersão é análoga à primeira lei de Fick, expressa pela equação 19:

$$j = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (\text{equação 19})$$

Onde:

D = coeficiente de difusão do poluente migrando do líquido para o sólido.

O termo que representa a cinética de adsorção para uma coluna de CAG é dado pela equação 20:

$$\left[\frac{\partial C}{\partial t} \right]_r = \rho \cdot \frac{(1-P)}{P} \cdot \left[\frac{\partial \bar{X}}{\partial t} \right] \quad (\text{equação 20})$$

Onde:

P = porosidade do leito de CAG;

\bar{X} = concentração do poluente da fase sólida;

ρ = densidade das partículas de CAG.

Substituindo as equações 19 e 20 na equação 18, tem-se:

$$\left[\frac{\partial C}{\partial t} \right]_0 = -\bar{v} \cdot \frac{\partial C}{\partial Z} + D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \rho \cdot \frac{(1-P)}{P} \cdot \left[\frac{\partial \bar{X}}{\partial t} \right]_r \quad (\text{equação 21})$$

Esta equação não pode ser resolvida analiticamente. Para encontrar a sua solução é necessário utilizar ferramentas numéricas computacionais utilizando diferenças finitas. O método computacional consiste em dividir a coluna em n fatias e resolver o balanço de massas para cada uma das fatias, iniciando no topo da coluna até a sua saída. Com isso, a saída da fatia i será a entrada da fatia $i+1$ e assim teremos o valor de C_i para o tempo $t+\Delta t$. Como as variáveis C_i e \bar{X}_i variam com a distância e o tempo, milhões de iterações são necessárias para encontrar a solução da equação 21. O resultado será um perfil de concentrações para sucessivos tempos, isto é $C(Z)_t$.

4 METODOLOGIA

Para a realização dos experimentos foi construído um protótipo de coluna de carvão ativado, projetado conforme a norma ASTM D 3922 (American Society for Testing and Materials, 1989) e realizados ensaios de isoterma. Os testes em batelada (isoterma) e fluxo contínuo (em coluna) foram realizados no Laboratório de Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

4.1 ÁGUA DE ABASTECIMENTO UTILIZADA

A água utilizada para os testes era coletada no Reservatório da Lomba do Sabão (figura 10). Este reservatório foi utilizado até 2013 como uma das fontes para o abastecimento da cidade de Porto Alegre, fornecendo água para a ETA Lomba do Sabão. Esta ETA era operada pelo Departamento Municipal de Água e Esgotos (DMAE) de Porto Alegre e localiza-se junto ao Reservatório. Nas últimas décadas a região vem passando por um processo de adensamento populacional, com modificações importantes na ocupação do solo. Além disso, o local não é atendido com redes coletoras de esgoto cloacal, fazendo com que a população utilize sistemas locais para tratamento e disposição das águas servidas, como: fossa séptica com sumidouro, fossa séptica canalizada para rede pluvial, fossa negra ou ligação direta em valas que encaminham o efluente para os arroios que formam o reservatório (DMAE, 2000).

Quanto à circulação das águas, verificam-se períodos de estratificação térmica acompanhados de estratificação química, deixando o hipolímio (camada profunda) com alto déficit de oxigênio. Nas épocas de maior luminosidade, associada à disponibilidade de nutrientes, na zona eufótica (camada superficial), observa-se alta produtividade de fitoplâncton e macrófitas (figura 11). Associado às temperaturas mais elevadas da primavera e do verão, e ao processo de estratificação, o ferro e manganês, sempre presentes em teores elevados nas águas da represa, tem suas concentrações extremamente aumentadas próximo ao fundo. As altas concentrações desses componentes acompanhadas de grande disponibilidade de nitrogênio e fósforo, proveniente dos esgotos lançados nos arroios, contribuem para a ocorrência de florações de algas e cianobactérias (MAIZONAVE et al., 2005).

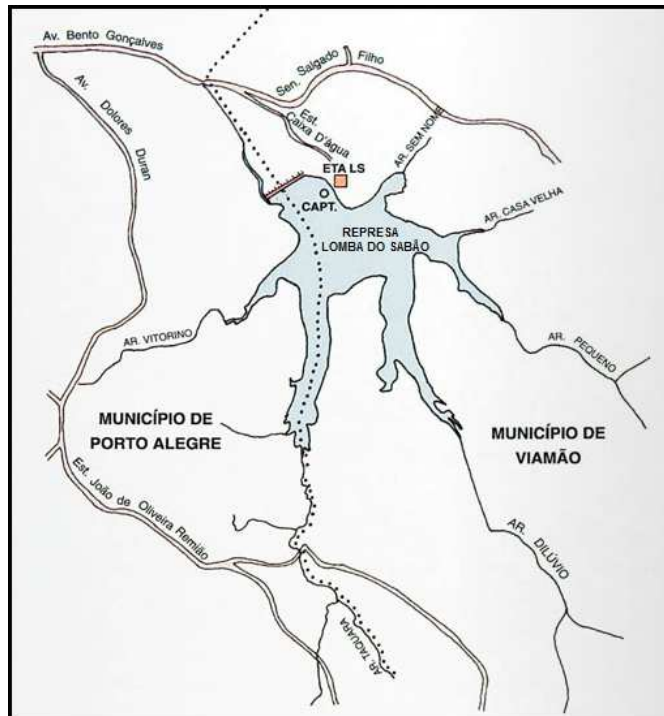


Figura 10: Mapa localizando a ETA e a Represa da Lomba do Sabão (DMAE, 2000)



Figura 11: Reservatório da Lomba do Sabão, em outubro de 2012

Para a realização dos experimentos foi efetuada a coleta da água do Reservatório Lomba do Sabão (RLS), junto à adução da ETA. No Laboratório de Saneamento do IPH, a água era clarificada seguindo os seguintes passos:

a) Coagulação, floculação e sedimentação utilizando aparelho de jar test marca Velp Científica, modelo F6S. A coagulação era realizada com solução de sulfato de alumínio

hidratado a 4% ($(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)$), na dosagem de 35mg/L. A mistura rápida era realizada com pás agitadoras acionadas a 200rpm. Após 60s de mistura rápida, diminuía-se a velocidade de rotação para 10 rpm, iniciando a floculação. Passados 15 minutos de mistura lenta, o aparelho era desligado, com as pás sendo recolhidas. Seguiu-se 15 minutos de sedimentação;

b) após a decantação, o sobrenadante era removido e filtrado utilizando-se kitassato e filtro de fibra de vidro com porosidade de 0,6 μm ;

c) a água era armazenada a temperatura ambiente, por períodos máximos de 5 dias, dentro dos quais eram realizados os ensaios.

4.2 PADRÃO DE CARBONO ORGÂNICO

Além de água pré-tratada do RLS, foram realizados ensaios de isotermas também com biftalato de potássio ($C_8H_5KO_4$), que é o padrão utilizado em análises de COD. A concentração usada foi de 2,5 mg/L COD.

4.3 CARVÃO UTILIZADO

Para o experimento foi utilizado CAG produzido por Indústrias Químicas Carbomafra, localizada em Curitiba, PR. A matéria prima desse carvão é casca de coco e o processo utilizado para sua ativação é o físico. O carvão de cascas de coco foi escolhido para esse experimento com base nas pesquisas realizadas nos PROSAB 4 e 5, onde foram testadas diversas amostras de CAP. Nestas pesquisas, o carvão de cascas de coco obteve ótimos resultados na remoção de cianotoxinas (BRANDÃO; SILVA, 2006), MIB e geosmina (JULIANO et al., 2010).

Para a caracterização do CAG foram realizados os seguintes ensaios:

a) análise do número de iodo: realizada de acordo com a norma ABNT/MB 3410 (ABNT MB 3410, 1991b);

b) área superficial BET e a distribuição de tamanho de poros: foram determinadas no Departamento de Física da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Segundo Teixeira et al. (2001) a adsorção de gases apresenta-se como uma técnica utilizada para caracterizar os

principais parâmetros de porosidade de um sólido, que são a área superficial e a distribuição de tamanho de poros. A adsorção de nitrogênio permite a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa das quais se podem extrair informações como a área superficial, volume dos poros e distribuição do tamanho dos poros;

c) distribuição granulométrica: ensaio realizado no Laboratório de Sedimentos do IPH.

Conforme a norma ASTM D 3860 (American Society for Testing and Materials, 1998), as isotermas de adsorção devem ser realizadas com CAP. Desta forma, para obtenção do CAP, parte do CAG foi pulverizado de modo que no mínimo 95% do pó passasse na peneira de 325 mesh (ABNT EB 2133, 1991a). O processo de pulverização não altera as características adsorptivas do carvão (CHEN et al., 1997).

4.3 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

4.3.1 Isoterma de Adsorção

Os ensaios de isoterma de adsorção foram realizados de acordo com a norma ASTM D 3860 (American Society for Testing and Materials, 1998). O seguinte procedimento era adotado: primeiramente o CAP era seco em estufa por 24 horas, em seguida era resfriado em dessecador, pesado e colocado em Erlenmeyers com capacidade para 250 mL. Por fim a amostra (água de abastecimento ou padrão de COD) era adicionada e os Erlenmeyers eram colocados em agitação em um banho maria tipo dubnoff, marca Fanem, modelo 145 por 2 horas. Após esse período o carvão era removido por filtração em kitazato com filtro de nitrato de celulose de porosidade 0,45 μm e armazenadas em vials de 40 mL sob refrigeração para análises.

Para determinar as concentrações de CAP que seriam utilizadas nos ensaios de isotermas foram realizados diversos testes para encontrar dosagens que removessem o COD adequadamente. Para a água de abastecimento foram utilizadas as seguintes concentrações de CAP: 50, 100, 150, 200, 300, 450, 600 e 750 mg/L. Para o padrão de COD (KHP) foram utilizadas duas dosagens distintas: 50, 100, 300, 400, 600, 700, 900 e 1000 mg/L e 100, 300, 500, 700, 900, 1200, 1500, 2000 mg/L.

4.3.2 Operação da Coluna de Carvão Ativado

O experimento consistiu em uma coluna de carvão ativado granular (CAG) em escala de bancada projetada conforme a norma ASTM D 3922 (American Society for Testing and Materials, 1989) para remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) de água de abastecimento. Esta norma tem por objetivo determinar a capacidade de operação de CAG em remover contaminantes solúveis da água. A capacidade operacional do CAG é determinada passando-se água contaminada, a uma vazão constante, através de um leito de CAG contido em uma coluna, até que a qualidade do efluente apresente concentração acima de um valor desejado predeterminado.

Para realização do ensaio foi utilizada uma coluna vertical, com diâmetro interno de $25,4 \pm 2,5$ mm e altura de 92 cm, com conexões para admissão e saída da água, assim como para retrolavagem. Para o preenchimento da coluna foi utilizado um volume de carvão ativado respeitando a proporção altura-diâmetro de 3:1 na coluna. Como a coluna tem 2,5 cm de diâmetro, a altura de CAG na coluna foi de 7,5 cm. A coluna foi montada conforme esquema da figura 12 e testada com água de abastecimento.

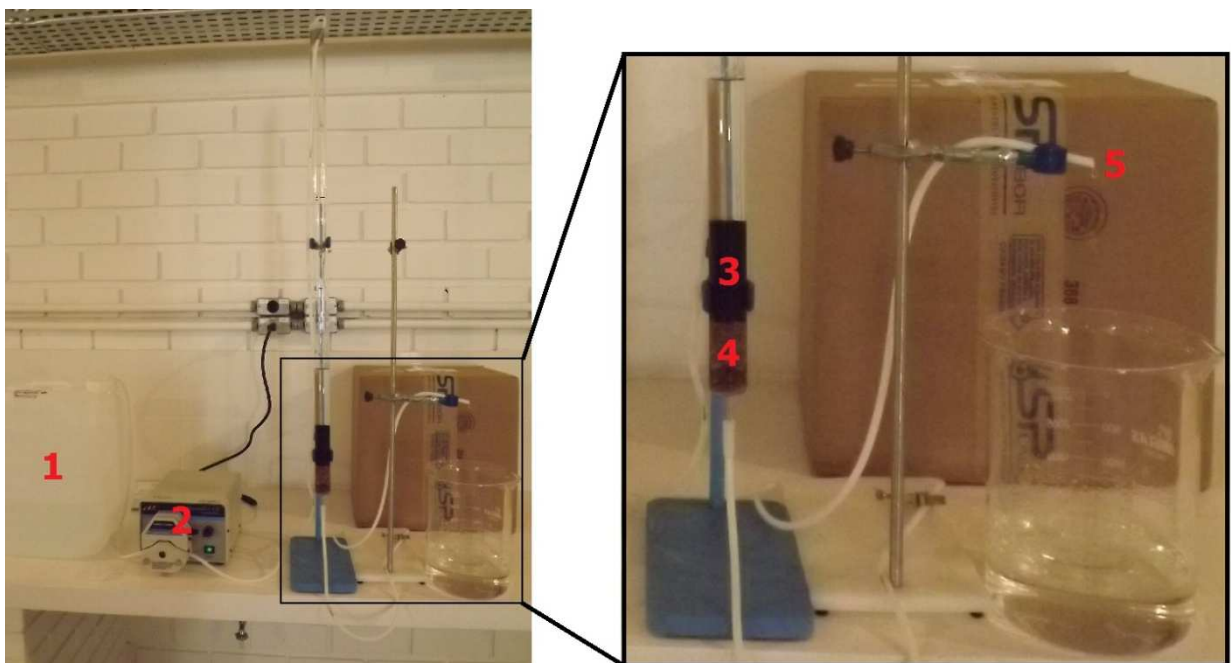


Figura 12: Esquema da montagem da coluna de CAG

Legenda: 1) reservatório com amostra; 2) bomba peristáltica; 3) leito de CAG; 4) leito suporte de areia; 5) saída da água após passar pelo leito de CAG.

Para a água de abastecimento, a coluna foi operada durante 60 minutos, sendo coletadas amostras na saída da coluna de 1 em 1 minuto nos primeiros 10 minutos e de 2 em 2 minutos

para os 50 minutos restantes. As amostras foram armazenadas em vials de 40 ml e mantidas sob refrigeração para análises.

4.3.3 Análises para Monitoramento do Sistema

Análises de carbono orgânico dissolvido foram realizadas nas amostras de água de abastecimento, nos filtrados das isotermas, e efluentes da coluna de CAG. COD foi medido em analisador de carbono orgânico marca Shimadzu, modelo TOC-L CPH, com amostrador automático ASI-L. Nas mesmas amostras eram medidas a absorvância em espectrofotômetro marca Pró-Análise, modelo UV-1600 em comprimento de onda de 254nm e cor, em colorímetro marca Digimed, modelo DM Cor 50565. No quadro 2 é apresentado um resumo com os parâmetros que foram analisados, os métodos analíticos, referências utilizadas, marca e modelo dos aparelhos utilizados.

Parâmetro	Método Analítico	Referência	Marca e Modelo do Aparelho Utilizado
Cor (UH)	2120 B – Comparação Visual	APHA et al., 2005	Digimed, modelo DM Cor 50565
COD (mg COD/L)	5310 B – Combustão a alta temperatura	APHA et al., 2005	Shimadzu, modelo TOC-L CPH
Absorvância (cm ⁻¹)	5910 B – Absorvância de Ultravioleta	APHA et al., 2005	Pró-Análise, modelo UV-1600

Quadro 2: Resumo dos parâmetros físico e químicos que foram analisados.

Como se tratavam de amostras com baixa concentração de COD, foi necessária a remoção prévia do carbono inorgânico, para que não houvesse erros de leitura. No método por diferença, o carbono orgânico total é igual ao carbono total menos o carbono inorgânico. Dessa forma primeiramente a amostra precisava ser acidificada (pH de 2 a 3) com ácido fosfórico, seguido pela injeção de gás oxigênio para eliminar o carbono inorgânico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERÍSTICAS DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR

O carvão ativado utilizado nos ensaios é produzido por Indústrias Químicas Carbomafra S.A., descrito como Carbono 119. É produzido por método físico de ativação, tendo casca de coco como matéria-prima. No Quadro 3 são apresentadas as características do CAG, de acordo com informações prestadas pelas empresas.

Análises	Especificações	Resultados
Cinzas totais (%)	Máx. 10,0	7,91
Densidade aparente (g/cm ³)	0,45 – 0,55	0,47
Granulometria	12 x 25	12 x 25
Número de Iodo (mg I ₂ /g CA)	Mín. 850	960
Umidade ao embalar (%)	Max. 10,0	2,54
Dureza (%)	Mín. 90	97

Quadro 3: Caracterização do carvão ativado granular 119 (Indústrias Químicas Carbomafra S.A., 2012)

Além destas características apresentadas pela empresa, foram realizados ensaios complementares de Número de Iodo, área superficial BET e distribuição granulométrica. O quadro 4 apresenta os dados de caracterização do carvão.

Característica	Valor	
Nº de Iodo (mg I ₂ .g ⁻¹)	883	
Coefficiente de Uniformidade (-)	1,59	
Área superficial BET (m ² .g ⁻¹)	1.218	
Distribuição dos Poros (%)	Microporos Primários (poro < 0,8nm)	54,1
	Microporos Secundários (0,8nm < poro < 2nm)	34,5
	Mesoporos (2nm ≤ poro < 50nm)	8,8
	Macroporos (50nm < poro)	2,6

Quadro 4: Características complementares analisadas do CAG 119

Observa-se que os microporos compõem 88,6% do volume de vazios deste carvão ativado. Carvões preparados a partir de casca de coco são considerados carvões de microporos, devido a prevalência destes na composição de vazios do carvão (CRITENDEN et al., 2012). Em geral, há uma relação inversa entre área superficial e tamanho de poros. O tamanho de poros é importante também porque limita o tamanho do adsorbato que pode penetrar no poro.

5.2 ENSAIOS DE ISOTERMAS

5.2.1 Isotermas de adsorção para água de abastecimento

Foram realizados seis ensaios de isotermas com água coletada no reservatório Lomba do Sabão, utilizando um volume de teste de 0,25 L. A média de concentração do COD inicial foi de $3,71 \pm 0,06$ mg/L. Nas tabelas 1 e 2 são apresentadas as concentrações de equilíbrio do COD e as massas adsorvidas por unidade de carvão. As tabelas completa para todos os ensaios de isotermas são apresentadas no anexo.

Tabela 1: Concentrações de equilíbrio atingidas nos seis ensaios realizados

Massa CAP (g)	Concentrações de equilíbrio (mg/L COD)						Média	DP
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6		
0,0125	3,16	3,24	-	3,23	-	3,25	3,22	0,04
0,0250	2,68	2,58	2,63	2,92	2,71	2,68	2,70	0,12
0,0376	2,34	2,32	2,40	2,49	2,35	2,30	2,37	0,07
0,0500	2,20	1,96	2,06	2,07	2,12	2,06	2,08	0,08
0,0751	1,78	1,59	1,88	1,82	-	-	1,77	0,12
0,1126	1,47	1,28	1,57	1,53	1,47	-	1,46	0,11
0,1502	1,22	1,16	1,39	1,43	1,41	-	1,32	0,12
0,1876	1,20	1,15	1,18	1,43	1,31	1,11	1,23	0,12

Tabela 2: Massas de COD adsorvidas por unidade de massa de carvão ativado

Massa CAP (g)	Massas de COD adsorvidos por unidade de massa de carvão ativado (g COD/g CAP)						Média	DP
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6		
0,0125	13,05	8,45	-	9,28	-	9,75	10,13	2,02
0,0250	11,35	10,87	10,57	7,79	9,45	10,54	10,09	1,29
0,0376	9,77	8,97	8,57	8,05	8,73	9,56	8,94	0,64
0,0500	8,03	8,54	8,15	8,16	7,71	8,34	8,16	0,28
0,0751	6,76	6,89	6,02	6,26	-	-	6,48	0,41
0,1126	5,20	5,31	4,71	4,82	4,86	-	4,98	0,26
0,1502	4,32	4,18	3,83	3,78	3,75	-	3,97	0,26
0,1876	3,48	3,35	3,35	3,02	3,14	3,50	3,31	0,19

As figuras 13 a 15 mostram os gráficos relacionando as massas de COD adsorvido por unidade de carvão ativado e as respectivas concentrações de equilíbrio, utilizando,

respectivamente, as isotermas de Freundlich, Langmuir e linear, conforme equações 22 a 24 apresentadas a seguir.

$$\text{Isoterma de Freundlich} \quad q_e = K_A \cdot C_e^{1/n}; \quad \log q_e = \log K_A + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (\text{equação 22})$$

$$\text{Isoterma de Langmuir} \quad q_e = \frac{q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}; \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (\text{equação 23})$$

$$\text{Isoterma linear} \quad q_e = k_D \cdot C_e \quad (\text{equação 24})$$

Na tabela 3, são mostrados os coeficientes de determinação relativos à aplicação dos resultados analíticos às isotermas de Freundlich, Langmuir e linear. Observa-se que os melhores ajustes foram das isotermas de Freundlich e linear, havendo quase uma equivalência entre estas.

Tabela 3: Coeficientes de determinação do ajuste de dados às isotermas de Freundlich, Langmuir e linear

Ensaio	Freundlich	Langmuir	Linear
1	0,980	0,619	0,987
2	0,782	0,093	0,678
3	0,977	0,829	0,968
4	0,795	0,033	0,789
5	0,950	0,593	0,966
6	0,891	0,767	0,789

A partir dos dados coletados nos seis ensaios relativos às concentrações de equilíbrio e massas de COD adsorvidas por unidade de massa de carvão (tabelas 1 e 2), formularam-se isotermas médias de Freundlich e linear (tabela 4). As figuras 16 e 17 mostram as isotermas correspondentes aos valores médios e respectivas barras de erros. Os coeficientes de determinação das isotermas médias de Freundlich e linear são 0,929 e 0,917, respectivamente.

Tabela 4: Valores médios e desvios padrões das concentrações de equilíbrio de COD e de massas de COD adsorvidas por unidades de massa de carvão

Massa de CAP (g)	Ce (mg/L)	Desvio Padrão	qe (mg COD/g CAP)	Desvio Padrão
0,0125	3,22	0,04	10,13	2,02
0,0250	2,70	0,12	10,09	1,29
0,0376	2,37	0,07	8,94	0,64
0,0500	2,08	0,08	8,16	0,28
0,0751	1,77	0,12	6,48	0,41
0,1126	1,46	0,11	4,98	0,26
0,1502	1,32	0,12	3,97	0,26
0,1876	1,23	0,12	3,31	0,19

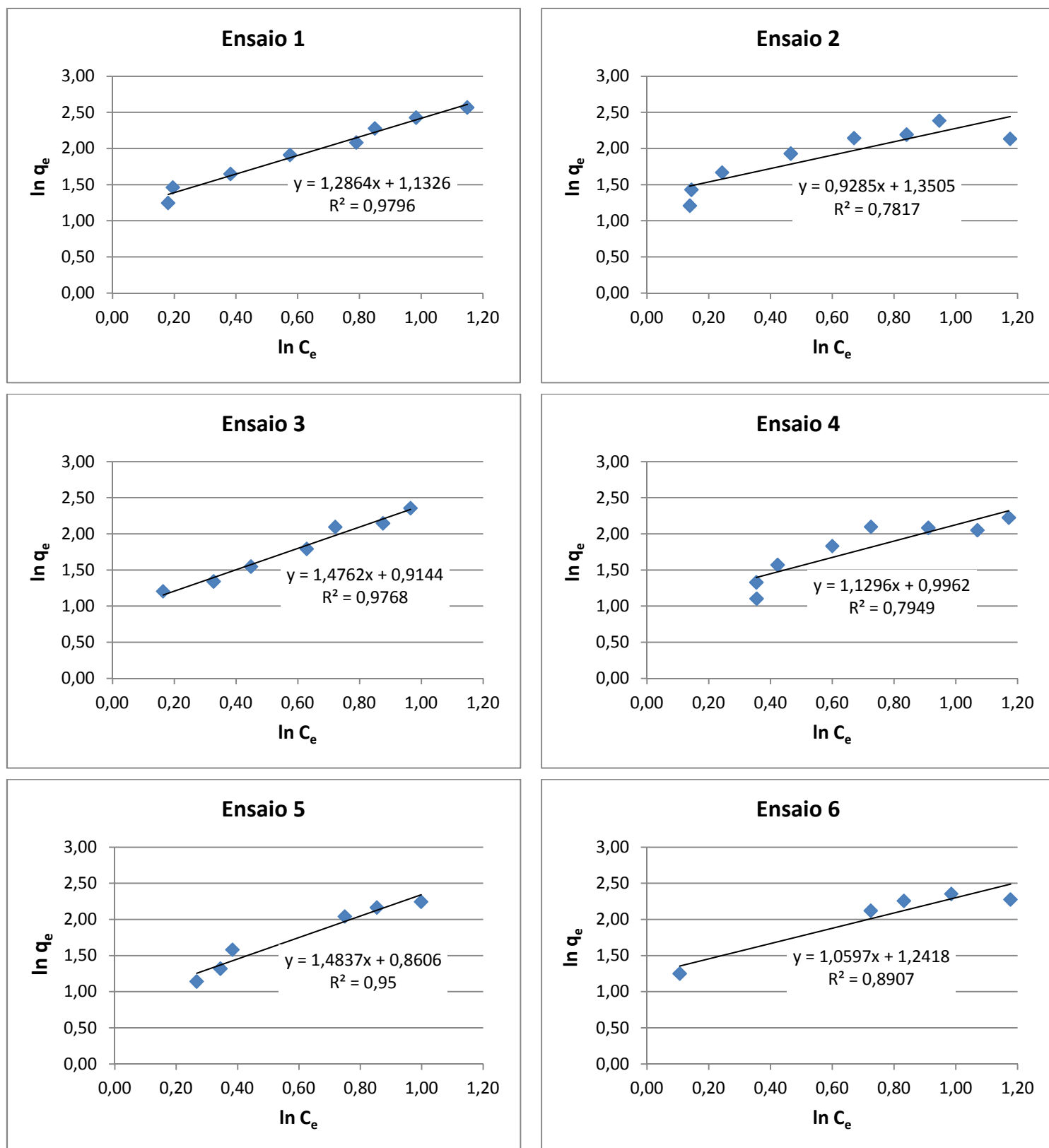


Figura 13: Gráficos linearizados de isothermas de Freundlich relativas à adsorção de COD

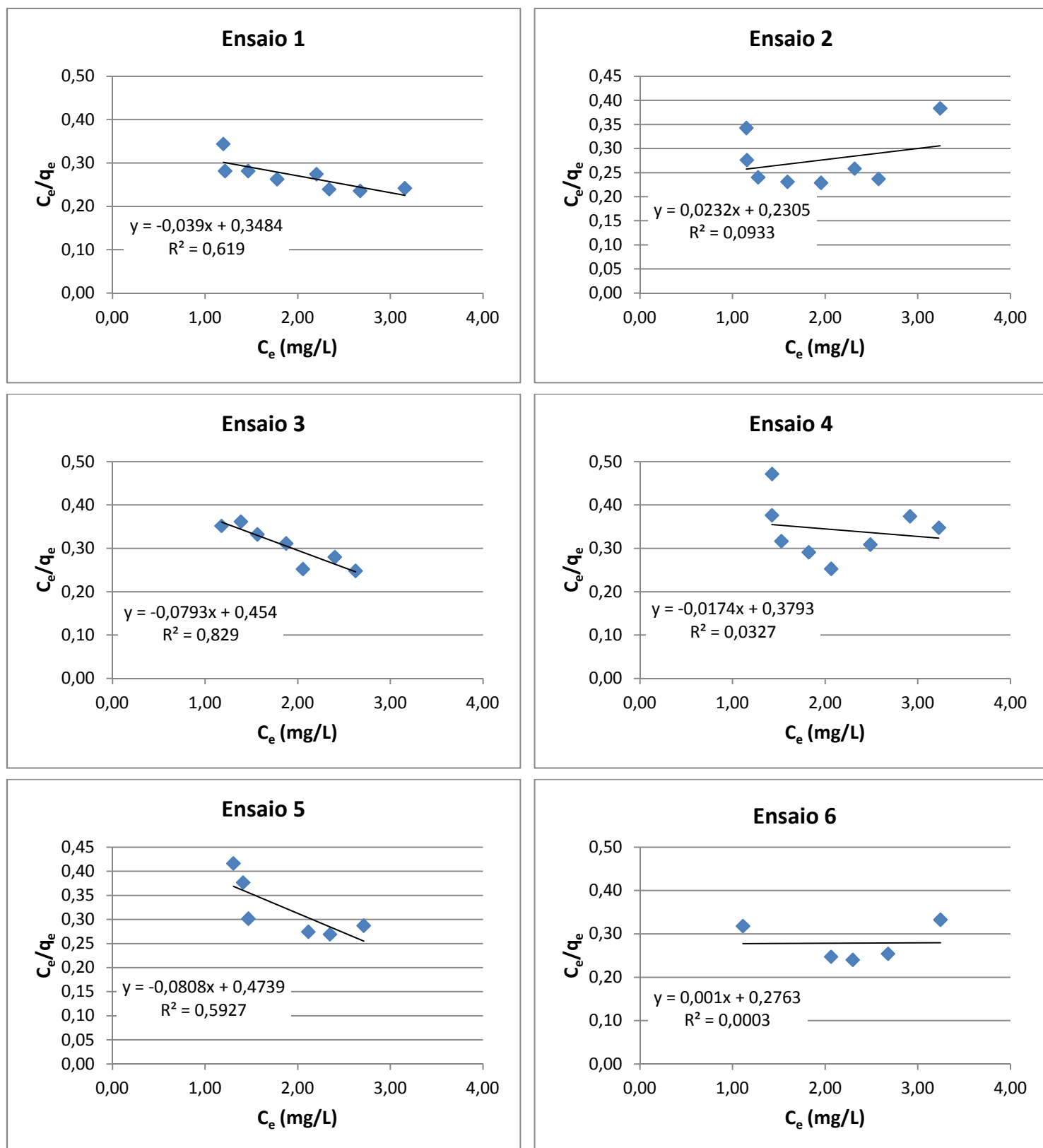


Figura 14: Gráficos linearizados de isothermas de Langmuir relativas à adsorção de COD

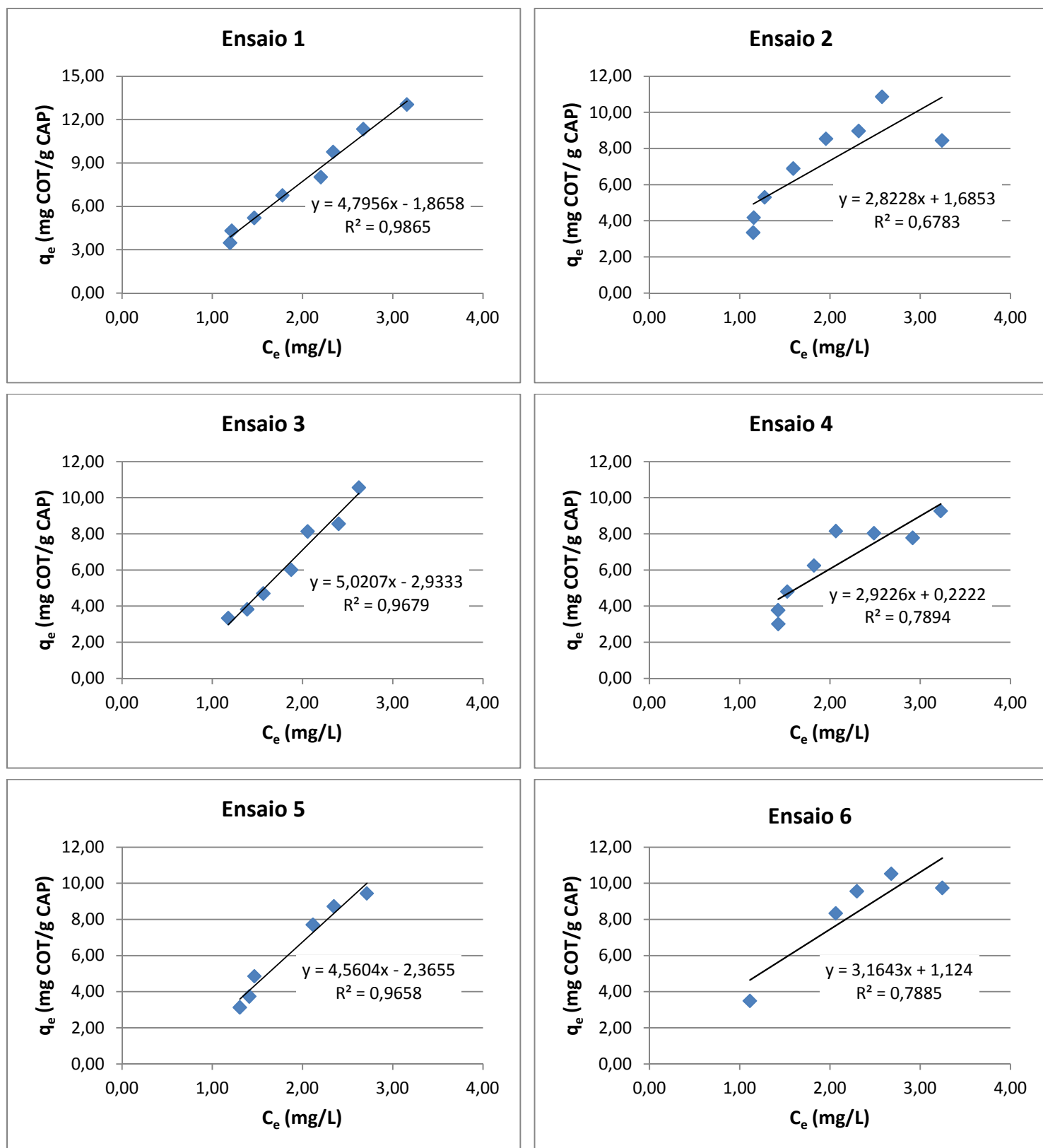


Figura 15: Gráficos de isotermas lineares relativas à adsorção de COD

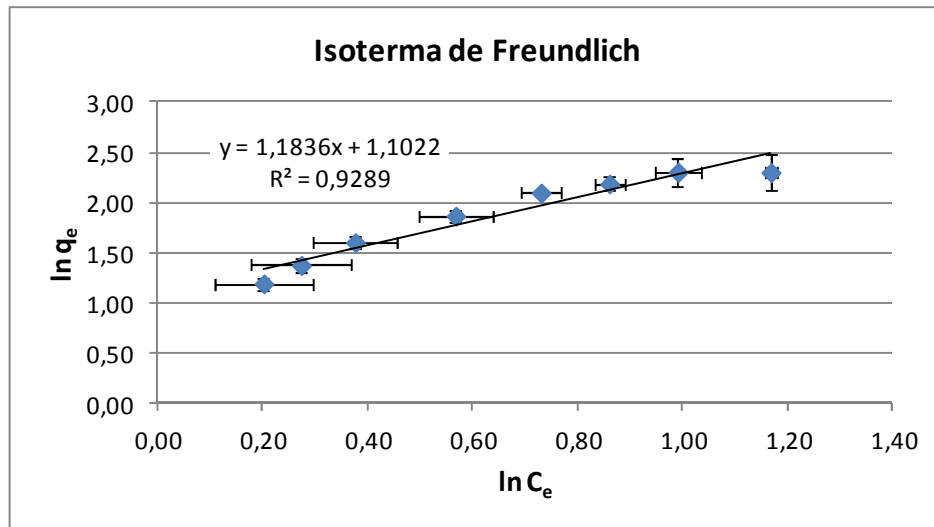


Figura 16: Isoterma de Freundlich com valores médios de C_e e q_e .

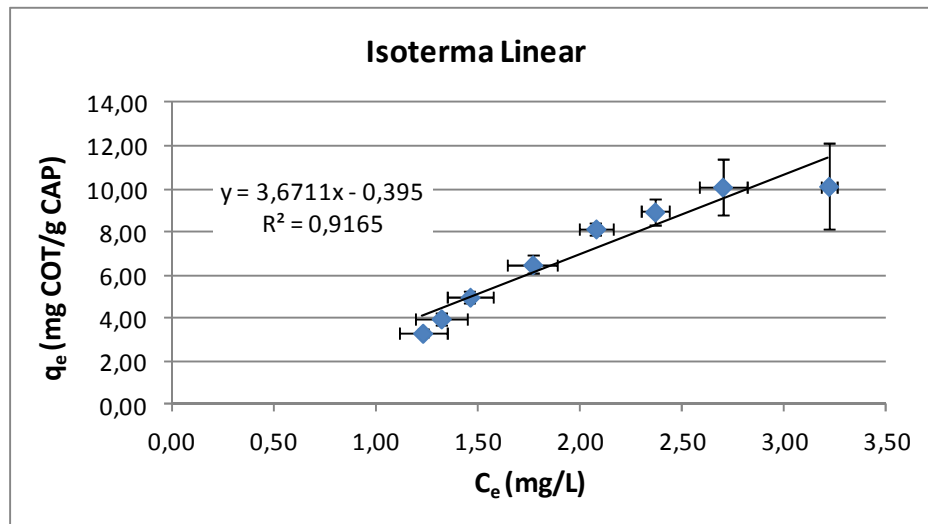


Figura 17: Isoterma linear com valores médios de C_e e q_e .

A partir da equação linearizada da Isoterma de Freundlich (equação 22), pode-se calcular os valores dos coeficientes k e $1/n$ da equação de Freundlich (equação 23)

$$\ln q_e = \ln k + (1/n) \ln C_e \quad (\text{equação 22})$$

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{equação 23})$$

$$\ln q_e = 1,1836 \ln C_e + 1,1022$$

onde $1/n = 1,1836$ e $k = \exp(1,1022) = 3,0108$ (mg COD/g CAP)(L/mg COD)^{1,1836}

Desta forma, a equação não linearizada de Freundlich para adsorção de carbono orgânico dissolvido no carvão ativado utilizado é dada pela equação (24).

$$q_e = 3,0108 \cdot C_e^{1,1836} \quad (\text{equação 24})$$

Os parâmetros k e $1/n$ da Equação de Freundlich são denominados, respectivamente, parâmetro de capacidade de adsorção de Freundlich e parâmetro de intensidade de adsorção de Freundlich (CRITENDEN *et al.*, 2012). O parâmetro k está relacionado a capacidade do adsorvente (carvão) pelo adsorvato (neste caso, COD). Por sua vez, $1/n$, é uma função da força da adsorção. Para valores fixos de C_e e $1/n$, o valor de q_e aumenta com K ; para valores fixos de K e C_e , tanto menor o valor de $1/n$, maior será a força da adsorção. A figura 18 apresenta o gráfico da equação 24, para a faixa de concentrações de C_e observadas nos ensaios (1,0 a 3,5 mg/L COD).

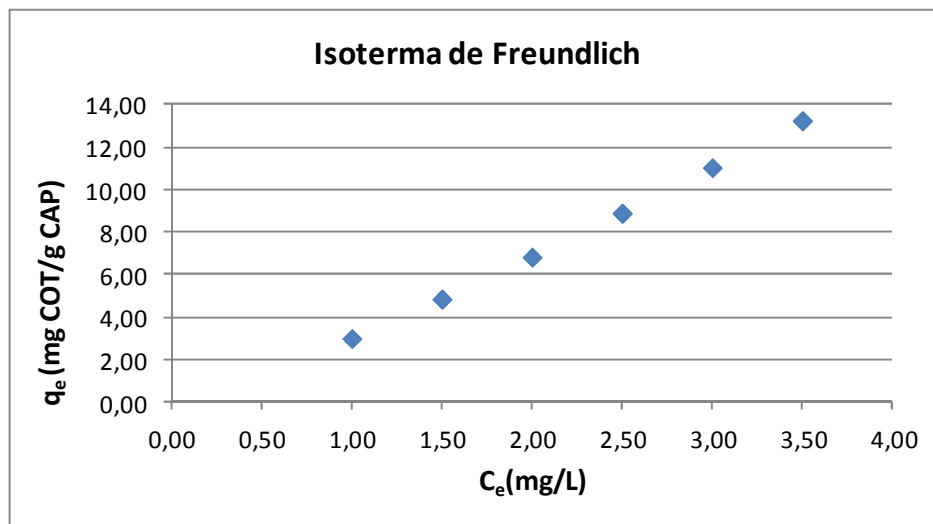


Figura 18: Isoterma de Freundlich

Que interpretação pode ser dada a esta isoterma? Observa-se que na faixa de concentrações de equilíbrio observadas, a isoterma tem a forma linear. No entanto, o parâmetro $1/n$ é maior do que 1,0, indicando que ela tem uma forma convexa, o que pode ser observado se a faixa de concentrações for estendida, por exemplo, até 100 mg/L COD. A forma mais convencional da Isoterma de Freundlich é côncava devido ao fato de que a maioria dos microcontaminantes orgânicos apresentarem valores de $1/n$ menores que 1,0. Também se pode observar que o valor de K é baixo, indicando que o carvão utilizado tem baixa capacidade de adsorver a mistura de microcontaminantes presentes na água de abastecimento, quantificados como COD. A título de exemplo, as figuras 19 a 21 apresentam as isotermas de equilíbrio de

Freundlich para três microcontaminantes orgânicos com valores de $1/n$ maior, próximo e menor que 1,0, Bis(2-etilhexilftalato) (DEHP), bifenila policlorada (PCB) e diclorodifeniltricloroetano (DDT), respectivamente (tabela 5).

Tabela 5: Equações de Freundlich de três contaminantes orgânicos

Contaminante	Equação	K (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	1/n
DEHP	$q_e = 11300 \cdot C_e^{1,5}$	11300	1,5
PCB	$q_e = 14100 \cdot C_e^{1,03}$	14100	1,03
DDT	$q_e = 322 \cdot C_e^{0,5}$	322	0,5

Fonte: (SNOEYINK; SUMMERS, 1999)

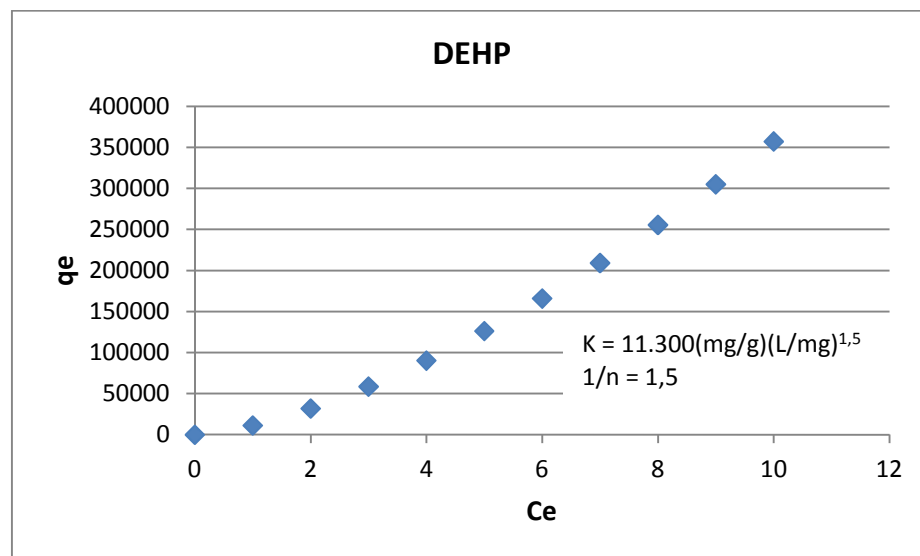


Figura 19: Isotermas de Freundlich para o DEHP

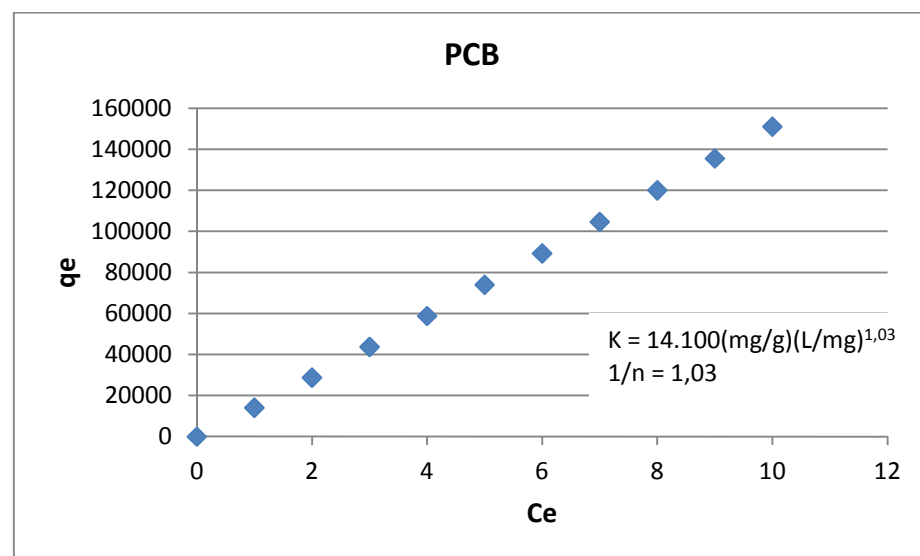


Figura 20: Isotermas de Freundlich para o PCB

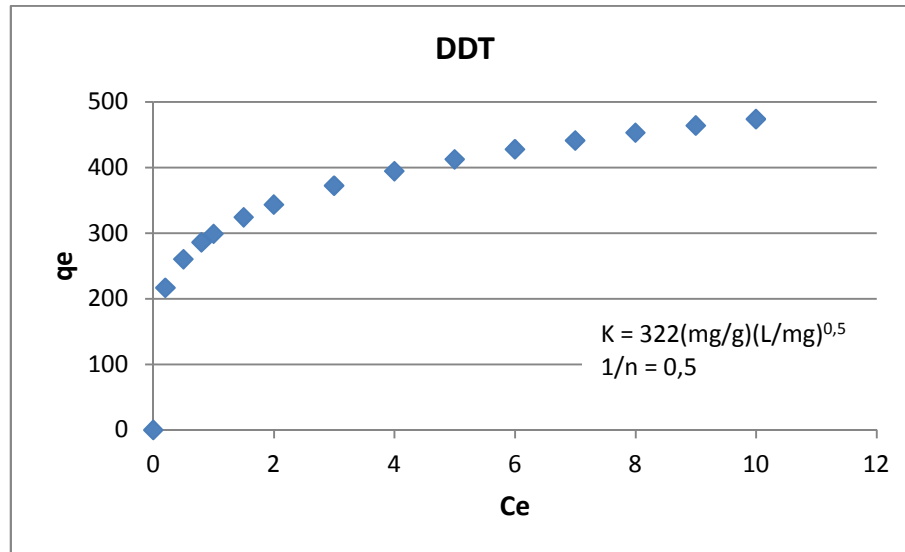


Figura 21: Isotermas de Freundlich para o DDT

5.2.2 Isotermas de adsorção para solução padrão de COD

Foram realizados ensaios de isotermas usando, como adsorbato, o padrão de carbono orgânico biftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$). A concentração utilizada foi de 2,5mg/L. Foram realizados 5 ensaios com o padrão. As isotermas são mostradas na figura 22. Observa-se que os ensaios mostraram resultados onde não se pode constatar uma relação entre concentração de equilíbrio e massa de carvão ativado aplicado.

Em geral compostos orgânicos não polares, com alto peso molecular e baixa solubilidade adsorvem melhor ao carvão ativado. KHP é bastante solúvel em água, dissociando-se no cátion potássio e no ânion ftalato de hidrogênio. Apresenta peso molecular relativamente pequeno, de 204,2 g/mol. No entanto, o peso molecular não parece ser o fator dominante neste caso, uma vez que outros compostos, como metilisoborneol (PM 168,3 g/mol) e geosmina (PM 182,3 g/mol) adsorvem bem ao carvão ativado usado nesta pesquisa (Juliano, 2010).

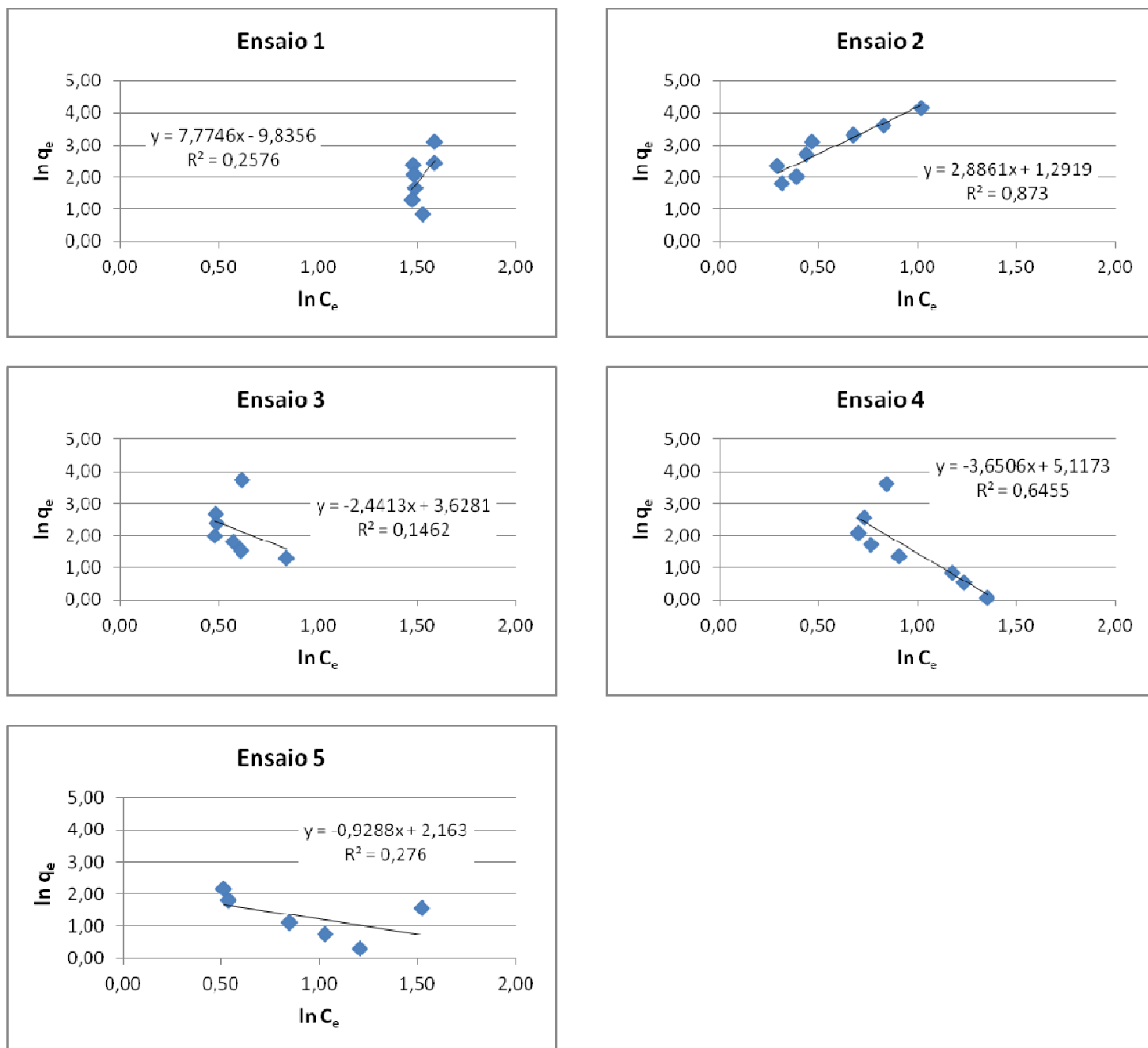


Figura 22: Gráficos linearizados de isothermas de Freundlich relativas à adsorção de COD

5.3 ENSAIOS EM COLUNA

5.3.1 Coluna de carvão ativado com água de abastecimento

Foram realizados quatro ensaios em coluna de carvão ativado granular com água de abastecimento coletada na Represa Lomba do Sabão (RLS). Antes de ser utilizada na coluna

de carvão ativado, a água era pré-tratada por coagulação, floculação e sedimentação. A vazão média foi de $38,25 \pm 2,75$ mL/min e o tempo de contato de leito vazio (EBTC - Empty Bed Contact Time) variou de 0,90 a 1,05 min, conforme norma ASTM D 3922 (American Society for Testing and Materials, 1989). A tabela 6 apresenta os valores de vazão, EBTC e volume utilizados nos ensaios realizados. Na tabela 7, são mostradas as concentrações de COD e valores de absorvância UV_{254} e cor, no início e fim dos ensaios. As tabelas completa para todos os ensaios de coluna são apresentados no anexo.

Tabela 6: Parâmetros utilizados nos ensaios de coluna

Ensaio	Vazão (mL/min)	EBTC (min)	Volume (mL)
1	35	1,05	2100
2	41	0,90	2460
3	37	1,00	2220
4	40	0,92	2400

Tabela 7: Concentrações de COD e valores de UV_{254} e cor no efluente da coluna de carvão ativado no início e no fim do ensaio e sem passar na coluna

Ensaio	COD efluente			Absorvância efluente			Cor efluente		
	Início do ensaio (mg/L)	Fim do ensaio (mg/L)	Sem passar na coluna* (mg/L)	Início do ensaio (cm^{-1})	Fim do ensaio (cm^{-1})	Sem passar na coluna* (cm^{-1})	Início do ensaio (UH)	Fim do ensaio (UH)	Sem passar na coluna* (UH)
1	1,12	1,91	3,47	0,017	0,040	0,076	0,3	3,3	7,4
2	1,31	2,32	3,53	0,015	0,033	0,072	4,5	5,6	10,6
3	1,17	2,35	3,66	0,022	0,049	0,079	3,4	5,2	9,0
4	1,26	2,32	3,61	0,027	0,049	0,083	2,2	4,3	10,8

* Água pré-tratada por coagulação, floculação e sedimentação, sem passar na coluna de carvão ativado.

As Figuras 23 a 25 mostram os gráficos relacionando as concentrações de COD, absorvâncias e valores de cor nas saídas da coluna em cada tempo dos ensaios.

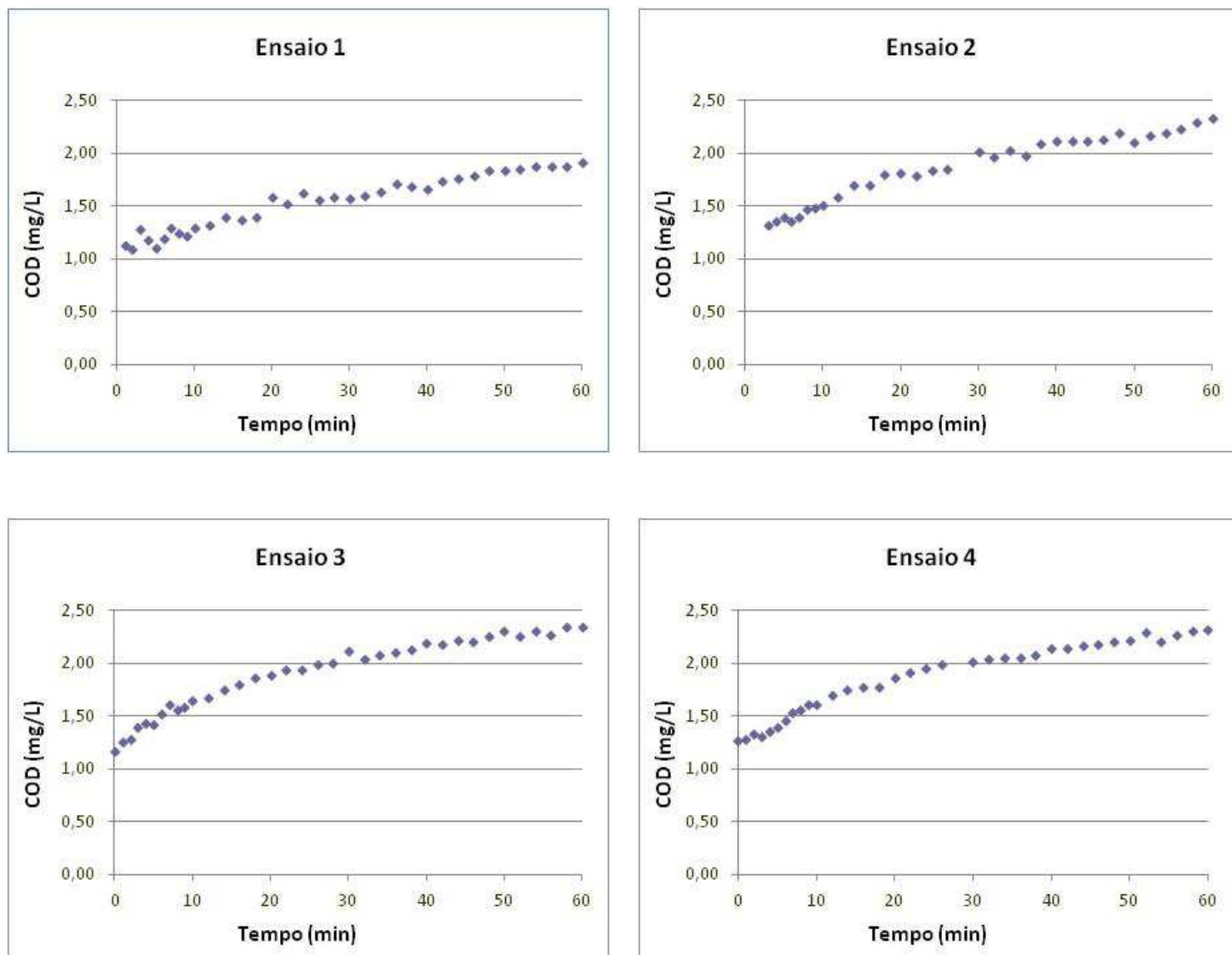


Figura 23: Gráficos mostrando as concentrações de COD nas saídas da coluna.

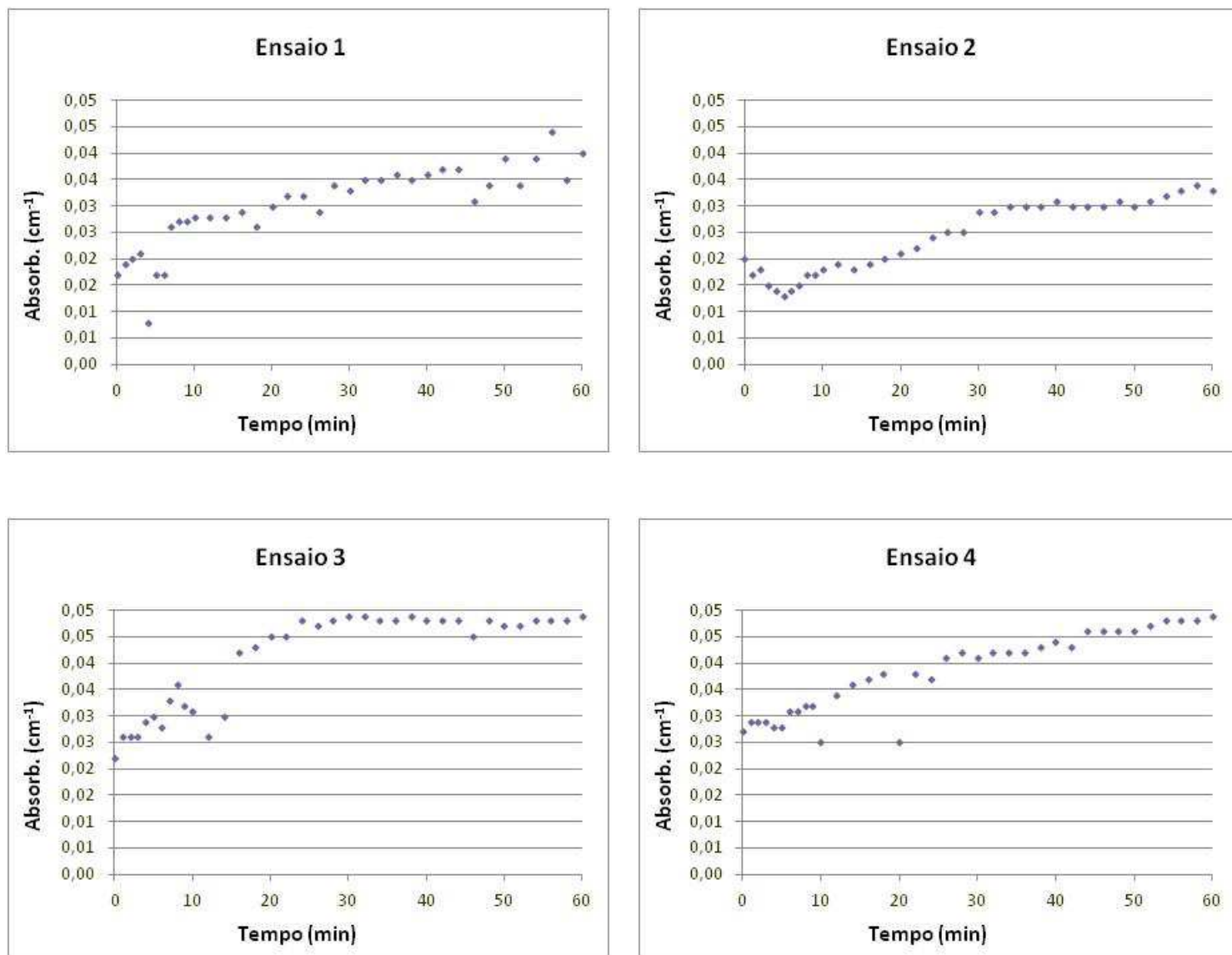


Figura 24: Gráficos mostrando os valores das absorbâncias nas saídas da coluna.

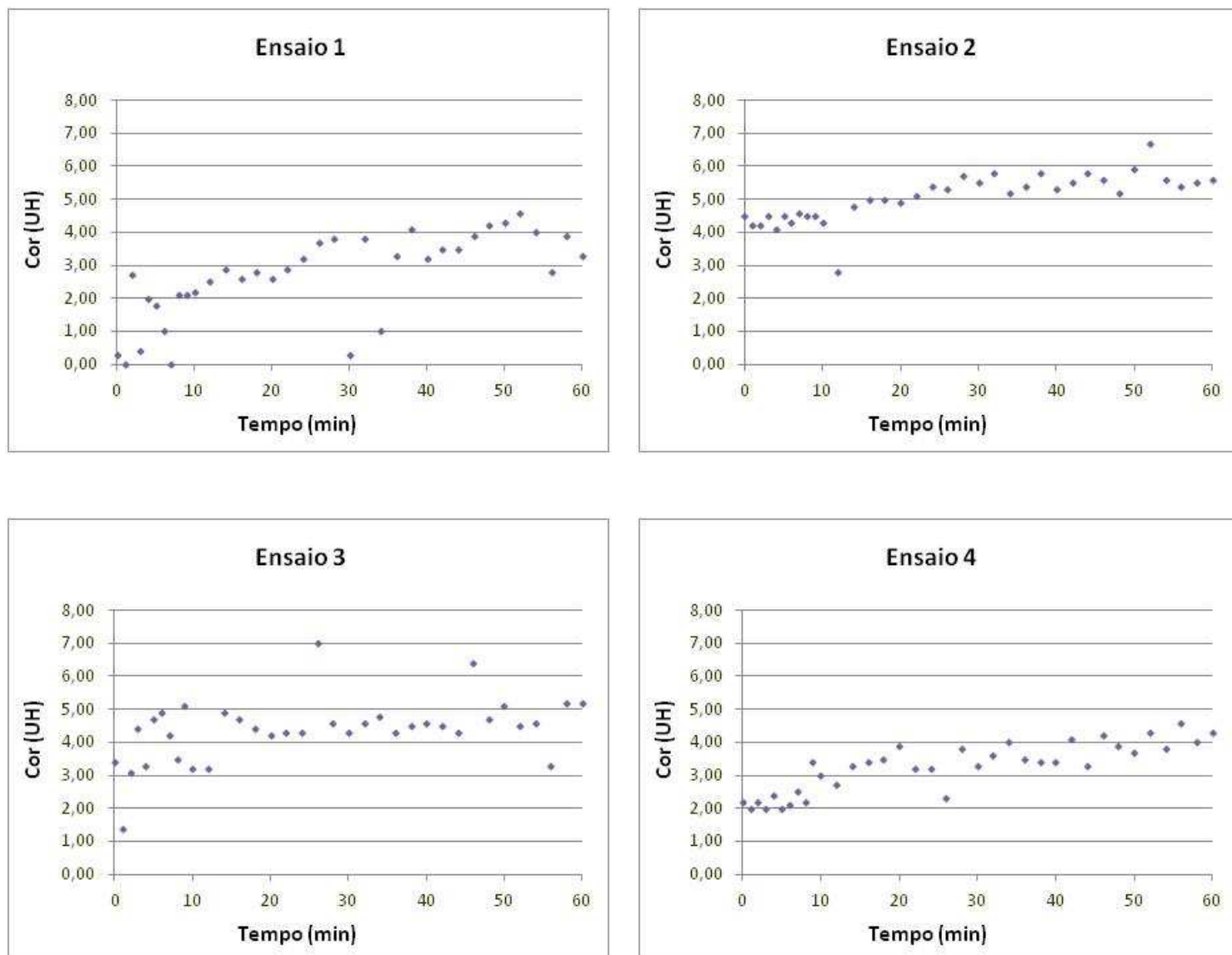


Figura 25: Gráficos mostrando os valores de cor nas saídas da coluna.

A figura 26 mostra o gráfico com a concentração média de COD em cada tempo com o desvio padrão. Comparando a concentração média de COD na água efluente no início da operação da coluna ($1,22 \pm 0,09$ mg/L), no final da operação da coluna ($2,23 \pm 0,21$ mg/L) e na água pré-tratada por coagulação, floculação e sedimentação, sem passar na coluna de carvão ativado. ($3,57 \pm 0,09$ mg/L), pode-se perceber que a coluna foi capaz de remover, em média, 66% de COD no início da operação e 38% no final da operação.

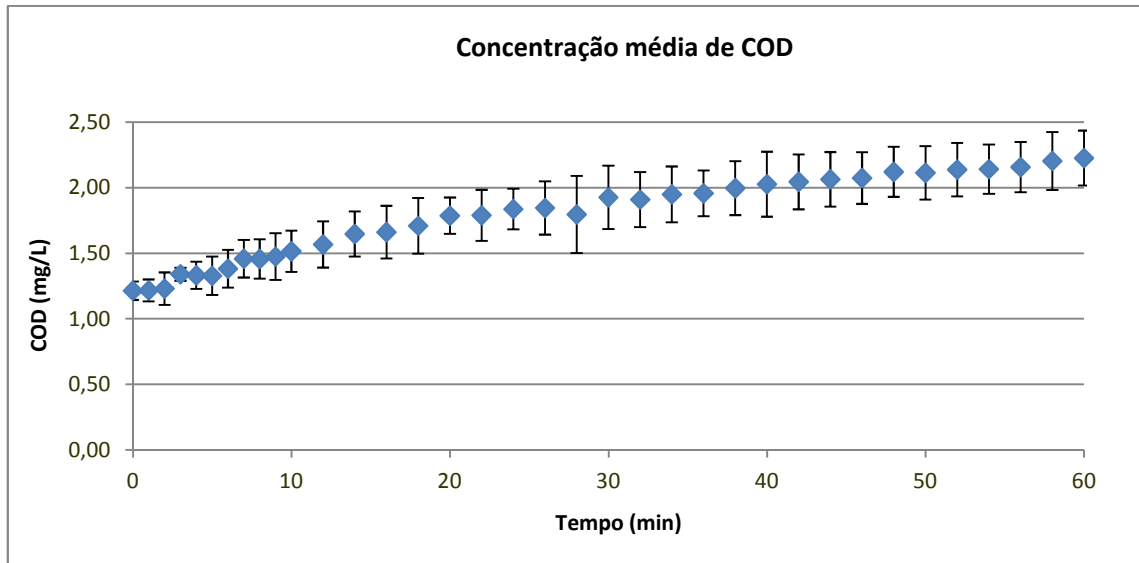


Figura 26: Gráfico mostrando as concentrações médias de COD efluente e desvios padrões nas saídas da coluna.

A figura 27 mostra o gráfico com os valores médios de absorbâncias em cada tempo com o desvio padrão. Os valores médios de absorbâncias UV_{254} no início ($0.020 \text{ cm}^{-1} \pm 0.005$) e final ($0.043 \text{ cm}^{-1} \pm 0.008$) dos testes correspondem, respectivamente, a 26% e 55% do valor médio afluente (0.078 ± 0.005). Desta forma, as remoções de absorbância (74% no início e 45% no final), apresentam correspondência com as remoções de COD (66% e 38%, respectivamente). Estes resultados são compatíveis com a observação de que há correlação entre a presença de compostos orgânicos com estrutura aromática ou com ligações duplas $C=C$ e absorção de luz ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm. Por esta razão, Edzwald e Tobiasson (2011) postulam que a absorção a UV_{254} pode ser usado como um parâmetro representativo de medidas de COD, COT e precursores de trihalometanos em águas de abastecimento.

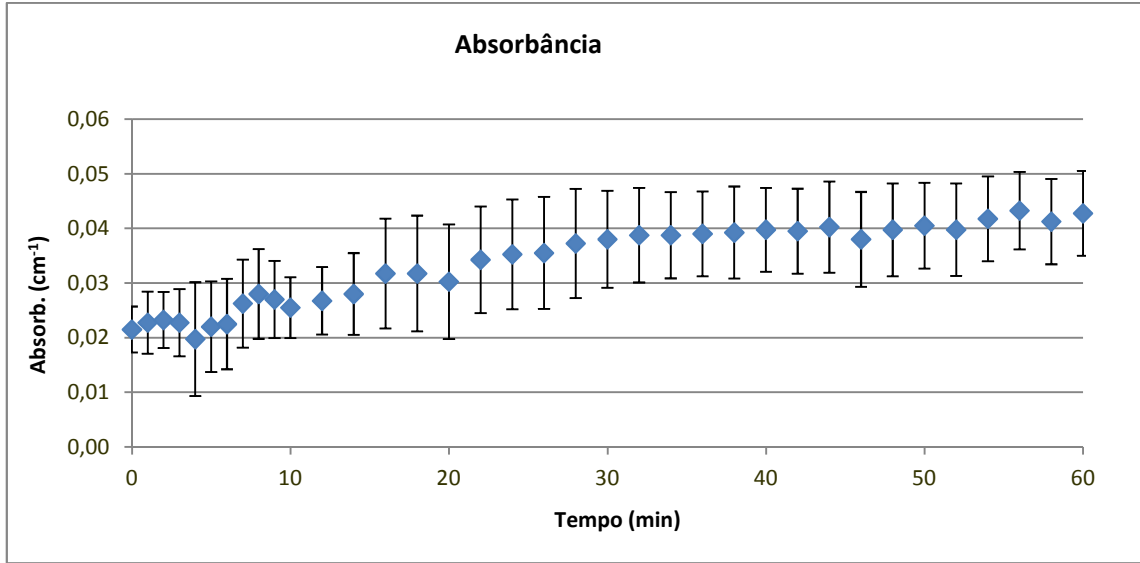


Figura 27: Gráfico mostrando os valores médios de absorbâncias UV₂₅₄ efluente e desvios padrões nas saídas da coluna.

A figura 28 mostra o gráfico com os valores médios de cor em cada tempo com o desvio padrão. A variável cor apresentou valores médios no efluente da coluna de carvão no início e final dos testes de, respectivamente, $2,6 \pm 1,8$ uH e $4,7 \pm 1,1$ uH. Estes valores correspondem a reduções de 72% e 51% em relação à concentração média de cor afluyente a coluna ($9,5 \pm 1,6$ uH). Estes valores são também próximos das reduções medidas para absorbância. Substâncias húmicas presentes conferem uma cor natural à água e podem ser quantificadas pelo teor de carbono orgânico dissolvido (EDZWALD; TOBIASON, 2011). Desta forma, os resultados observados nos testes, confirmam as relações existentes entre carbono orgânico dissolvido, absorbância UV 254 nm e cor natural na água.

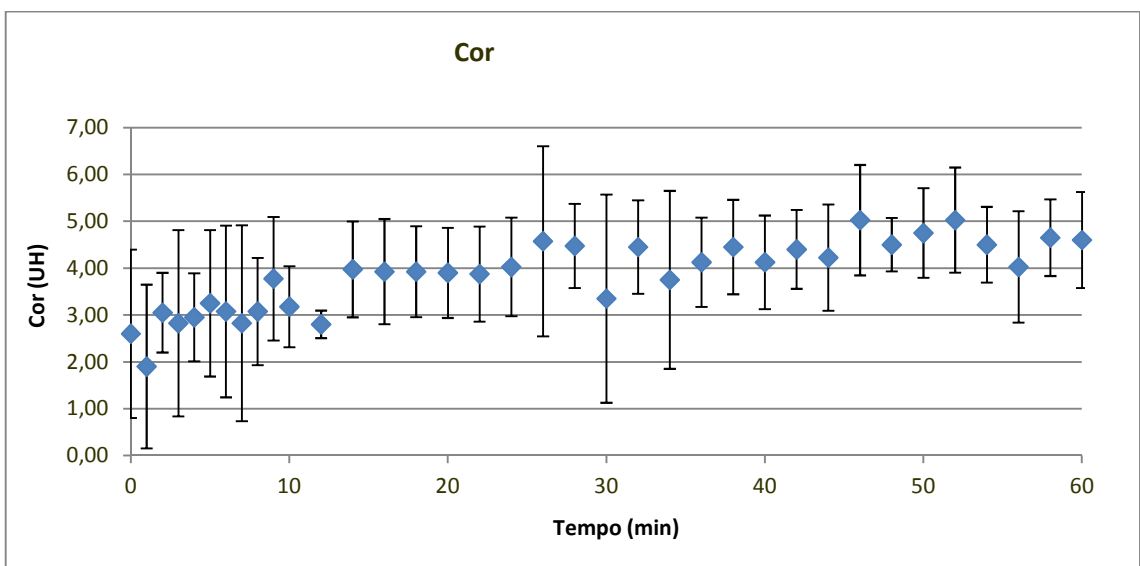


Figura 28: Gráfico mostrando os valores médios de cor e desvios padrões nas saídas da coluna.

Chama a atenção que, para o parâmetro carbono orgânico dissolvido não foi observado a curva de transpasse típica na forma de “S”, característica quando se avalia a remoção de microcontaminantes orgânicos em colunas de carvão ativado granular (SUMMERS et al., 2011). COD é um parâmetro agregado e muitos dos compostos orgânicos presentes não são passíveis de adsorção por falta de afinidade entre o composto e o carvão. Na curva característica em S, formam-se três zonas. A primeira, chamada de zona de saturação, apresenta todos os sítios de adsorção ocupados. A segunda zona, de transferência de massa, apresenta ocupação decrescente dos sítios de adsorção ao longo da coluna. A terceira zona, localizada após a zona de transferência de massa, é caracterizada por ter os sítios de adsorção livres. A medida que os sítios de adsorção vão sendo ocupados na coluna, a zona de transferência de massa avança até aparecer na saída da coluna, quando o carvão deve ser substituído ou regenerado. Nos testes realizados, o que ocorreu foi o aumento gradual da concentração de COD na saída da coluna. Esse mesmo comportamento foi observado por Sontheimer e Hubele (1987), Crittenden et al. (1991), Khraisheh et al. (2010) e Velten et al. (2011), pesquisadores que também estudaram a remoção de COD em CAG.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Esta pesquisa avaliou a remoção de carbono orgânico dissolvido presente em água de reservatório utilizada até o primeiro semestre de 2013 no tratamento de água para consumo humano. Amostras tomadas eram clarificadas através dos processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração. Foram realizados seis ensaios de isotermas e quatro ensaios em coluna com carvão ativado granular preparado a partir de casca de coco.

Os dados experimentais de adsorção do carbono orgânico dissolvido foram ajustados para as isotermas linear, Freundlich e Langmuir. Os melhores ajustes foram para Freundlich e linear, respectivamente com coeficientes de determinação de 0,929 e 0,917. O valor de K (3,0108) para a isoterma de Freundlich foi baixo, indicando que o carvão utilizado tem baixa capacidade de adsorver a mistura de microcontaminantes presentes na água de abastecimento, quantificados como COD. O valor de $1/n$ da equação de Freundlich foi 1,1836 o que resulta em uma isoterma convexa, contrária as isotermas da maioria dos microcontaminantes orgânicos, que apresentam isotermas côncavas.

Nos ensaios em coluna com carvão ativado granular, não foi observado o perfil na forma de S descrito na literatura para adsorção de microcontaminantes orgânicos ao carvão. Nos quatro ensaios realizados, foi observada uma curva côncava em que uma parcela do carbono orgânico dissolvido (34%) imediatamente transpassava a coluna, aparecendo no efluente. Ao final dos testes, esta parcela não adsorvida subia para 62%. O carbono orgânico dissolvido é um parâmetro agregado de medida de todos os compostos orgânicos presentes em uma amostra. Pelos resultados observados nesta pesquisa, muitos dos compostos orgânicos presentes e medidos pelo COD não são passíveis de adsorção por falta de afinidade entre o composto e o carvão.

Vários autores referem que a absorvância à radiação ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm (UV_{254}) está correlacionada com a concentração de carbono orgânico dissolvido, e que pode, por esta razão, ser um substituto para a medida de COD. Os resultados desta pesquisa corroboram esta asserção. As reduções nas absorvâncias UV_{254} no início e final dos testes em coluna foram de 74% e 45%, respectivamente, enquanto que as de COD foram de

66% e 38%. Da mesma forma, as reduções de cor no início e final dos testes foram de 72% e 51%, guardando relação com as reduções de COD e absorvância.

Os resultados desta pesquisa mostraram que a utilidade do uso do carbono orgânico dissolvido como parâmetro de avaliação da adsorção em colunas de carvão ativado granular é limitada, uma vez que muitos compostos que contribuem para o COD não são passíveis de adsorção. Quando somente a adsorção é de interesse, o monitoramento deve ser realizado com os contaminantes específicos.

Um maior conhecimento das características da matéria orgânica presente como COD pode vir do seu fracionamento em parcelas como carbono orgânico dissolvido biodegradável (CODB) ou carbono orgânico assimilável (COA). De fato, este fracionamento é utilizado em estudos do processo denominado de carvão ativado biológico, onde se busca a utilização conjunta da adsorção em carvão ativado e da oxidação biológica em biofilmes crescidos na superfície dos grânulos de carvão. Este processo tem aplicação, por exemplo, quando se tem, como objetivo, a redução da instabilidade da água potável, responsável pelo crescimento de biofilmes e microrganismos nas redes de distribuição de água. Neste sentido, uma recomendação advinda desta pesquisa é a continuidade de estudos com carvão ativado granular, expandindo seu escopo para o objetivo de redução da instabilidade biológica da água potável através do tratamento com carvão ativado biológico.

REFERÊNCIAS

- AHMEDNA, M.; MARSHALL, W.E.; RAO, R. M.; Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization. **Bioresource Technology**. v. 71, p. 103-112. 2000.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF). Standard methods for the examination of water and wastewater. 21 ed, Washington. 2005.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3860**: standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique. West Conshohocken, PA, USA. 1998.
- _____. **ASTM D 3922**: standard practice for estimating the operating performance of granular activated carbon for removal of soluble pollutants from water. West Conshohocken, PA, USA. 1989.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA). Global taste and odor survey of water utilities: final report. Colorado State University, 2012.
- _____. Standard for granular activated carbon. Denver, CO, 1974.
- AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.18, n.3, p. 187-204, 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT EB 2133**: carvão ativado pulverizado – especificações. Rio de Janeiro, 1991a.
- _____. **ABNT MB-3410**. Carvão ativado pulverizado: determinação do número de iodo. Rio de Janeiro, 1991b.
- BENETTI, A.D.; DE LUCA, S. J.; CYBIS, L. F. Remoção de gosto e odor em processos de tratamento de água. In: PÁDUA, V. L. (Coord.) **Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. p. 292-326.
- BRANDÃO, C. C. S.; SILVA, A. S. Remoção de cianotoxinas por adsorção em carvão ativado. In: PÁDUA, V. L. (Coord.) **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p. 415-465.
- CHEN, G., DUSSERT, B.W., SUFFET, I.H. Evaluation of granular activated carbons for removal of methylisoborneol to below odor threshold concentration in drinking water. **Water Research**. v. 31, n. 5, p. 1155-1163. 1997.
- COOK, D.; NEWCOMBE, G.; SZTAJNBOK, P. The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: predicting PAC doses in four raw waters. **Water Research**, v. 35, n. 5, p. 1325-1333, 2001.

- CRITTENDEN, J. C.; REDDY, P.S.; ARORA, H.; TRYNOSKY, J.; HAND, D. W.; PERRAM, D. L.; SUMMERS, R. S. Predicting GAC performance with rapid small-scale column tests. *Journal American Water Works Association*. **Research and technology**. p. 77-87. 1991.
- CRITTENDEN, J.C.; TRUSSEL, R.R.; HAND, D.W.; HOWE, K.J.; TCHOBANOGLIOUS, G. **Water treatment: principles and design**. 3rd ed. Hoboken, N.J.: Wiley, 2012.
- DEPARTAMENTO MUNICIPAL DE ÁGUA E ESGOTOS. (DMAE) . **Reservatório da Lomba do Sabão: qualidade da água e problemas operacionais no tratamento**. Pesquisa ECOS, Porto Alegre, v. 2, n. 3. 2000.
- DI BERNARDO DANTAS, A.; PASCHOALATO, C. F. R.; MARTINEZ, M. S.; BALLEJO, R. R.; DI BERNARDO, L. Removal of diuron and hexazinone from guarany aquifer groundwater. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 28, n. 03, p. 415 – 424. 2011.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2ª ed. Editora Rima. São Carlos, SP. v. 2. 2005.
- DOBBS, R. A.; WISE, R. H.; DEAN, R. B. The use of ultra-violet absorbance for monitoring the total organic carbon content of water and wastewater. **Water Research**. v. 6, p. 1173-1180. 1972.
- DRIKAS M.; DIXON, M.; MORRAN, J. Removal of MIB and geosmin using granular activated carbon with and without MIEX pre-treatment. **Water Research**, v. 43, p. 5151-5159, 2009.
- EDZWALD, J. K.; TOBIASON, J. E. Chemical principles, source water composition, and watershed protection. In: EDZWALD, J. K. (Ed.) **Water quality and treatment: a handbook on drinking water**. 6th ed. New York: McGraw-Hill/American Water Works Association, 2011, cap. 3.
- FURUYA, E.G.; CHANG, H.T.; MIURA, Y.; NOLL, K.E. A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenolic compounds on activated carbon. **Separation and Purification Technology**. v. 1, n. 1, p. 69-78. 1997.
- GUNTEN, U.; JANEX-HABIBI, M. L.; TERNES, A. T.; WEBER, L. A. Removal of PPCP During Drinking Water Treatment. In: TERNES, A. T.; JOSS, A. (Ed.) **Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The challenge of micropollutants in urban water management**. London: IWA, 2006. p. 293-322.
- HENDRICKS, D. W. **Fundamentals of water treatment unit processes: physical, chemical and biological**. New York: Taylor & Francis, 2011.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Pesquisa nacional de saneamento básico**. Rio de Janeiro. 2008
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Compendium of chemical terminology**, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.

JULIANO, V. B. **Remoção dos compostos 2-metilisborneol e geosmina da água de abastecimento por carvão ativado granular e ação microbiana**. 2010. 141 f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

KHRAISHEH, M.; AL-GHOUTI, M. A.; STANFORD, C. A. The application of iron coated activated alumina, ferric oxihydroxide and granular activated carbon in removing humic substances from water and wastewater: Column studies. **Chemical Engineering Journal**. v. 161, p. 114-121, 2010.

MAIZONAVE, C. R. M.; BENDATI, M. M.; WERNER, V. R.; CYBIS, L. F.A.; CARVALHO, E. N. **Avaliação planctônica do reservatório da Lomba do Sabão (Porto Alegre, RS) com ênfase na ocorrência de cianobactérias: implicações para o abastecimento público**. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Campo Grande, MS. Anais... Campo Grande: ABES, 2005.

MENDES, C. G. N. Tratamento de águas para consumo humano: panorama mundial e ações dos PROSAB. In: PÁDUA, V. L. (Coord.) **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p. 1-22.

NG, C.; LOSSO, J.N.; MARSHALL, W.E.; RAO, R.M. Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin-water system. **Bioresource Technology**. v. 85, p. 131-135. 2002.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Guidelines for drinking-water quality**. 4th ed. Geneva, 2011.

PASCHOALATO, C. F. P. R.; DANTAS A. D. B.; ROSA, I. D. A.; FALEIROS, R. J. R.; DI BERNARDO, L. Uso de carvão ativado para remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água. **Revista DAE**. v. 179, p. 34-41. 2009.

PORTO ALEGRE. **A ocorrência de florações no Lago Guaíba**. Porto Alegre, 2011. Disponível em: <http://lproweb.procempa.com.br/pmpa/prefpoa/cs/usu_doc/ocorrencia_de_floracoes_lago_guaiba.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2013.

QUINTELAS, C.; FERNANDES, B.; CASTRO, J.; FIGUEIREDO, H.; TAVARES, T. Biosorption of Cr(VI) by a *Bacillus coagulans* biofilm supported on granular activated carbon (GAC). **Chemical Engineering Journal**. v. 136, p. 195-203. 2008.

ROYTE, E. Bottlemania. **How water went on sale and why we bought it**. New York: Bloomsbury, 2008.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental organic chemistry**. 2nd ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2003.

SCHWARZENBACH, R.P.; ESCHER, B.I.; FENNER, K.; HOFSTETTER, T.B.; JOHNSON, C.A.; GUNTEN, U.V.; WEHRTI, B. The challenge of micropollutants in aquatic systems. **Science**, v. 312, p. 1072-1077, 2006.

SIMPSON, D. R. Biofilm processes in biologically active carbon water purification. **Water Research**. v. 42, p. 2839-2848. 2008.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO. (SNIS), 2011 <<http://www.snis.gov.br>>. Acesso em: 20 out. 2013.

SNOEYINK, V. L.; SUMMERS, R. S. Adsorption of organic compounds. In: LETTERMANN R. D. (Ed.) **Water quality and treatment**. 5th ed. New York: McGraw-Hill, Inc. 1999.

SNOEYINK, V. L.; WEBER JUNIOR, W. J. The surface chemistry of active carbon, a discussion of structure and surface functional groups. **Environmental Science and Technology**. v. 1, n.3, p. 228-234. 1967.

SONTHEIMER, H; HUBELE, C. The use of ozone and granular activated carbon in drinking water treatment. In: HUCK, P.M; TOFT, P. **Treatment of drinking water for organic contaminants**. New York: Pergamon, 1987. p. 45-66.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry**: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. 2nd ed. Wiley: New York, 1981.

SUMMERS, R. S.; KNAPPE D. R. U.; SNOEYINK V. L. Adsorption of organic compounds by activated carbon. In: Edzwald, J. K. (Ed.) **Water quality & treatment**. 6th ed. New York: McGraw-Hill. 2011.

TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TERNES, A. T.; GIGER, W.; JOSS, A. Introduction. In: TERNES, A. T.; JOSS, A. (Ed.) **Human pharmaceuticals, hormones and fragrances: the challenge of micropollutants in urban water management**. London: IWA, 2006. p. 1-8.

VELTEN, S.; KNAPPE, D. R. U.; TRABER, J.; KAISER, H. P.; GUNTEN, U. V.; BOLLER, M.; MEYLAN, S. Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers. **Water Research**. v. 45, p. 3951-3959. 2011.

WATSON S. B.; BROWNLEE B.; SATCHWILL T.; HARGESHEIMER E. E. Quantitative analysis of trace levels of geosmin and MIB in source and drinking water using headspace SPME. **Water Research**, v. 34, n. 10, p. 2818-2828, 2000.

WEBER Jr., W. J.; DiGIANO, F.A. **Process dynamics in environmental systems**. New York: John Wiley & Sons. 1995.

YENISOY-KARAKAŞ, S.; AYGÜN, A.; GÜNEŞ, M.; TAHTASAKAL, E. Physical and chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics. **Carbon**. v. 42, p. 477-484. 2004.

YOUNG, W. F.; HORTH, H.; CRANE, R.; OGDEN, T.; ARNOTT, M. Taste and odor threshold concentrations of potential potable water contaminants. **Water Research**. v. 30, n.2, p. 331-340, 1996.

ZAMORA P. P. G.; FREITAS A. M.; SIRTORI C. Avaliação de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas com geosmina e 2-MIB. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 75-78, 2008.

ANEXO A

Resultados Completos para Isothermas de Adsorção

ENSAIO 1, realizado em 26/04/2013

Massa de CAP (g)	Concentração de COT C_e (mg/L)	Massa de COT adsorvida (mg/L)	q_e (mg COT/g de CAG)	$\ln C_e$	$\ln q_e$	C_e/q_e
0,0000	3,81	-	-	-	-	-
0,0125	3,16	0,65	13,05	1,15	2,57	0,24
0,0250	2,68	1,14	11,35	0,98	2,43	0,24
0,0376	2,34	1,47	9,77	0,85	2,28	0,24
0,0500	2,20	1,61	8,03	0,79	2,08	0,27
0,0751	1,78	2,03	6,76	0,58	1,91	0,26
0,1126	1,47	2,34	5,20	0,38	1,65	0,28
0,1502	1,22	2,59	4,32	0,20	1,46	0,28
0,1876	1,20	2,61	3,48	0,18	1,25	0,34

ENSAIO 2, realizado em 15/05/2013

Massa de CAP (g)	Concentração de COT C_e (mg/L)	Massa de COT adsorvida (mg/L)	q_e (mg COT/g de CAG)	$\ln C_e$	$\ln q_e$	C_e/q_e
0,0000	3,66	-	-	-	-	-
0,0125	3,24	0,57	11,37	1,18	2,43	0,29
0,0250	2,58	1,23	12,33	0,95	2,51	0,21
0,0375	2,32	1,49	9,95	0,84	2,30	0,23
0,0500	1,96	1,85	9,27	0,67	2,23	0,21
0,0751	1,59	2,22	7,38	0,47	2,00	0,22
0,1125	1,28	2,53	5,63	0,24	1,73	0,23
0,1500	1,16	2,66	4,43	0,14	1,49	0,26
0,1876	1,15	2,66	3,55	0,14	1,27	0,32

ENSAIO 3, realizado em 17/05/2013

Massa de CAP (g)	Concentração de COT C_e (mg/L)	Massa de COT adsorvida (mg/L)	q_e (mg COT/g de CAG)	$\ln C_e$	$\ln q_e$	C_e/q_e
0,0000	3,69	-	-	-	-	-
0,0126	11,70*	-7,89	-156,55	2,46	#NÚM!	-0,07
0,0251	2,63	1,18	11,80	0,97	2,47	0,22
0,0375	2,40	1,41	9,39	0,88	2,24	0,26
0,0500	2,06	1,75	8,76	0,72	2,17	0,23
0,0752	1,88	1,93	6,43	0,63	1,86	0,29
0,1126	1,57	2,24	4,98	0,45	1,61	0,31
0,1500	1,39	2,42	4,04	0,33	1,40	0,34
0,1875	1,18	2,63	3,51	0,16	1,26	0,34

* resultado desprezado

ENSAIO 4, realizado em 20/05/2013

Massa de CAP (g)	Concentração de COT C_e (mg/L)	Massa de COT adsorvida (mg/L)	q_e (mg COT/g de CAG)	$\ln C_e$	$\ln q_e$	C_e/q_e
0,0000	3,70	-	-	-	-	-
0,0126	3,23	0,58	11,56	1,17	2,45	0,28
0,0250	2,92	0,89	8,94	1,07	2,19	0,33
0,0375	2,49	1,32	8,82	0,91	2,18	0,28
0,0499	2,07	1,74	8,74	0,73	2,17	0,24
0,0748	1,82	1,99	6,64	0,60	1,89	0,27
0,1125	1,53	2,28	5,07	0,42	1,62	0,30
0,1500	1,43	2,39	3,98	0,35	1,38	0,36
0,1876	1,43	2,38	3,18	0,36	1,16	0,45

ENSAIO 5, realizado em 05/06/2013

Massa de CAP (g)	Concentração de COT C_e (mg/L)	Massa de COT adsorvida (mg/L)	q_e (mg COT/g de CAG)	$\ln C_e$	$\ln q_e$	C_e/q_e
0,0000	3,66	-	-	-	-	-
0,0127	16,00*	-12,19	-239,86	2,77	#NÚM!	-0,07
0,0250	2,71	1,10	10,97	1,00	2,39	0,25
0,0375	2,35	1,46	9,74	0,85	2,28	0,24
0,0500	2,12	1,69	8,47	0,75	2,14	0,25
0,0751	1,58*	2,23	7,42	0,46	2,00	0,21
0,1126	1,47	2,34	5,20	0,38	1,65	0,28
0,1500	1,41	2,40	4,00	0,34	1,39	0,35
0,1875	1,31	2,50	3,34	0,27	1,21	0,39

* resultado desprezado

ENSAIO 6, realizado em 07/06/2013

Massa de CAP (g)	Concentração de COT C_e (mg/L)	Massa de COT adsorvida (mg/L)	q_e (mg COT/g de CAG)	$\ln C_e$	$\ln q_e$	C_e/q_e
0,0000	3,73	-	-	-	-	-
0,0125	3,25	0,57	11,30	1,18	2,42	0,29
0,0250	2,68	1,13	11,31	0,99	2,43	0,24
0,0375	2,30	1,51	10,08	0,83	2,31	0,23
0,0500	2,06	1,75	8,73	0,72	2,17	0,24
0,0751	2,33	1,48*	4,92	0,85	1,59	0,47
0,1126	2,17	1,64*	3,63	0,78	1,29	0,60
0,1501	1,10	2,71*	4,52	0,09	1,51	0,24
0,1874	1,11	2,70	3,60	0,11	1,28	0,31

*resultado desprezado

ANEXO B

Resultados Completos para Ensaio em Coluna

ENSAIO 1 realizado em 29/04/2013
 Vazão: 35mL/min
 EBTC: 102,67

Vial	Tempo	Cor	Absorbância	NPOC
1	0	0,3	0,017	1,503
2	1	0,0	0,019	1,122
3	2	2,7	0,020	1,091
4	3	0,4	0,021	1,282
5	4	2,0	0,008	1,184
6	5	1,8	0,017	1,109
7	6	1,0	0,017	1,191
8	7	0,0	0,026	1,294
9	8	2,1	0,027	1,241
10	9	2,1	0,027	1,220
11	10	2,2	0,028	1,297
12	12	2,5	0,028	1,313
13	14	2,9	0,028	1,392
14	16	2,6	0,029	1,368
15	18	2,8	0,026	1,397
16	20	2,6	0,030	1,584
17	22	2,9	0,032	1,515
18	24	3,2	0,032	1,616
19	26	3,7	0,029	1,555
20	28	3,8	0,034	1,588
21	30	0,3	0,033	1,571
22	32	3,8	0,035	1,598
23	34	1,0	0,035	1,631
24	36	3,3	0,036	1,709
25	38	4,1	0,035	1,690
26	40	3,2	0,036	1,658
27	42	3,5	0,037	1,733
28	44	3,5	0,037	1,759
29	46	3,9	0,031	1,782
30	48	4,2	0,034	1,838
31	50	4,3	0,039	1,834
32	52	4,6	0,034	1,843
33	54	4,0	0,039	1,872
34	56	2,8	0,044	1,870
35	58	3,9	0,035	1,873
36	60	3,3	0,040	1,912
37	branco*	7,4	0,076	3,470

* Sem passar na coluna

ENSAIO 2 realizado em 15/05/2013
 Vazão: 41mL/min
 EBTC: 120,28

Vial	Tempo	Cor	Absorbância	NPOC
1	0	4,5	0,020	1,702
2	1	4,2	0,017	2,753
3	2	4,2	0,018	1,496
4	3	4,5	0,015	1,314
5	4	4,1	0,014	1,359
6	5	4,5	0,013	1,390
7	6	4,3	0,014	1,361
8	7	4,6	0,015	1,391
9	8	4,5	0,017	1,465
10	9	4,5	0,017	1,487
11	10	4,3	0,018	1,505
12	12	2,8	0,019	1,586
13	14	4,8	0,018	1,701
14	16	5,0	0,019	1,697
15	18	5,0	0,020	1,799
16	20	4,9	0,021	1,809
17	22	5,1	0,022	1,791
18	24	5,4	0,024	1,841
19	26	5,3	0,025	1,854
20	28	5,7	0,025	3,731
21	30	5,5	0,029	2,009
22	32	5,8	0,029	1,967
23	34	5,2	0,030	2,025
24	36	5,4	0,030	1,970
25	38	5,8	0,030	2,086
26	40	5,3	0,031	2,116
27	42	5,5	0,030	2,117
28	44	5,8	0,030	2,113
29	46	5,6	0,030	2,125
30	48	5,2	0,031	2,185
31	50	5,9	0,030	2,098
32	52	6,7	0,031	2,161
33	54	5,6	0,032	2,187
34	56	5,4	0,033	2,226
35	58	5,5	0,034	2,296
36	60	5,6	0,033	2,324
37	branco*	10,6	0,072	3,529

* Sem passar na coluna

ENSAIO 3 realizado em 20/05/2013
 Vazão: 37mL/min
 EBTC: 108,54

Vial	Tempo	Cor	Absorbância	NPOC
1	0	3,4	0,022	1,165
2	1	1,4	0,026	1,250
3	2	3,1	0,026	1,274
4	3	4,4	0,026	1,397
5	4	3,3	0,029	1,426
6	5	4,7	0,030	1,421
7	6	4,9	0,028	1,525
8	7	4,2	0,033	1,613
9	8	3,5	0,036	1,557
10	9	5,1	0,032	1,587
11	10	3,2	0,031	1,647
12	12	3,2	0,026	1,672
13	14	4,9	0,030	1,744
14	16	4,7	0,042	1,804
15	18	4,4	0,043	1,867
16	20	4,2	0,045	1,889
17	22	4,3	0,045	1,942
18	24	4,3	0,048	1,943
19	26	7,0	0,047	1,986
20	28	4,6	0,048	2,004
21	30	4,3	0,049	2,115
22	32	4,6	0,049	2,036
23	34	4,8	0,048	2,083
24	36	4,3	0,048	2,103
25	38	4,5	0,049	2,128
26	40	4,6	0,048	2,192
27	42	4,5	0,048	2,182
28	44	4,3	0,048	2,221
29	46	6,4	0,045	2,206
30	48	4,7	0,048	2,256
31	50	5,1	0,047	2,300
32	52	4,5	0,047	2,249
33	54	4,6	0,048	2,308
34	56	3,3	0,048	2,262
35	58	5,2	0,048	2,340
36	60	5,2	0,049	2,347
37	branco*	9,0	0,079	3,664

* Sem passar na coluna

ENSAIO 4 realizado em 22/05/2013
 Vazão: 40mL/min
 EBTC: 117,34

Vial	Tempo	Cor	Absorbância	NPOC
1	0	2,2	0,027	1,264
2	1	2,0	0,029	1,279
3	2	2,2	0,029	1,327
4	3	2,0	0,029	1,310
5	4	2,4	0,028	1,358
6	5	2,0	0,028	1,392
7	6	2,1	0,031	1,453
8	7	2,5	0,031	1,536
9	8	2,2	0,032	1,561
10	9	3,4	0,032	1,606
11	10	3,0	0,025**	1,611
12	12	2,7	0,034	1,698
13	14	3,3	0,036	1,752
14	16	3,4	0,037	1,776
15	18	3,5	0,038	1,774
16	20	3,9	0,025**	1,864
17	22	3,2	0,038	1,910
18	24	3,2	0,037	1,947
19	26	2,3	0,041	1,988
20	28	3,8	0,042	7,124**
21	30	3,3	0,041	2,010
22	32	3,6	0,042	2,036
23	34	4,0	0,042	2,057
24	36	3,5	0,042	2,048
25	38	3,4	0,043	2,081
26	40	3,4	0,044	2,141
27	42	4,1	0,043	2,146
28	44	3,3	0,046	2,162
29	46	4,2	0,046	2,181
30	48	3,9	0,046	2,205
31	50	3,7	0,046	2,222
32	52	4,3	0,047	2,298
33	54	3,8	0,048	2,199
34	56	4,6	0,048	2,270
35	58	4,0	0,048	2,304
36	60	4,3	0,049	2,320
37	branco*	10,8	0,083	3,607

* Sem passar na coluna

** Resultado desprezado