



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL

AVALIAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS NACIONAIS DE ORIGEM  
VEGETAL NO TRATAMENTO AVANÇADO DE ESGOTOS DOMÉSTICOS

TRABALHO APRESENTADO COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

**M E S T R E   E M   E N G E N H A R I A   C I V I L**

**Autor:** Dieter Wartchow

**Orientador:** Prof. Amadeu da Rocha Freitas

**EXAMINADORES**

- Prof. Sérgio João de Luca
- Prof. Amadeu da Rocha Freitas
- Prof. Marcelo Barreto Vianna
- Prof. Max Lothar Hess

Data do exame: 22/10/82

Aprovação: \_\_\_\_\_  
Presidente da Banca



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL

MINISTÉRIO DE EDUCAÇÃO E CULTURA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO

RESULTADO DE EXAME DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA CIVIL

Aluno: DIETER WARTCHOW ano de ingresso 1980

Título da dissertação: Avaliação de carvões ativados nacionais de origem vegetal, no tratamento avançado de Esgotos Domésticos.

Orientador(es): Prof. Amadeu da Rocha Freitas

Membros da Comissão Examinadora	Conceito
<u>Prof. Sergio João de Luca</u>	<u>A</u>
<u>Prof. Amadeu da Rocha Freitas</u>	<u>A</u>
<u>Prof. Marcelo Barreto Viana</u>	<u>A</u>
<u>Prof. Max Lothar Hess</u>	<u>A</u>

Resultado final: APROVADO com média A

Porto Alegre 22 de outubro de 1982.

Assinaturas

[assinatura]  
nome: Sergio João de Luca

[assinatura]  
nome: Marcelo B. Viana

nome:

[assinatura]  
nome: Amadeu da R. Freitas

[assinatura]  
nome: Max Lothar Hess

nome:

À minha esposa ROSA

## A G R A D E C I M E N T O S

Ao professor orientador, Professor AMADEU DA ROCHA FREITAS, ao Professor SERGIO de LUCA e às pessoas que estiveram direta ou indiretamente envolvidas na realização deste trabalho.

---

**OBSERVAÇÃO:** Este trabalho teve o apoio financeiro da FINEP, CNPq E TANAC S.A., e foi realizado no Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) - Porto Alegre, e na Estação de Tratamento de Esgotos do DMAE Passo D'Areia - Porto Alegre.

## S U M Á R I O

	Página
1 - INTRODUÇÃO .....	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1 - Processo da adsorção .....	4
2.1.1 - Introdução .....	4
2.1.2 - Causas e tipos de adsorção .....	5
2.2 - Equilíbrio de adsorção e isoterma de ad- sorção .....	6
2.2.1 - Introdução .....	6
2.2.2 - Tipos de isoterma .....	7
2.2.3 - Utilização das isotermas de adsor- ção .....	8
2.3 - Taxas de adsorção .....	10
2.3.1 - Fator limitante da taxa .....	10
2.4 - Cinética da sorção em reatores de fluxo contínuo .....	12
2.4.1 - Introdução .....	12
2.4.2 - Relação do balanço de massa .....	13
2.4.3 - Relação para um reator com leito de CAG de fluxo contínuo .....	14
2.4.3.1 - Relação para reator contínuo com leitos de CAG .....	16
2.4.3.2 - Mecanismo e taxa de transferên- cia molecular .....	19
2.5 - Fatores que influenciam a adsorção .....	21
2.5.1 - Área superficial .....	22
2.5.2 - Natureza do adsorbato .....	22
2.5.3 - pH .....	23
2.5.4 - Temperatura .....	23

	Página
2.5.5 - Natureza do adsorvente .....	23
2.6 - Sistemas de contato .....	24
2.6.1 - Sistemas em batelada e sistemas de escoamento contínuo .....	26
2.6.2 - Curva de saturação .....	27
2.6.3 - Projeto de um leito fixo adsorvente	27
2.6.4 - Testes de ETES piloto .....	28
3 - MATERIAL E MÉTODOS .....	42
3.1 - Etapas de estudo .....	42
3.2 - Características das soluções .....	43
3.3 - Característica dos CAG .....	47
3.4 - Descrição do modelo experimental .....	49
3.4.1 - Descrição do modelo experimental - teste em batelada .....	49
3.4.2 - Descrição do modelo experimental - testes em colunas .....	51
3.5 - Metodologia .....	58
3.5.1 - Determinação de isotermas .....	58
3.5.2 - Operação das colunas pilotos .....	64
3.5.3 - Parâmetros analisados .....	72
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	76
4.1 - Testes de isotermas de adsorção .....	76
4.2 - Testes de colunas piloto .....	95
4.2.1 - Testes de colunas piloto de CAG - remoção de cor .....	103
4.2.2 - Testes de colunas - piloto de CAG - esgoto doméstico .....	120
4.3 - Comparação entre os resultados de testes de isotermas em batelada com os resultados dos testes contínuos com colunas piloto de CAG.	141
4.4 - O projeto de um adsorvente - leito fixo ...	143
4.5 - Limitações e extrapolação para um sistema real de CAG .....	152
5 - CONCLUSÕES .....	155

	Página
Recomendações .....	160
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	161
ANEXOS	
<u>Apêndice 1</u> - Dados para a determinação de isotermas, representados nas Tabelas 4.1, 4.2, 4.4 e 4.5 .....	168
<u>Apêndice 2</u> - Representação dos resultados da remoção de DQO obtidos nos testes de coluna piloto com CAG, nas Tabelas 4.12, 4.13 e 4.14 .....	172
<u>Apêndice 3</u> - Anteprojeto de um sistema de tratamento avançado utilizando CAG .....	175
<u>Apêndice 4</u> - Conceitos utilizados .....	178
<u>Apêndice 5</u> - Lista de abreviaturas e símbolos ...	179

## RELAÇÃO DE FIGURAS

	Página
2.1 - Caracterização do balanço de massa de um reator de escoamento contínuo .....	15
2.2 - Perfil de concentração de um reator carregado.	17
3.1 - Verificação do pico de transmitância .....	45
3.2 - Curva de calibração. adsorbância x concentração do corante (Q-Suco) .....	46
3.3 - Configuração esquemática do sistema de tratamento: remoção de cor .....	52
3.4 - Configuração esquemática do sistema de tratamento: esgotos domésticos .....	52
3.5 - Perfil longitudinal de uma coluna de CAG .....	55
3.6 - Esquema do sistema de tratamento .....	57
3.7 - Esquema de coletas de amostras .....	69
3.8 - Expansão do leito de carvão para várias taxas de aplicação durante a lavagem .....	71
4.1 - Isotermas de Freundlich - remoção de cor CAG B	78
4.2 - Isotermas de Freundlich - remoção de cor CAG A	79
4.4 - Isotermas de Freundlich - esgoto doméstico CAG B .....	80
4.5 - Isotermas de Freundlich - esgoto doméstico CAG A .....	81
4.6 - Isotermas de Langmuir - remoção de cor CAG B .	85
4.7 - Isotermas de Langmuir - remoção de cor CAG A .	86

	Página
4.8 - Isotermas de Langmuir - esgoto doméstico CAG B	87
4.9 - Isotermas de Langmuir - esgoto doméstico CAG A	88
4.10 - Isoterma de BET - remoção de cor: CAG B .....	91
4.11 - Isoterma de BET - remoção de cor: CAG A .....	92
4.12 - Isoterma de BET - esgoto doméstico: CAG B ...	93
4.13 - Isoterma de BET - esgoto doméstico: CAG A ..	94
4.14 - Comparação de isotermas de adsorção .....	97
4.15 - Variação de temperatura .....	99
4.16 - Variação de pH - remoção de cor .....	101
4.17 - Variação de pH - esgoto doméstico .....	102
4.18 - Perfil oxigênio dissolvido x tempo de operação	104
4.19 - Curvas de saturação - remoção de cor .....	105
4.20 - Curvas de saturação - remoção de cor .....	106
4.21 - Curvas de saturação - remoção de cor .....	106
4.22 - Curvas de saturação - remoção de cor .....	106
4.23 - Curva de concentração de cor residual x tempo de operação .....	108
4.24 - Curva de concentração de cor residual x tempo de operação .....	108
4.25 - Curva de concentração de cor residual x tempo de operação .....	109
4.26 - Curva de concentração de cor residual x tempo de operação .....	109
4.27 - Representação esquemática do movimento da zona de adsorção e a curva de saturação resultante.	110
4.28 - Remoção percentual de cor x volume de solução escoado por peso de CAG .....	116
4.29 - Remoção percentual de cor x volume de solução escoado por peso de CAG .....	116

	Página
4.30 - Remoção percentual de cor x volume de solução escoado por peso de CAG .....	117
4.31 - Remoção percentual de cor x volume de solução escoado por peso de CAG .....	117
4.32 - Concentração de DQO efluente secundário versus tempo de operação: 1º ciclo operacional.	121
4.33 - Concentração de DQO efluente secundário versus tempo de operação: 2º ciclo operacional.	122
4.34 - Concentração de DQO efluente secundário versus tempo de operação: 3º ciclo operacional.	123
4.35 - Perfil da concentração de DQO afluyente às colunas de CAG .....	125
4.36 - Curvas de saturação - esgoto doméstico .....	125
4.37 - Curvas de saturação - esgoto doméstico .....	125
4.38 - Curvas de saturação - esgoto doméstico .....	125
4.39 - Remoção percentual de DQO versus volume de efluente secundário escoado por peso de CAG...	127
4.40 - Comparação das concentrações efluentes .....	132
4.41 - Capacidade adsortiva versus TCVV .....	135
4.42 - Capacidade do CAG em sistemas de batelada e sistemas de coluna .....	144
4.43 - Curva de saturação: concentração de DQO afluyente versus soluto removido do esgoto doméstico .....	146

## RELAÇÃO DE TABELAS

	Página
2.1 - Resultados do teste de isotermas para diferentes ETEs .....	11
2.2 - Propriedades típicas de carvões ativados comercialmente disponíveis .....	25
2.3 - Resultados de uma estação piloto - tratamento terciário com CAG .....	31
2.4 - Resumo do desempenho do sistema de tratamento físico-químico .....	33
2.5 - Operação do tratamento terciário da estação de Colorado Springs .....	35
2.6 - Estação piloto Orange County - qualidade típica da água do afluente e efluente à estação piloto .....	37
2.7 - Resultados do tratamento de águas residuárias petroquímicas .....	38
2.8 - Remoção de matéria orgânica e metais pesados pelo CAG .....	40
2.9 - Qualidade média da água da estação piloto de Los Angeles utilizando CAG .....	41
3.1 - Propriedade dos CAG comercialmente disponíveis utilizados .....	50
4.1 - Dados para a determinação de isotermas - remoção de cor: CAG B .....	168

	Página
4.2 - Dados para a determinação de isoterma - remoção de cor: CAG A .....	169
4.4 - Dados para a determinação de isoterma - esgoto doméstico: CAG B .....	170
4.5 - Dados para a determinação de isoterma - esgoto doméstico: CAG A .....	171
4.6 - Avaliação comparativa dos dados de isoterma de Freundlich .....	83
4.7 - Avaliação comparativa dos dados de isoterma de Langmuir .....	89
4.8 - Valores dos coeficientes de correlação amostral para isoterma de Freundlich, Langmuir ....	96
4.9 - Profundidades críticas mínimas para os CAG A e CAG B .....	114
4.10 - Volume de solução com cor por unidade de peso de CAG para diferentes objetivos de tratamento ....	115
4.11 - Influência do TCVV na eficiência dos CAG para a remoção de cor .....	119
4.12 - Representação dos resultados da remoção de DQO obtidos nos testes de coluna piloto com CAG - 1º ciclo operacional .....	172
4.13 - Representação dos resultados da remoção de DQO obtidos nos testes de coluna piloto com CAG - 2º ciclo operacional .....	173
4.14 - Representação dos resultados da remoção de DQO obtidos dos testes de coluna piloto com CAG - 3º ciclo operacional .....	174
4.15 - Volume de esgoto por unidade de peso de CAG à concentração média de DQO para diferentes objetivos de tratamento .....	130
4.16 - Influência do TCVV na capacidade adsorptiva do CAG A e CAG B .....	133

	Página
4.17 - Influência da vazão na eficiência dos CAG para a remoção de matéria orgânica .....	136
4.18 - Remoção de alquil-benzeno-sulfonato no CAG utilizando TCVV diferentes .....	138
4.19 - Remoção de elementos traço pelo CAG .....	140
4.20 - Comparação entre resultados: testes de isoterms versus testes de colunas .....	142
4.21 - Dados obtidos a partir da curva de saturação .	147

## S I N O P S E

A crescente conscientização e proteção do meio-ambiente certamente enfatizam e expandem o papel do carvão ativado na tecnologia de tratamento d'água para abastecimento e águas residuárias.

O propósito deste estudo é o de apresentar informações da adsorção pelo carvão ativado granular (CAG) no tratamento de esgotos domésticos.

Foram determinadas as isotermas de adsorção dos carvões ativados para remoção de cor e matéria orgânica, de uma solução colorida e de esgotos domésticos, respectivamente, utilizando dois CAG comerciais. A capacidade de adsorção destes carvões mostraram variações consideráveis entre os CAG e entre os dois compostos.

Foram desenvolvidos testes de colunas com o CAG em escala piloto. Certos procedimentos operacionais precisaram ser incorporados no projeto de testes piloto para assegurar que os dados obtidos sejam significativos e representativos para sistemas de CAG em escala plena. Os testes foram executados para desenvolver uma relação entre os tempos de contato e taxa de utilização dos CAG, para observar a eficiência na remoção de cor e matéria orgânica e observar processos o-

peracionais de uma coluna piloto com CAG.

## A B S T R A C T

Increasing environmental awareness and concern definitely emphasize and expand the role of activated carbon in water supply and wastewater treatment technology.

The purpose of this study is to present information on granular activated carbon (GAC) adsorption in the treatment of domestic wastewater.

Carbon adsorption isotherms for color and organic matter, from a solution with color and from domestic wastewater, respectively, have been determined using two commercially available granular activated carbons. The adsorption capacity of these carbons presents considerable variation, both between the carbons, and between the compounds.

Column tests were developed in a GAC system on a pilot-scale. Certain operating procedures would need to be incorporated into the pilot test design to ensure that the data is meaningful and representative of the full-scale GAC system. The tests were set up to develop a relationship between contact time and carbon usage rate, to observe the effective removal of color and organic matter and the operational process of a pilot column with GAC.

## 1 - INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de sofisticados centros industriais tem contribuído para a proliferação de um grande número e variedades de compostos químicos para o uso industrial, agrícola e doméstico. Vários destes compostos apresentam propriedades tóxicas, carcinogênicas, mutagênicas e teratogênicas, e seus efeitos podem incidir sobre o homem e seu ambiente em situações relevantemente incontrolláveis (26).

Estes compostos acham-se eventualmente nos esgotos domésticos e águas residuárias, e a menos que sejam especificamente removidos por processos de tratamentos adequados, estes podem aparecer nos mananciais d'água e nas águas servidas.

Além disso, o desaparecimento rápido da diferença na qualidade entre águas naturais e águas residuárias, devido ao aumento da densidade populacional das comunidades ao longo dos cursos de água, o aumento das necessidades de água para abastecimento, e a persistência e as propriedades de um grande número de contaminantes orgânicos de origem relativamente recente e/ou detectáveis (65) vêm agravar este problema.

Alguns pesquisadores (13, 69) têm verificado a presença e a formação pela cloração, de trihalometanos e outros compostos organoclorados na água potável, e o aumento da concentração destes com o tempo. Muitos destes compostos tem o mesmo potencial no que se refere à toxidez, carcinogênese,

mutagênese e teratogênese de vários resíduos provenientes dos complexos industriais (4, 6, 15, 26).

Técnicas de tratamento convencionais de água para abastecimento (pré-cloração, coagulação, sedimentação, filtração rápida e desinfecção), bem como processos de tratamento biológico para o tratamento de águas residuárias dificilmente removem a totalidade dos compostos orgânicos, havendo portanto, a necessidade de uma complementação com um tratamento físico-químico apropriado (51, 65).

Neste contexto, a adsorção por carvão ativado se apresenta como a tecnologia mais eficiente e segura para a remoção do vasto espectro de impurezas orgânicas dissolvidas encontradas na água de abastecimento e água residuária (24, 51, 65), e portanto, o carvão ativado certamente tornar-se-á uma alternativa para o tratamento de água para abastecimento e de águas residuárias.

A aplicação e o desenvolvimento da tecnologia de um processo de tratamento físico-químico como a adsorção por carvão ativado requer, no entanto, um profundo conhecimento da eficiência e limitações do processo, do mecanismo de reações, microtransporte e das reações da dinâmica do processo

Através do conhecimento destes, os processos racionais de projeto poderão ser elaborados.

CAIRO et alii (1979) desenvolveram estudos visando incentivar a utilização de recursos nacionais para suprir materiais pouco desenvolvidos pela indústria brasileira, e que são indispensáveis ao desenvolvimento tecnológico na área industrial, e principalmente no saneamento.

Baseado neste contexto, o presente trabalho teve por objetivos:

- Comparar o desempenho de dois Carvões Ativados Granulares (CAG) nacionais de origem vegetal sob mesmas condições dinâmicas de escoamento.

- Desenvolver testes em batelada e em colunas piloto de carvão ativado para avaliar a eficiência do processo de adsorção e desenvolver parâmetros de projeto para sistemas de tratamento avançado.

- Avaliar a utilização do CAG na remoção de matéria orgânica (DQO) dos esgotos domésticos.

- Interrelacionar conceitos básicos da adsorção de compostos orgânicos da fase líquida pelo carvão ativado, com o projeto e operação de um sistema de adsorção.

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2.1 - PROCESSO DA ADSORÇÃO

### 2.1.1 - Introdução

A adsorção envolvendo a acumulação entre fases, tais como, gás-líquido, gás-sólido, líquido-líquido, líquido-sólido, ou a concentração de substância na superfície ou face interna, é um fenômeno bastante significativo na maioria dos processos físico-químico-biológicos de tratamento naturais de depuração.

O processo da adsorção é regido por um fenômeno de superfície, no qual uma substância é extraída de uma fase e concentrada na superfície de uma outra fase; e geralmente resulta de forças ativas dentro das fases limites ou proximidades da superfície.

Particularmente a adsorção em sólidos, especialmente o carvão ativado, passou a ser de grande utilização na purificação de águas e águas residuárias.

As propriedades adsorventes e a flexibilidade de utilização dos processos de adsorção, aliadas às necessidades crescentes de tratamento das águas residuárias a níveis elevados de eficiência, para atender às disposições legais de preservação de recursos hídricos visando o reuso das águas, têm feito com que a aplicação de CAG no campo do saneamento,

assuma importância cada vez maior.

Primeiramente, o carvão ativado granular (CAG) teve sua utilização no tratamento de água para abastecimento, na remoção de compostos orgânicos causadores de problemas de odor, sabor e/ou cor. Atualmente, o CAG também está sendo aplicado na remoção de compostos orgânicos sintéticos, na remoção de compostos orgânicos (precursores) que reagem com desinfetantes produzindo "sub-produtos" da desinfecção, na remoção de compostos orgânicos químicos que são os "sub-produtos da desinfecção", propriamente ditos, e na remoção e recuperação de compostos inorgânicos (5, 26, 52, 58).

### 2.1.2 - Causas e tipos de adsorção

A adsorção envolve a acumulação de substâncias na superfície ou interface, e decorre em grande parte do resultado de forças ativas próximo à superfície. Existem várias forças entre moléculas na proximidade da superfície das moléculas, cuja origem está na interação eletromagnética dos núcleos e elétrons. Considerando-se a afinidade da superfície com a molécula exterior, distinguem-se duas forças de ligação: física e química. Uma terceira força de ligação, a atração eletrostática, é encontrada na interação entre íons e cargas dos grupos funcionais nas superfícies sólidas, análogas às manifestadas nas operações de troca iônica (65).

A adsorção proveniente da ação das forças de Van der Waals é geralmente denominada adsorção "física" ou "ideal" um termo que tem sido usado para representar casos nos quais

a molécula adsorvida não é fixada a um lado específico, mas pelo contrário, é livre para efetuar movimentos transacionais dentro da interface (65, 66).

No caso do adsorbato reagir com o adsorvente, o fenômeno é referido como adsorção "química", ou "quimisorção". Moléculas "quimicamente adsorvidas" são aquelas que não tem liberdade para se movimentar na superfície, ou dentro da interface (65, 66).

## 2.2 - EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

### 2.2.1 - Introdução

No equilíbrio há uma distribuição definida do soluto entre as fases líquidas e sólidas. Desse modo, a isoterma de equilíbrio de adsorção é uma expressão funcional que relaciona a quantidade de soluto adsorvido no sólido, com a concentração remanescente na solução a uma dada temperatura (19, 23, 27).

Isotermas são usadas para descrever a capacidade de um carvão ativado em adsorver compostos dissolvidos da água residuária, para facilitar a avaliação da possibilidade da adsorção no tratamento, para a seleção de um carvão apropriado, e para a determinação preliminar das necessidades de carvão. Além disso, a isoterma pode desempenhar um papel funcional importante na previsão de modelos e/ou projetos de instalações de carvão ativado (65, 66).

### 2.2.2 - Tipos de Isotermas

Existem vários tipos de isotermas de adsorção das quais pode-se destacar a isoterma de Langmuir, Freundlich, e Brunauer, Emmett, Teller (BET).

O desenvolvimento da isoterma de Langmuir é baseado na suposição de que a adsorção máxima corresponda à monocamada saturada de moléculas solúveis na superfície adsorvente, que a energia de adsorção seja constante e que não haja transmigração do adsorbato na superfície (65). A relação da isoterma de Langmuir (22, 49, 65, 66) apresenta-se na forma:

$$\frac{X}{M} = \frac{Q\varphi \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (2.1)$$

onde: X/M - Peso de adsorbato por unidade de peso do adsorvente em equilíbrio C (mg/g)

C - Concentração da solução em equilíbrio (mg/l)

b - Constante de equilíbrio (ml de adsorvente/mg de adsorbato)

Q $\varphi$  - Constante que representa cobertura da monocamada por unidade de peso do adsorvente (mg de adsorbato/g de adsorvente).

O modelo BET supõe a formação de camadas de moléculas adsorvidas na superfície, e que a equação de Langmuir é aplicada a cada camada. Ainda, uma dada camada não necessita uma completa formação antes do início da constituição das camadas subseqüentes, portanto, a condição de equilíbrio envolverá vários tipos de superfície, pois supõem-se haver vá-

rias camadas de moléculas em cada lado da superfície (65).

Para a adsorção da solução partindo da suposição, de que as camadas após a primeira, tem energias iguais de adsorção, a equação de BET (65) toma a forma simplificada de:

$$\frac{X}{M} = \frac{B \cdot C \cdot Q\varphi}{(C_s - C) [1 + (B - 1) (C/C_s)]} \quad (2.2)$$

onde:  $C_s$  - Concentração de saturação do soluto (mg/l)

$C$  - Concentração na solução em equilíbrio (mg/l)

$Q\varphi$  - Constante que representa a cobertura da monocamada por unidade de peso do adsorvente (mg de adsorbato/g de adsorvente)

$B$  - Constante que expressa a energia de interação com a superfície.

A equação da isoterma de Freundlich (1, 19, 27, 49, 50, 65, 66) é um caso especial em que a distribuição das energias laterais é superficial e a adsorção móvel (65). Apesar de basicamente empírica, esta é bastante usada para descrever o fenômeno da adsorção:

$$X/M = k_f \cdot C^{1/n} \quad (2.3)$$

onde:  $k_f$  e  $n$  : são constantes características.

As demais constantes foram definidas anteriormente.

### 2.2.3 - Utilização das isotermas de adsorção

O projeto de uma coluna de CAG requer juntamente com os dados da taxa de adsorção, informações do equilíbrio de

adsorção e curvas de saturação, que podem fornecer a capacidade teórica e características cinéticas da saturação de um adsorbato (46).

CULP et alii (1978) apresentam testes de isotermas de adsorção executados para avaliar a capacidade adsorptiva do CAG na remoção de DQO de esgotos domésticos. A quantidade de DQO adsorvida por unidade de peso de carvão quando o carvão estiver em equilíbrio com a concentração afluyente, foi de 300 mg DQO adsorvido/g de carvão =  $(X/M)_{CQ}$  (19).

ARBUCKLE (1980) executou testes de laboratório em batelada para determinar a energia de adsorção e taxas de adsorção para substâncias com pesos moleculares diferentes utilizando isotermas de Langmuir e de Freundlich.

Um grande número de estudos referentes à adsorção, em escala piloto, foram executados para avaliar a eficiência do processo e para derivar alguns parâmetros de projeto para um sistema de tratamento terciário. Um exemplo destes, utilizou o efluente das instalações da Union Carbide contendo compostos orgânicos (39), tratados biologicamente. Estudos iniciais usaram testes de batelada e testes de isotermas para avaliar a adsorbabilidade e a variação do efluente em diferentes ETEs, usando parâmetros indicadores de desempenho tais como, DQO ou Carbono Orgânico Total (COT). Em estudos posteriores, colunas contínuas de CAG foram utilizadas para comparar os resultados das isotermas de equilíbrio e a dinâmica de adsorção das colunas. A grande percentagem de remoção de DQO que apareceu nos testes de isotermas, com altas dosagens de carvão, não podem ser relacionadas às remoções

alcançadas em leitos de CAG com tempo de contato a volume vazio (TCVV) e tempo de operação ideais. Uma comparação de quatro estações de tratamento é dada na Tabela 2.1.

## 2.3 - TAXAS DE ADSORÇÃO

### 2.3.1 - Fator limitante da taxa

A taxa para a qual os compostos dissolvidos são removidos das soluções aquosas diluídas pelos sólidos adsorventes é um fator altamente significativa para aplicações deste processo no controle de qualidade da água.

Há essencialmente três passos consecutivos na adsorção do soluto da solução pelos poros dos adsorventes como o CAG: transporte do adsorbato, através da película da superfície externa do adsorvente (difusão pelicular); a difusão do adsorbato dentro dos poros do adsorvente (difusão nos poros), e a adsorção do soluto no interior da superfície limitando os poros e os espaços capilares do adsorvente (1, 33, 65, 66).

Na determinação da natureza do mecanismo controlador da taxa de adsorção, um dos parâmetros significativos, a ser considerado deverá ser a velocidade para a qual tende a reação de adsorção (65).

A difusão externa e/ou o transporte na película, controlam a transferência do soluto através da camada limite do fluido imediatamente adjacente à superfície externa da partícula adsorvente. O transporte pelicular é governado pela difi

TABELA 2.1 - Resultados do Teste de Isoterma para diferentes ETES (39).

Estação de Tratamento	A	E	F	G
Máx. remoção de DQO (isoterma) %	72-95	75-97	81-92	77-97
Dosagem de carvão na isoterma (mg/l)	20	20-80	80	80
Remoção média de DQO antes da saturação da coluna ( $SC_0 = 0,4$ ) %	71	61	65	78
Peso de carvão na coluna (g/l)	0,28	0,46	0,64	1,4
Tempo de contato na coluna (h)	1,7	0,8	1,8	1,2

OBS.: A remoção de DQO na estação piloto foi calculada a partir da concentração final de vários leitos em série.

fusão molecular e, no caso do escoamento ser turbulento, pela difusão em vórtices que controla a espessura efetiva da camada limite.

O mecanismo de transferência de massa entre partículas porosas e a difusão superficial agem em paralelo.

Resta saber qual dos transportes e reações é a taxa limitante da adsorção de poluentes na água pelos adsorbentes porosos. Isto é, se é a "difusão pelicular" ou a "difusão nos poros" que oferece a maior resistência para o transporte, tornando-se, desse modo, o controlador da taxa de transferência. Isto depende em grande parte do sistema de contato do adsorvente com a água (65). Para um reator em batelada que fornece um alto grau de agitação ou mistura, a difusão nos poros é em geral a taxa limitante, não necessariamente só neste tipo de reator. Para sistemas de CAG de fluxo contínuo, a difusão pelicular será geralmente o fator limitante da taxa, isto quando o escoamento for normal (65).

## 2.4 - CINÉTICA DA ADSORÇÃO EM REATORES DE FLUXO CONTÍNUO

### 2.4.1 - Introdução

A adsorção em leitos fixos de CAG é uma técnica eficiente na purificação de águas poluídas, especialmente, na remoção de impurezas orgânicas. O projeto de sistemas de adsorção em escala plena é dificultado pela adsorção simultânea de diferentes substâncias, tipicamente presentes nas á-

guas residuárias, e que competem nas áreas superficiais do adsorvente. Desse modo, uma aplicação efetiva do CAG requer também compreensão do processo da taxa de adsorção para um número elevado de compostos e da cinética da adsorção, envolvendo efeitos interativos e competitivos das várias espécies adsorvíveis (37, 57).

Vários modelos descrevendo a cinética de adsorção para diferentes sistemas de leito de CAG foram desenvolvidos (16, 17, 18, 21, 66, 68, 70).

#### 2.4.2 - Relação do balanço de massa

A adsorção está relacionada ao estado de equilíbrio; este fato, juntamente com a natureza das diferentes reações na seqüência de transporte, evidencia a necessidade de uma consideração em termos de taxa global de adsorção (16, 17, 18, 66).

A equação da conservação de massa para uma espessura infinitesimal do leito a uma secção transversal na coluna de adsorção expressa o fato de que toda a perda de soluto pela solução que atravessa a secção deverá ser igual ao ganho de soluto pelo adsorvente contido nesta secção.

O princípio de conservação de massa (33, 77) pode ser expresso matematicamente por:

$$\left| \frac{\partial c}{\partial t} \right|_0 \cdot V = Q_i \cdot C_o - Q_f \cdot C_{efl} + \left| \frac{\partial c}{\partial t} \right|_r \cdot V + \frac{\partial V}{\partial t} \cdot C_{efl} \quad (2.4)$$

Onde:  $C_o$  - Concentração do soluto afluente ao reator (mg/ml)

$C_{efl}$  - Concentração do soluto efluente no reator (mg/ml)

$V$  - Volume do reator (ml)

$Q_i$  - Vazão afluente ao reator (ml/min)

$Q_f$  - Vazão de saída do reator (ml/min)

$\frac{\partial V}{\partial t}$  - Taxa observada na variação do volume do reator

$|\partial c/\partial t|_o$  - Taxa líquida observada na mudança da concentração da solução reator (mg/ml/min)

$|\partial c/\partial t|_r$  - Taxa da reação (mg/ml/min)

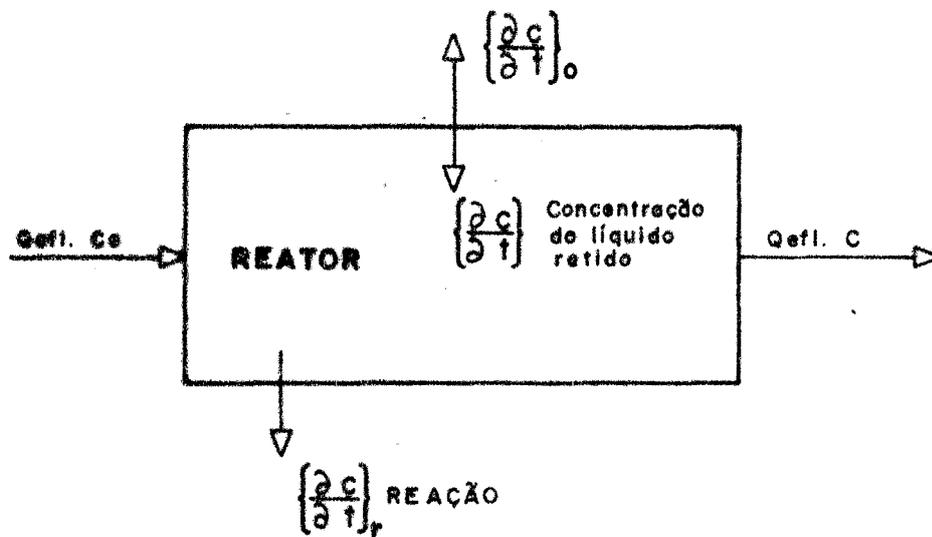
A equação 2.4 é uma caracterização simplificada de um reator de escoamento contínuo.

#### 2.4.3 - Relação para um reator com leito de CAG fluxo contínuo

A maioria das soluções matemáticas desenvolvidas para o fenômeno da cinética, requer o uso de uma hipótese simplificadora com relação à distribuição do equilíbrio do soluto entre a fase líquida e a fase sólida.

A relação a seguir, prevê quatro fases da taxa de adsorção, podendo-se observá-las quando a adsorção prosseguir até o equilíbrio. A taxa inicial será limitada pela taxa do adsorbato transferido através da camada pelicular - difusão pelicular, ou, se existir turbulência suficiente o controle poderá ser exercido pela taxa combinada da adsorção na superfície externa e preenchimento dos macroporos.

Após a saturação da superfície externa, existirão três taxas de adsorção secundárias controladas respectivamente



**FIG. 2.1** - Caracterização do balanço de massa de um reator de escoamento contínuo

te, pelo preenchimento dos macroporos, dos poros transicionais e microporos (33).

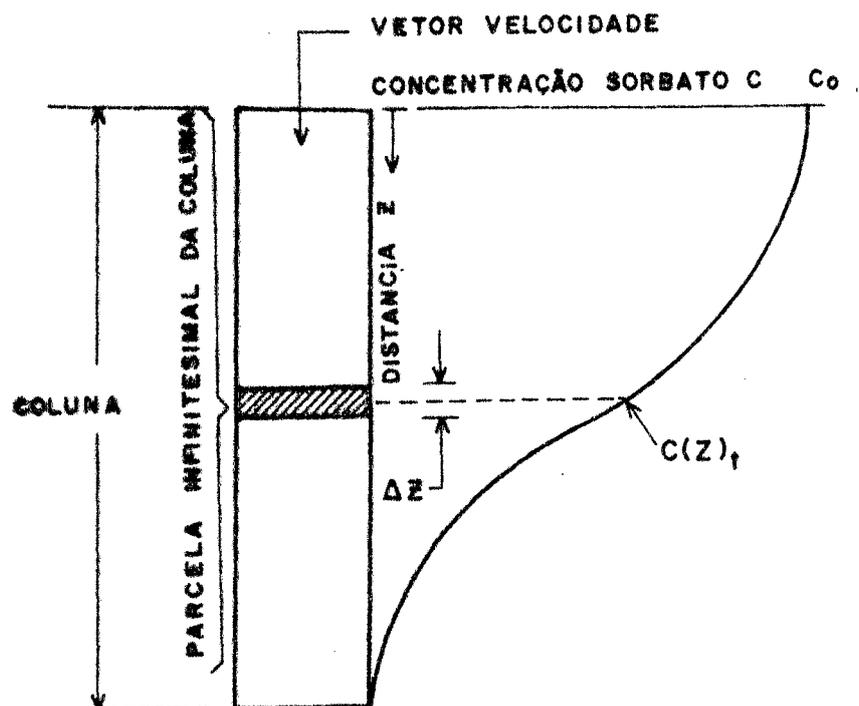
#### 2.4.3.1 - Relação para reator contínuo com leitos de CAG

De acordo com HENDRICKS (1978) os reatores de leito contínuo tem algumas diferenças em relação a um reator de mistura completa, onde o gradiente da concentração existe na direção do escoamento.

No modelo de HENDRICKS (1978) a condição de homogeneidade é atendida apenas para uma fatia infinitesimal da coluna. Para esta fatia de espessura  $Z$ , como mostra a Figura 2.2, a aplicação do princípio do balanço de massa resulta numa equação diferencial:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \bar{V} \frac{\partial c}{\partial z} + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \rho \frac{1 - P}{P} \cdot \frac{\partial \bar{x}}{\partial t} \quad (2.5)$$

- Onde:
- C - Concentração do sorbato na fase líquida (mg/ml)
  - t - Tempo de referência, tal como o momento da introdução inicial do sorbato (min)
  - z - Distância ao longo do caminho escoado, a partir de uma referência conveniente (m)
  - $\bar{V}$  - Velocidade do escoamento intersticial (m/min)
  - D - Coeficiente de dispersão para o meio poroso à velocidade  $\bar{V}$  ( $m^2/\text{min}$ )
  - $\rho$  - Peso específico das partículas do adsorvente (mg/ml)



**FIG. 2.2** - Perfil de concentração de um reator carregado

P - Porosidade do meio

$\frac{\partial \bar{x}}{\partial t}$  = Taxa de utilização da partícula sólida.

A equação (2.5) dá a descrição básica para um leito de CAG de fluxo descendente. Vê-se que ela é aplicável a uma fatia ao longo da coluna, e sua resolução matemática está apresentada por HENDRICKS (1978).

Os termos da equação do balanço de massa podem ser determinados experimentalmente.

Considerando um grande número de partículas singulares, o perfil de concentração é a probabilidade de distribuição de uma partícula singular. O gradiente de concentração do perfil resulta num fluxo, se estiver de acordo com a difusão ou dispersão.

A difusão do soluto devido à dispersão num fluido que se move (sem adsorção), é descrito pela equação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \bar{V} \frac{\partial C}{\partial z} + D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2.6)$$

Para se obter o coeficiente de dispersão, D, há a necessidade de medir toda a curva de saturação, pois:

$$D = \frac{1}{4\eta} \cdot \left( \frac{L}{V^2_0 \cdot S_0^2} \right) \cdot \bar{V} \quad (2.7)$$

Onde:  $V_0$  - É o volume escoado quando  $C/C_0 = 0,5$

$S_0$  - É a declividade da curva de saturação quando  $C/C_0 = 0,5$

$\bar{V}$  - Velocidade de escoamento intersticial (m/min)

L - Profundidade do leito de CAG (m)

O desenvolvimento de expressões matemáticas que descrevem a dinâmica do fenômeno que ocorre num reator de leito -fixo/fluxo contínuo tem sido difícil devido a influência de variáveis múltiplas.

#### 2.4.3.2 - Mecanismo e taxa da transferência molecular

A taxa de adsorção é limitada pela difusão pelicular, difusão nos poros na fase líquida e pela difusão interna ou reação com a superfície sólida do adsorvente.

A eficiência da taxa de adsorção será principalmente controlada pela etapa que oferecer maior resistência para a transferência, isto é, o passo mais lento.

Desse modo, partindo da suposição de que a adsorção na superfície do adsorvente é um processo extremamente rápido comparado a todo o processo de difusão envolvido, pode-se desprezar esta adsorção superficial.

A difusão externa ou transporte pelicular controla a transferência do soluto da solução através das camadas estagnadas do fluido imediatamente adjacente à superfície externa do adsorvente.

Partindo-se da suposição de que a concentração do soluto no ponto da camada limite hidrodinâmica imediatamente adjacente à superfície externa da partícula está em equilíbrio com a concentração média da fase sólida nas superfícies internas (65) pode-se determiná-la algebricamente por:

$$\left(\frac{dX/M}{d To f}\right) = Kf \cdot \alpha \cdot \left(\frac{P}{\rho}\right) \cdot (C - Ce) \quad (2.8)$$

Onde: Kf - Coeficiente de transferência de massa para o caso em que a difusão pelicular for a etapa limitante da taxa (mg removido/g CAG)

$\alpha$  - Área efetiva para a transferência de massa através da película por unidade de volume do leito ( $m^{-1}$ )

Ce - Concentração do soluto na fase fluida em equilíbrio com a concentração da fase sólida coexistente (mg/l)

$\rho$  - Peso específico das partículas do adsorvente (g/ml)

P - Porosidade do leito

(d X/M / d To) - Variação da capacidade do adsorvente ao longo do tempo

Co - Concentração inicial do soluto (mg/l).

O processo da difusão interna controla a transferência do soluto do exterior dos poros do adsorvente para as laterais das superfícies internas.

Nos casos em que a difusão superficial interna controlar a concentração do soluto na camada limite à partícula pode-se supor que esta seja equivalente àquela na solução em contato com a camada limite. Ainda, o valor do grau de saturação de cada partícula do adsorvente é o valor da média do grau de saturação de todas as partículas, e a taxa aproximada para a saturação completa é tomada como sendo proporcional à diferença entre a extensão de saturação na superfície

externa da partícula. Tal condição pode ser representada para a difusão superficial interna por:

$$\left(\frac{d X/M}{d T \varphi}\right)_s = K_s \cdot \alpha \cdot \xi \cdot (C_{e_x} - C') \quad (2.9)$$

Onde:  $K_s$  - Coeficiente de transferência de massa para difusão superficial (mg removido/g CAG)

$C_{e_x}$  - Concentração local do soluto na fase sólida que prevalece na superfície externa (mg/l)

$\xi$  - É a porosidade entre partículas

$C'$  - Concentração local do soluto na fase sólida na superfície interna (mg/l).

Para os casos em que a difusão externa e interna ocorrerem em série a taxas comparáveis, os coeficientes de massa cada qual, medidos individualmente sob circunstâncias para a qual, a resistência alternativa está ausente, ou foi desprezada, podem ser adicionados conforme o sugerido por WEBER (1972), adotando a expressão:

$$1/K = 1/K_f + 1/K_s \quad (2.10)$$

## 2.5 - FATORES QUE INFLUENCIAM A ADSORÇÃO

Há vários fatores que podem influenciar a adsorção pelo CAG: a natureza do carvão, a natureza do material a ser adsorvido incluindo seu peso molecular e polaridade, a natureza da solução incluindo pH e temperatura, e o sistema de contato e sua maneira de operação, entre outros (23, 46, 65).

### 2.5.1 - Área superficial

A adsorção é um fenômeno superficial e desse modo é proporcional à área superficial específica - a parcela na área superficial total disponível para a adsorção. Desse modo a taxa de adsorção por unidade de peso de um adsorvente sólido é maior, tanto quanto mais finamente for dividido e mais poros tiver o sólido (65). Por outro lado, diminuindo a granulometria cresce a resistência ao fluxo. Por esta razão se dá preferência ao carvão granulado em lugar do carvão em pó quando da utilização de leitos fixos.

### 2.5.2 - Natureza do adsorbato

A natureza do adsorbato, tem grande influência no fenômeno da adsorção. A solubilidade do soluto, o efeito do peso molecular na capacidade de adsorção, a variação na geometria das moléculas, os efeitos da ionização na adsorção, o efeito da polaridade do soluto na adsorção, foram estudados por WEBER (1972) e FORD (1976).

ARBUCKLE (1980) executou testes de laboratório para determinar as taxas de adsorção para compostos de pesos moleculares diferentes, utilizando isotermas de equilíbrio. Os resultados obtidos mostraram que compostos com grande peso molecular são mais lentamente adsorvidos apesar de possuírem maiores energias de adsorção.

GIUSTI et alii (1974) estudaram vários compostos orgânicos e sua adsorbabilidade pelo CAG. Os dados obtidos nes-

tes estudos foram usados para obter conclusões sobre os efeitos do pH, polaridade, grupos funcionais, peso molecular e outras diferenças nas características físico-químicas destes compostos.

### 2.5.3 - pH

Num estudo de laboratório MEIJERS et alii (1979) verificaram o efeito do pH na adsorção de grande número de componentes das soluções aquosas, e concluíram que ambas, a adsorção de um único sorbato e a adsorção de vários componentes, são afetados pelo pH da solução.

Em geral, a adsorção de compostos orgânicos aumenta com a diminuição do pH (22).

### 2.5.4 - Temperatura

As reações de adsorção são normalmente exotérmicas, assim a extensão da adsorção geralmente aumenta com a diminuição da temperatura (22).

MAQSOOD & BENEDECK (1977) mostram em seu trabalho que o decréscimo de temperatura melhora o equilíbrio de adsorção mas piora a cinética de adsorção.

### 2.5.5 - Natureza do adsorvente

As características de um adsorvente como o carvão ativado, são importantes na avaliação de sua adequabilidade no

tratamento de água residuária. Nestas, incluem-se a área superficial, densidade do carvão, tamanho efetivo, volume de poros, distribuição do tamanho de partículas, capacidade de adsorção, adsorção de fenol, número de iodo e melado, percentagem de cinzas, entre outras (19, 23, 27, 65). Trabalhos experimentais foram executados para verificar a influência do coeficiente de uniformidade do CAG, na remoção de sabor e matéria orgânica (DQO) (7).

BRENER & RICHARD(1980), verificaram que a evolução do número de sabor foi idêntica para os leitos com C.U. diferentes, e que a remoção de matéria orgânica foi praticamente a mesma, tendo o CAG com menor C.U., uma pequena vantagem em eficiência sobre o CAG com C.U. maior.

Algumas propriedades típicas de CAG comerciais americanos são apresentados no manual do carvão da "US Environmental Protection Agency" (EPA) (1973); e estão transcritos na Tabela 2.2. Também estão incluídos nesta Tabela, as propriedades típicas de outros CAG importados, bem como as propriedades típicas de três carvões ativados nacionais.

## 2.6 - SISTEMAS DE CONTATO

O sistema de contato do CAG com a solução a ser tratada, tem grande importância na aplicação do CAG para o tratamento de água para abastecimento e águas residuárias.

TABELA 2.2 - Propriedades Típicas de Carvões Ativados, comercialmente disponíveis.

CARVÃO ATIVADO (marca)	MATERIA PRIMA	DIAMET. EFETIVO (mm)	C.U.	A. SUP. (m <sup>2</sup> /g)	Nº IODO (mg/g)	Nº FENOL	Nº DESCO- LORAÇÃO (g/100g)	PESO ES- PECÍFICO APAR. (g/ml)	ABRASÃO %	CINZAS %	PAÍS
207 C	Coco	0.5-0.7	-	1150	950	-	-	-	-	-	Inglaterra
anthrasorb CC1230H	Antrac.	0.5-0.7	-	950	1000	-	-	-	-	-	Inglaterra
NUCHAR WV-G	Betum	0.4-0.7	1.8	1100	950	-	-	0.48	70	7.5	EUA
Filtrisorb 300	Betum.	0.8-0.9	1.9	1000	900	-	-	0.48	70	8.0	EUA
Filtrisorb 400	Betum.	0.9-1.1	1.9	1050	955	-	-	0.47	75	-	EUA
NoritROW 0.8 SUPRA	Madeira	0.8	1.6	950	1050	-	300(M)	0.33	51	5.5	Alemanha
CECA GP	Betum.	-	1.9	750	750	-	33(M)	0.50	-	4.0	França
CECA TE	Betum	-	-	600	650	-	-	0.55	-	20.0	França
Chemviron F300(B)		0.8	2.1	1000	950	-	200(M)	0.42	40	8.1	França
ICI Hydroarco 300	Lignita	0.8-0.9	1.7	625	650	-	95(M)	0.43	70	-	EUA
Witco 517	Coque P.	0.9	1.5	1050	1000	-	-	0.48	85	-	EUA
BACM	Piche	-	-	1000	950	-	-	0.50	-	-	Japão
Amoco	Coque P.	0.8-0.9	-	2400	1000	-	12(M)	0.30	-	-	EUA
Hidroarco 400	Linhita	0.8-1.0	1.9	650	550	-	90(M)	0.35	25	18.0	EUA
Carbomafra WKG-C	Nó pinho	pó	-	900	800	-	200(M)	0.27	-	10.0	BRASIL
MSA Research Co.	Betum.	-	-	1100	1090	-	250(M)	0.50	-	5.7	EUA
Carbomafra GM	Pêssego	0.98	1.98	900	800	-	-	0.33	-	8.0	BRASIL
TANACARBO	Acácia	1.1	1.91	860	875	-	-	0.33	-	3.0	BRASIL

Levantamento dos principais carvões ativados utilizados nos EUA, Inglaterra e França em Tratamento de água, esgotos e resíduos industriais.

(M) = Melão

C.V. = Coeficiente de Uniformidade

A.SVP = área superficial

### 2.6.1 - Sistemas em batelada e sistemas de escoamento contínuo

O sistema de operação em batelada proporciona através de uma mistura contínua, contato de uma determinada quantidade de CAG com um volume específico de água ou água residual, até que o(s) poluente(s) na solução tenha diminuído a um nível desejado.

Operações de escoamento contínuo em colunas parecem ter vantagens distintas sobre as operações em batelada pois as taxas de adsorção dependem da concentração do soluto na solução a ser tratada. Numa operação de coluna o CAG estará continuamente em contato com a solução. Conseqüentemente, a concentração da solução em contato com uma dada camada de carvão numa coluna é relativamente constante. Para o tratamento em batelada, a concentração do soluto em contato com a quantidade específica de carvão decresce de modo constante enquanto ocorrer a adsorção, e conseqüentemente, diminui a eficiência do adsorvente para a remoção do soluto.

Existem várias alternativas de sistemas de contato com CAG nos quais se incluem: escoamento descendente e ascendente das águas residuais através dos leitos de carvão; operação em série ou em paralelo; operação por gravidade ou sob pressão nos sistemas de contato de fluxo descendente; operação de leito fixo ou expandido em sistemas de contato de fluxo ascendente; e operação em leito fluidizado.

Estas alternativas, suas vantagens e desvantagens, os sistemas de operações são apresentados pela EPA (1973) e

WEBER (1972).

### 2.6.2 - Curva de saturação

Nas operações de leitos fixos de adsorção com CAG a água ou água residuária a ser tratada passa através dos leitos estacionários de carvão. Durante a operação prevalece uma condição de equilíbrio instável, no qual a quantidade de soluto adsorvido pelo CAG aumenta ao longo do tempo.

Para a maioria das operações de adsorção no tratamento d'água e águas residuárias, as curvas de saturação exibem a forma característica de S, mas com diferentes graus de variação de declividade e posição do ponto de saturação.

Os fatores que afetam a forma da curva, incluem todos os parâmetros discutidos anteriormente (concentração do soluto, pH, mecanismo de limitação da taxa para adsorção e natureza das condições de equilíbrio, tamanho das partículas ...) e, em complementação, a profundidade da coluna do carvão e a velocidade do escoamento (65).

### 2.6.3 - Projeto de um leito fixo adsorvente

Para os casos em que a adsorção segue uma isoterma "favorável" ou "côncava", e para a qual a taxa de atendimento do equilíbrio entre a concentração do soluto da fase da solução e da fase adsorvida num reator for conhecida, uma aproximação simples pode ser tomada para o projeto de um adsorvente de leitos fixos com CAG, e que está desenvolvida por

WEBER (1972).

O projeto hidráulico básico e conceitos operacionais do escoamento por gravidade, pressão e adsorventes de escoamento do tipo leito-expandido são essencialmente os mesmos que para os filtros de leitos granulares dos tipos correspondentes. Uma descrição detalhada destes, pode ser encontrada em RAMALHO (1977) e WEBER (1972).

#### 2.6.4 - Testes de ETEs piloto

O desempenho de estações piloto e protótipos de tratamento de águas residuárias demonstram que a sorção pelo CAG é um tratamento possível e necessário para esgotos domésticos e resíduos industriais (21). Se a legislação brasileira vigente sobre pesticidas na água potável fosse observada, muitas estações de tratamento de água já deveriam estar utilizando o carvão ativado após a filtração.

Um projeto adequado para a utilização de filtros de CAG requer uma definição exata das metas do tratamento e a avaliação e aplicação de métodos analíticos que satisfaçam as necessidades. Esta é uma das razões da utilização de uma estação piloto na obtenção de critérios do processo e do projeto (56).

Do mesmo modo, a utilização de sistemas pilotos com escoamento contínuo tem o objetivo de determinar a eficiência da utilização da adsorção pelo CAG no tratamento de águas residuárias em um ponto da seqüência do processo. A curva de saturação, definindo a remoção do contaminante, (em ter

mos de DBO, DQO, COT, cor ou constituinte orgânico específico), a capacidade do carvão e a influência de variáveis do processo no desempenho, podem ser desenvolvidas utilizando-se colunas de escoamento contínuo em escala piloto (1).

Testes em escala piloto fornecem informações comparativas das eficiências das diversas configurações de colunas de CAG, e das características hidráulicas de operação. Tais resultados podem então ser utilizados na formulação de um projeto preliminar e uma análise econômica das instalações do sistema de adsorção. Visto que colunas piloto produzem efeitos hidráulicos que podem ser consideravelmente diferentes daqueles que ocorrem em colunas de CAG em escala plena, existem limitações no projeto destas instalações piloto (10).

Os objetivos de testes em coluna piloto e as vantagens da utilização de um sistema em paralelo ou em série são apresentados por EPA (1973), McGUIRE & SUFFET (1978), enquanto que HUTCHINS (1980) considera alguns parâmetros operacionais no projeto de ETES piloto, de modo a desenvolver uma relação significativa entre o tempo de contato e a taxa de utilização do carvão.

A seguir, serão delineados resultados da eficiência do tratamento com CAG em ETES piloto e ETES em operação.

Extensos estudos em escala piloto foram conduzidos pela Union Carbide Corporation avaliando um sistema de tratamento terciário de CAG utilizando o efluente de uma unidade de tratamento por lodos ativados recebendo água residuárias petroquímicas (39). Os objetivos deste estudo constavam do estabelecimento de bases para justificar a aplicação do CAG

e para otimizar o seu projeto.

As eficiências obtidas são apresentadas na Tabela 2.3.

CAIRO et alii (1979) avaliaram o desempenho do CAG na remoção de compostos orgânicos na água, utilizando diferentes tempos de contato a volume vazio (TCVV) e taxas de aplicação. Os estudos em laboratório utilizaram colunas de CAG após unidades de coagulação.

BRENER & RICHARD (1980) efetuaram experiência em estações pilotos utilizando o CAG, para determinar parâmetros operacionais e de projeto.

Os parâmetros testados foram o TCVV e taxas de aplicação. Também verificaram a influência do coeficiente de uniformidade do CAG na remoção de sabor e matéria orgânica, a influência da velocidade e profundidade do leito de carvão na remoção de sabor e matéria orgânica, e a influência do método de lavagem.

Concluíram que para a remoção de matéria orgânica e sabor, utilizando baixos TCVV, é preferível adotar profundidades do leito de CAG compatíveis, e altas taxas de aplicação. Por outro lado, para grandes TCVV, melhores resultados foram obtidos adotando baixas taxas de aplicação e pouca profundidade dos leitos.

DE WALLE & CHIAN (1974) investigaram a composição da matéria orgânica no efluente secundário e estudaram a remoção destes compostos em colunas com CAG. A passagem do efluente filtrado do tratamento secundário através do CAG mostrou uma redução média de COT de 7,8 para 2,1 mg/l (73 % de

TABELA 2.3 - Resultados de ETE Piloto - Tratamento Terciário com CAG - adaptada de Ford, 1976.

	CONCENTRAÇÃO (mg/l)		% Média de Remoção	
	Afluente	Efluente		
DQO (mg/l)	600	280	53	
	500	230	54	
	400	175	56	
	300	120	60	
	200	65	68	
DBO (mg/l)	250	88 218	65	13
	200	70 186	65	7
	150	54 135	64	10
	100	36 68	64	32
	50	20 30	60	40
	20	10 12	50	40

remoção), e de DQO de 6,0 mg/l para 2,1 mg/l, representando uma remoção de 71%.

A ETE Piloto de Pomona, Califórnia, utilizando um sistema de tratamento físico-químico foi operado por 27 meses pelo Distrito do setor de saneamento de Los Angeles e EPA (48). Os objetivos deste estudo incluíram uma avaliação a longo prazo, da eficiência do CAG na remoção de matéria orgânica solúvel de águas residuárias municipais clarificadas quimicamente, controlando a geração de  $H_2S$  nas colunas de CAG, e determinando os efeitos das regenerações térmicas na característica dos carvões e no seu desempenho. Um resumo da performance global do sistema físico-químico, foi adaptado na Tabela 2.4 (27).

Em Orange County, Califórnia, avaliou-se no período de 1975, o tratamento terciário utilizando o efluente de um filtro biológico, clarificado quimicamente, filtrado por gravidade em filtros mistos, e bombeado para cima através de colunas de CAG, fornecendo um TCVV de 30 min. Os resultados, iniciais de operação mostraram que a adsorção por CAG removeu 70 - 85% de DQO, 90 - 99% de ABS e 65 - 75% de COT. As concentrações médias do efluente da coluna de CAG para DQO, ABS e COT foram 7,9; 0,05 e 4,4 mg/l, respectivamente (19).

SLECHTA & CULP (1967) apresentaram critérios de projeto e resultados da operação do sistema de tratamento terciário de South Lake Tahoe - Califórnia que opera continuamente. A ETE utiliza colunas de CAG para tratar o efluente de um tratamento por lodos ativados, submetidos a uma clarificação química e uma filtração em filtro misto. O sistema

TABELA 2.4 - Resumo do desempenho do sistema de tratamento físico-químico - adaptada de Ford, 1976.

PARÂMETROS	Esgoto Bruto	Efluente Clarificado	Efluente CAG	% Média Remoção			Efluente Tratado	
				Tratamento Químico	Tratamento C A G	Total	Lodo	Ativado
Turbidez(JTU)	-	22,9	6,3	-	72,5	-	7,7	
DQO (mg/l)	321	95,8	19,3	70,2	79,9	94,0	39,5	
DBO (mg/l)	-	36,2	7,8	-	78,5	-	8,0	
Nitrato(mg/lN)	-	0,9	1,3	-				
Cor	-	20	7,8	-	61,0	-	33,1	
pH	7,7	6,8	6,8					

OBSERVAÇÕES: Dosagem média  $Al_2(SO_4)_3$  = 25mg/l Al

Dosagem média polímero = 0,3 mg/l calgCn Wt = 3000

de contato opera num leito com fluxo ascendente e fornece a vazão média, um tempo de contato de 17 min.

A concentração média de DQO no afluente às colunas foi de 20,3 mg/l e a concentração média de DQO efluente foi de 10,0 mg/l, resultando numa eficiência de remoção de 50,8%.

A concentração média de ABS no afluente foi de 0,6 mg/l, enquanto que o efluente apresentou uma concentração média 0,1 mg/l representando uma eficiência de 83,3% de remoção.

Os resultados de cinco meses de operação em 1971 na ETE de Colorado Springs - Colorado são apresentados na Tabela 2.5 adaptada de CULP et alii (1978). O efluente secundário (filtro biológico ou posteriormente lodos ativados) é clarificado quimicamente, filtrado num meio duplo, e conduzido para colunas de adsorção por CAG com escoamento por pressão e de fluxo descendente.

Há evidências que o CAG é eficiente na remoção de alguns materiais inorgânicos, incluindo alguns traços de metais potencialmente tóxicos (19).

Análises executadas na avaliação de uma ETE piloto com CAG, verificaram que todos os metais analisados (exceto Alumínio), mostraram concentrações decrescentes com o aumento da profundidade do leito. Entre os metais analisados estavam: Fe, Pb, Zn e Al (72).

Elementos traços, compreendem uma categoria de constituintes nas águas residuárias tratadas sob o ponto de vista de saúde pública. Vários destes elementos, tais como o Cd, Cr, Cu, Pb, Se, Ag e Zn são de particular interesse no

TABELA 2.5 - Operação de Tratamento Terciário da ETE de Colorado Springs, Período de março/julho 1971 - Escoamento médio: 40.000 m<sup>3</sup>/d - adaptada de Culp et alii (1978).

	Efl.Filt. Biolog. (mg/l)	C O L U N A S		C A G	% remoção Total da ETE
		Afluente (mg/l)	Efluente (mg/l)	% remoção	
DQO	315	139	39	72	88
DBO	129	57	24	58	81
ABS	4,85	2,9	0,1	96	98
Turbidez(JTU)	52	62	6	90	89
NH3 - N	34,6	23,9	26,3	-	24
pH	7,25	6,9	6,9	-	-

suprimento d'água por causa de seus efeitos observados, apesar de presentes em pequenas concentrações (40).

CULP et alii (1978) apresentam resultados do tratamento terciário em testes piloto com CAG, conduzidos de maio/1970 a maio/1971 em Orange County - Califórnia. Esta ETE tratou o efluente de um filtro biológico quimicamente clarificado, em dois reatores em série de CAG, com escoamento de fluxo descendente. A concentração do afluente e efluente à ETE piloto é mostrada na Tabela 2.6 adaptada de CULP et alii (1978).

A EPA conduziu um estudo em ETE piloto tratando o efluente de uma refinaria de petróleo com CAG. A eficiência do tratamento com CAG foi testada utilizando-se o efluente de um separador API e o efluente do tratamento biológico. Houve boa remoção de Cr, Cu, Fe e Zn, embora os mecanismos exatos de remoção não tenham sido determinados. Os resultados destes estudos são mostrados na Tabela 2.7.

A estação de tratamento avançado de água residuária (Water Factory 21), tinha o objetivo de melhorar a qualidade de esgoto doméstico biologicamente tratado para injeção no lençol subterrâneo, e desse modo, prevenir a intrusão de água salgada. A preocupação desta instalação é semelhante às instalações de tratamento de águas altamente contaminadas para o abastecimento público. O processo implantado utilizou um tratamento com cal, aeração, recarbonatação, cloração para controle de algas, filtração, adsorção por CAG, osmose reversa final para desinfecção e remoção de amônia. O desempenho do CAG para a remoção de DQO, COT, traços orgânicos con-

TABELA 2.6 - Estação piloto Orange County - qualidade típica da água do afluente e efluente à estação piloto - adaptada de Culp et alii (1978).

CONSTITUINTE	Concentração (mg/l)	
	Afluente	Efluente
NTK	15 - 30	2
NH <sub>3</sub>	15 - 30	2
NO <sub>2</sub>	1	1
NO <sub>3</sub>	1	1
DBO <sub>5</sub>	30 - 80	2
DQO	50 - 200	10 - 30
ABS	3 - 4	0,1
Cu	0,09 - 0,39	0,02 - 0,3
Pb	0,00 - 0,05	0,00 - 0,04
Zn	0,07 - 2,08	0,02 - 0,07

TABELA 2.7 - Resultados do Tratamento de águas residuárias petroquímicas - adaptada de Ford (1976).

PARÂMETRO	Efluente Sep. API	Efl. Trat. C A G	Efl. Trat. Biológico	Efl. Trat. C A G
DBO5(mg/l)	97	48	7	3
DQO (mg/l)	243	103	98	26
Cr	2,2	0,2	0,9	0,02
Cu	0,5	0,03	0,1	0,05
Fe	2,2	0,3	3	0,9
Pb	0,2	0,2	0,2	0,2
Zn	0,7	0,08	0,4	0,15
Amônia(mg/l)	28	28	27	27
Sulfato(mg/l)	33	39	0,2	0,2
	Tratamento A		Tratamento B	

taminantes e vários metais pesados nos períodos de outubro/1976 a março/1978 (período 2) e março/1978 a janeiro/1979 (período 3), estão resumidos na Tabela 2.8 adaptada de McCARTY et alii (1979).

Resultados da ETE piloto de CAG de Los Angeles, Califórnia utilizando efluente do tratamento secundário por lodos ativados são apresentados por CULP et alii (1978). Os estudos incluíram a utilização de diferentes tempos de contato, taxas de infiltrações e capacidades adsortivas.

As qualidades médias do afluente à ETE piloto são mostradas na Tabela 2.9. Os dados indicam que cerca de 64% da DQO do efluente do processo de lodos ativados foi removido pelo tratamento com CAG. Em relação à ABS, houve uma redução aproximada de 96% do efluente do processo de lodos ativados. Quanto à remoção de inorgânicos o CAG também apresentou boas remoções de vários traços constituintes: Al, Cd, Cu, Fe, Pb, e outros.

HUTCHINS (35) executou um teste numa ETE de uma indústria de corantes, utilizando uma coluna de leito pulsante com CAG tamanho 12 x 40 (1,68 x 0,42 mm).

Durante o teste a concentração da cor afluente apresentava um valor de 70.000 APHA, o equivalente a uma solução padrão com concentração de 70.000 mg/l (American Public Health Association). O objetivo do teste foi o de reduzir a cor em mais de 98%, ou seja, 1375 APHA, e para consegui-lo a vazão foi ajustada para 560 ml/min. O tempo de residência para esta vazão foi de 88 min. A dosagem de carvão foi de 6,95 g/l, e a taxa de utilização do carvão de 231,54 g/h.

TABELA 2.8 - Remoção de matéria orgânica e metais pesados pelo CAG durante o período 2 e 3 - adaptada de McCarty et alii (1979).

CONTAMINANTE	PERÍODO 2		PERÍODO 3	
	Concentração Afluente	% Remoção	Concentração Afluente	% Remoção
DQO (mg/l)	42	60	24	49
COT (mg/l)	14	51	-	-
Cd (mg/l)	1,4	7	7,2	- 32
Cr (mg/l)	29	38	5,6	45
Cu (mg/l)	56	64	36	56
Fe (mg/l)	105	66	28	- 50
Pb (mg/l)	3,0	27	3,1	68

TABELA 2.9 - Qualidade média da água da estação piloto de Los Angeles utilizando CAG - adaptada de Culp et alii (1978).

Constituinte (mg/l)	Efl. Secund. (1968-69)	Efluente CAG (1968-70)
DQO	24,6	8,1
Nitrato	3,5	3,0
Nitrito	0,4	0,5
Amônia	7,4	7,1
NTK	10,0	9,3
ABS	0,15	0,02
DBO	5,7	2,4
Al	0,14	0,09
Cd	0,01	0,004
Cu	0,21	0,21
Pb	0,013	0,01
Zn	0,006	0,004

### 3 - MATERIAL E MÉTODOS

### 3.1 - ETAPAS DE ESTUDO

As experiências foram desenvolvidas em três etapas:

1. etapa: Determinação das isotermas de equilíbrio de adsorção;
2. etapa: Utilização de colunas pilotos com CAG na remoção de cor;
3. etapa: Utilização de colunas pilotos com CAG no tratamento de esgotos domésticos.

A primeira etapa, a determinação de isotermas de equilíbrio, teve por objetivo verificar o grau de remoção de cor e matéria orgânica (DQO) por adsorção, e mostrar a capacidade adsortiva dos CAG para sua posterior aplicação, bem como estimar a quantidade de CAG necessária para o tratamento. Além disso, com os testes de isotermas pôde-se verificar o efeito da temperatura na adsorção. As isotermas fornecem grande quantidade de dados de uma forma concisa possibilitando uma avaliação e interpretação adequada dos mesmos. Isotermas obtidas sob condições idênticas usando a mesma solução na comparação de dois CAG podem revelar rápida e convenientemente os méritos relativos dos CAG (19, 23).

A segunda e terceira etapa, a realização de testes em colunas piloto para a remoção de cor e matéria orgânica (DQO) de esgotos domésticos, tiveram por objetivo, respecti-

vamente, verificar o desempenho dos CAG, a operação do sistema e critérios de projeto.

Sabendo-se que os testes de isotermas de adsorção estimam a capacidade relativa dos diversos tipos de carvão ativado para o tratamento de águas residuárias ou uma solução específica, os testes pilotos tem por objetivo fornecer estimativas mais precisas do desempenho esperado nas unidades em escala plena (23).

Os testes em colunas piloto de CAG possibilitam a obtenção de informações sobre: 1) os tipos de carvão; 2) tempo de contato a volume vazio (TCVV); 3) profundidade do leito; 4) necessidades de pré-tratamento; 5) dosagem de carvão em termos de peso de carvão por volume de solução tratada, ou peso de matéria orgânica removida por peso de carvão ativado; 6) característica de saturação; 7) comparação do desempenho de dois CAG sob as mesmas condições dinâmicas de escoamento.

### 3.2 - CARACTERÍSTICAS DAS SOLUÇÕES

Para os testes realizados com uma solução com cor\*, fez-se necessário uma padronização da concentração de cor.

Determinou-se as características de transmissão de luz através da solução preparada, e verificou-se os valores

---

\* Cor obtida pela adição do produto "Q-suco" produzido pela Kibon SA e cujo corante é constituído de SAL BI-SÓDICO DE ÁCIDO 1-(4-SULFONAFILAZO)-2-NAFTOL-6-SULFÔNICO, determinado pelo Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFRGS.

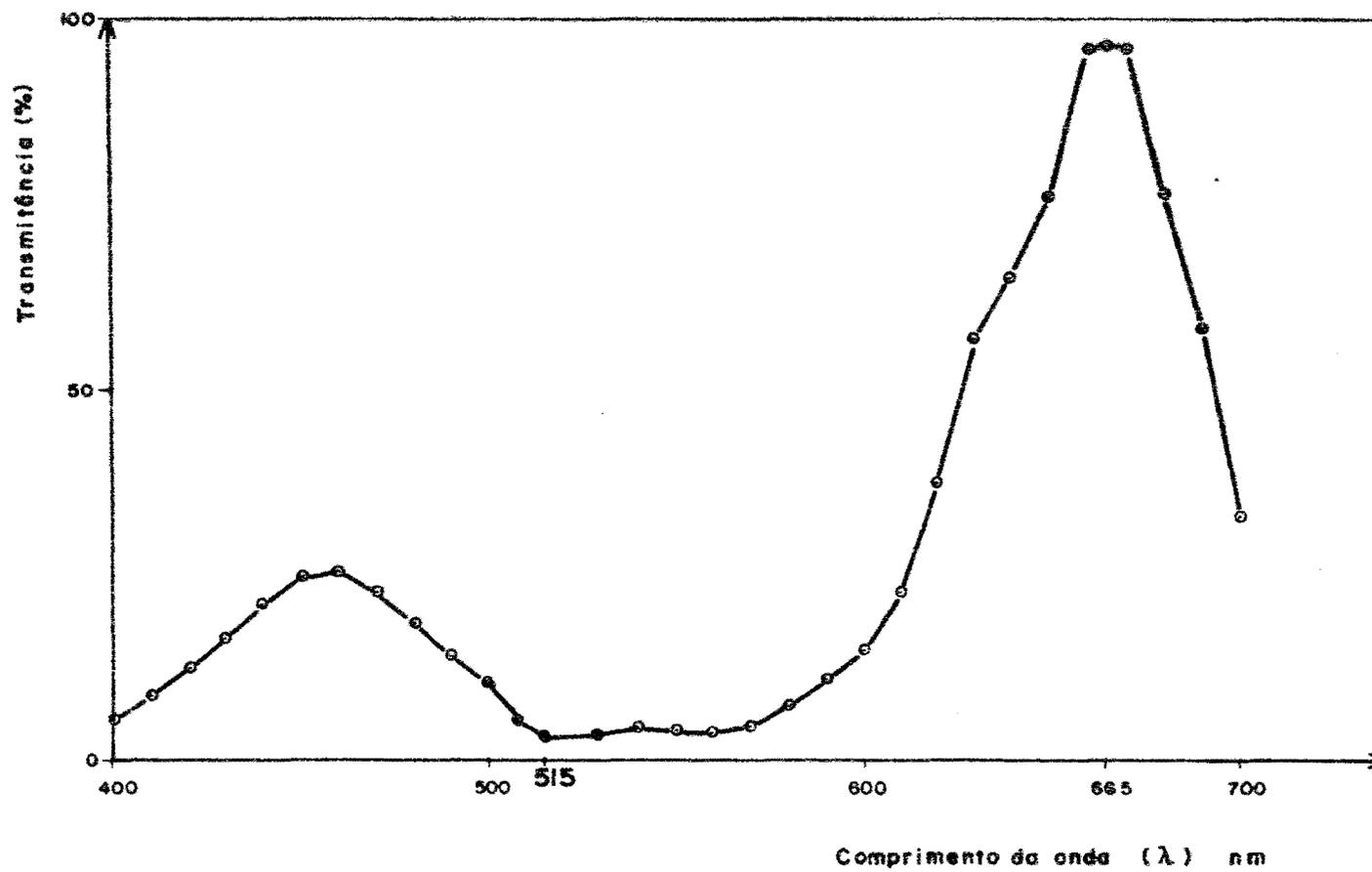
da transmitância percentual para esta amostra, nos diferentes valores de comprimento de onda visíveis, conforme o "Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater" (59), parte 200, ítem 204B; determinando-se o mínimo de transmitância para uma concentração de  $2 \pm 0,1$  gramas de corante/litro estabelecida para os testes. Os valores obtidos são apresentados na Figura 3.1. O comprimento de onda encontrado foi de 515 nm. Para se verificar a concentração de cor residual na solução, determinou-se uma curva de calibração absorvância percentual versus concentração de cor apresentada na Figura 3.2. Através desta curva se obtém a faixa de concentração de corante, para a qual é válida a lei de Lambert-Beer. As amostras cujas concentrações não estava, compreendidas nesta faixa, tiveram que ser diluídas.

A precisão nas análises de uma solução colorida depende muito da transmitância da amostra que está sendo testada, e como consequência, a eficácia de um procedimento analítico poderá depender tanto da diluição da amostra, como da veracidade das reações químicas envolvidas.

Desse modo, para diminuir o erro na condução das análises espectroquímicas deve-se evitar valores tanto muito baixos quanto muito altos em transmitâncias.

Por causa da absorção seletiva, a transmitância de uma solução colorida dependerá da cor da luz usada para a medição, e qua a presença do elemento analisado será mais evidente quando as medidas em transmitância forem feitas com a cor da luz mais fortemente absorvida pelo elemento.

Estabeleceu-se que a concentração afluente de cor nos



**FIG. 3.1 - Verificação do pico de Transmitância**  
 concentração de corante (2 g/l ± 0,1)

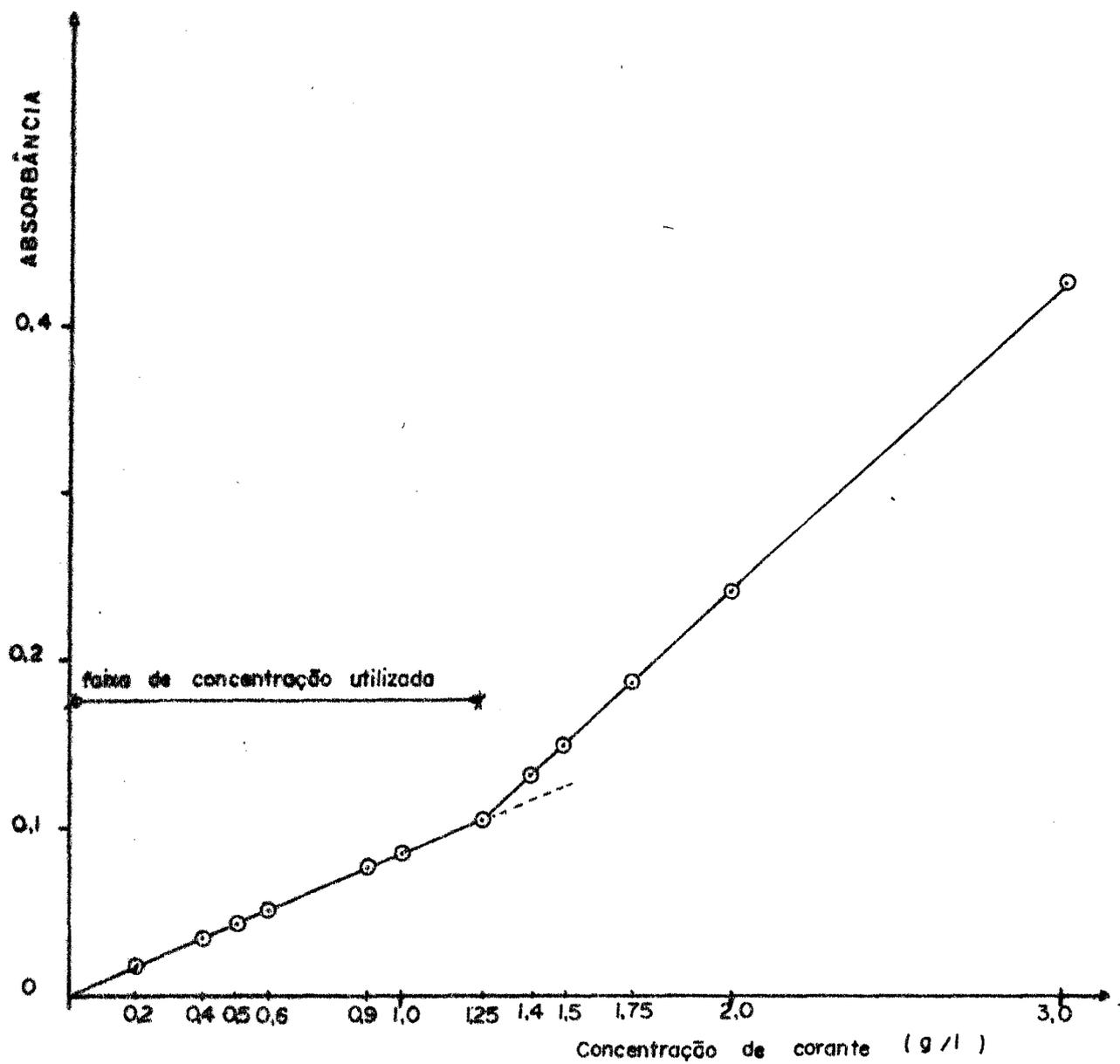


FIG. 3.2 - Curva de calibração  
Absorbância x Concentração de corante  
(Q-suco)

testes de coluna e a concentração inicial nos testes em batelada seriam equivalentes a aproximadamente de 2 g corante/l.

O tratamento terciário com CAG utilizou o efluente proveniente do tratamento secundário, constituído de um processo de filtração biológica.

Sabe-se que as características químicas destes efluentes do tratamento secundário estão sujeitos às flutuações de vazão e concentração que decorrem das variações nos hábitos de uma população. Este aumento de vazão para as unidades de pré-tratamento (tratamento primário) geralmente resulta num tratamento menos eficiente e conseqüentemente num efluente de pior qualidade para as unidades de tratamento posteriores.

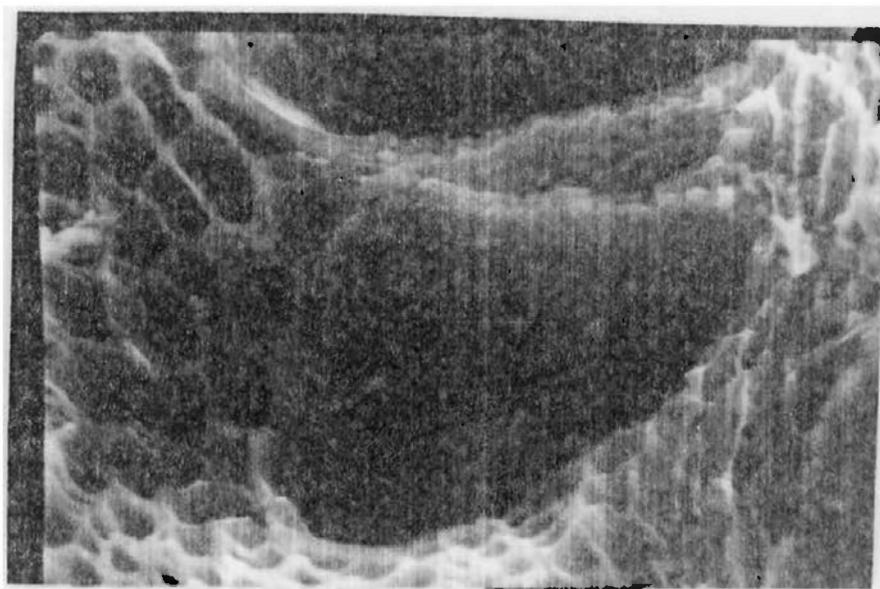
Para identificar a água residuária utilizada nos testes de coluna com CAG, adotou-se o termo padrão - efluente secundário -, significando na realidade, a utilização do efluente proveniente de um processo de tratamento secundário de esgoto doméstico por filtração biológica.

### 3.3 - CARACTERÍSTICA DO CAG

Nos testes experimentais executados foram utilizados dois CAG de origem vegetal cujas características são importantes na avaliação de sua adequação ao tratamento de águas residuárias.

Devido às características de perdas de cargas mais favoráveis (23), utilizou-se nos testes de coluna um carvão ativado tamanho 8 x 30.

Um CAG tamanho 8 x 30 representa o material passando



Fotografia do carvão ativado de Acácia Negra, obtida com uma câmara fotográfica "Exacta" acoplada a um microscópio eletrônico de varredura modelo "Cambridge" da marca "Spectron". A amostra está aumentada 1000 vezes. (Gentileza da TANAC S.A.)

na peneira nº 8 da série padrão ASTM, e que fica retido na peneira nº 30 da série padrão ASTM. As peneiras intermediárias nesta série, normalmente são as peneiras nº 10, 12, 14, 16 e 20.

O CAG GM utilizado, foi fabricado pelas Indústrias Químicas Carbomafra SA (Curitiba - PR), utilizando como matéria prima caroço de pêssego, enquanto que o CAG denominado TANACARBO foi fabricado pela TANAC SA (Montenegro - RS) utilizando como matéria prima madeira de acácia negra. Nesta pesquisa para efeitos práticos, os CAG GM e CAG TANACARBO, passaram a ser denominados de CAG A e CAG B, respectivamente.

As propriedades típicas dos dois CAG comercialmente disponíveis, utilizados, o CAG A e o CAG B, são apresentadas na Tabela 3.1.

### 3.4 - DESCRIÇÃO DO MODELO EXPERIMENTAL

#### 3.4.1 - Descrição do modelo experimental - teste em batelada

Um conjunto vibratório ou um aparelho utilizado para o teste de Jarros, são equipamentos adequados para a determinação de isotermas de equilíbrio (1).

Para a determinação das isotermas de equilíbrio de adsorção foi adaptado o aparelho de "Warburg" fabricado pela GCA/Precision Scientific (EUA), o qual proporcionou a agitação dos frascos Erlenmeyer, boca larga e reforçada, graduado, marca PYREX com capacidade de 250 ml. Cada frasco continha

TABELA 3.1 - Propriedades dos CAG comercialmente disponíveis utilizados.

PROP. FÍSICAS	CAG A 8 X 30	CAG B 8 X 30
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	500-1.500	847 - 899
Densidade aparente (g/ml)	0,33 <sup>+</sup> 0,02	0,3229-0,3205
Tamanho efetivo (mm)	0,98	1,1 (2)
Coef. uniformidade	1,98	1,91 (2)
ESPECIFICAÇÕES		
Nº Iodo (mg/ g)	800	879,7-826,6
% cinzas	máx. 8%	3,3 - 3,6

(1) Valores médios da média acumulada de 4/82 a 5/85

(2) Determinados pelo autor

a solução colorida ou o efluente secundário devidamente vedado com uma rolha de borracha.

Os frascos Erlenmeyer com as amostras a serem testadas, foram previamente acondicionadas num recipiente com água no próprio equipamento usado para a agitação, às temperaturas de 15°C, 25°C e 35°C, estabelecidas para a avaliação dos testes.

A temperatura da água foi mantida constante até o final do teste, admitindo-se uma variação de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

#### 3.4.2 - Descrição do modelo experimental - testes em colunas

O modelo usado na realização das experiências consistiu basicamente de um reator constituído de colunas de CAG, operado continuamente até a saturação das mesmas.

Esse modelo foi construído em escala piloto, inicialmente no laboratório de saneamento do Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) em Porto Alegre, devido à necessidade de se avaliar as condições e a sistemática das operações de um sistema de colunas de CAG (remoção de cor). Posteriormente o modelo foi transferido junto à ETE da vila IAPI em Porto Alegre, face à necessidade de uma fonte contínua de esgoto para a sua alimentação (tratamento do efluente secundário). A configuração esquemática das etapas 2 e 3 é apresentada nas Figuras 3.3 e 3.4

Para comparar o desempenho dos dois CAG sob mesmas condições dinâmicas de escoamento adotou-se um sistema de

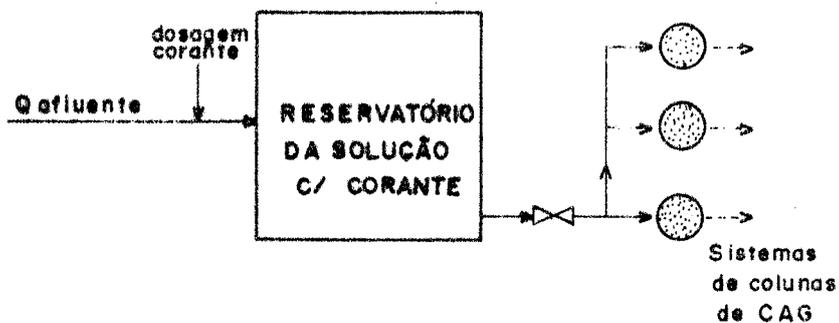


FIG. 3.3 - configuração esquemática do sistema de tratamento  
- remoção de cor

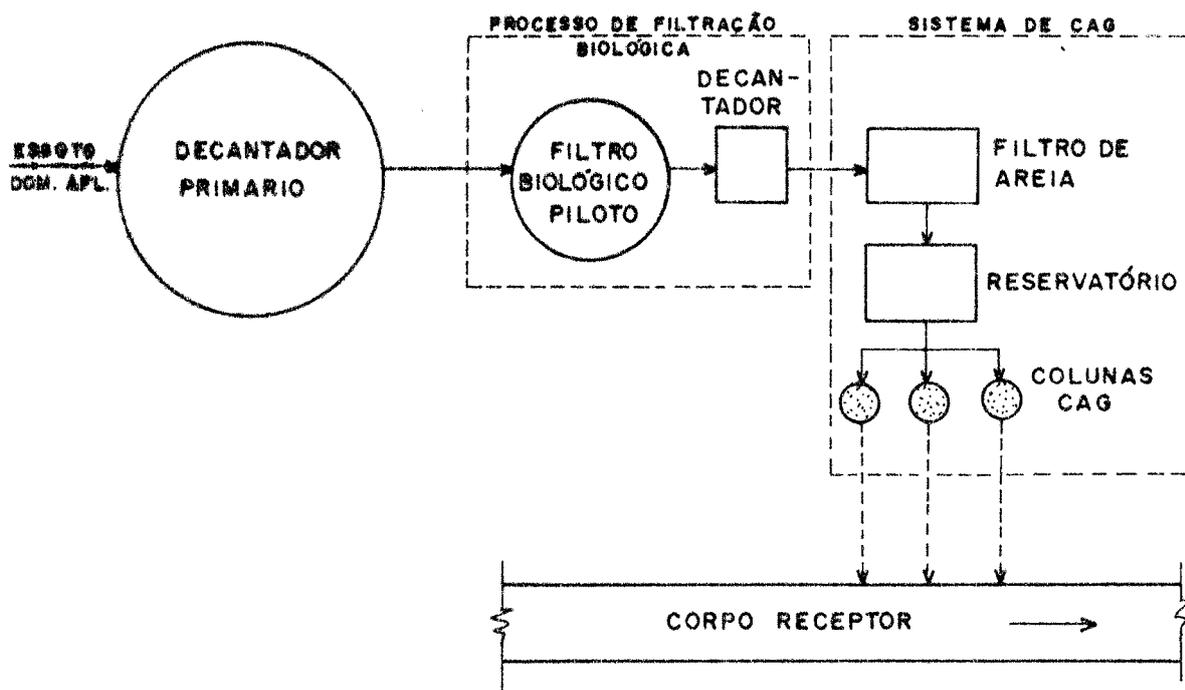


FIG. 3.4 - configuração esquemática do sistema de tratamento  
dos esgotos domésticos

contato de escoamento descendente, operando por gravidade e em paralelo.

A principal razão da utilização deste sistema deve-se à adsorção de matéria orgânica, filtração de materiais suspensos e grande experiência no uso destes sistemas no tratamento de águas residuárias (23, 51).

O material usado para o modelo na etapa 2 (remoção de cor) apresentou a montante do sistema, um reservatório de cimento amianto com capacidade de armazenamento para 250 litros de solução.

A alimentação do modelo foi realizada diariamente mediante um dispositivo simplificado. Uma mangueira ligada à rede de abastecimento d'água alimentava o reservatório, cuja vazão foi medida com uma proveta graduada a conter, com base hexagonal de vidro, gravação permanente com faixa âmbar - classe A, marca PYREX de 1000 ml, e um cronômetro de precisão.

De acordo com o volume alimentado no reservatório, efetuou-se a dosagem do corante de modo que a cor da solução alcançasse o equivalente a aproximadamente 2 g corante/l.

Para a alimentação da solução colorida às colunas de CAG utilizou-se uma canalização de PVC de 20 mm de diâmetro, disposta de tal modo que a alimentação às colunas dispostas em paralelo fosse simultânea.

Para as colunas foram usados tubos cilíndricos de PVC com 44 mm de diâmetro interno e 1,95 m de altura.

O processo de retirada da solução aquosa do interior das colunas para a amostragem, foi feito por meio de tornei-

ras plásticas de 20 mm. Cada coluna era constituída de 5 torneiras dispostas a alturas de 0,05 m, 0,55 m, 0,85 m, 1,15 m e 1,45 m a partir da base.

Um vertedouro constituído de uma canalização de 20 mm de PVC foi colocado a 1,80 m de altura a partir da base, permitindo que a carga hidráulica às colunas fosse constante.

No fundo da coluna foi colocado um tampão rosqueável de 50 mm para possibilitar a substituição do material adsorvente saturado.

Leitos de CAG com escoamento descendente necessitam de um sistema de sustentação, e um sistema que possibilite uma lavagem destes leitos (23). O controle dos leitos é semelhante ao utilizado para filtros de areia. Desse modo, conforme o sugerido pela EPA (23), utilizou-se nos leitos de CAG um sistema drenante semelhante ao recomendado para filtros convencionais de água.

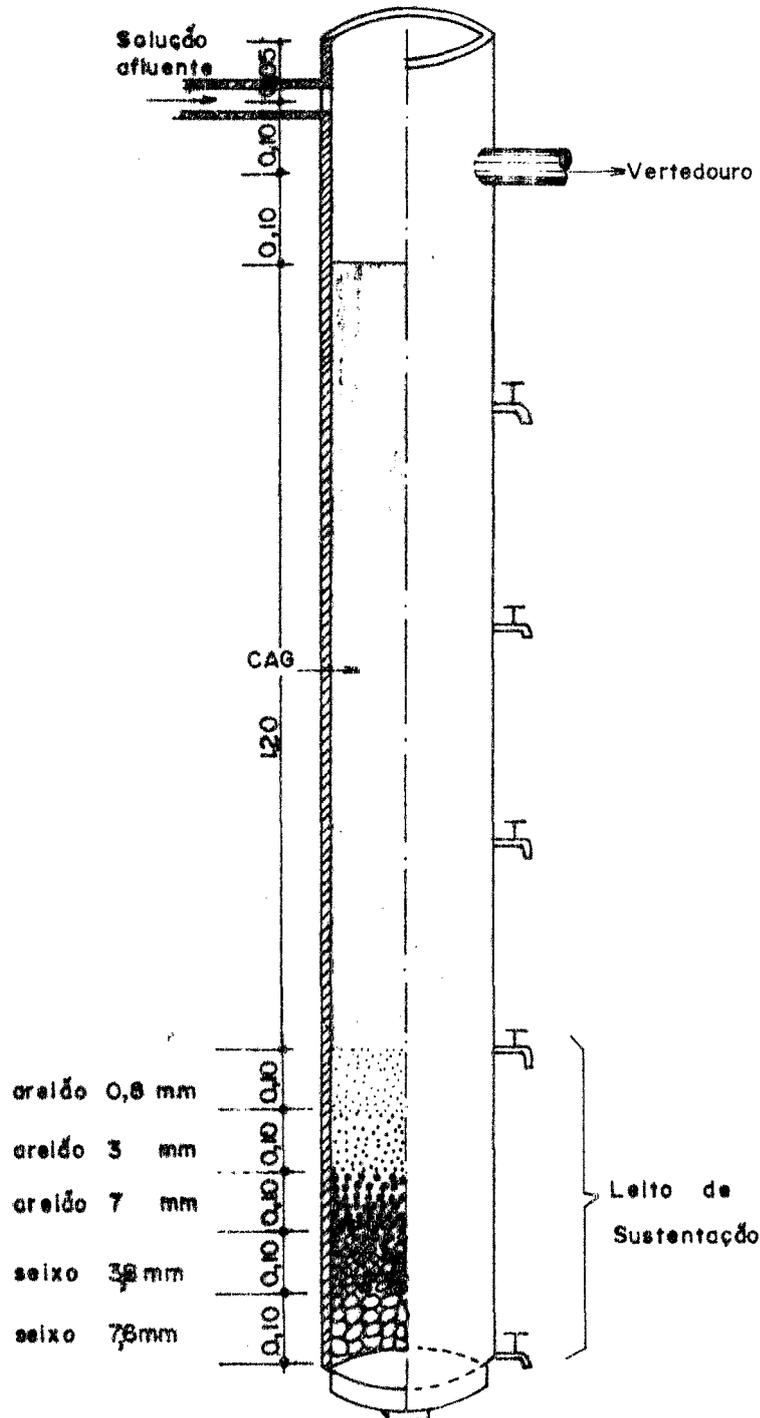
O leito de sustentação para o CAG dentro das colunas foi constituído de camadas, cada uma com 0,10 m de profundidade na seguinte ordem: seixo 76 mm, seixo 38 mm, areião 7 mm, areião 3 mm e areião 0,8 mm como mostra a Figura 3.5.

Antes da colocação do material do leito de sustentação, efetuou-se uma lavagem destes materiais.

Para a composição do leito de CAG foram utilizados CAG comercialmente disponíveis, o CAG A e o CAG B, tamanho 8 x 30 (Ítem 3.3).

Maiores detalhes do processo de carga das colunas serão apresentados adiante (Ítem 3.5.2).

Para a fase experimental seguinte (utilizando esgo-



OBS.: As unidades não anotadas estão em metros.

**FIG. 3.5** - Perfil longitudinal de uma coluna CAG

tos domésticos) foi necessário a adaptação do modelo às condições locais existentes na ETE da vila IAPI em Porto Alegre.

A alimentação do sistema foi realizado conforme apresentado na Figura 3.6. O efluente secundário usado nas experiências foi bombeado com auxílio de uma bomba centrífuga Schneider modelo BC-25, 1/3 cv, fabricada pela Schneider SA, a uma vazão de 12 l/min, através de uma canalização de sucção de 20 mm e de recalque de 15 mm, a partir de um decantador (em escala piloto) situado após uma unidade piloto constituída de um filtro biológico.

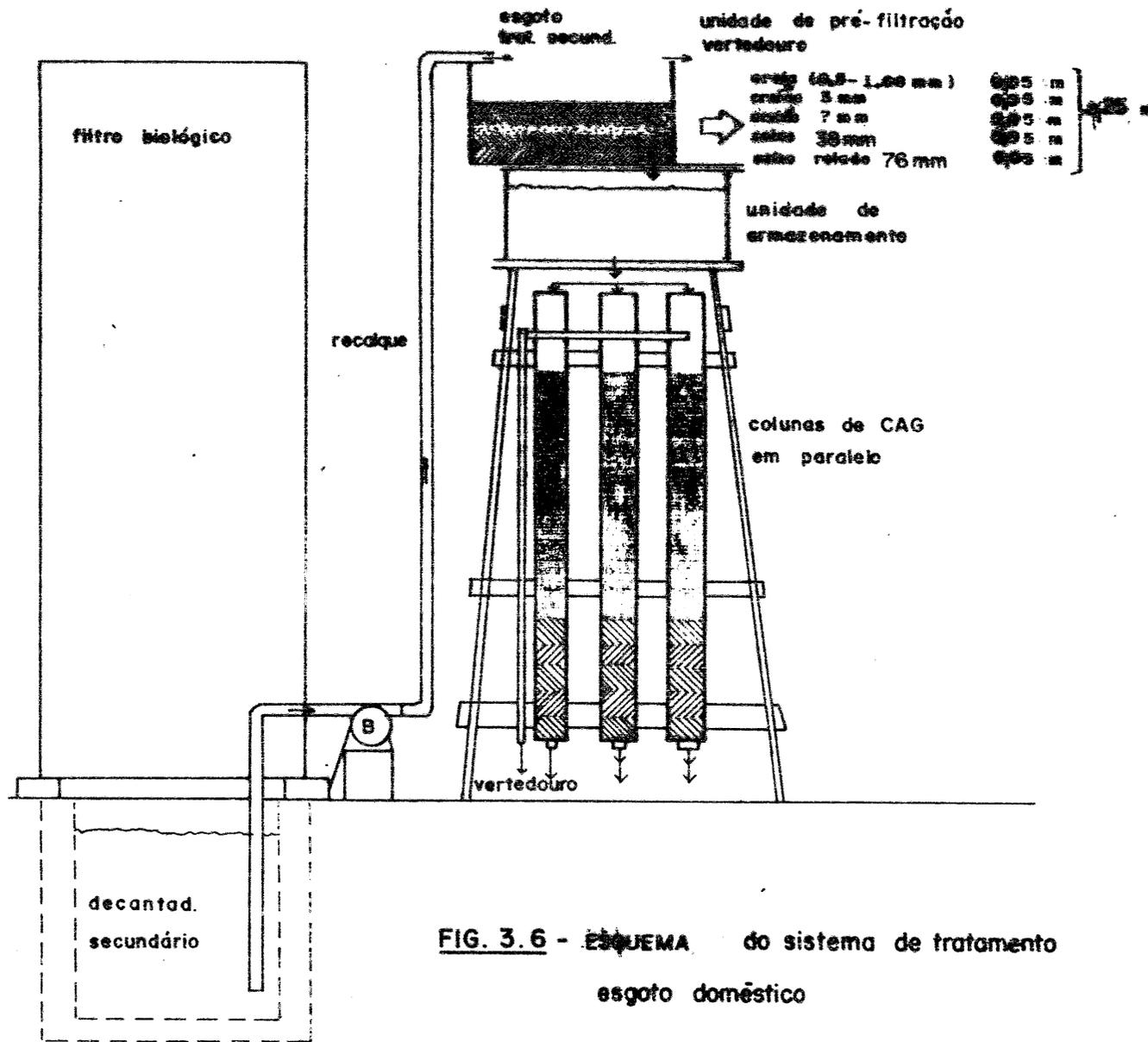
A operação de bombeamento foi conduzida de forma descontinua até uma unidade de pré-filtração (51) constituído de um reservatório de cimento amianto com capacidade de 250 l, preenchido com material característico de um leito filtrante (1), com camadas de 0,05 m e cujas granulometrias são especificadas a seguir:

- seixo rolado 76 mm, seixo 38 mm, areião 7 mm
- areião 3 mm e areia com um diâmetro entre 0,5 mm e 1,68 mm, com um coeficiente de uniformidade de 1,5 e um tamanho efetivo de 0,7 mm.

A instalação de filtros de areia antes dos filtros do CAG possibilitou maior tempo de operação e reduziu os problemas operacionais das colunas.

A unidade de pré-filtração foi colocada a montante de um reservatório de cimento amianto com capacidade de armazenamento de 250 l de efluente secundário para a alimentação das colunas de CAG.

As demais partes constituintes do modelo, com colu-



**FIG. 3.6 - ESQUEMA do sistema de tratamento esgoto doméstico**

nas de CAG e o leito de sustentação, são idênticas àquelas utilizadas no modelo descrito para a fase experimental utilizando a solução colorida.

### 3.5 - METODOLOGIA

#### 3.5.1 - Determinação de isotermas

O sistema de adsorção sólido-líquido foi compreendido de CAG e a solução com cor ou efluente secundário. O esgoto foi obtido da ETE da vila IAPI, enquanto que a solução com cor foi preparada, conforme descrito no item 2.1, cuja concentração foi mantida aproximadamente constante.

Para a uniformidade do teste em batelada (34), efetuou-se uma padronização do CAG, peneirando-o e utilizando a penas o material passando na peneira nº 16 da série padrão ASTM (abertura 1,18 mm), e ficando retido na peneira nº 20 da série padrão ASTM (abertura 0,85 mm).

Antes da utilização dos CAG nos testes de isotermas, efetuou-se uma lavagem dos mesmos para remover impurezas lixiviáveis ou cinzas que poderiam interferir nos resultados de adsorção a obter.

O procedimento adotado para a lavagem do CAG uniformizado para os testes em batelada, foi o sugerido por HUANG & HARDIE (1971):

- uma porção de CAG devidamente classificado por meio de peneiras da série padrão ASTM, foi colocado sobre uma tela com abertura de aproximadamente 1,0 mm

- e lavado com água deionizada durante 5 minutos;
- após a lavagem, o carvão foi colocado num copo Griffin forma baixa, graduado (Becker) marca PYREX de 1000 ml, ao qual foi adicionado água deionizada até que a mistura se tornasse fluida;
  - deixou-se o copo Becker sobre uma chapa aquecida durante 60 min, agitando-se frequentemente a massa fluida com um bastonete de vidro;
  - após a fervura, separou-se o CAG da água com auxílio de uma tela, efetuando-se nova lavagem com água deionizada;
  - após estas lavagens o CAG foi levado a uma estufa à temperatura de  $105^{\circ}\text{C}$  durante 8 horas, que após seco, foi utilizado para os testes em batelada para a determinação das isotermas.

O procedimento experimental utilizado para a avaliação e determinação de isotermas em testes de batelada, foi também apresentado por (1, 19, 34, 42) como segue:

- 1) preparou-se e coletou-se uma amostra representativa de solução colorida ou efluente secundário a ser usado nos testes. Antes da utilização destas soluções fez-se uma homogeneização das mesmas.
- 2) Em cada teste de isotermas utilizou-se seis frascos Erlenmeyer, boca larga e reforçada, marca PYREX com capacidade de 250 ml. A cada Erlenmeyer adicionou-se 200 ml de solução a ser testada, acondicionando-os às temperaturas de  $15^{\circ}\text{C}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$  e  $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , estabelecida para os testes.

- 3) Aos frascos Erlenmeyer com solução, adicionou-se 0,1; 0,25; 0,4; 0,8 e 1,6 gramas de CAG preparados para o teste, vedando-os com rolhas de borracha. Um frasco de controle com a amostra a ser testada, foi submetido ao mesmo procedimento de maneira a obter uma leitura em branco.
- 4) Os frascos foram colocados em grupo de três e agitados durante 60 min num agitador mecânico "Warburg Apparatus" fabricado pela GCA/Precision Scientific (EUA). Raramente o equilíbrio de adsorção não é obtido com este tempo de agitação (28).
- 5) Após o término do tempo de contato, o conteúdo dos frascos Erlenmeyer foi filtrado em um funil Buchner contendo filtro nº 12 inserido num frasco para filtragem a vácuo tipo KITAZATO, sem graduação, com saída superior para um tubo de borracha, marca PYREX. Desprezou-se os primeiros e últimos 50 ml de amostra filtrados, utilizando-se a parcela intermediária para análises.
- 6) Determinou-se a concentração de cor e/ou matéria orgânica (DQO) do filtrado de cada frasco utilizando um método quantitativo apropriado (espectrofotométrico para determinação de cor) e análise química para a DQO (59).

Os dados para a graficação das isotermas foram obtidos tratando volumes fixos da solução com uma série conhecida de pesos de carvão. A mistura carvão líquido foi agitada durante 60 min, à temperatura estabelecida para o teste.

Após a remoção do CAG da solução por filtração, determinou-se o conteúdo de cor ou matéria orgânica residual na solução. Destas medições se obteve todos os valores necessários para graficar uma isoterma (19).

Para a tabulação dos dados obtidos nos testes de isoterma utilizou-se o procedimento a seguir. A concentração residual de matéria orgânica ou cor  $C$  foi obtida diretamente das análises do filtrado. A quantidade adsorvida no carvão  $X$ , foi obtida pela subtração do valor  $C$  de  $C_0$ , a concentração inicial. Dividindo-se  $X$  por  $M$ , o peso de carvão usado no teste, obteve-se a quantidade adsorvida por unidade de carvão.

Numa comparação entre três tipos de relações de isoterma de adsorção, verificou-se o melhor ajuste dos dados, através de uma análise de regressão e correlação linear (71).

O desenvolvimento de Langmuir é baseado na suposição de que a adsorção máxima corresponde à monocamada saturada de moléculas solúveis na superfície adsorvente, que a energia de adsorção é constante, e que não há transmigração do adsorbato no plano da superfície (23, 65).

O modelo Brunauer, Emmett, Teller (BET) supõe que várias camadas de moléculas adsorvidas se formam na superfície, aplicando-se a equação de Langmuir a cada camada. Uma suposição posterior do modelo BET é que uma dada camada não necessita de uma formação completa antes de se iniciarem as camadas subseqüentes, a condição de equilíbrio irá portanto, envolver vários tipos de superfície, pois há um certo número de camadas de moléculas em cada lado da superfície.

Para a adsorção da solução com a suposição adicional que as camadas após a primeira tenham energias iguais de adsorção, a equação de BET toma a forma simplificada de:

$$\frac{X}{M} = \frac{B \cdot C \cdot Q^0}{(C_s - C) [1 + (B - 1) (C/C_s)]} \quad (3.1)$$

onde:  $C_s$  - É a concentração de saturação do soluto (mg/l);

$C$  - Concentração na solução em equilíbrio (mg/l);

$Q^0$  - N<sup>o</sup> de mols do soluto adsorvido por unidade de adsorvente formando uma monocamada completa na superfície (mg de adsorbato/g adsorvente);

$X/M$  - N<sup>o</sup> de mols do soluto adsorvido por unidade de peso à concentração  $C$  (mg/g);

$B$  - Constante expressiva da energia de interação com a superfície.

A equação (3.1) pode ser rearranjada invertendo-se ambos os membros, para facilitar sua aplicação aos dados experimentais, resultando na forma linear:

$$\frac{C}{(C_s - C) X/M} = \frac{1}{B \cdot Q^0} + \frac{(B - 1)}{B \cdot Q^0} \cdot \frac{C}{C_s} \quad (3.2)$$

A graficação do termo esquerdo da equação (3.2) na ordenada versus  $C/C_s$  resultará numa linha reta com declividade de  $(B - 1)/B \cdot Q^0$  e interceptação  $1/B \cdot Q^0$ , para dados que estiverem de acordo com o modelo BET.

A isoterma de Langmuir é:

$$\frac{X}{M} = \frac{Q^0 \cdot b \cdot C}{(1 + b \cdot C)} \quad (3.3)$$

onde:  $b$  - constante relacionada à energia ou entalpia do líquido (ml adsorvente/mg adsorbato)

Os demais parâmetros tem o mesmo significado das equações (3.1) e (3.2).

A equação (3.3) pode ser reescrita numa forma linear, invertendo-se ambos os membros da equação, facilitando a aplicação dos dados obtidos experimentalmente:

$$\frac{1}{X/M} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{bQ^0} \cdot \frac{1}{C} \quad (3.4)$$

A graficação dos membros  $1/\frac{X}{M}$  versus  $1/C$  na ordenada e abcissa, respectivamente, resultará numa linha reta que permite a determinação dos parâmetros  $1/bQ^0$  e  $1/Q^0$  da sua declividade e interceptação, respectivamente.

Outra equação de isotermas de adsorção utilizada foi a equação de Freundlich ou van Bemmelen, e tem sido amplamente usada para relatar o montante de impurezas na solução após a adsorção:

$$X/M = k_F \cdot C^{1/n} \quad (3.5)$$

onde:  $C$  - concentração de equilíbrio das impurezas na solução (mg/l);

$k_F$  e  $n$  - constantes utilizadas para definir a natureza da solução adsorvida e do carvão, respectivamente.

A equação (3.5) pode ser reescrita numa forma linear tomando-se o logaritmo de ambos os membros:

$$\log (X/M) = (1/n) \cdot \log C + \log k_F \quad (3.6)$$

Os demais parâmetros já foram definidos anteriormen-

te.

A equação (3.6) revela que o gráfico  $\log X/M$  versus  $C$  resultará numa linha reta que permite a determinação dos parâmetros  $1/n$  e  $kF$ , da sua declividade e intersecção igual ao valor  $\log K$  para  $C = 1$  ( $\log C = 0$ ), respectivamente.

### 3.5.2 - Operação das colunas pilotos

Os conceitos operacionais para adsorventes de CAG com escoamento por gravidade, tal como se apresentou o modelo experimental, são essencialmente uma reprodução da forma de operação para filtros de leitos-granulares (65).

O modelo experimental foi operado em duas etapas como já mencionado anteriormente (ítem 3.1), e pode ser resumido no esquema a seguir:

- Remoção de cor, operada à vazão média de 36,26 ml/min para o CAG A e 36,66 ml/min para o CAG B, respectivamente.
- Tratamento do efluente secundário - esgoto doméstico - em diferentes ciclos operacionais:
  - . ciclo operacional com vazão de 54,8 ml/min e 53,9 ml/min;
  - . ciclo operacional com vazão de 96,6 ml/min e 95,8 ml/min e
  - . ciclo operacional com vazão de 146,7 ml/min e 145,3 ml/min, para os CAG A e CAG B, respectivamente.

As vazões adotadas estão dentro das recomendadas pe-

la EPA (23) para o diâmetro das colunas adotadas.

Um ciclo operacional completo consistiu de:

- cargas das colunas com CAG (23, 28);
- bombeamento do efluente secundário para uma unidade de pré-filtração;
- condução do efluente da unidade de pré-filtração para um reservatório de armazenamento;
- por gravidade a solução armazenada foi conduzida continuamente através das colunas de CAG;
- condução da solução tratada para fora do sistema;
- término do ciclo operacional sempre que a perda de carga atingisse a níveis tais, que interferissem na vazão do efluente secundário através dos leitos de CAG ou quando o CAG estivesse saturado.

Para a etapa na qual se utilizou a solução colorida o ciclo operacional ficou alterado apenas no que se refere ao bombeamento do efluente secundário. Após a carga das colunas com CAG procedeu-se à alimentação do reservatório de armazenamento com água, efetuando-se após a determinação do volume d'água armazenado, a dosagem necessária de corante de acordo com a concentração de cor pré-estabelecida.

Para carregar as colunas com CAG foi necessário a execução de um leito de sustentação para o CAG (1), conforme já especificado no item 3.4.2.

Antes da sua colocação nas colunas, o CAG foi devidamente lavado para remover finos e cinzas de carvão, para evitar colmatação e excessiva perda de carga nos leitos de car-

vão (23, 35). Adicionou-se o carvão ativado num recipiente com água, medindo-se previamente o volume adicionado com uma proveta graduada, marca Pyrex com capacidade para 500 ml. Em seguida, com auxílio de um pano com uma abertura adequada, permitiu-se a passagem dos finos de carvão, sendo que o material retido foi recolocado num recipiente com água, para formar o que se denominou de "pasta", pronto para ser levado às colunas. Para cada coluna utilizou-se um volume de 1550 ml de CAG, volume suficiente de modo a permitir uma borda livre na coluna para a efetuação da lavagem da mesma.

Uma lavagem prévia do material a ser colocado nas colunas proporciona a vantagem de minimizar a possibilidade da existência de bolhas de ar nas colunas, evitando o surgimento de canais preferenciais para o escoamento da solução (23).

Durante o preenchimento das colunas com a "pasta" de carvão ativado, devido ao excesso de água, abriu-se a válvula de descarga de saída da solução. O CAG permaneceu retido no leito de sustentação e a água em excesso escoou para fora do reator.

Para retirar o ar ainda remanescente na coluna efetuou-se uma rápida lavagem do filtro já carregado, invertendo-se o fluxo d'água (ascendente) a uma vazão de 300 ml/min durante 5 minutos. Para evitar que grãos de CAG saíssem pelo topo das colunas, dispôs-se sobre a mesma uma tela para a retenção dos grãos.

Concluída a lavagem, fechou-se a válvula de descarga até que fosse dado início às operações das colunas.

Após o processo de carga das colunas com CAG, ini-

ciou-se a alimentação de todo o sistema, efetuando-se o bombeamento do efluente secundário para a unidade de pré-filtração a uma vazão de 12 l/min. Um sistema difusor de madeira distribuiu o efluente secundário uniformemente na superfície do filtro de areia.

O efluente secundário filtrado foi armazenado num reservatório colocado a jusante do filtro a uma vazão entre  $0,06 - 0,12 \text{ m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$ .

Com auxílio de um registro de 20 mm, liberou-se o escoamento do efluente secundário filtrado para as colunas com os CAG A e CAG B, dispostas em paralelo. Ao mesmo tempo regulou-se a vazão efluente às colunas previstas para o ciclo operacional, com auxílio de uma proveta graduada com capacidade de 200 ml e um cronômetro de precisão.

As amostras para análise foram coletadas adotando-se o seguinte critério para uma padronização da operação, obedecido diariamente:

- Na etapa 2 (remoção de cor) as amostras foram coletadas aproximadamente às 8 h e 16 h, sendo que eventualmente, ainda se coletou amostras neste intervalo, caso houvesse necessidade.
- Na etapa 3 (esgoto doméstico) as amostras foram coletadas aproximadamente às 7 h 30 min e 16 h, exceto no início dos ciclos operacionais devido à necessidade de alguns ajustes no sistema.
- Cada amostragem constou da retirada de amostra em diferentes pontos de cada coluna e da solução afluente a estas colunas. O esquema da coleta das

amostras é apresentado na Figura 3.7.

Abriu-se a válvula de amostragem de tal modo a permitir a saída lenta da amostra. Após um minuto, tempo suficiente para a eliminação dos finos do carvão, fez-se a coleta das amostras utilizando frascos para coleta de DBO.

A operação das colunas foi realizada conforme o sistema de operação e controle recomendado pela EPA (23).

O controle da vazão e conseqüentemente, do tempo de contato entre a solução com cor ou efluente secundário com o CAG, foi realizado com uma proveta graduada de 200 ml e um cronômetro de precisão, ajustando-se a vazão por meio de uma válvula operada manualmente. As válvulas foram reajustadas sempre que a vazão diminuía, de tal modo a se conseguir uma vazão média de acordo com o previsto para o ciclo operacional.

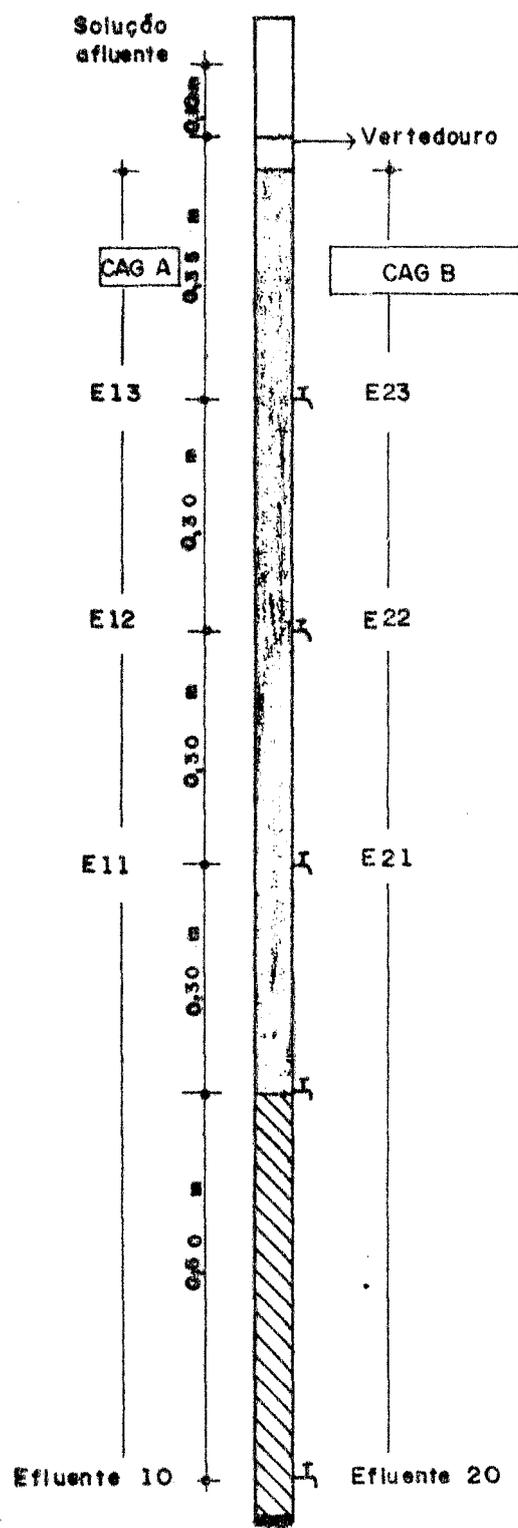
Devido a estas variações das vazões durante o ciclo operacional, utilizou-se para o cálculo de vazões e TCVV médios, o método das médias ponderadas (71).

O Tempo de Contato para Volume Vazio (TCVV) foi determinado considerando dois parâmetros operacionais: a profundidade do leito de CAG após a rápida lavagem efetuada antes do início da operação, e a vazão do fluido (7, 24).

Assim, considerando  $Q$  a vazão de filtração ( $m^3/h$ ) e  $V$  o volume vazio do leito, ( $h \times \text{área secção da coluna}$ ) ( $m^3 \text{ág.} / m^3 \text{CAG/h}$ ), tem-se:

$$TCVV = \frac{V}{Q} = (\text{min}) \quad (3.7)$$

Devido a uma perda de carga excessiva que ocorreu no topo dos leitos de CAG aproximadamente após três dias de ope



SOLUÇÃO		PONTOS DE COLETA	
		CAG A	CAG B
COR	Afluente	E 10	E 20
		E 11	E 21
		E 12	E 22
		E 13	E 23
ESGOTO DOMÉSTICO	Afluente	E 10	E 20
		E 11	E 21
		E 12	E 22

**FIG. 3.7** - Esquema de coletas de amostras

ração, e adotando-se os critérios da EPA (23), efetuou-se uma rápida expansão de 8% e 10% do leito de CAG (18) a uma vazão de 500 ml/min, para as colunas com o CAG A e CAG B, respectivamente.

O propósito de uma lavagem é de reduzir a resistência ao escoamento causado por sólidos que se acumulam no leito. A taxa e a frequência de lavagem dependem da carga hidráulica, natureza e concentração de sólidos suspensos na água residuária, tamanho das partículas de carvão e o sistema de contato (23).

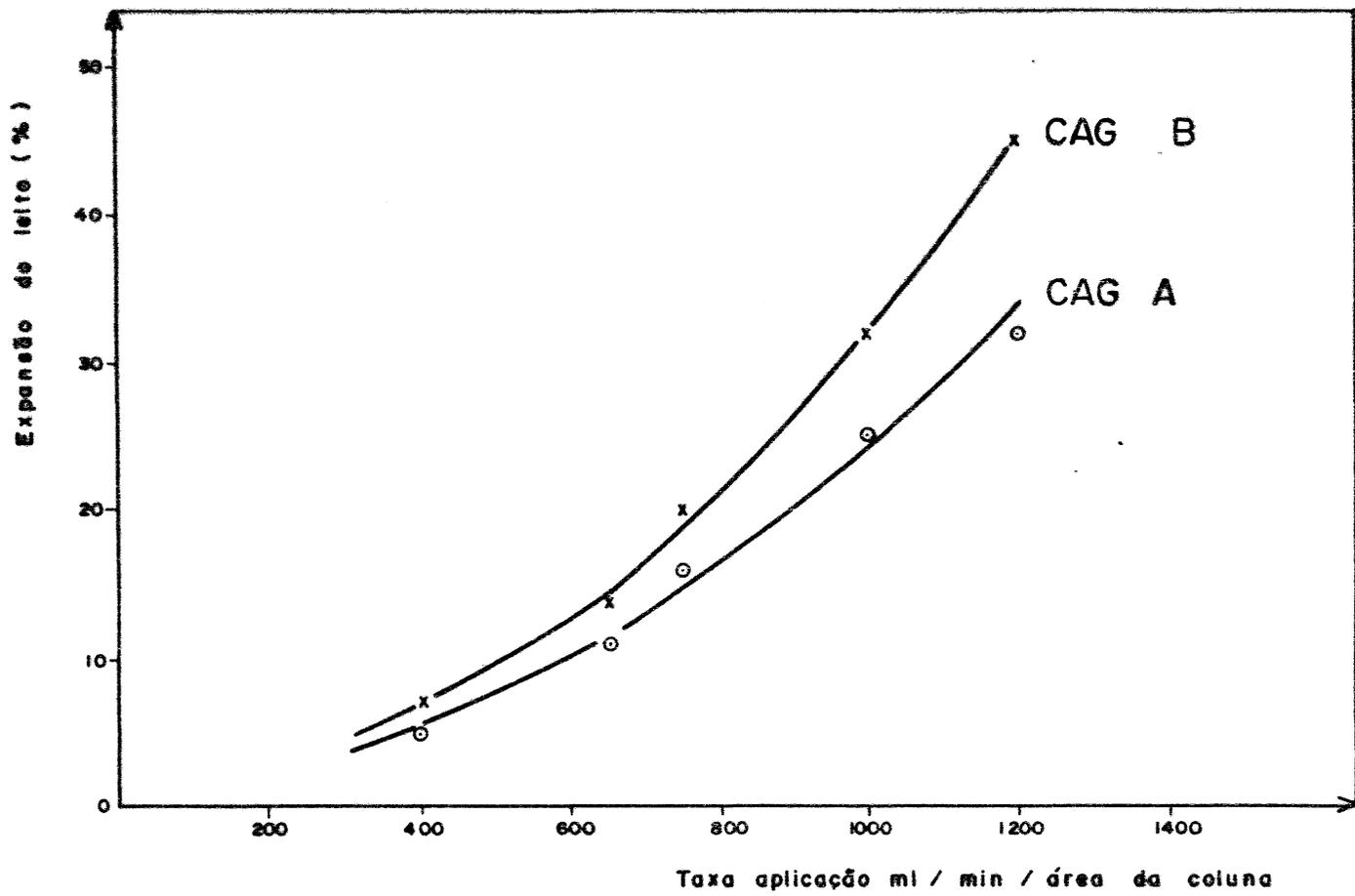
O critério adotado para a frequência de lavagem é sugerido pela EPA (23):

- Para a etapa 2 (remoção de cor), efetuou-se lavagem quando se verificou "in loco" após uma coleta de amostra, um aspecto turvo no efluente coletado;
- para a etapa 3 (tratamento de efluente secundário), efetuou-se lavagem em intervalos regulares de tempo pré-determinados, de 2 1/2 dias aproximadamente.

A Figura 3.8 mostra a expansão dos leitos durante as lavagens dos CAG A e CAG B, tamanho 8 x 30 para várias taxas de escoamento.

Durante os testes realizados, a lavagem do leito filtrante foi efetuada durante 10 min, com uma expansão de no máximo 20% do leito. O processo adotado foi o sugerido por FERRARA (1980).

Após o término de cada ciclo operacional, removeu-se o CAG das colunas pelo fundo, efetuando-se a limpeza das paredes internas das colunas, permitindo a utilização destas



**FIG. 3.8 - Expansão do leito de carvão para várias taxas de aplicação durante a lavagem**

área coluna = 15,2 cm<sup>2</sup>

CAG A (8 x 30)

CAG B (8 x 30)

temperatura - 26°C

para um novo ciclo operacional.

### 3.5.3 - Parâmetros analisados

Para uma melhor avaliação dos CAG utilizados nos testes experimentais, fez-se necessário a determinação de parâmetros físicos tais como o tamanho efetivo e o coeficiente de uniformidade dos CAG.

Na determinação das isotermas para verificar a capacidade adsortiva dos CAG na remoção de cor, fez-se análises de pH, temperatura da solução (pré-estabelecida), e determinação da cor residual. Na avaliação das isotermas utilizando efluente secundário, fez-se análises de DQO, pH e temperatura da solução.

Para avaliar o comportamento do modelo experimental constituído de colunas de carvão ativado na etapa 2 - remoção de cor, foram coletadas amostras do afluente às colunas e do efluente dos pontos de coleta estabelecidos para cada coluna. A cada amostragem determinou-se a temperatura, pH e da concentração de cor remanescente na solução líquida. Também realizou-se uma determinação diária da DQO da solução afluente e efluente às colunas.

Na fase em que se verificou o desempenho das colunas de CAG utilizando o efluente secundário como solução, as amostras afluentes às colunas coletadas no reservatório de armazenamento do sistema, a montante das colunas; enquanto que as amostras da solução nas colunas foram coletadas nos pontos de coleta previstos.

Para monitoramento do processo de tratamento foram feitas a cada coleta de amostra para análises, determinações de temperatura, pH, oxigênio dissolvido dos esgotos, bem como a temperatura do ar e da vazão efluente às colunas.

Medições da vazão foram feitas em tantas oportunidades quanto possíveis para verificar o funcionamento do sistema.

Para avaliar a eficiência do modelo analisado fez-se determinações da demanda química de oxigênio (DQO) de todas as amostragens realizadas.

Outras análises como turbidez, ABS e metais como Cu, Pb e Zn, foram realizadas durante campanhas intensivas durante cada ciclo operacional.

Os métodos empregados na determinação dos parâmetros analisados foram os seguintes:

a) Tamanho efetivo e coeficiente de uniformidade:

O tamanho efetivo e o coeficiente de uniformidade dos CAG foram determinados por meio de peneiras - "U.S. Standard ASTM", com 8 polegadas de diâmetro, conforme prescrevem o "Manual da EPA" - Apêndice B (23) e as normas da "AWWA - Standard B604" (3) para carvões ativados granulares.

b) Temperatura

A temperatura do ar, da solução com cor e efluentes secundários foi medida por meio de um termômetro de mercúrio conforme prescreve o "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (59), parte 200, ítem 212.

c) pH

O pH das soluções a serem testadas foi determinado

pelo método eletrométrico descrito no "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (59), parte 400, item 424. O aparelho usado foi um medidor de pH DIGI-SENSE MODELO 5985-20 fabricado pela Cole-Parmer Instrument Co.(EUA)

d) Oxigênio dissolvido

As medições do oxigênio dissolvido no efluente secundário bruto e tratado foram feitas pelo método eletrométrico descrito no "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (59), parte 400, item 422 F. O aparelho usado foi um medidor de oxigênio dissolvido YSI MODELO 57, fabricado pela Yellow Springs Instruments Co. (EUA).

e) Demanda química de oxigênio

A demanda química de oxigênio (DQO) da solução com cor e dos efluentes secundários foi medida pelo método colorimétrico usando um aparelho "HACH COD REACTOR MODELO 16500", fabricado pela Hach Chemical Co. (EUA), de acordo com as instruções do manual "Hach Company - COD REACTOR - modelo 16500" (31).

f) Alquil Benzeno Sulfonato

A determinação do Alquil Benzeno Sulfonato (ABS) nos esgotos foi feita conforme descrito no "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (59), parte 500, item 512-A

g) Turbidez

A turbidez dos esgotos foi medida pelo método Nefelométrico (NTU) usando um aparelho "Turbidimeter model 2100A" fabricado pela Hach Chemical Co. (EUA), conforme o descrito no "Standard Methods for the Examination of Water and Waste-

water" (59), parte 200, item 214-A.

h) Metais

A determinação de metais nos esgotos foi feita utilizando o método da espectrofotometria de absorção atômica descrito no "Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater" (59), parte 300, item 301-A. O aparelho usado foi um "Atomic Absorption Spectrophotometer - série AA - 275", fabricado pela Varian Techtron Pty. Ltd. (Austrália).

A preparação das amostras para a determinação do Pb, Cu e Zn foi executada conforme prescreve o "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (59), parte 300, itens 311, 308 e 323, respectivamente.

i) Determinação de cor

A cor residual da solução com cor foi determinada pelo método espectrofotométrico conforme o prescrito no "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (59), parte 200, item 204 B. Utilizou-se um aparelho "Espectrofotômetro digital B242" fabricado pela Micronal (Brasil).

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 - TESTES DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os dados para representar e interpretar as isotermas de adsorção foram obtidos em testes de batelada, tratando-se volumes fixos de solução com cor e/ou esgoto doméstico utilizando diferentes pesos de carvão ativado; e são apresentados nas Tabelas 4.1 até 4.5 do Apêndice.

Os dados das Tabelas 4.1 e 4.2 representam valores da remoção de cor para os CAG A e CAG B; e as Tabelas 4.4 e 4.5 representam os valores da remoção de matéria orgânica (DQO) do efluente secundário.

As temperaturas de testes 15°, 25° e 35°C admitindo-se uma variação de  $\pm 1^\circ\text{C}$ , bem como o pH da solução a ser testada também estão anotados nas tabelas acima referidas.

Nas Tabelas 4.1 e 4.2 do Apêndice, alguns dados referentes ao corante adsorvido foram desprezados por não apresentarem resultados coerentes.

A alteração da tonalidade da solução com cor, provavelmente ocasionada por reações com partículas microscópicas dos CAG, e conseqüentemente, a interferência desta na leitura efetuada pelo espectrofotômetro digital B242 - fabricado pelo Micronal (Brasil), o qual estava ajustado para um feixe luminoso específico, pode ter sido a origem deste problema.

A representação gráfica das isotermas de equilíbrio

de Freundlich, Langmuir e BET utilizando os dados obtidos nos testes em batelada, aparecem nas Figuras 4.1 a 4.13. O ajuste linear dos dados foi obtido através de uma análise de regressão e correlação linear (71).

As isotermas de Freundlich para a remoção de cor, remoção de DQO, ou seja, da remoção de matéria orgânica do efluente secundário estão representadas nas Figuras 4.1, 4.2, 4.4 e 4.5, respectivamente.

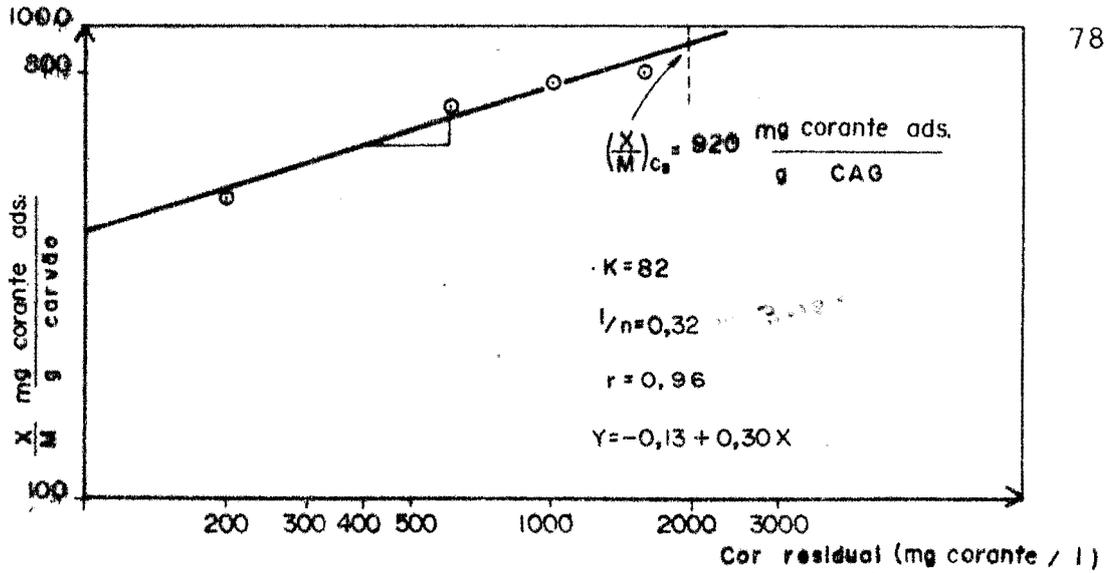
Num papel di-log plotou-se a concentração residual (C) de cor ou DQO no eixo horizontal contra X/M no eixo vertical, ajustando a melhor reta entre os pontos. Na Figura 4.1, no teste executado a 35°C, ao se tomar uma perpendicular a partir do ponto na abcissa correspondendo à concentração inicial (C<sub>0</sub>), e extrapolando-se a isoterma até a intersecção com esta perpendicular, o valor de X/M neste ponto de intersecção, representará a quantidade de cor adsorvida por unidade de peso de carvão, quando este estiver em equilíbrio com a concentração afluyente. No exemplo, X/M será igual a 890 mg de cor adsorvida por grama de carvão ativado.

Teoricamente, este valor representará a capacidade de adsorção última do carvão ativado (19, 23).

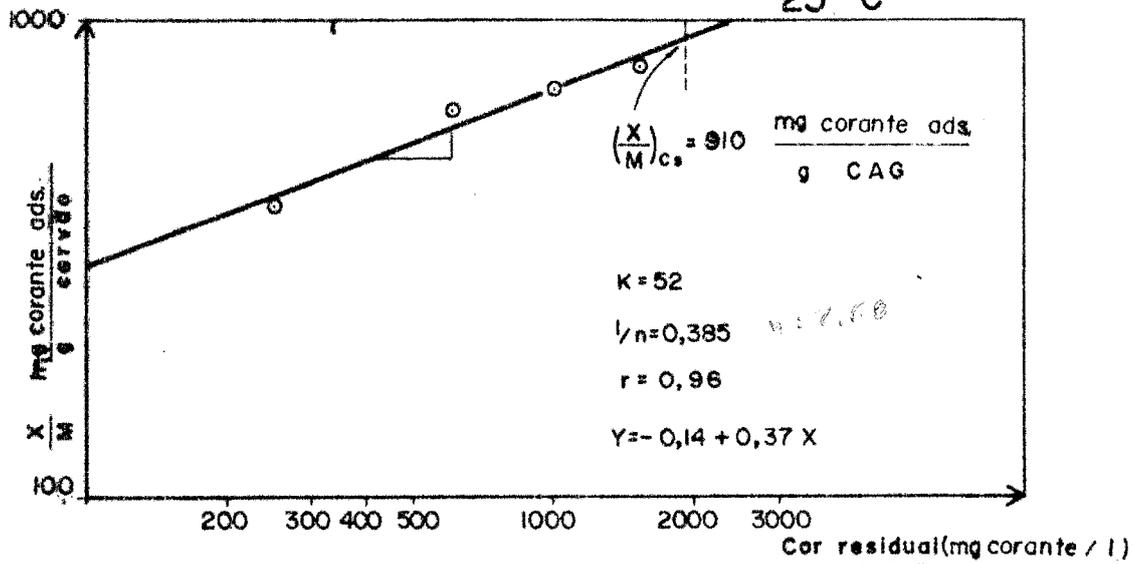
O valor das capacidades de adsorção últimas dos CAG - representando uma situação de equilíbrio entre a solução e o adsorvente, são representados na Tabela 4.6.

Também são relatados os valores das constantes  $k$  e  $1/n$ , obtidos da intersecção igual ao valor de  $\log K$  para  $C=1$  ( $\log C = 0$ ) e declividade das isotermas, respectivamente.

O uso da relação de equilíbrio de Freundlich pode ser



25° C



35° C

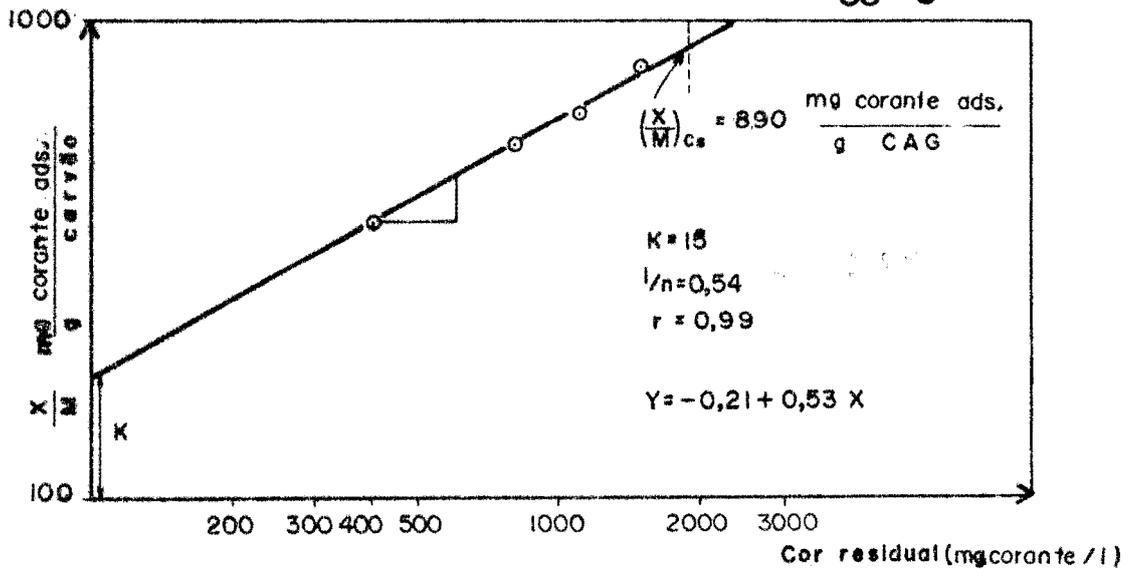


FIG. 4.1 - isotermas de FREUNDLICH - remoção de cor

CAG B

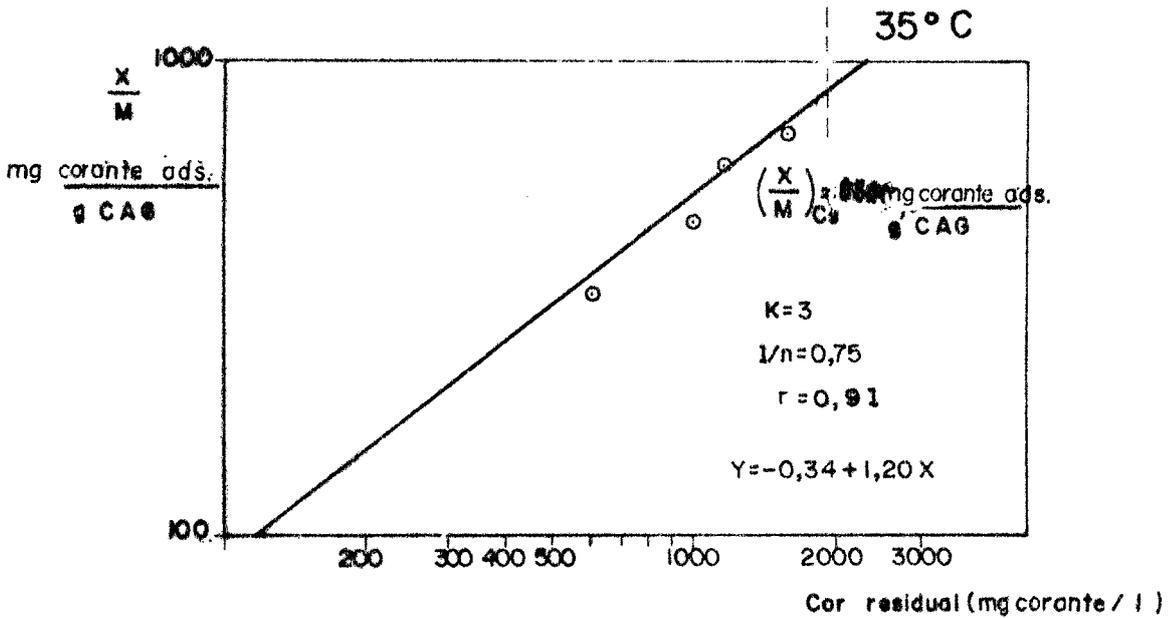
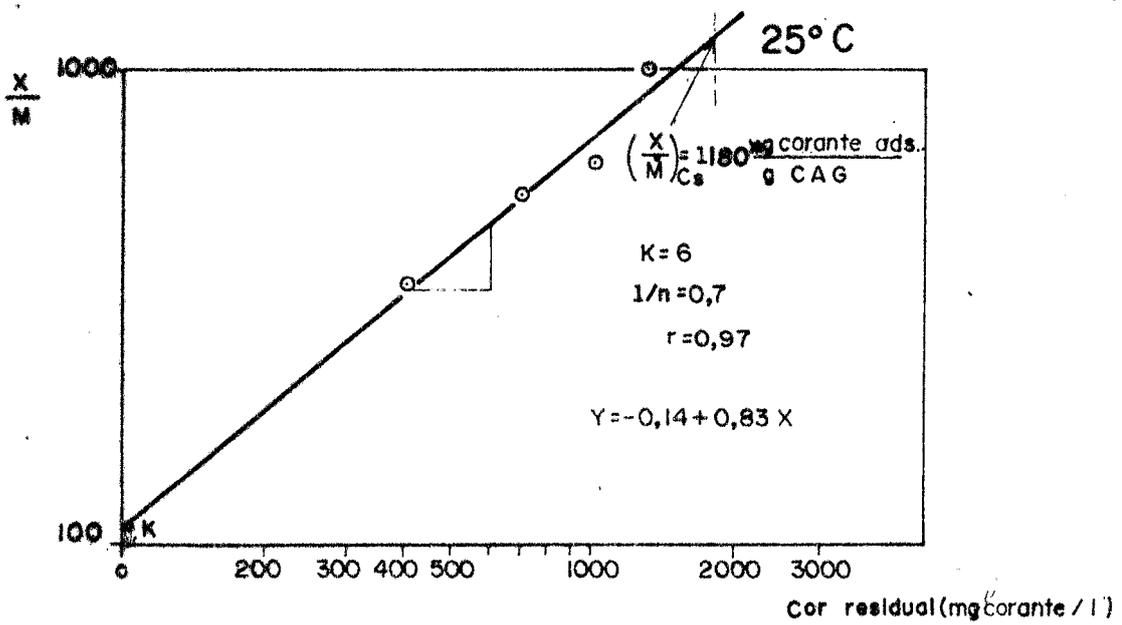
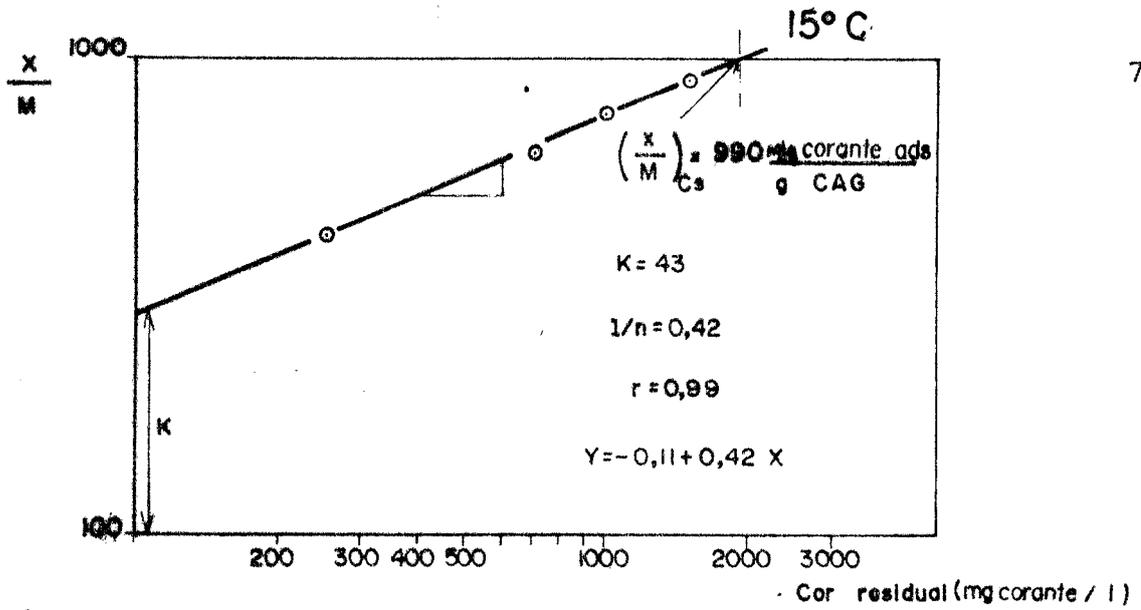


FIG. 4.2 - isothermas FREUNDLICH - remoção de cor  
CAG A

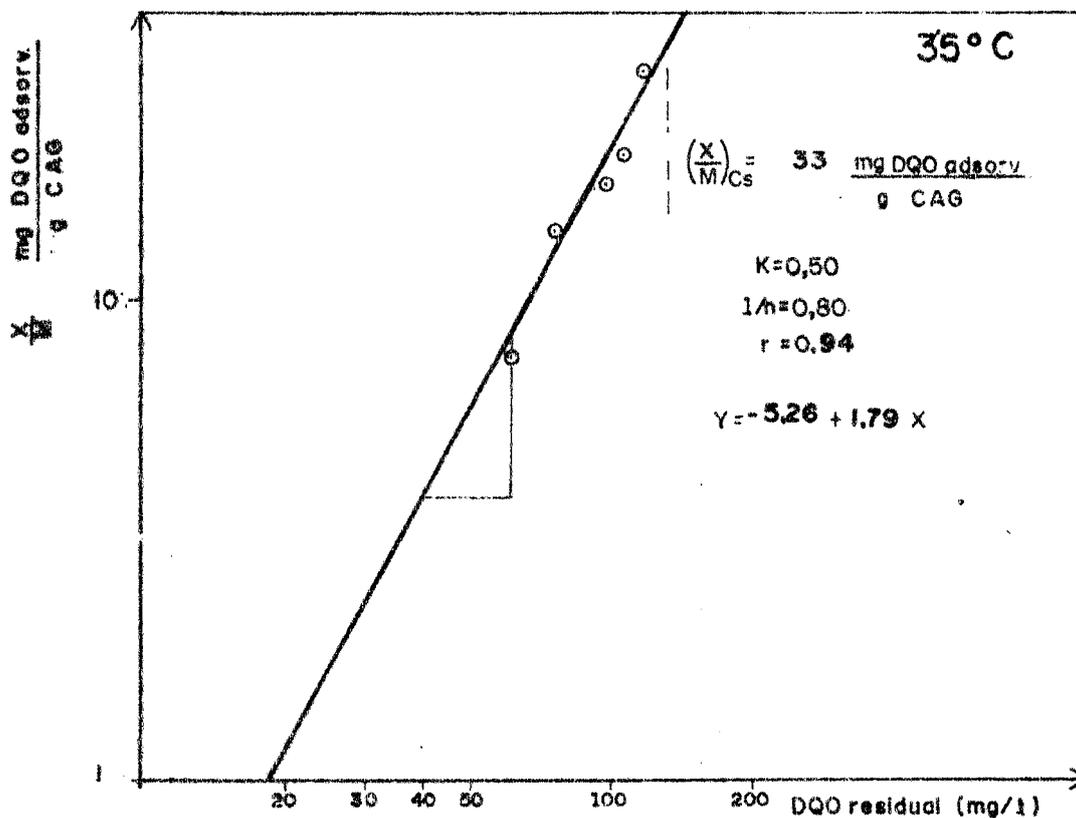
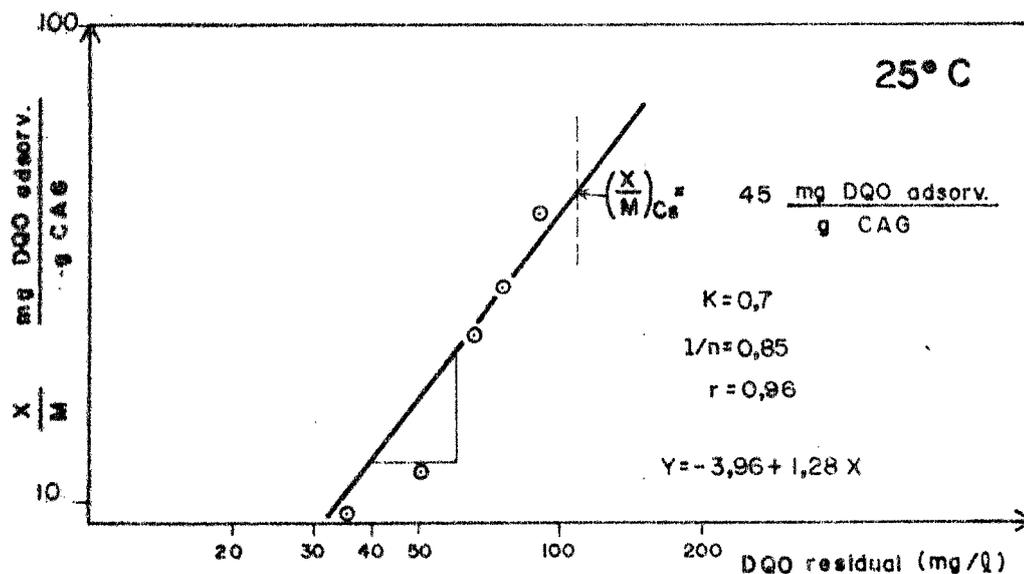
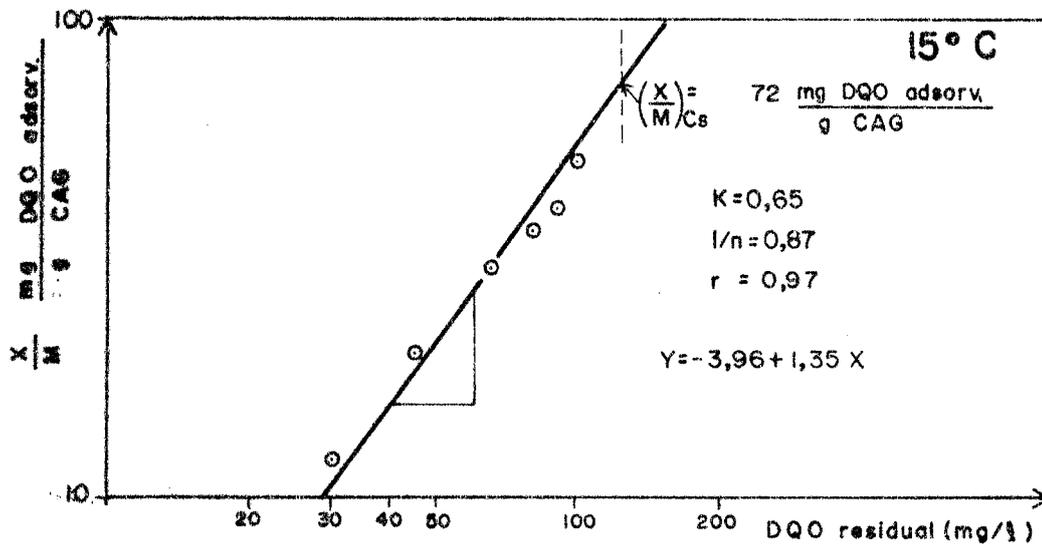
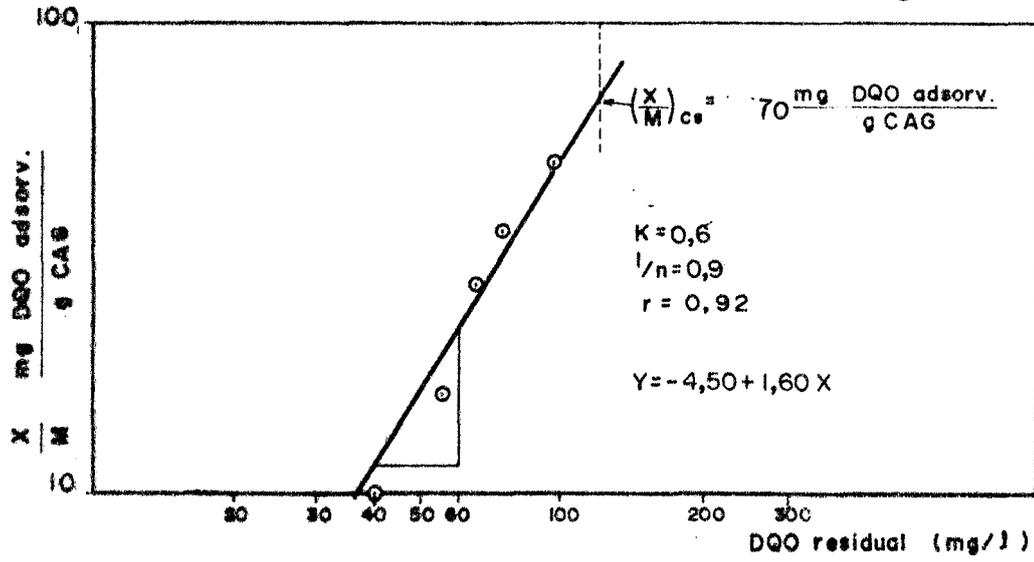


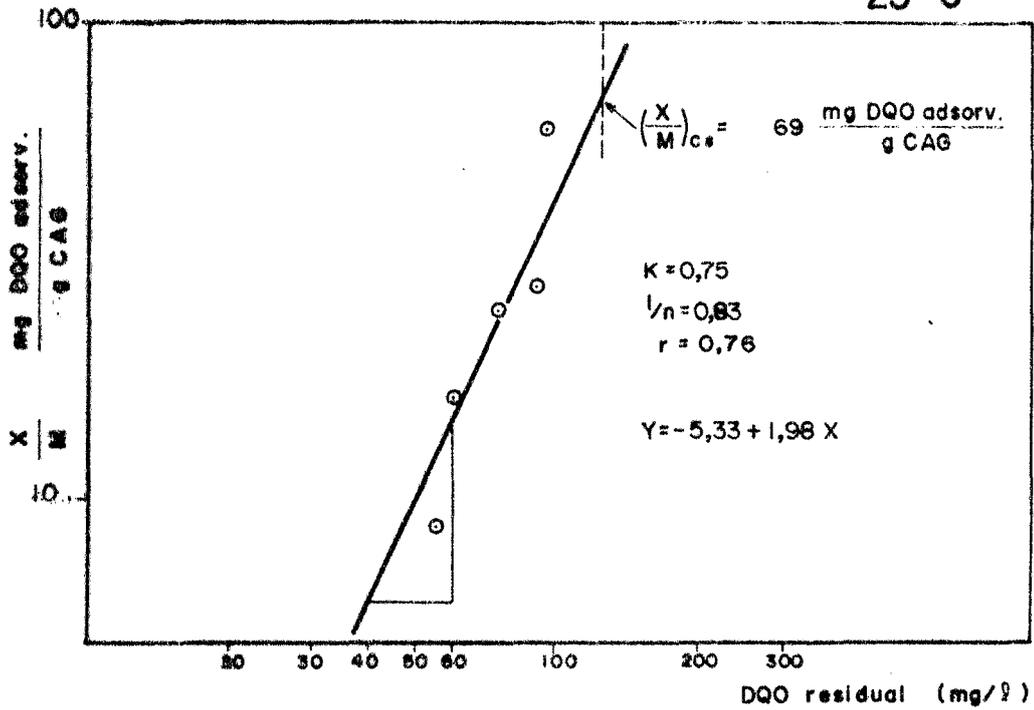
FIG. 4.4 - isótermas FREUNDLICH - esgoto doméstico

15° C

81



25° C



35° C

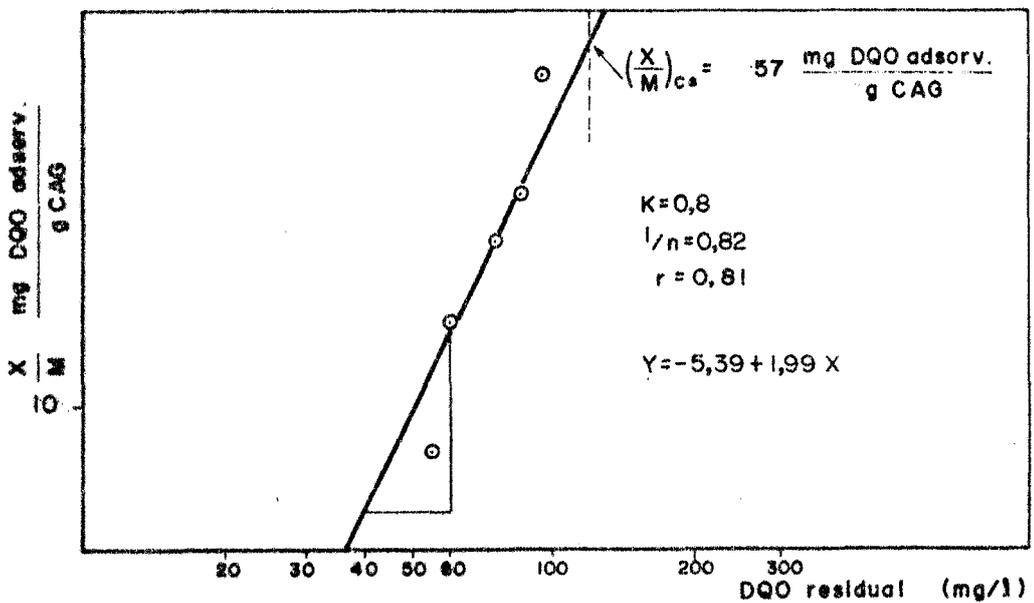


FIG. 4.5 - isoterma FREUNDLICH - esgoto doméstico

limitado para soluções complexas e concentradas (1, 27), e um indicativo da adsorbabilidade dos constituintes destas soluções, serão as constantes  $k$  e  $1/n$ . A constante  $k$  é um indicativo da capacidade de adsorção do CAG e  $1/n$  indica o efeito da concentração na capacidade de adsorção (26).

A Tabela 4,6 apresenta os dados ajustados à forma logarítmica da equação de Freundlich, e da qual se pode deduzir algumas considerações inerentes a estes parâmetros  $k$  e  $1/n$ , também preconizados por (1, 23, 26, 27), como:

- $k$  e  $1/n$  diminuem com o aumento da complexidade do adsorbato. Os valores de  $k$  e  $1/n$  obtidos são maiores para a solução com cor do que para o esgoto doméstico;
- altos valores de  $k$  e  $1/n$  podem ser indicativos de uma adsorção elevada nos níveis de concentração da solução testada. Os valores de  $k$  e  $1/n$  para as isotermas de remoção de cor supõe boa capacidade de adsorção;
- baixos valores de  $k$  e  $1/n$  como os encontrados nos testes verificando a remoção de matéria orgânica (DQO), podem revelar uma pequena adsorção para aquelas concentrações testadas.
- menor o valor de  $1/n$ , ou seja maior a declividade, faz supor uma maior adsorção para concentrações de soluto elevada e menor adsorção para concentrações mais diluídas.

Deve-se enfatizar novamente que estas constantes podem ser indicativos dessas variabilidades acima supostas.

TABELA 4.6 - Avaliação comparativa dos dados de Isotermas de Freundlich.

CAG	Identificação	Temperatura (°C)	Concentração inicial	K	1/n	Capac. adsort. máxima <u>mg adsorbato</u> g CAG
C A G	Remoção cor (g/l)	15	1,95	82	0,32	920
		25	1,90	52	0,385	910
		35	1,90	15	0,54	890
B	Remoção DQO Esgoto doméstico (mg/l)	15	125	0,65	0,87	72
		25	110	0,70	0,85	45
		35	130	0,50	0,80	33
C A G	Remoção cor (g/l)	15	1,95	43	0,42	990
		25	1,80	6	0,70	1180
		35	1,90	3	0,75	850
A	Remoção DQO Esgoto doméstico (mg/l)	15	120	0,60	0,90	70
		25	125	0,75	0,83	69
		35	120	0,80	0,82	57

Obs.: As constantes K e 1/n são aplicadas à equação de Freundlich na forma logarítmica.

As representações das isotermas de Langmuir são apresentadas nas Figuras 4.6 e 4.7 (remoção de cor), e Figuras 4.8 e 4.9 (remoção de matéria orgânica (DQO) do esgoto doméstico). Os parâmetros obtidos a partir destas isotermas, como a capacidade adsortiva última ( $Q^0$ ) e a constante caracterizando a energia de ligação do substrato com o adsorvente  $b$ , são apresentados na Tabela 4.7.

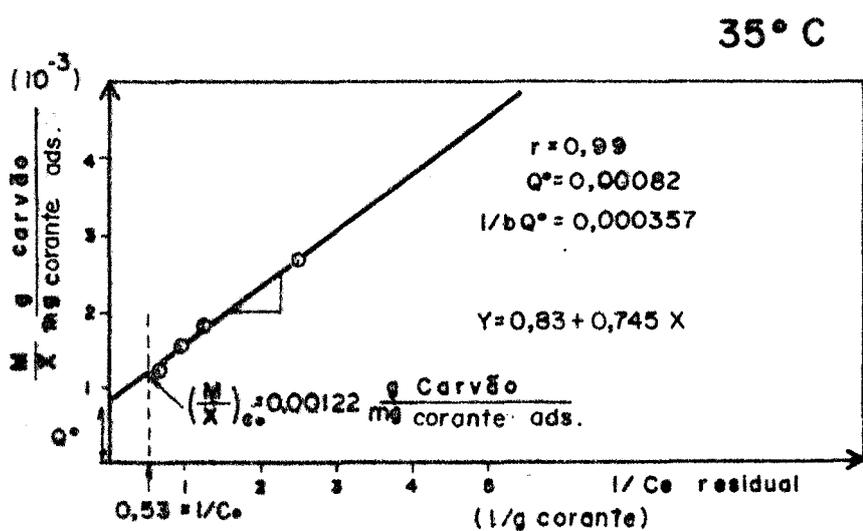
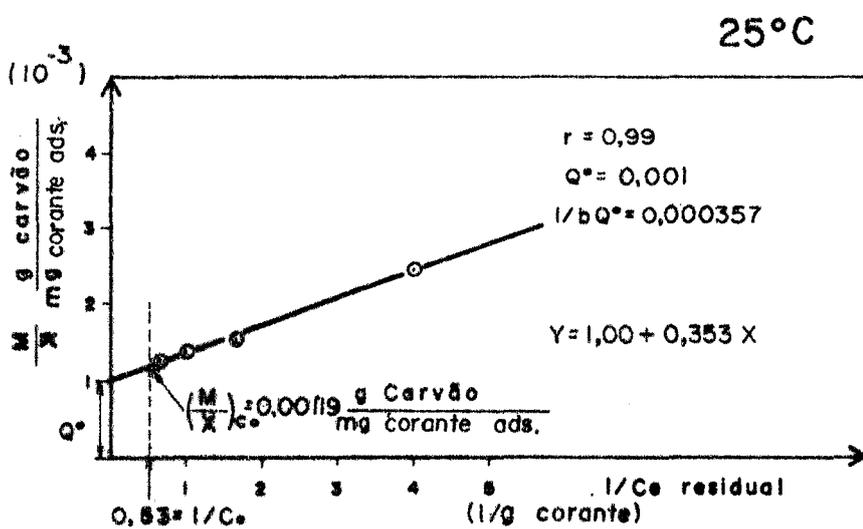
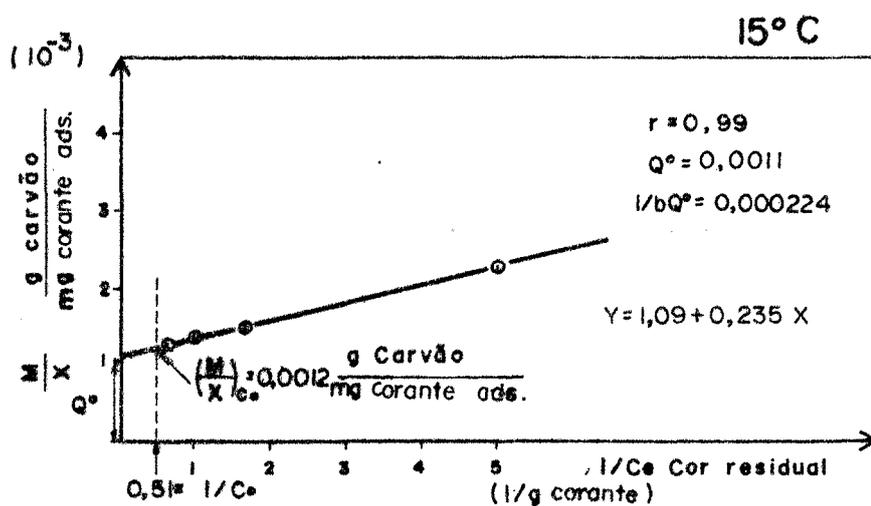
Para obter as capacidades máximas adsorvidas dos CAG, anotados na Tabela 4.7, tirou-se uma perpendicular a partir do ponto da máxima remoção de adsorbato possível ( $1/C_0$ ), até a intersecção com a reta ajustada para a isoterma, fazendo-se a leitura correspondente na ordenada do valor  $1/\frac{X}{M}$  (o inverso da capacidade máxima de adsorção).

WEBER (1972) preconiza que para pequenas quantidades de adsorção, isto é, quando  $b.C < 1$ , a adsorção específica será proporcional à concentração final do adsorbato na solução, podendo então ser calculado por:  $\frac{X}{M} = Q^0 . b . C_0$ , cujos parâmetros já foram definidos.

Para grandes quantidades de adsorção onde  $b.C > 1$ , a capacidade total do adsorvente para um adsorbato será dado pelo valor limitante de  $\frac{X}{M}$ , quando  $C$  a concentração removida se aproximar de  $C_0$  a concentração inicial, e que será igual ao valor de  $Q^0$ .

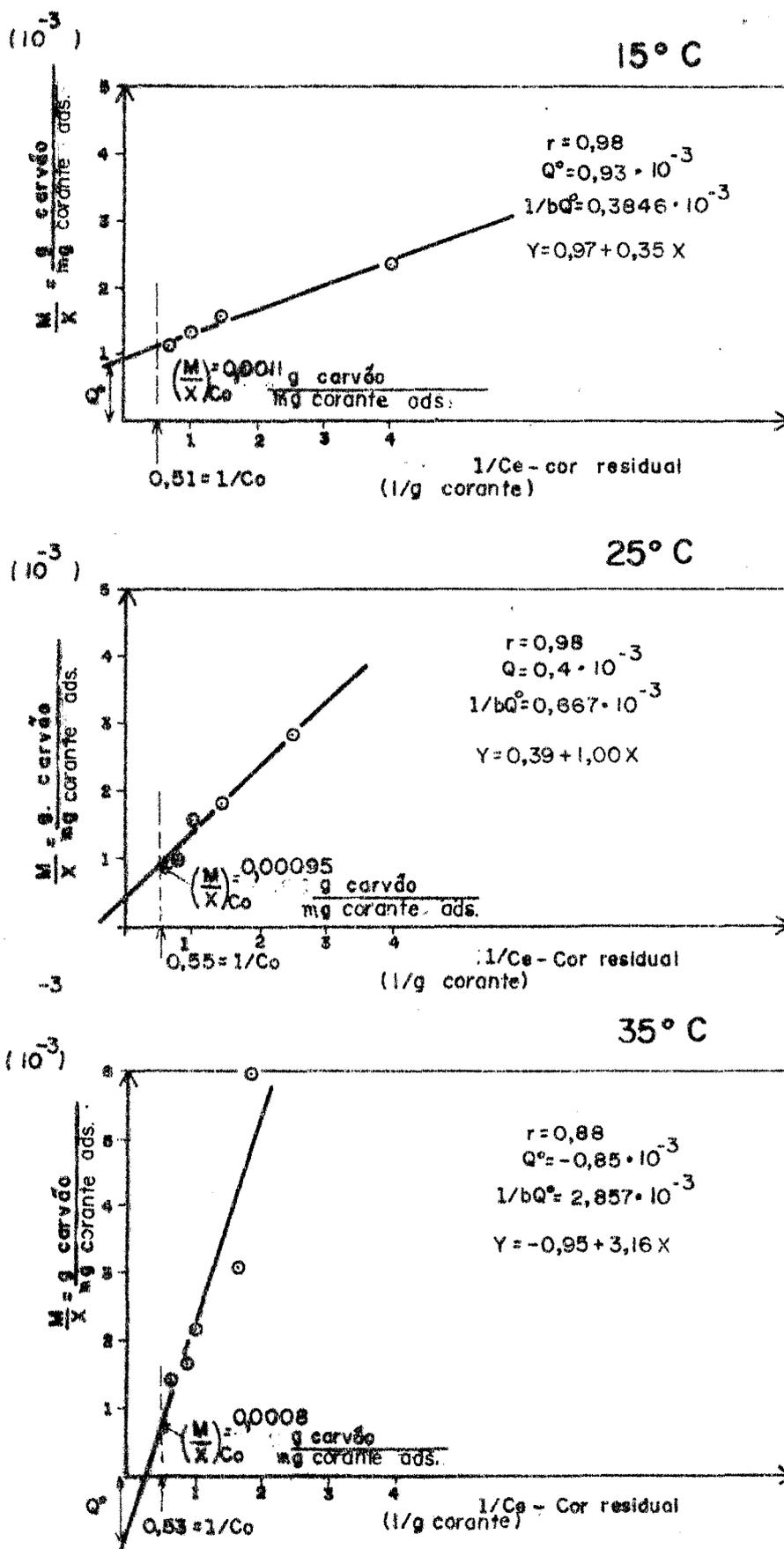
Para as isotermas testadas não se fez uso das equações indicadas por WEBER (1972), pois os valores de  $b.C$  se aproximam positivamente e negativamente da unidade.

A isoterma de Langmuir apresenta algumas limitações e restrições (item 3.5.1), e apesar do reconhecimento destas,

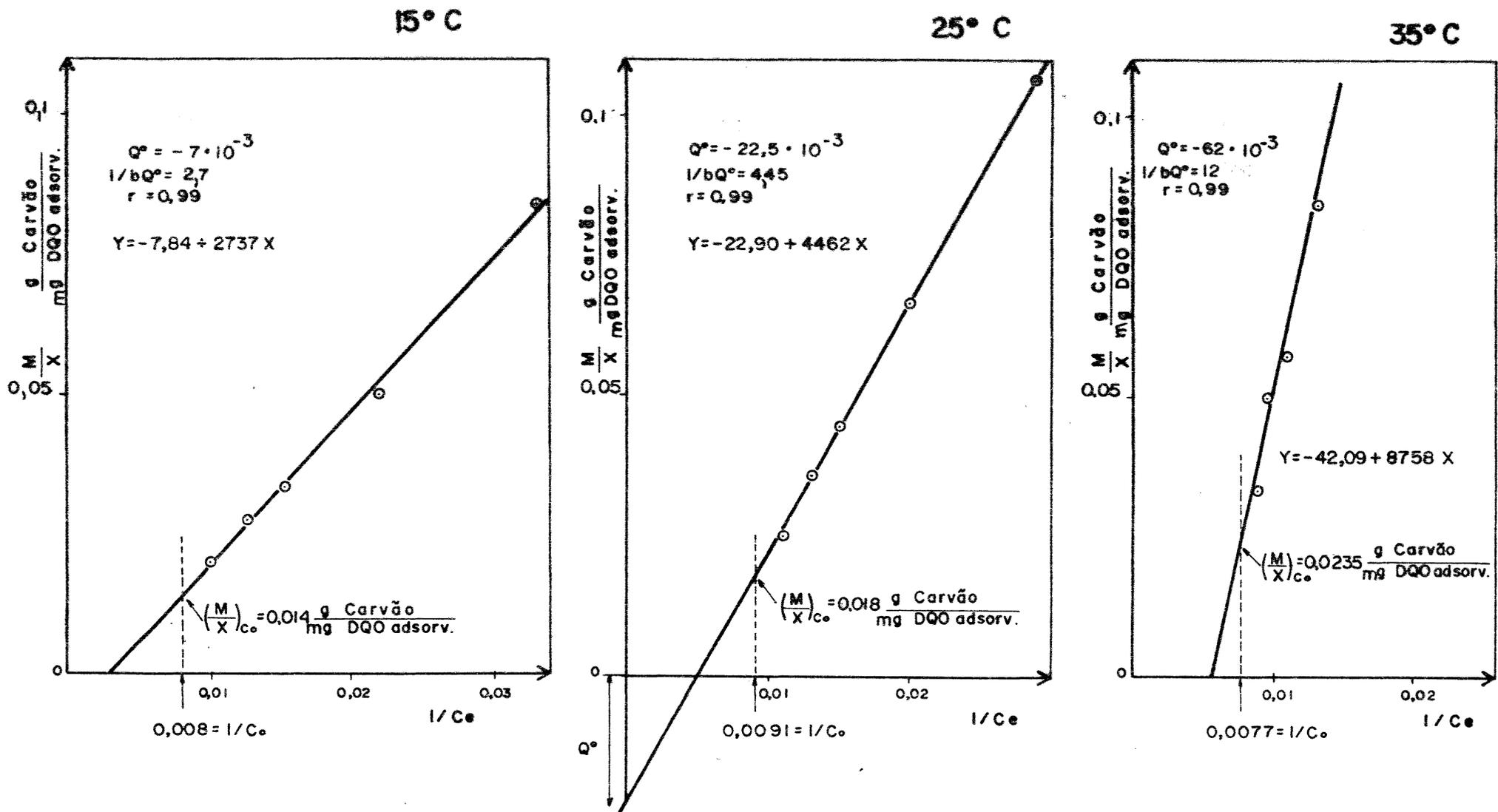


**FIG. 4.6 - isothermas LANGMUIR - remoção de cor**

CAG B



**FIG. 4.7** - isotermas LANGMUIR  
 remoção de cor  
 CAG A



**FIG. 4.8** - isoterma LANGMUIR - esgoto doméstico  
CAG B

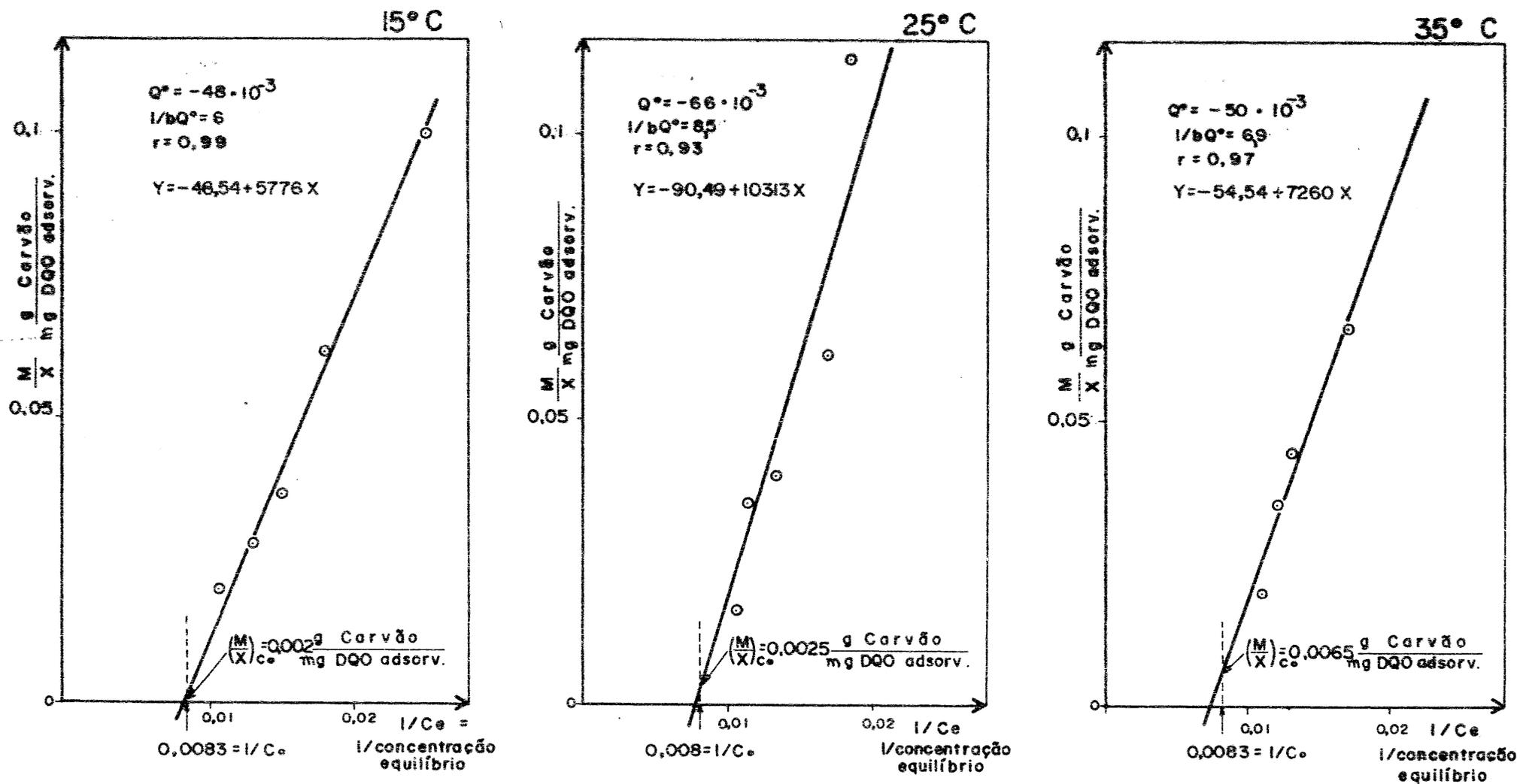


FIG. 4.9 - isoterma LANGMUIR - esgoto doméstico

CAG A

TABELA 4.7 - Avaliação Comparativa dos Dados de Isotermas de Langmuir

CAG	Identificação	Concentração inicial	Temperatura (°C)	Q <sub>∞</sub> (g/mg) 10 <sup>-3</sup>	1/bQ <sub>∞</sub> 10 <sup>-3</sup>	b (mg/l <sup>-1</sup> ) 10 <sup>6</sup>	Cap. adsortiva $\frac{x}{M} \frac{\text{mg adsortiva}}{\text{g CAG}}$
C A	Remoção Cor (g/l)	1,95	15	1,10	0,244	3,72	840
		1,90	25	1,00	0,357	2,80	840
		1,90	35	0,82	0,714	1,71	820
G B	Remoção DQO Esgoto Doméstico (mg/l)	125	15	-7	2700	-52,91	71
		110	25	-22,5	4450	-9,99	56
		130	35	-62	12000	-1,34	43
C A	Remoção Cor (g/l)	1,95	15	0,93	0,385	2,796	910
		1,80	25	0,40	0,667	3,748	1050
		1,90	35	-0,85	2,857	-0,412	1250
G A	Remoção DQO Esgoto Doméstico (mg/l)	120	15	-48	6000	-3,47	500
		125	25	-66	8500	-1,783	400
		120	35	-50	6900	-2,899	150

a equação de Langmuir pode ser usada para a descrição das condições do equilíbrio de adsorção e para o fornecimento dos parâmetros  $Q^0$  e  $b$ , comparando quantitativamente o procedimento da adsorção com outros sistemas adsorbato-adsorvente, ou para variadas condições dentro de um dado sistema.

Estas limitações e restrições podem ter sido a causa das baixas capacidades adsorptivas para o CAG B - utilizando o efluente secundário, obtidas nos testes de isotermas (Tabela 4.7). Estes baixos valores decorrem da projeção na ordenada, da intersecção de  $1/C_0$  (inverso da concentração inicial da solução), com a reta ajustada aos dados obtidos experimentalmente.

Para as isotermas de adsorção que seguem o modelo BET (item 3.5.1) não há "capacidade total de adsorção", pois  $\frac{X}{M}$  tenderá a um valor assintótico quando  $C$ , a concentração adsorvida, se aproximar de  $C_s$ , a concentração de saturação. No entanto,  $Q^0$  tem o mesmo significado que na equação de Langmuir, o que possibilita a obtenção da capacidade limitante de adsorção dos CAG (65).

As isotermas BET estão representadas nas Figuras 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13.

Da Tabela 4.6 pode-se observar ainda o efeito da temperatura no processo da adsorção. Em princípio, pôde-se constatar uma tendência na elevação da capacidade adsorptiva dos CAG com a diminuição da temperatura, o que comprovaria a influência deste parâmetro no mecanismo de adsorção, conforme pressuposto por WEBER (1972) e FORD (1976).

Este efeito deve-se provavelmente ao fato de que a

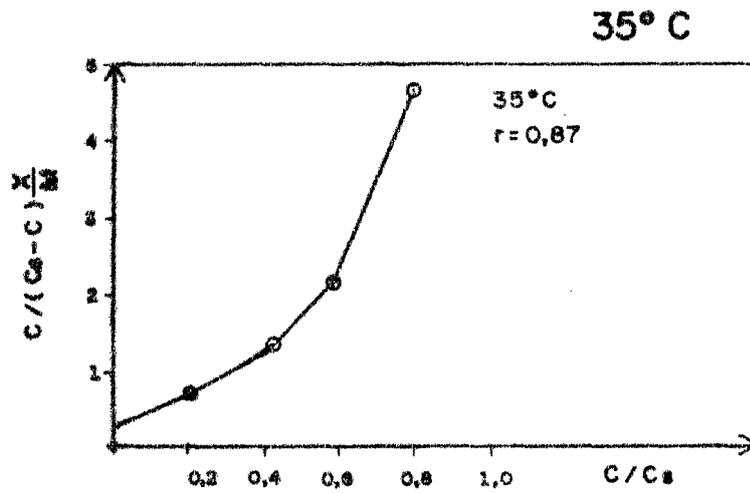
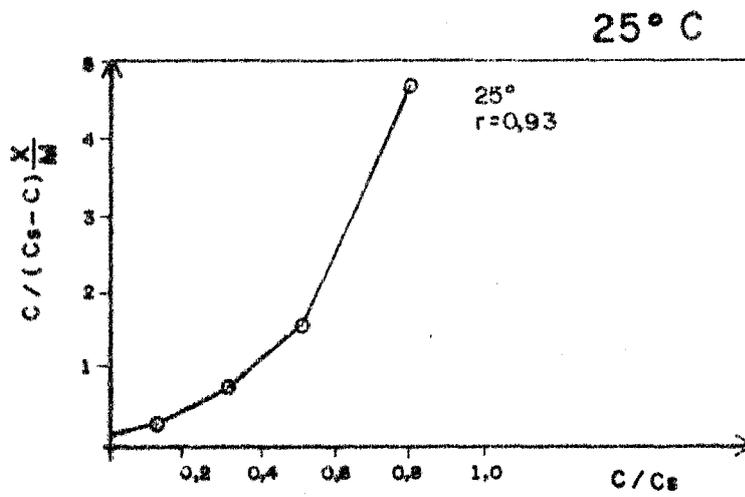
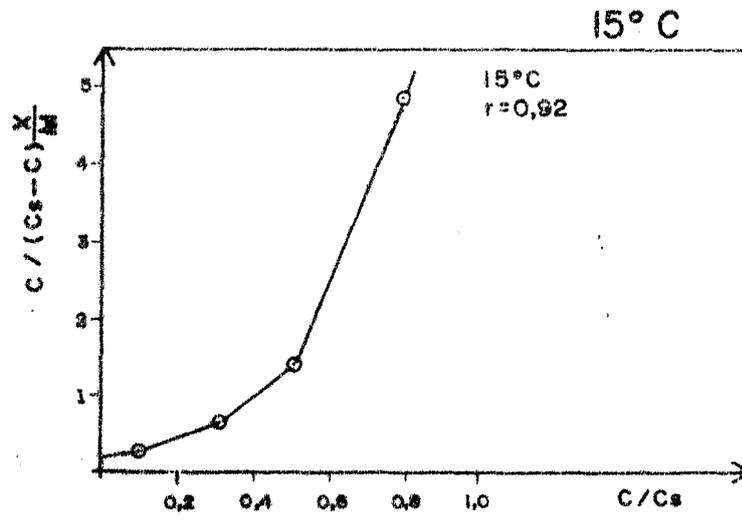


FIG. 4.10 - isoterma BET - remoção de cor

CA6 B

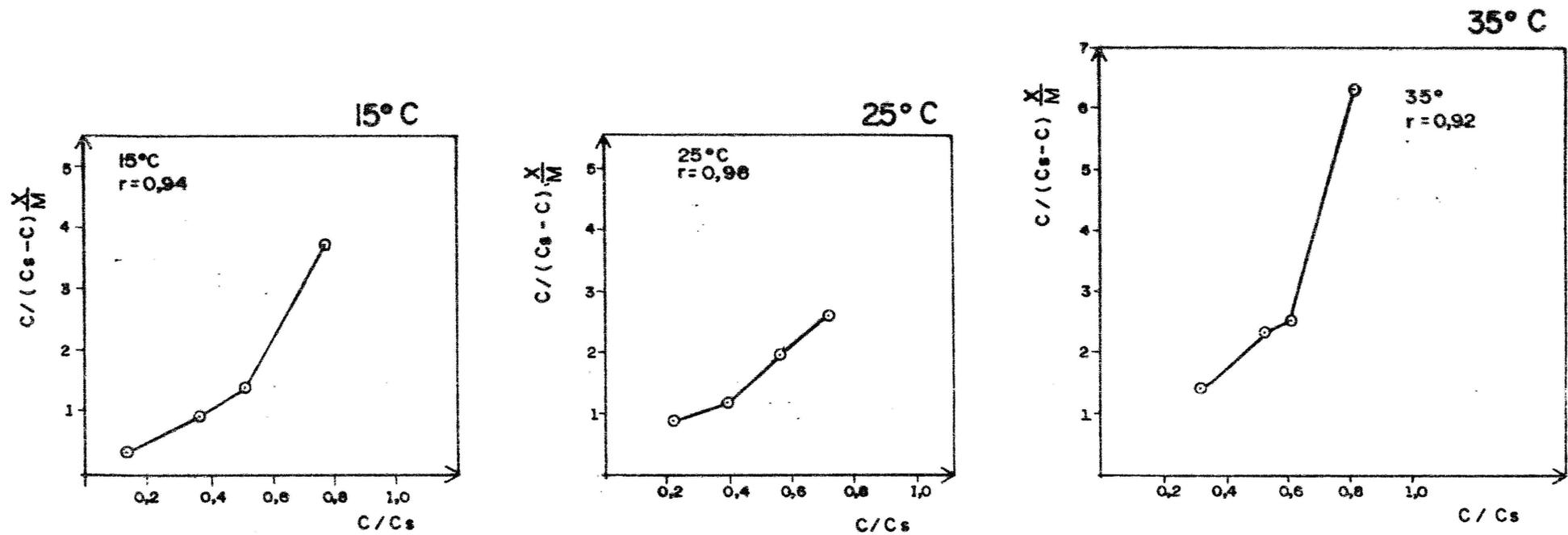


FIG. 4.11 - isoterma de BET - remoção de cor  
CAG A

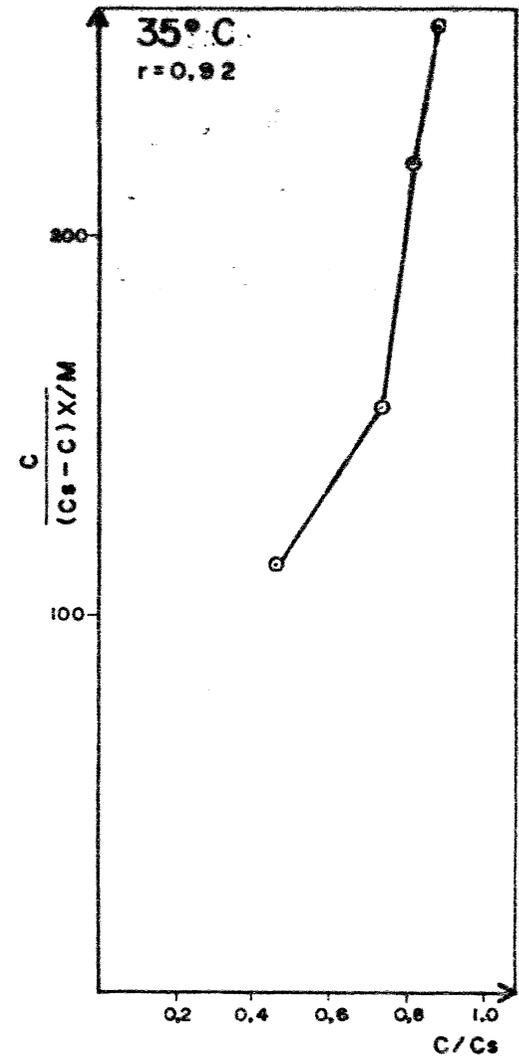
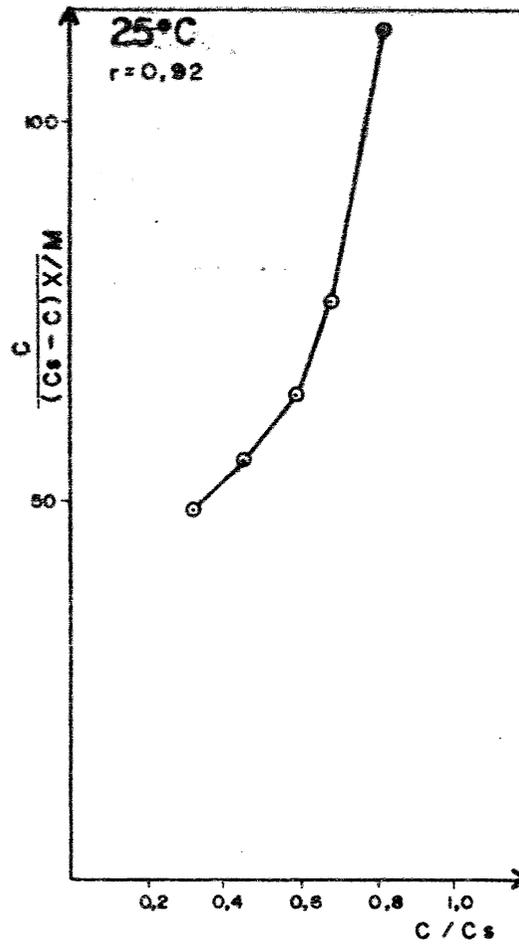
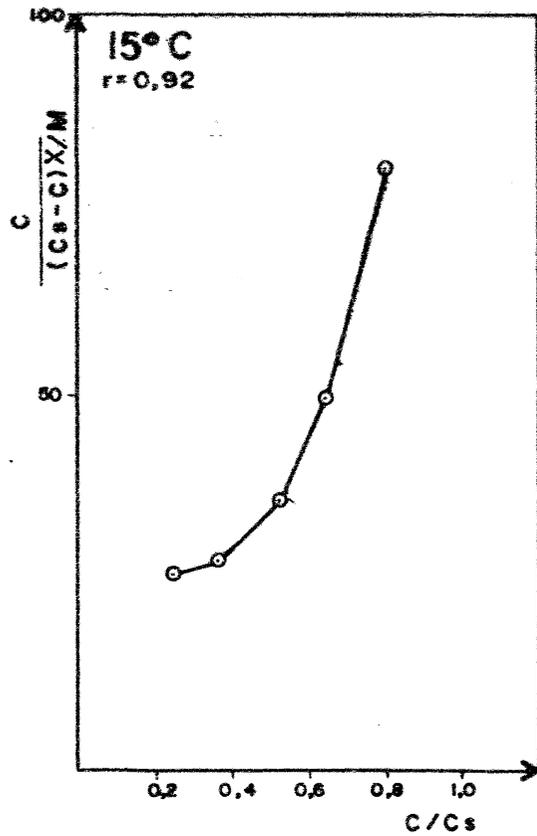


FIG. 4.12 - isoterma BET - esgoto doméstico

CAG B

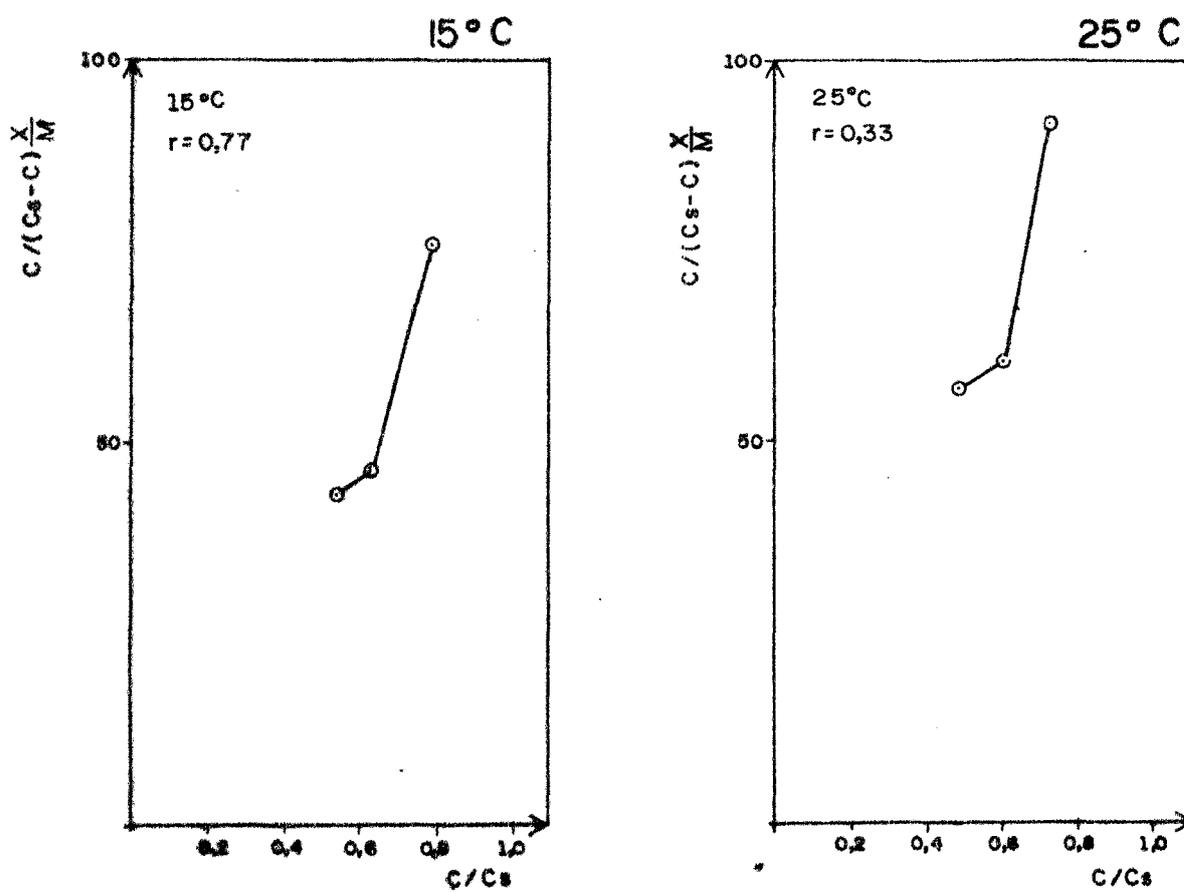


FIG. 4-13 - isothermas BET - esgoto doméstico  
CAG A

temperatura afeta a taxa da reação da adsorção, influenciando a taxa de transporte entre partículas e a taxa de reação superficial (61).

Isotermas obtidas para os CAG A e CAG B, sob idênticas condições usando a mesma solução de teste, podem ser comparadas convenientemente, para revelar os méritos destes carvões. Na Figura 4.14 onde os dois CAG acima são comparados, o CAG A apresenta-se mais adequado para operações em colunas que o CAG B. O CAG A possui maior capacidade adsortiva à concentração afluente, ou seja, maior capacidade reservada. O CAG B, por outro lado, poderá ser melhor que o CAG A para o tratamento em batelada, admitindo-se que uma declividade menor indicará uma adsorção maior para toda a faixa de concentração de adsorbato estudada (19, 23).

Na Tabela 4.8 são fornecidos os valores dos coeficientes de correlação amostral, para as isotermas de Freundlich e Langmuir.

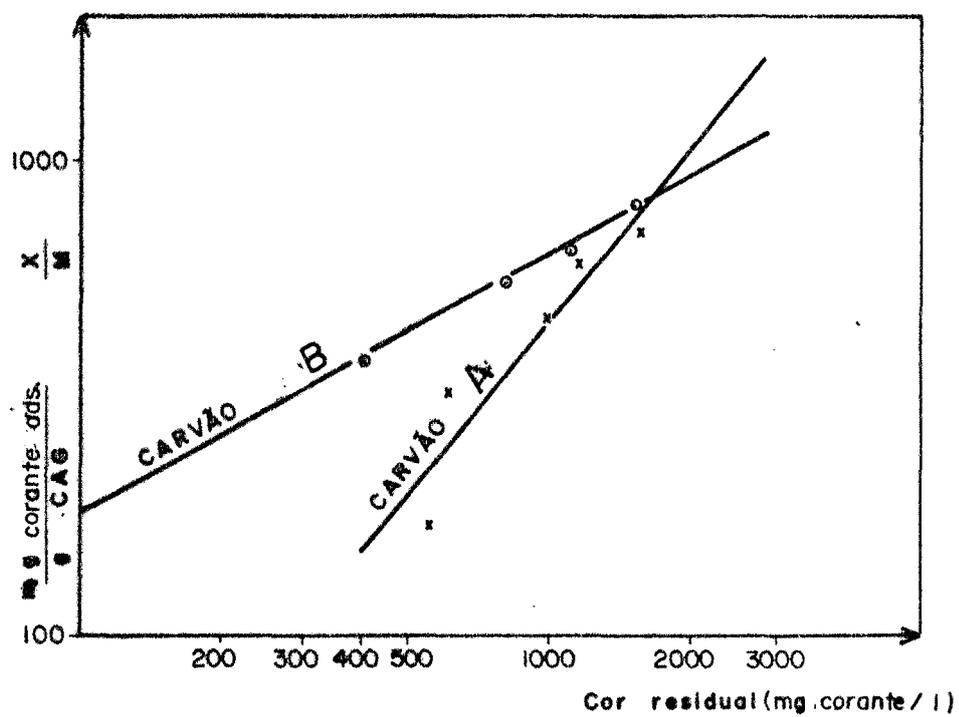
Nota-se de um modo geral, uma melhor adaptação dos dados obtidos experimentalmente, à isoterma de Langmuir, com exceção dos testes realizados para a verificação da remoção de cor, do CAG A às temperaturas de 15°C e 35°C, onde a melhor correlação existe para as isotermas de Freundlich.

#### 4.2 - TESTES DE COLUNAS PILOTO

As reações de adsorção são normalmente exotérmicas; assim, a extensão da adsorção geralmente aumenta com a diminuição da temperatura. Como as mudanças na entalpia de ad-

TABELA 4.8 - Valores dos Coeficientes de Correlação Amostral para  
Isotermas de Freundlich e Langmuir

	Identificação	Temperatura (° C)	Freundlich	(1 - $\alpha$ ) (%)	Langmuir	(1 - $\alpha$ ) (%)
CAG B	Remoção de cor	15	0,96	95	0,99	99
		25	0,96	95	0,99	99
		35	0,89	95	0,99	99
	Remoção DQO-Esgoto doméstico	15	0,97	99	0,99	99
		25	0,96	98	0,99	99
		35	0,94	98	0,99	99
CAG A	Remoção de cor	15	0,99	99	0,98	98
		25	0,91	95	0,98	98
		35	0,91	95	0,88	95
	Remoção DQO-Esgoto doméstico	15	0,92	95	0,99	99
		25	0,76	85	0,93	95
		35	0,81	90	0,97	95



**FIG. 4.14 - comparação de isothermas de adsorção a 35°C**

sorção são semelhantes às reações de condensação, pequenas variações de temperatura não alteram o processo da adsorção significativamente (65).

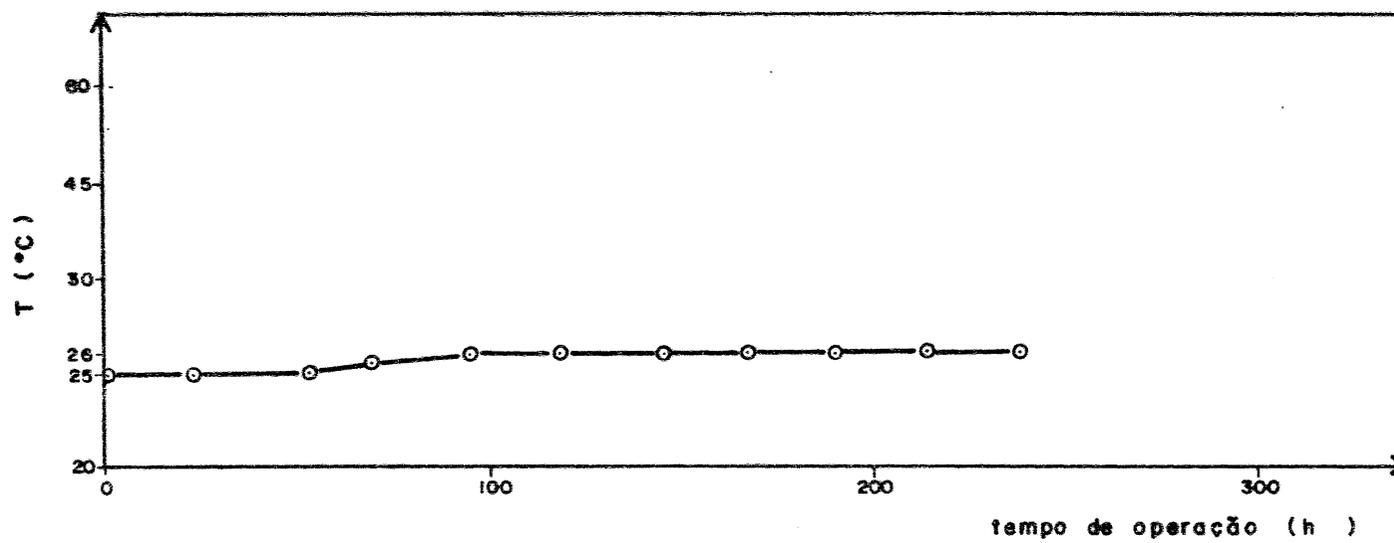
Para a etapa do estudo verificando a remoção de cor através do CAG desenvolvida sob condições de laboratório, a temperatura da solução permaneceu aproximadamente constante, conforme pode-se verificar na Figura 4.15-a. Desse modo, não houve interferência desse parâmetro no processo de adsorção.

Os perfis da temperatura do esgoto doméstico e da temperatura do ar nos três ciclos operacionais experimentais, são apresentados na Figura 4.15-b, c, d.

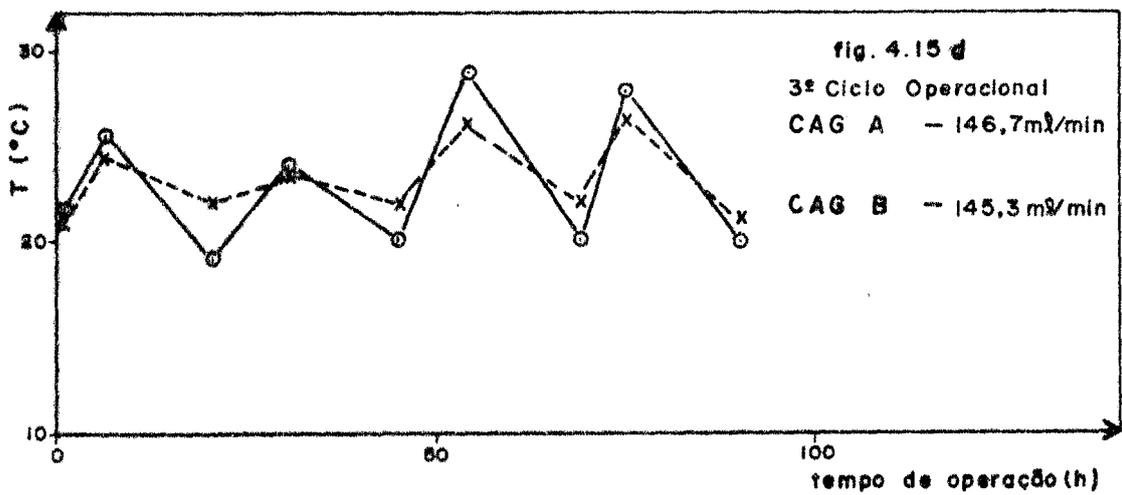
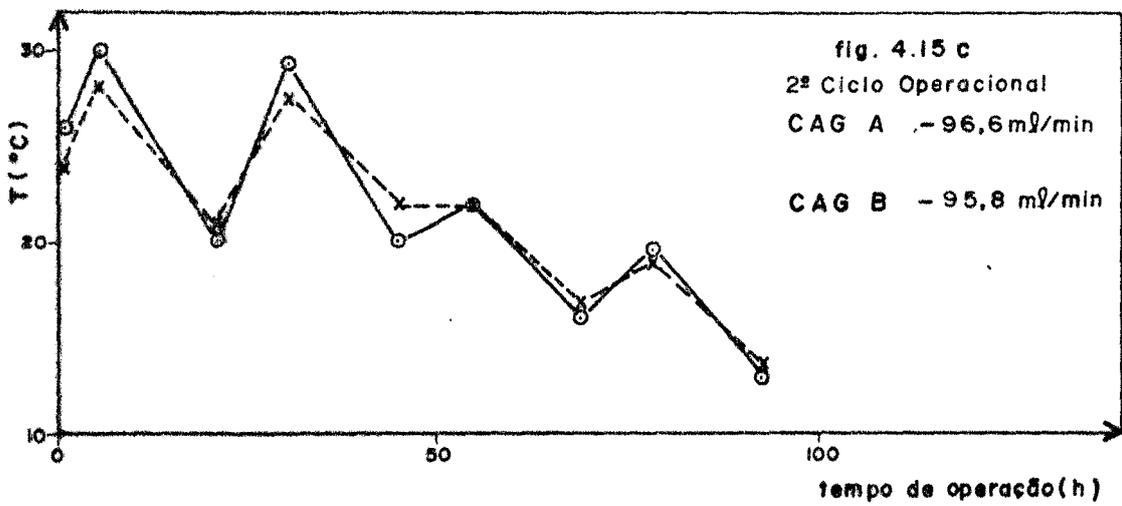
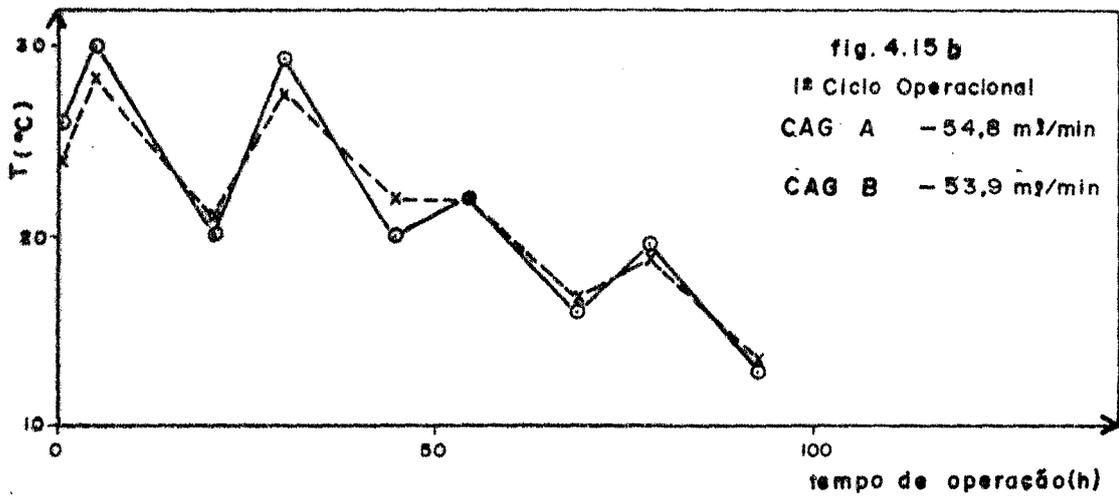
O pH de uma solução pode influir na extensão da adsorção (27, 65). Em geral, a adsorção de um poluente tipicamente orgânico do esgoto aumenta com a diminuição do pH. Em vários casos isto pode resultar da neutralização de cargas negativas na superfície do carvão devido ao aumento da concentração de íons-Hidrogênio, e conseqüentemente aumentando a difusão, e colocando mais superfície ativa do carvão à disposição do soluto. Este efeito pode variar para diferentes carvões ativados, pois as cargas, nas superfícies do carvão dependem da composição da matéria prima e da técnica de ativação (65, 66).

Nos testes de remoção de cor realizados em laboratório, verificou-se um pH ácido na solução com cor, cuja variação está representada na Figura 4.16, juntamente com o pH efluente às colunas utilizando CAG A e CAG B.

Na Figura 4.17 são apresentados os perfis de pH para o efluente secundário afluente e efluente às colunas de CAG,

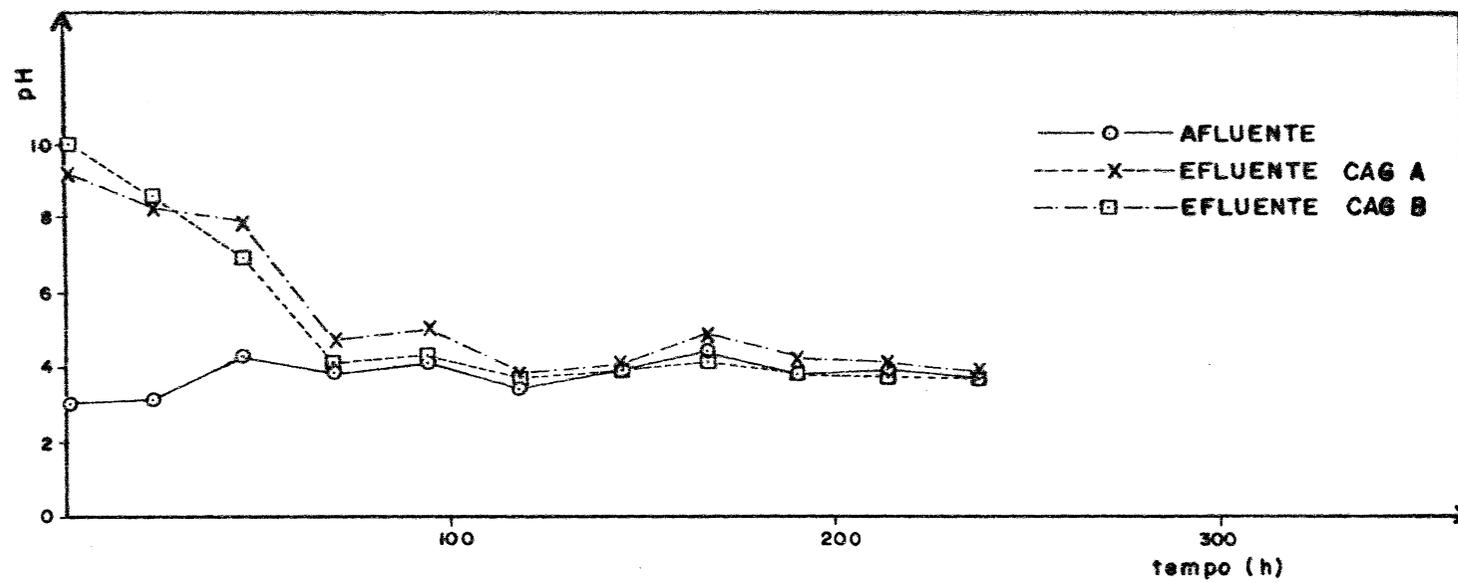


**FIG. 4.15.g-** Variação de temperatura - etapa da remoção de cor

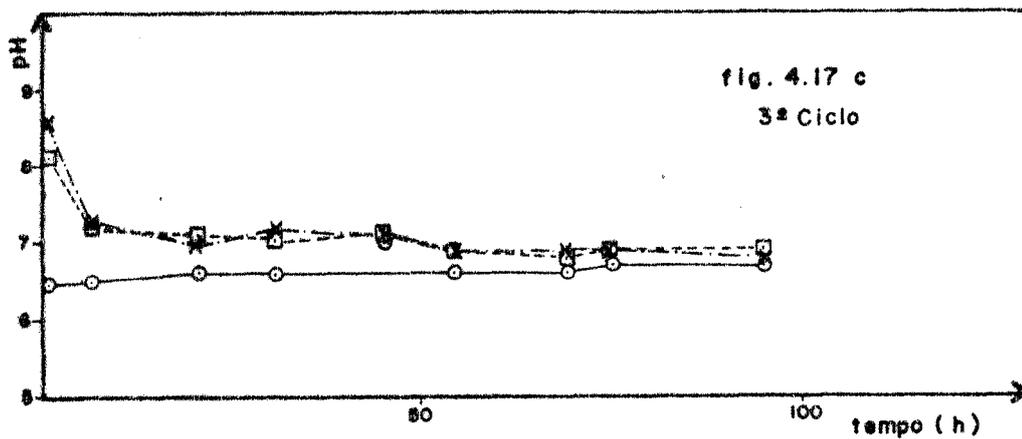
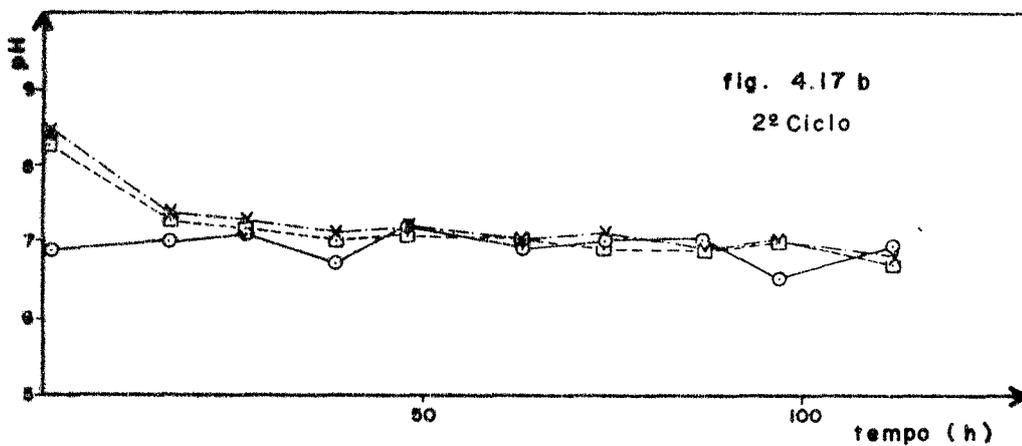
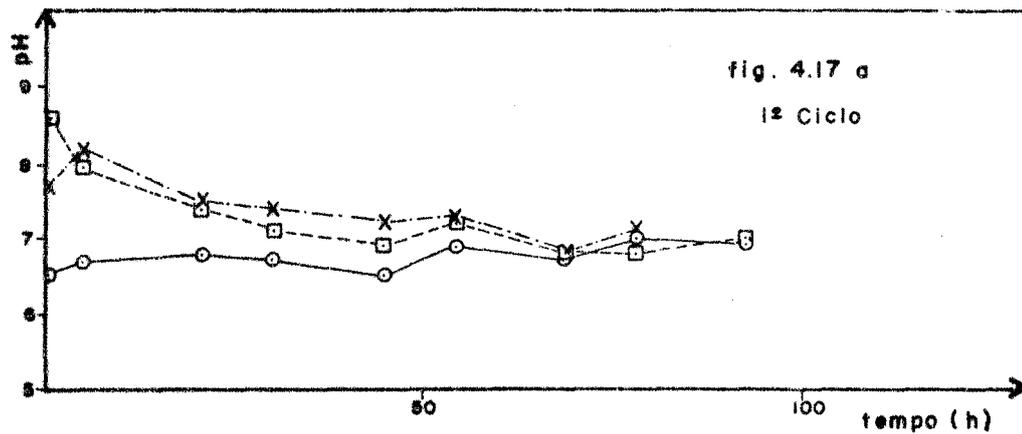


—○— temperatura ar  
 - - x - - temperatura esgoto doméstico

**FIG. 4.15 - variação de temperatura**



**FIG. 4.16** - Variação pH - remoção de cor



Esgoto doméstico {  
 ○ — AFLUENTE  
 × — EFLUENTE CAG A  
 □ — EFLUENTE CAG B

**FIG. 4.17 - Variação pH - esgoto doméstico**

para os três ciclos operacionais.

Pode-se observar nas Figuras 4.16 e 4.17 um pH básico no efluente das colunas na fase inicial da operação do sistema.

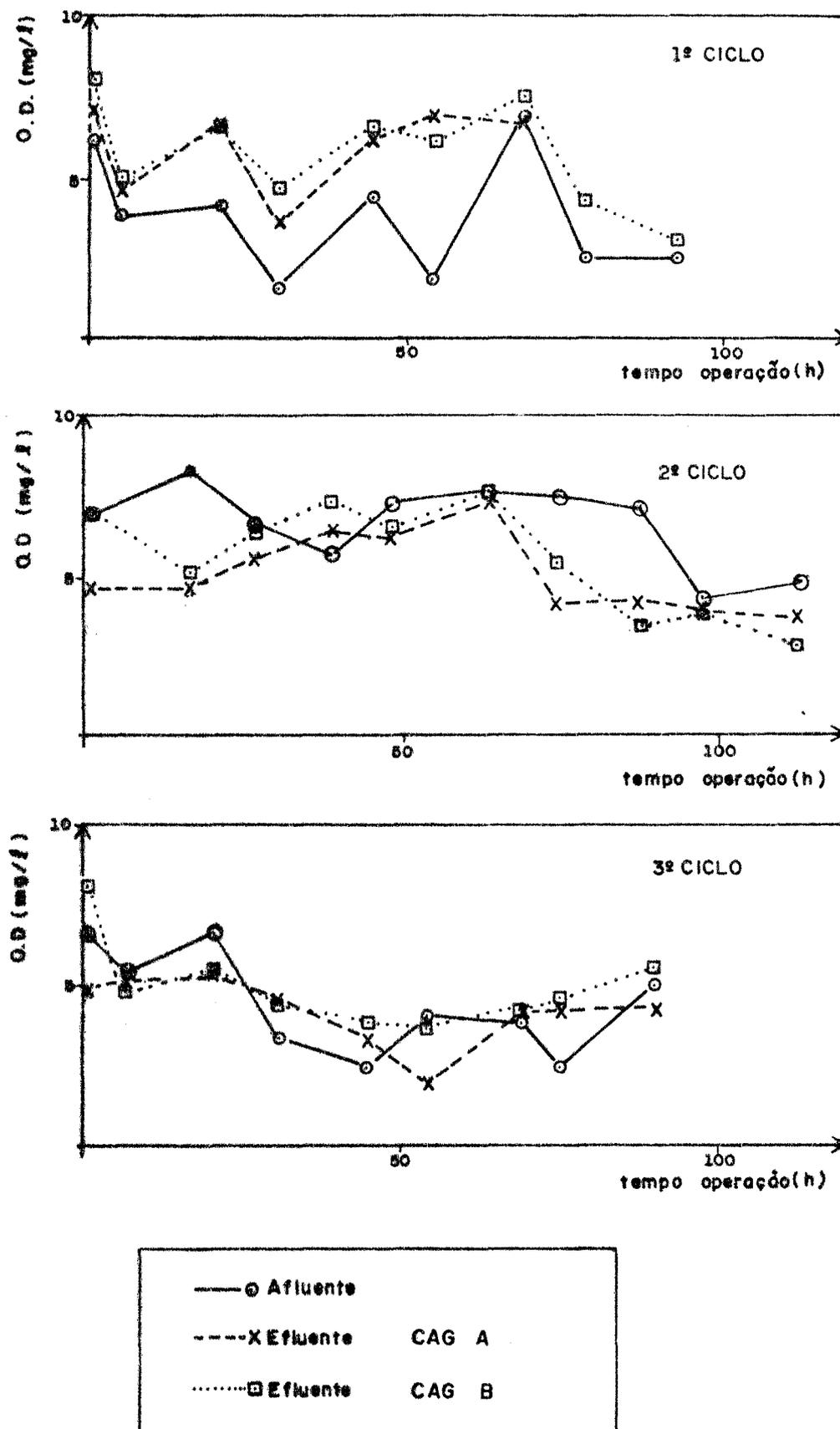
Isto deve-se principalmente ao processo de ativação do CAG utilizando matérias primas vegetais (madeira, casca de côco ...) executado a altas temperaturas ( $800 - 1000^{\circ}\text{C}$ ) formando os carvões "básicos" (66). Estes CAG possuem hidrofoobicidade e são capazes de sorver ácidos para o desenvolvimento de óxidos predominantemente básicos na superfície, podendo elevar o pH de uma solução neutra ou solução ácida (66).

TOFLEMIRE et alii (1973) verificaram o efeito do oxigênio dissolvido (OD) no desempenho do CAG no tratamento de esgotos domésticos. Altos valores de OD causaram um crescimento biológico rápido no topo da coluna, ocasionando a necessidade de lavagens mais frequentes dos leitos de CAG. Ainda, um nível elevado de OD no afluente às colunas, reduz a possibilidade da produção de  $\text{H}_2\text{S}$  e a atividade de bactérias anaeróbicas (65).

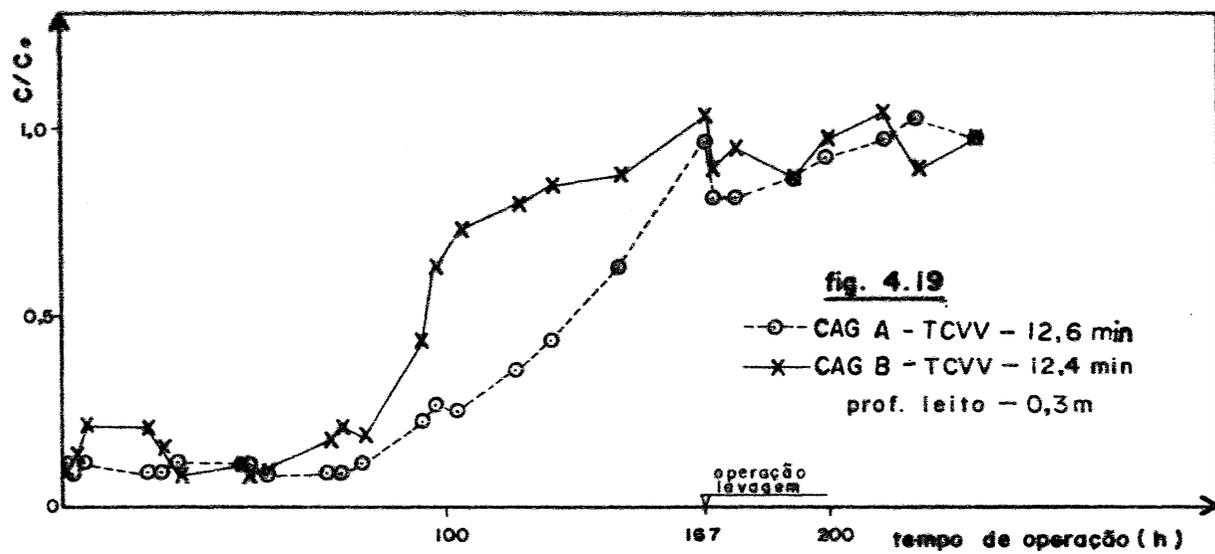
Os valores de OD verificados durante os três ciclos operacionais executados neste estudo, podem ser vistos nos perfis da Figura 4.18.

#### 4.2.1 - Testes de colunas piloto de CAG - remoção de cor

As curvas de saturação da solução com cor que são apresentados nas Figuras 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22, foram obti-

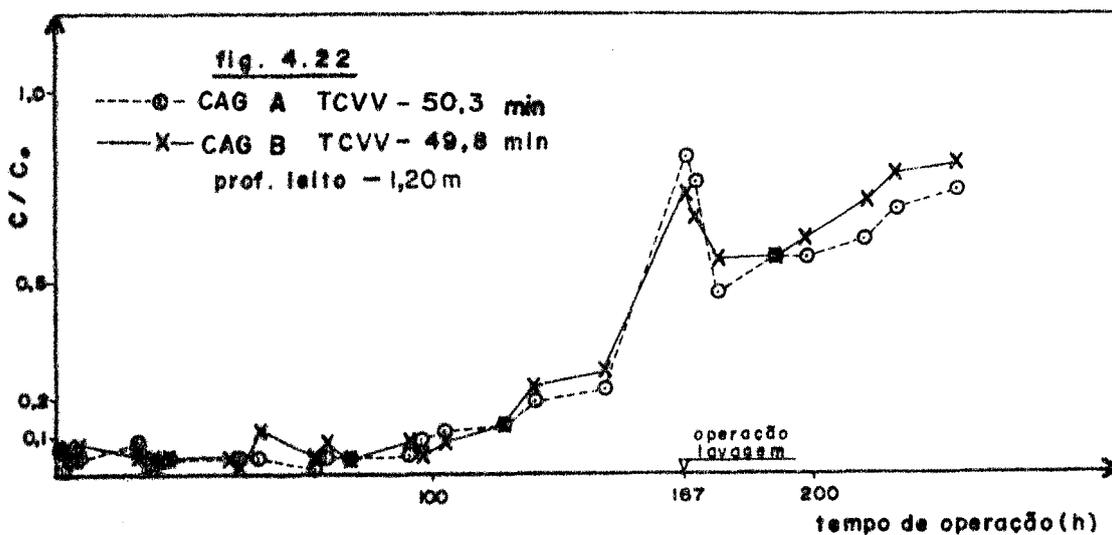
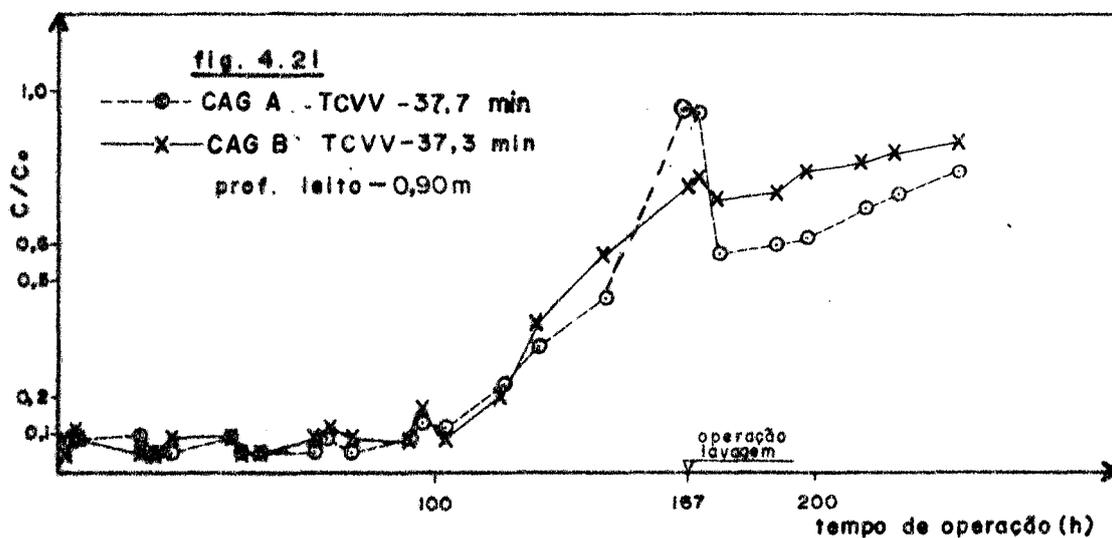
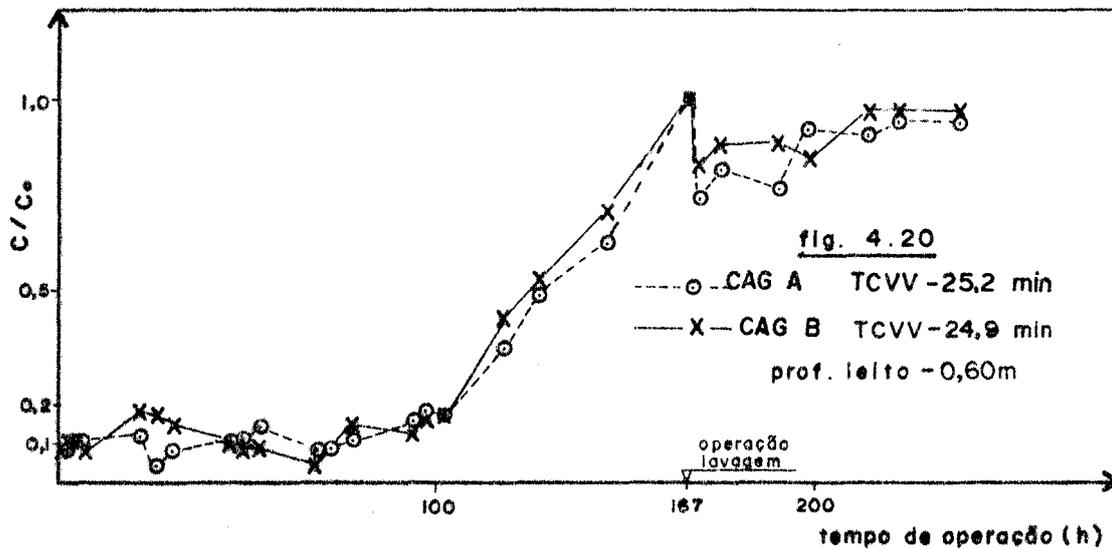


**FIG. 4.16** - Perfil oxigênio dissolvido x tempo de operação



Curvas de saturação: remoção de cor

$C/C_0$  x tempo de operação



Curvas de saturação: remoção de cor  
 C/Ce x tempo de operação

das a partir dos dados dos testes de laboratório em colunas piloto de CAG.

As vazões médias nestes testes de laboratório, foram de 36,26 ml/min e 36,66 ml/min, para o CAG A e CAG B, respectivamente. Mantendo-se estas vazões constantes e variando-se a profundidade do leito, possível devido à localização dos pontos de coleta e uma profundidade do leito de 0,30; 0,60; 0,90 e 1,20 m, pôde-se obter os dados para o desenvolvimento das curvas mostradas nas Figuras 4.23, 4.24, 4.25 e 4.26. Estas curvas apresentam a concentração de corante no afluente e remanescente nos efluentes por litro de solução durante a operação do sistema utilizando TCVV diferentes. Para o CAG A utilizou-se TCVV de 12,6 min, 25,2 min, 37,7 min e 50,3 min, enquanto que para o CAG B os TCVV foram de 12,4 min, 24,9 min, 37,3 min e 49,8 min.

Pode-se notar que as Figuras 4.19 a 4.26 são semelhantes, pois as curvas de saturação são derivadas das curvas que relatam a concentração de cor remanescente por litro de solução.

Para operações de leitos fixos adsorventes com CAG, a solução líquida ou esgoto a ser tratado é conduzido através de um leito estacionário de carvão. Prevalecem condições instáveis de equilíbrio enquanto o carvão continuar removendo quantidades crescentes de impurezas da solução durante o tempo de operação.

A Figura 4.27 é a representação de um modelo de adsorção que normalmente é obtido para um adsorvente em equilíbrio instável num leito-fixo. O soluto ou impureza é adsor-

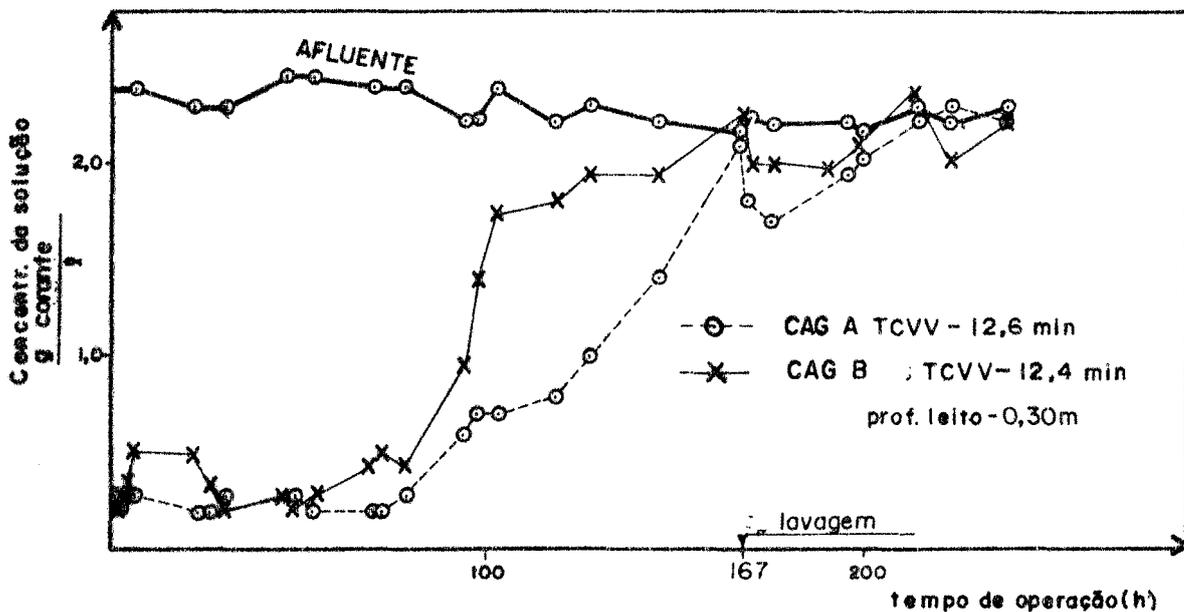


FIG. 4.23

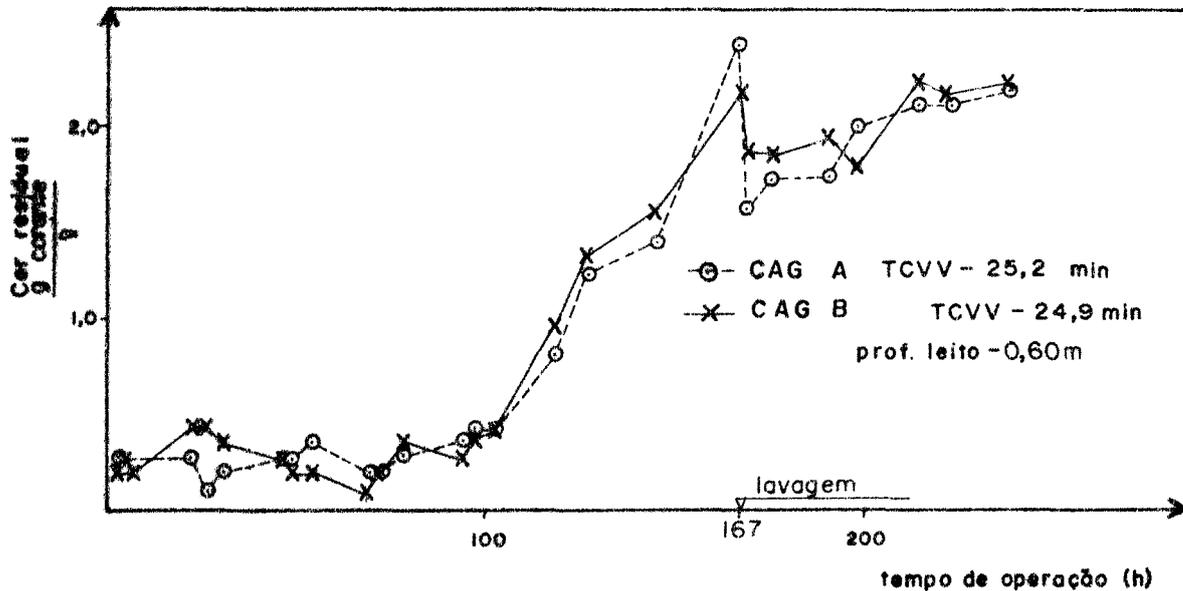


FIG. 4.24

Cérvas de concentração de cor residual x tempo de operação

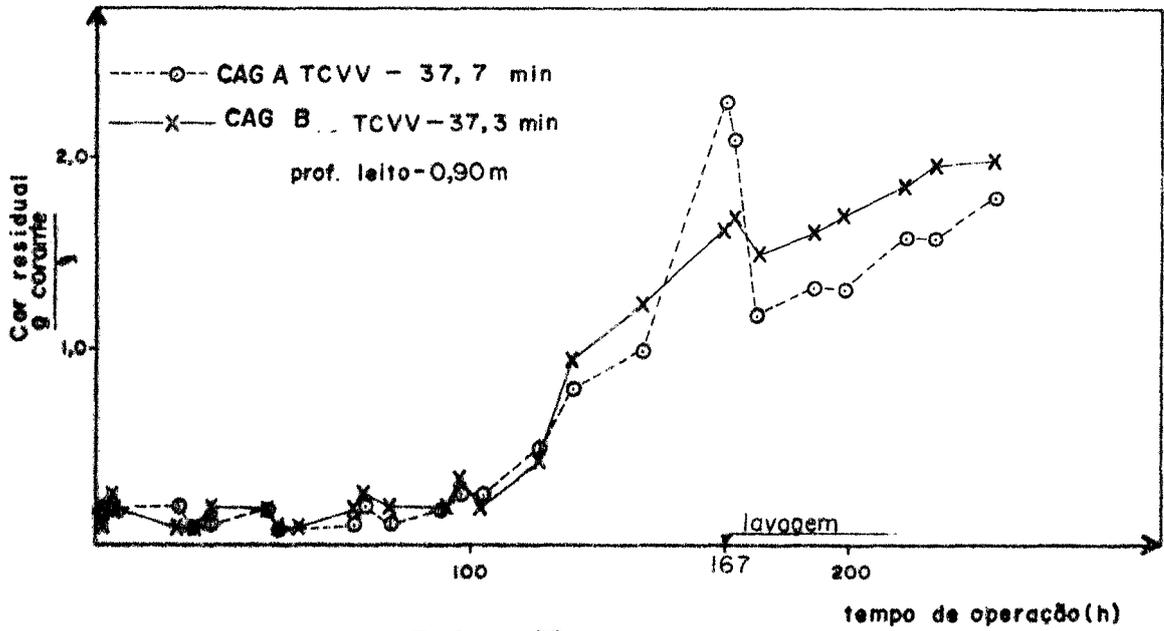


FIG. 4.25

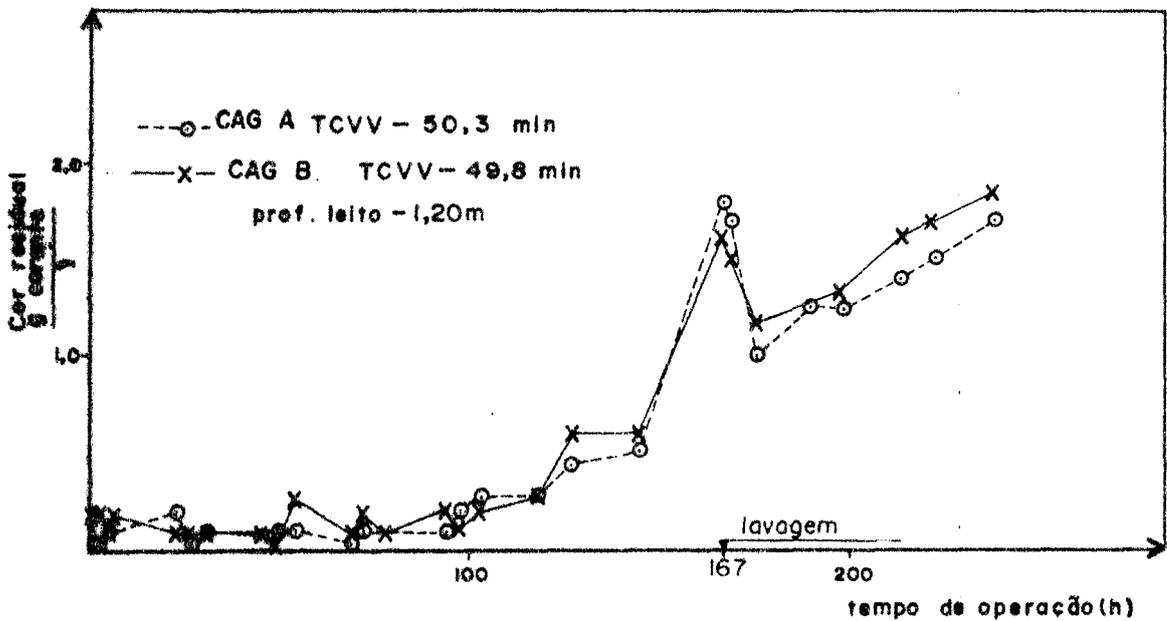
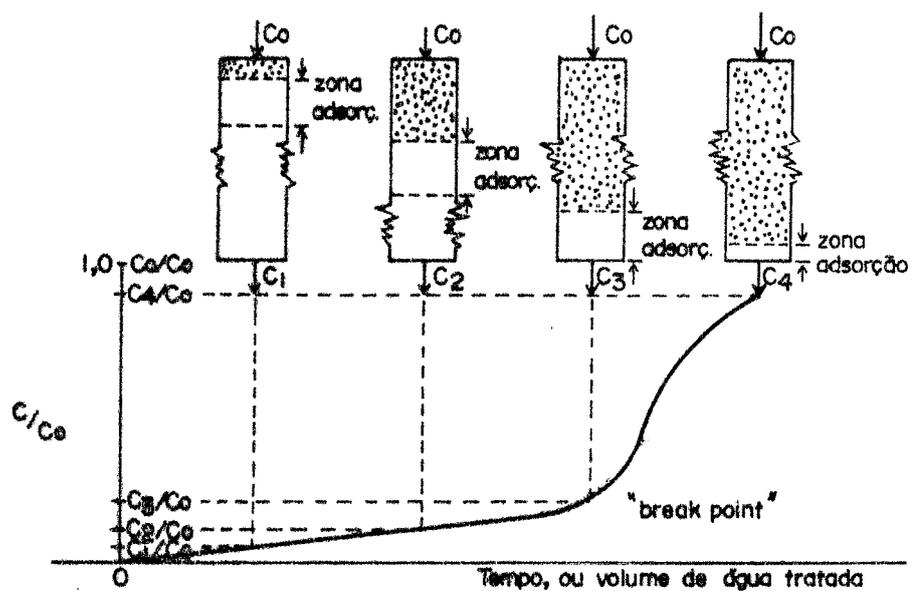


FIG. 4.26

Curvas de concentração de cor residual x tempo de operação



**FIG. 4.27** - representação esquemática do movimento da zona de adsorção e a curva de saturação resultante

vido mais rapidamente e eficientemente pelas camadas superiores de carvão durante os estágios iniciais da operação. As camadas superiores estarão naturalmente em contato com a solução no seu nível de concentração mais elevado,  $C_0$ . As pequenas quantidades de soluto que escapam da adsorção nas primeiras camadas do adsorvente são então removidas da solução nos estratos inferiores do leito, e essencialmente numa situação ideal, nenhum soluto escapa do adsorvente na fase inicial ( $C = 0$ ).

A zona de adsorção primária está concentrada próxima ao topo da coluna. Quando a solução alimentada continuar a escoar através da coluna, as camadas no topo do carvão tornam-se praticamente saturadas com soluto e menos eficientes para posterior adsorção. Assim, a zona de adsorção primária se locomove para baixo através da coluna para regiões onde o adsorvente ainda não foi utilizado.

Enquanto a zona de adsorção primária se move para baixo, mais e mais soluto tende a escapar no efluente, como o indicado na seqüência do esquema desenhado na Figura 4.27.

A graficação de  $C/C_0$  versus tempo (para uma vazão constante) ou versus volume de solução tratada, descreve o aumento na taxa da concentração efluente para a afluente enquanto a zona se move através da coluna. O "break-point" desta curva representa o ponto na operação - para todos os propósitos práticos - onde a coluna está em equilíbrio com a solução afluente, e além do qual ocorrerá pouca remoção adicional do soluto. Neste ponto geralmente se deveria efetuar uma reativação ou substituição do CAG.

A forma resultante do gráfico  $C/C_0$  versus tempo ou volume - denominado curva de saturação, pode ser um bom indicativo do sistema operacional de uma coluna de leito fixo (66).

Pode-se verificar nas Figuras 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22 que as curvas de saturação geralmente exibem uma forma característica de S; mas, variando a declividade e a posição do "breakpoint".

Os fatores que afetam a forma da curva incluem todos os parâmetros relacionados com a adsorção (concentração do soluto, pH, mecanismos que limitam a taxa de adsorção, a natureza das condições de equilíbrio, tamanho das partículas e outros), e ainda a profundidade da coluna de carvão e a vazão (66).

Através das Figuras 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22 pode-se verificar que o tempo para atingir o "breakpoint" diminui com a diminuição da profundidade do leito.

Se a profundidade total do leito for menor que o comprimento da zona de adsorção primária exigida para a remoção eficiente do soluto da solução, a concentração do soluto no efluente alcançará rapidamente os níveis de concentração do soluto afluente às colunas. Para cada tipo de operação de adsorção existe uma profundidade crítica mínima de carvão (66).

BADORET et alii (1980) apresentam uma relação para determinar a zona de adsorção primária (Z.Ad.p) para uma solução específica representando a profundidade crítica mínima de carvão necessária, a uma vazão específica, para prevenir uma saturação da coluna logo após o início do escoamento:

$$Z.Ad.p = \frac{T_s - T_b}{T_s} \times \text{profundidade do leito} \quad (4.1)$$

onde:  $T_s$  - Tempo de saturação (h)

$T_b$  - Tempo de "breakpoint" (h)

Aplicando-se a equação 4.1 aos dados obtidos experimentalmente, obteve-se as profundidades críticas mínimas de carvão necessárias para a solução com cor, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.9.

Nas curvas de saturação apresentadas nas Figuras 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22 verifica-se uma descontinuidade brusca na evolução uniforme da característica de saturação do carvão a tivado, aproximadamente a um tempo de operação de 167 horas.

Nas amostras coletadas com um tempo de operação de 167 horas verificou-se um aspecto mais turvo nestas, com auxílio de um método quantitativo apropriado. Adotando-se o critério sugerido pela EPA (1973) - determinação da turbidez e conseqüentemente a coloração do efluente coletado, efetuou-se uma lavagem das colunas. A lavagem dos leitos filtrantes foi efetuada com uma vazão de 200 ml/min durante 10 min, possibilitando a renovação parcial da capacidade adsortiva dos CAG na remoção de cor.

Nas Figuras 4.28, 4.29, 4.30 e 4.31 são apresentados os volumes de solução com cor por peso de CAG que escoaram a través das colunas de CAG, e suas correspondentes remoções percentuais de cor da solução.

Nota-se através da Tabela 4.10, que o menor o TCVV mantendo-se a vazão constante e variando-se a

TABELA 4.9 - Profundidades críticas mínimas para os CAG A e CAG B - remoção de cor.

CAG	Prof. Leito (m)	Ts ( h )	Tb ( h )	Z. Ad. p. ( m )
CAG A	0,30	156	72	0,16
	0,60	154	78	0,30
	0,90	158	96	0,35
	1,20	160	100	0,45
CAG B	0,30	110	50	0,16
	0,60	152	76	0,30
	0,90	200	95	0,47
	1,20	230	110	0,63

OBSERVAÇÕES: - Concentração média afluente: 2,31 g corante/l

T<sub>s</sub> - Tempo de saturação para C/Co: 0,80

T<sub>b</sub> - "Breakpoint" qd. C/Co : 0,10

TABELA 4.10 - Volume de solução com cor por unidade de peso de CAG à concentração média de 2,31 g corante/l de solução p/diferentes objetivos de tratamento.

C.A.G.	T.C.V.V. (min)	70% 1/kg CAG	50% 1/kg CAG
CAG A	12,6	485	595
	25,2	505	570
	37,7	560	655
	50,3	655	690-805
CAG B	12,4	540	610
	24,9	720	830
	37,3	820	925
	49,8	965	1025

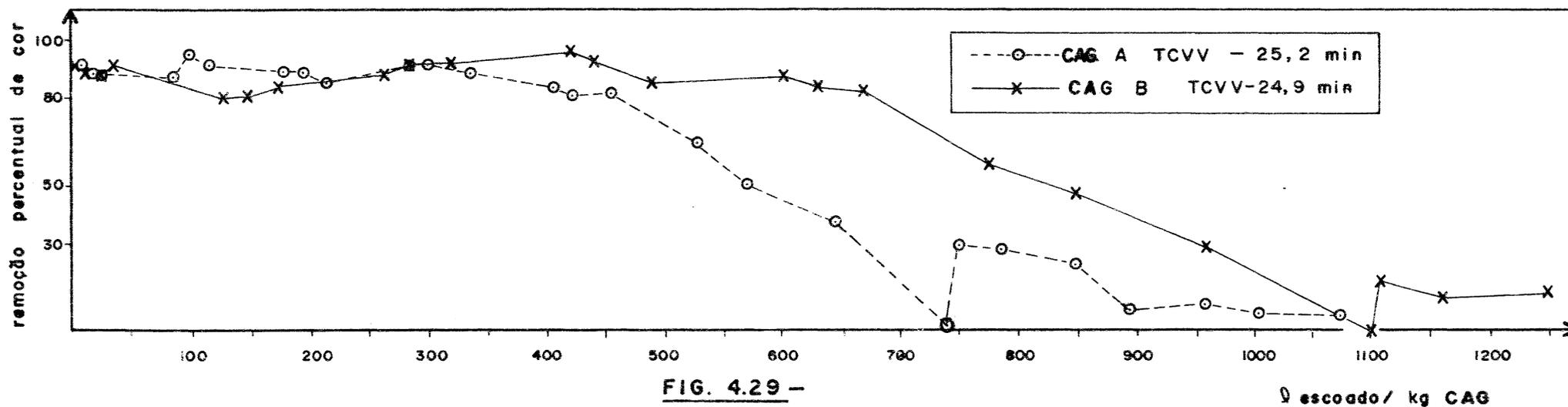
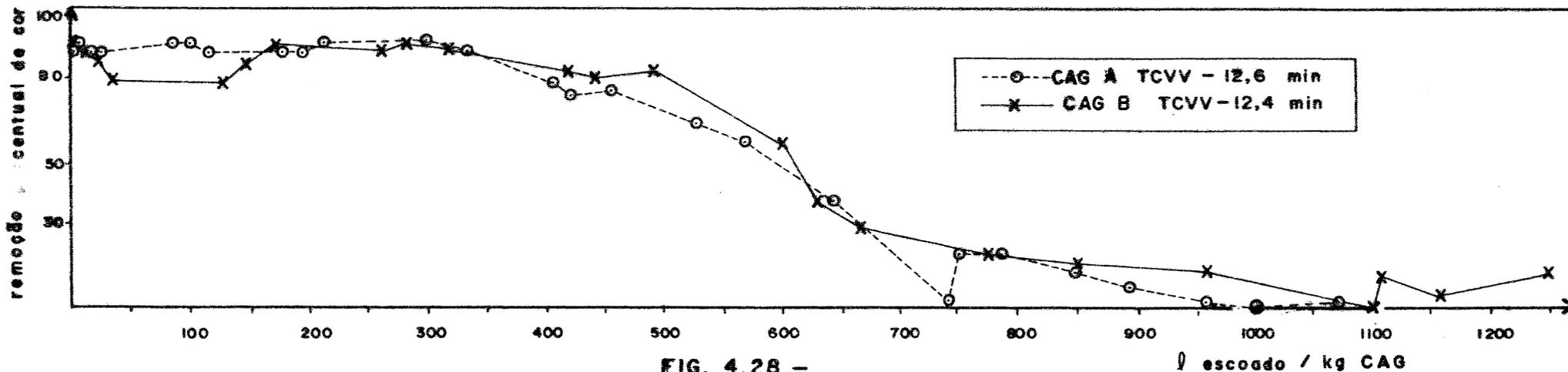
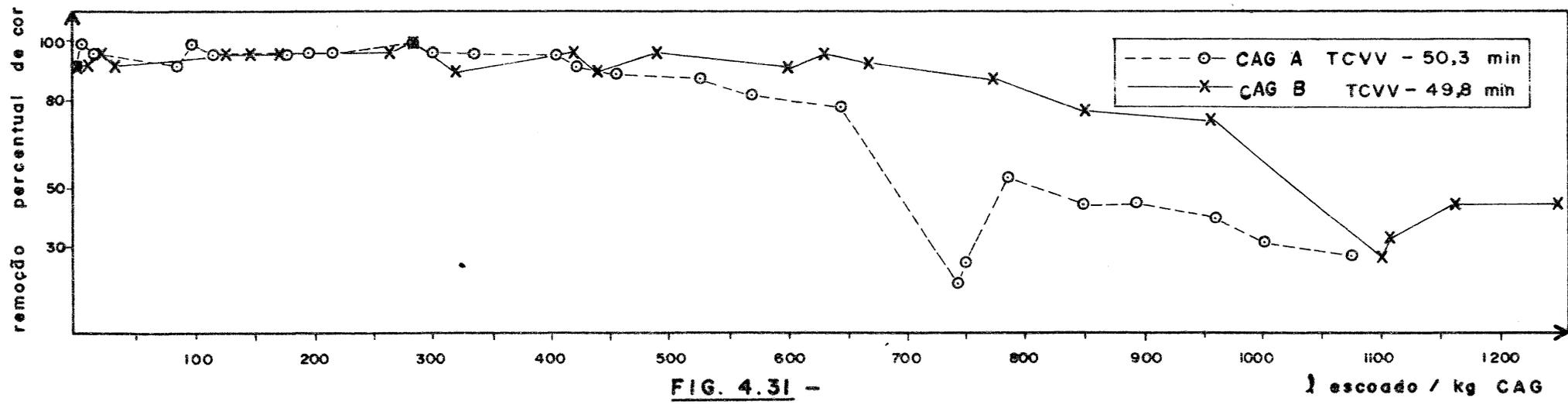
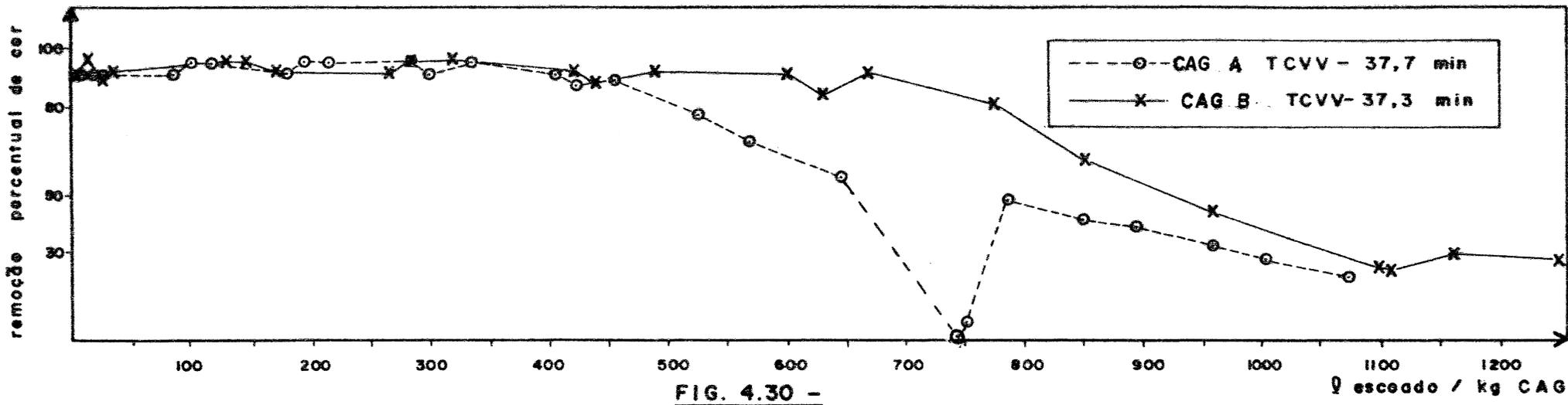


FIG 4.28 e 4.29 - Remocão percentual de cor x volume de solução escoado por peso de CAG.



**FIG. 4.30 e 4.31 -** Remoção percentual de cor x volume de solução escoada por peso de CAG.

profundidade do leito), menor o volume de solução com cor por peso de CAG que passa pelas colunas para uma mesma eficiência de remoção almejada.

A Tabela 4.10 apresenta os resultados do volume de solução com cor por unidade de peso de CAG, para uma concentração média afluente de 2,31 g corante/l de solução. Os valores percentuais escolhidos foram de 70% e 50% de remoção de cor da solução.

A variabilidade dos valores verificados para 50% de remoção a um TCVV de 50,3 min - CAG A são resultantes da renovação parcial da capacidade adsortiva do carvão ativado, por ocasião da lavagem dos filtros.

Nos leitos simples de CAG A e CAG B, a elevação do TVCC através do aumento da profundidade do leito, mantendo-se a vazão constante, resultou na diminuição da capacidade adsortiva dos CAG para a remoção de cor.

A Tabela 4.11 relata a influência do TCVV na eficiência dos CAG para a remoção de cor, baseados nos dados das Figuras 4.23, 4.24, 4.25 e 4.26. Verifica-se que quanto maior o TCVV maior a remoção percentual média de cor. Exemplificando, da Tabela 4.11 para o filtro com CAG A e TCVV de 12,6 min, a redução percentual média foi de 59,87%, enquanto que com um TCVV de 50,3 min a redução percentual média em relação à concentração afluente média da solução com cor (2,31 g corante/l), foi de 75,71%.

TABELA 4.11 - Influência do TCVV na Eficiência dos CAG para a remoção de cor.  
 Concentração média afluyente = 2,31 g corante/l

FILTRO	Vazão (ml/min)	Profundidade leito (m)	TCVV (min)	C O R		Remoção percentual (%)
				<u>mg corante afl.</u> g CAG	<u>mg Corante adsorv.</u> g CAG	
CAG A	36,26	0,30	12,6	9922	5940	59,87
		0,60	25,2	4959	3035	61,20
		0,90	37,7	3306	2315	69,96
		1,20	50,3	2479	1877	75,71
CAG B	36,66	0,30	12,4	14461	7052	48,77
		0,60	24,9	7230	4290	59,33
		0,90	37,3	4820	3273	67,90
		1,20	49,8	3615	2672	73,92

#### 4.2.2 - Testes de colunas-piloto de CAG - esgoto doméstico

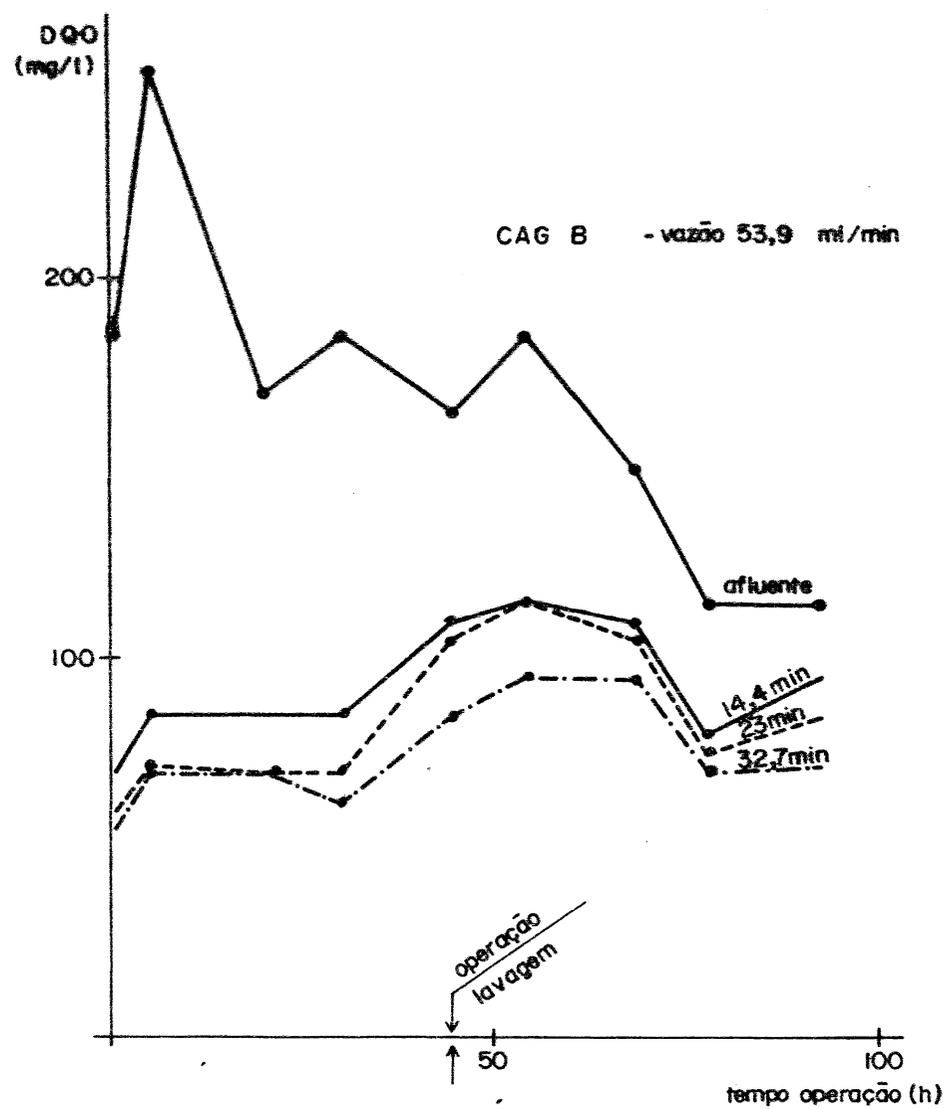
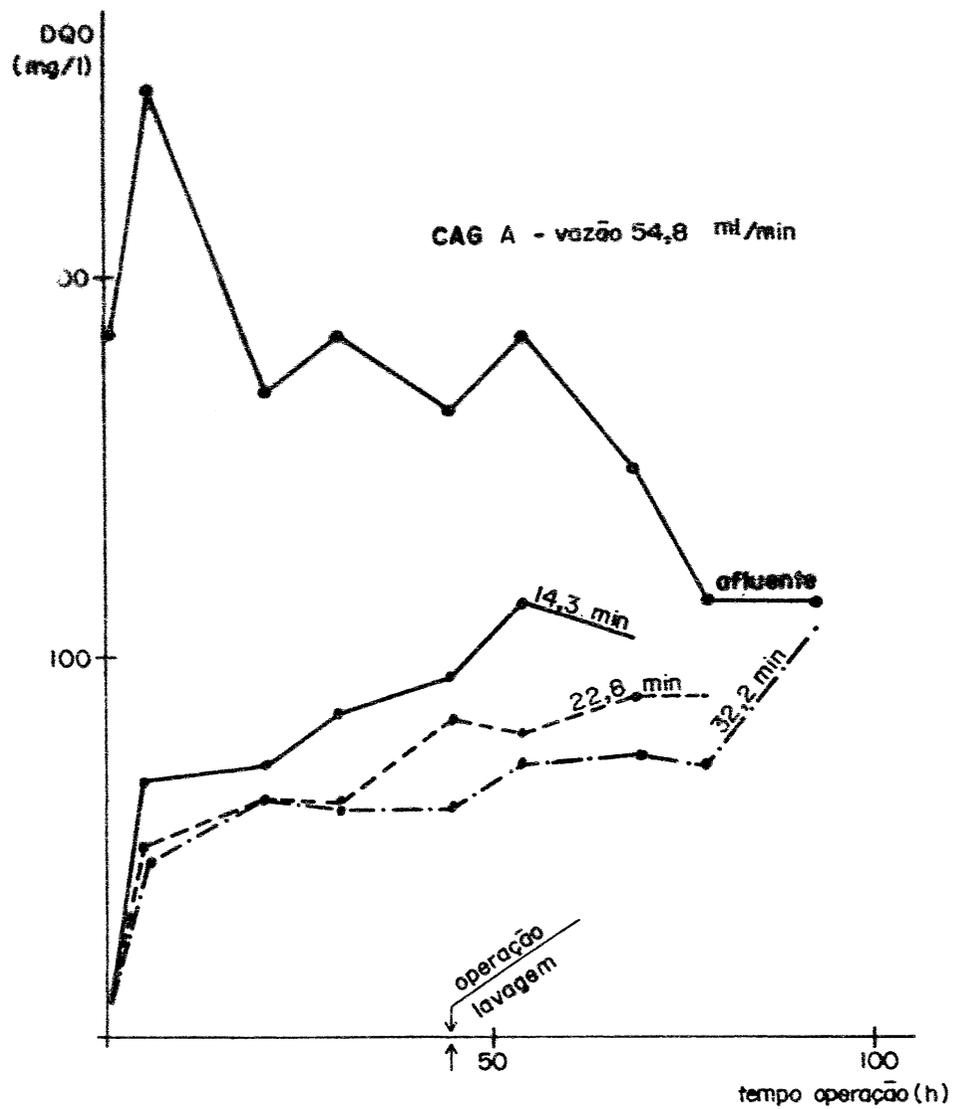
Numa avaliação do desempenho de colunas piloto de CAG com diferentes tempos de contato e diferentes vazões na remoção de matéria orgânica contida num esgoto doméstico, pode-se medir a eficiência dos CAG na remoção destes compostos, com parâmetros tais como DQO ou COT, que representam a maioria dos compostos orgânicos presentes neste esgoto (46).

As curvas representando a concentração de matéria orgânica (medida pelo parâmetro da DQO) no efluente secundário de esgotos domésticos afluentes e efluentes às colunas de CAG durante a operação do sistema piloto, são mostradas nas Figuras 4.32, 4.33 e 4.34.

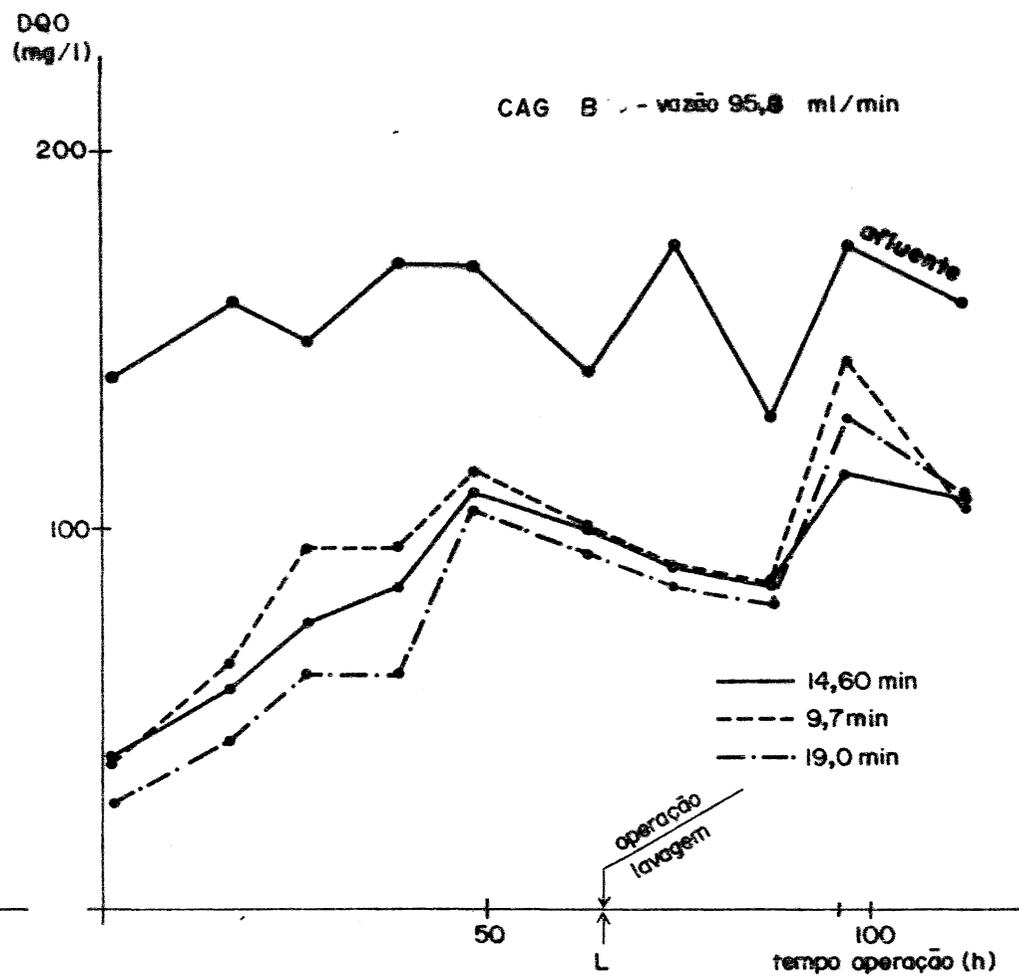
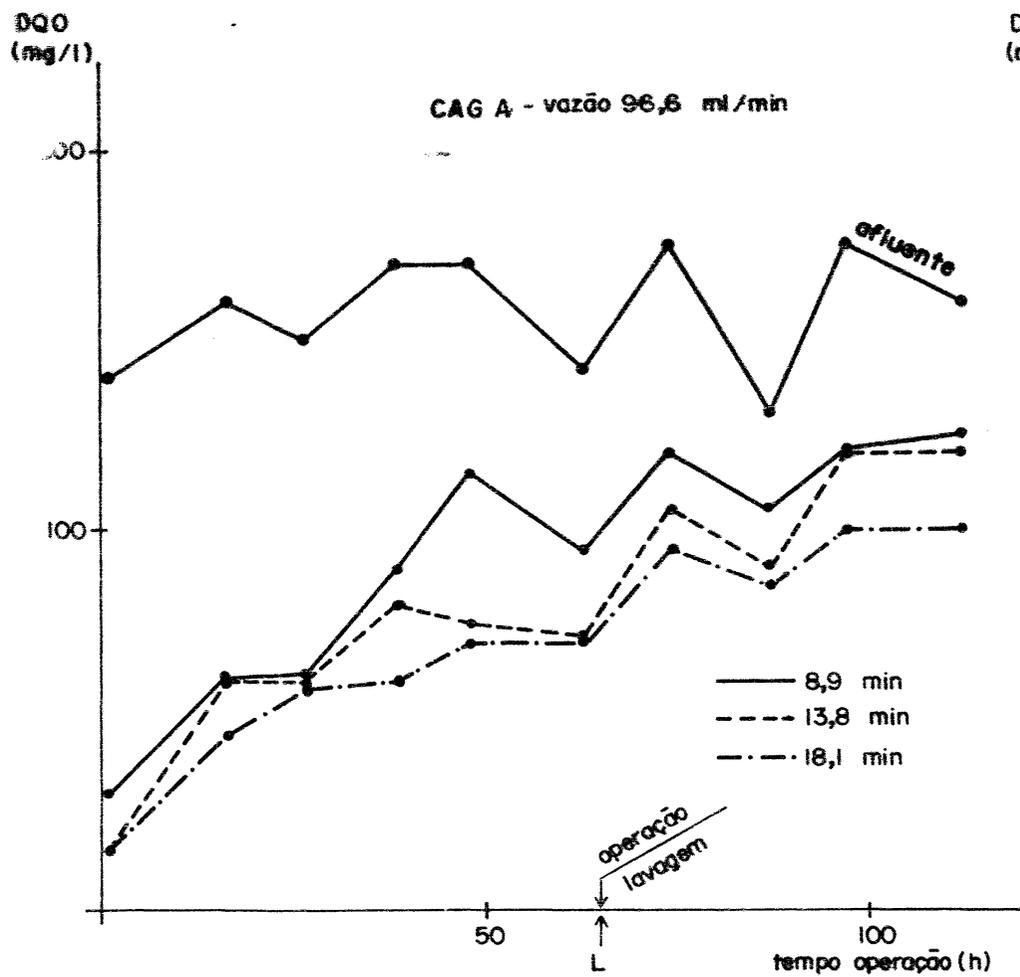
Executou-se três ciclos operacionais com efluente secundário, utilizando três TCVV diferentes. Os dados obtidos nestes testes estão apresentados nas Tabelas 4.12, 4.13 e 4.14 no Apêndice.

As concentrações de matéria orgânica no afluente às colunas de CAG, durante o período experimental, ficaram entre 115 mg/l e 255 mg/l, com valores médios de 169 mg/l, 157 mg/l e 165 mg/l, para o primeiro, segundo e terceiro ciclos operacionais, respectivamente.

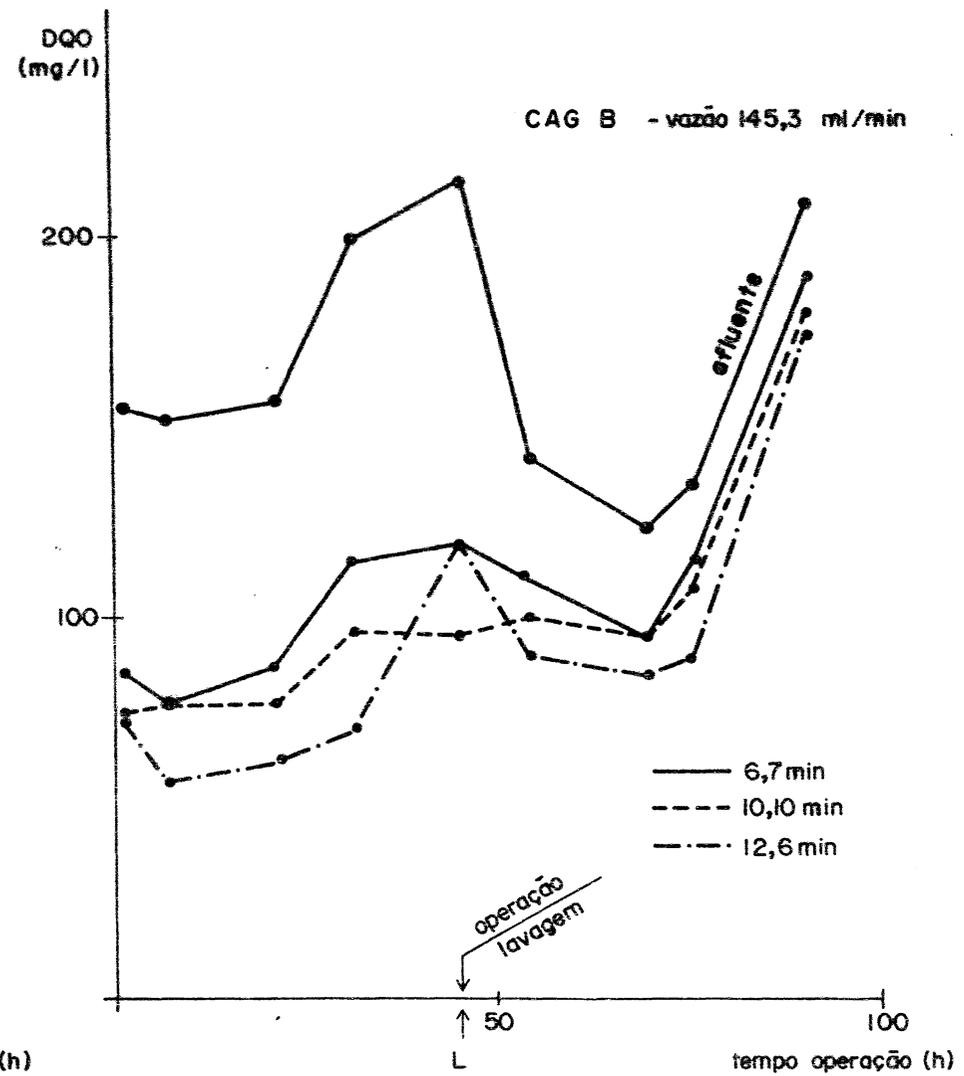
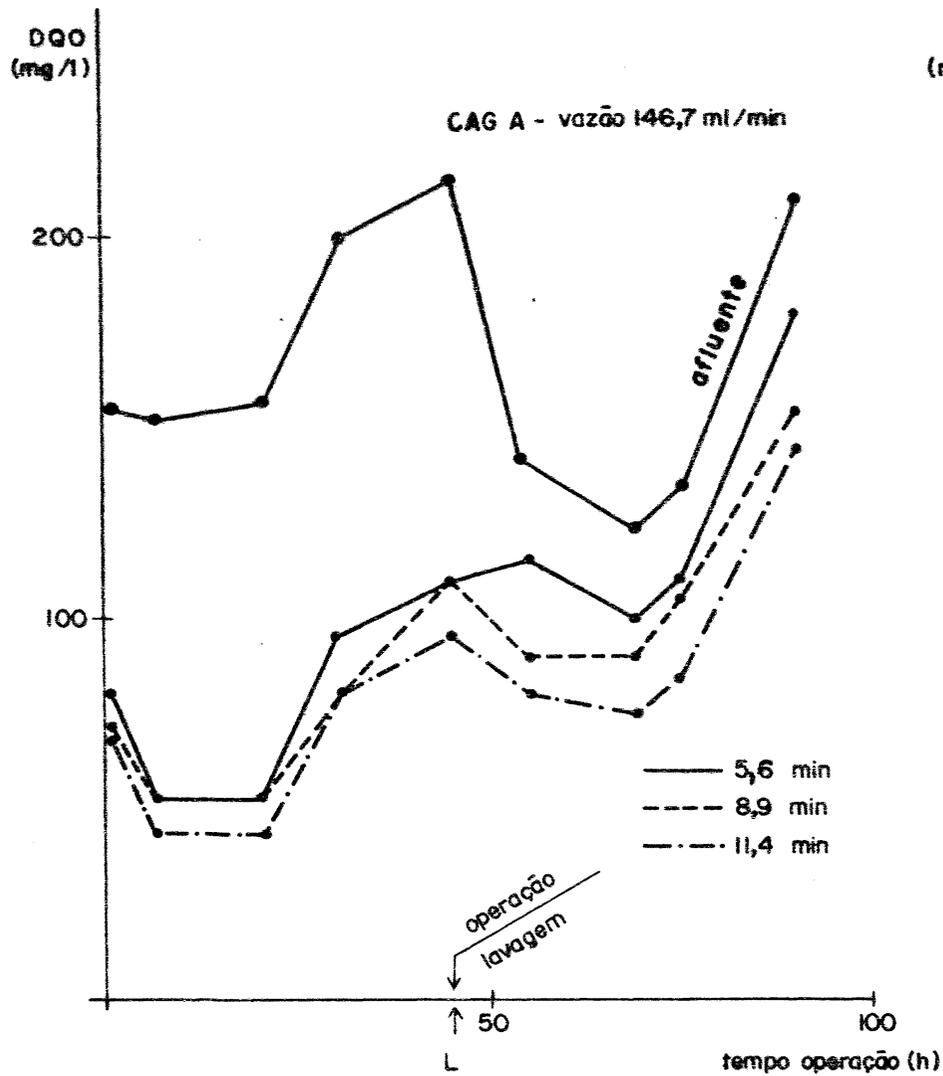
O tempo de operação de cada ciclo operacional e a época da realização dos testes diferiram entre si, o que resultou numa significativa variação na concentração da matéria orgânica afluente.



**FIG. 4.32.- concentração DQO esgoto doméstico x tempo de operação  
1º ciclo operacional**



**FIG. 4.33 - concentração DQO esgoto doméstico x tempo de operação**  
**2º ciclo operacional**



**FIG. 4.34- concentração DQO esgoto doméstico x tempo de operação**  
**3º ciclo operacional**

Visto que cada ciclo operacional teve um TCVV diferente, pois estes foram obtidos variando a vazão em cada coluna, as colunas com menor TCVV, e conseqüentemente, maiores vazões, foram expostas a maior massa de carga afluyente de matéria orgânica do que as colunas com TCVV progressivamente maiores.

Esta variação na carga afluyente foi levada em conta na análise das características de remoção de matéria orgânica de cada coluna.

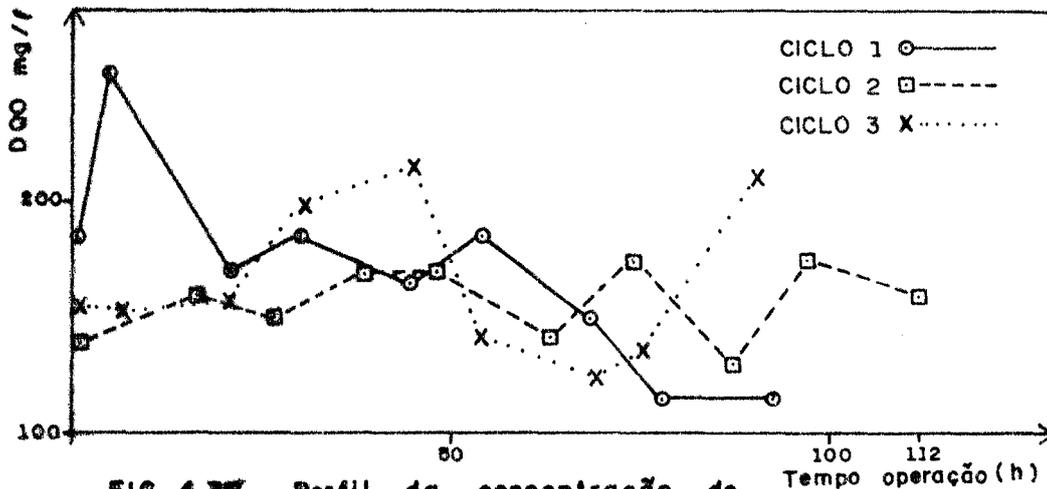
As curvas de saturação nas Figuras 4.36, 4.37, 4.38 derivadas a partir dos dados das Figuras 4.32, 4.33 e 4.34, indicam que o CAG apresenta alguma eficiência na adsorção de matéria orgânica, principalmente no início de cada processo.

A Figura 4.35 relata a variação da concentração de matéria orgânica afluyente às colunas de CAG nos três ciclos operacionais.

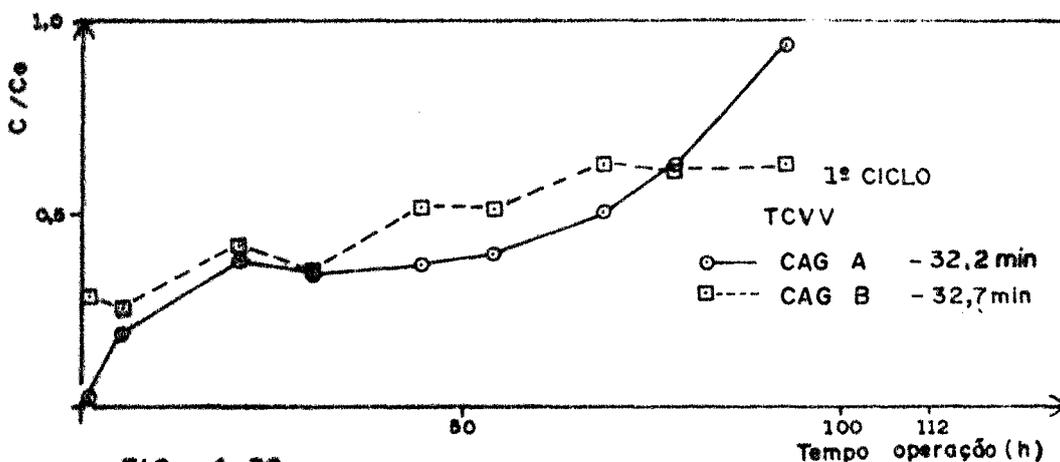
As características de saturação de uma coluna de CAG tendem a evoluir uniformemente.

Entretanto, comparando-se as Figuras 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22 com as Figuras 4.36, 4.37 e 4.38, pode-se observar que as curvas de saturação na etapa de remoção de cor são mais uniformes que as curvas de saturação da etapa utilizando o efluente secundário, devido à menor variação na concentração do soluto afluyente.

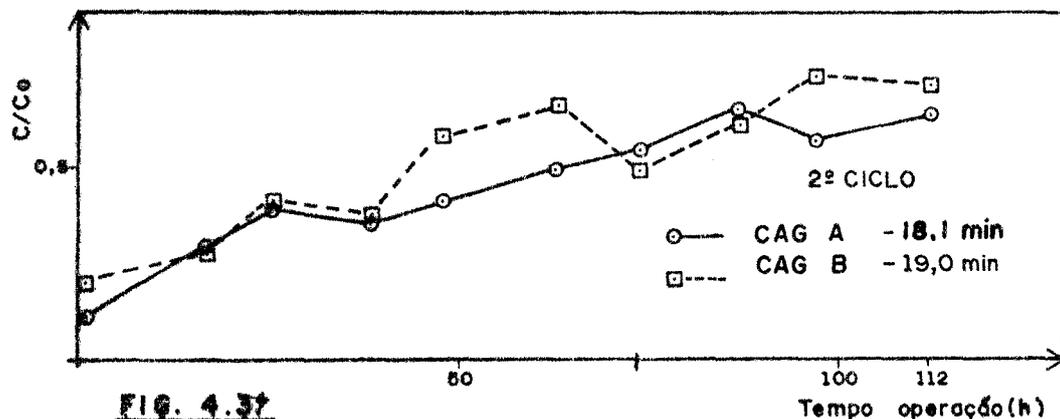
Durante a saturação de uma coluna, a concentração do soluto efluente aproxima-se progressivamente à concentração afluyente. No entanto, pôde-se verificar através de análises de DQO efetuadas durante os testes de coluna, a existência



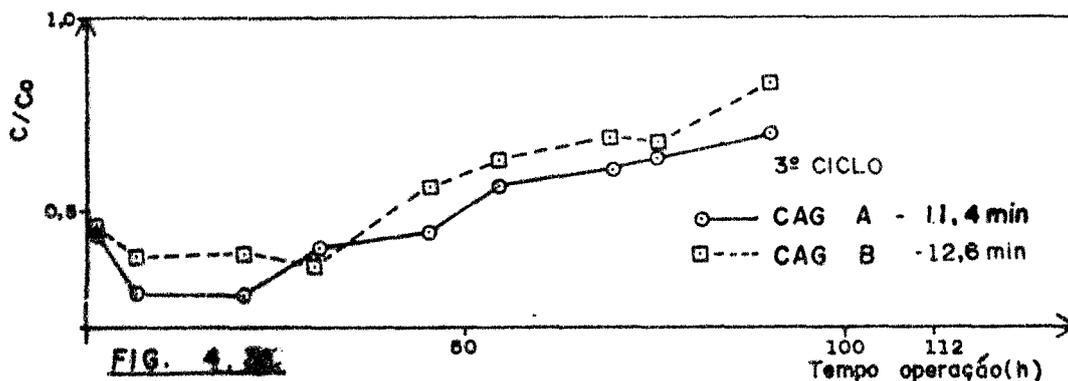
**FIG. 4.34** - Perfil da concentração de DQO afluente as colunas de CAG



**FIG. 4.35**



**FIG. 4.36**



**FIG. 4.37**

**FIG. 4.35 a 4.37** - Curvas de saturação - esgoto doméstico C/Co x tempo de operação

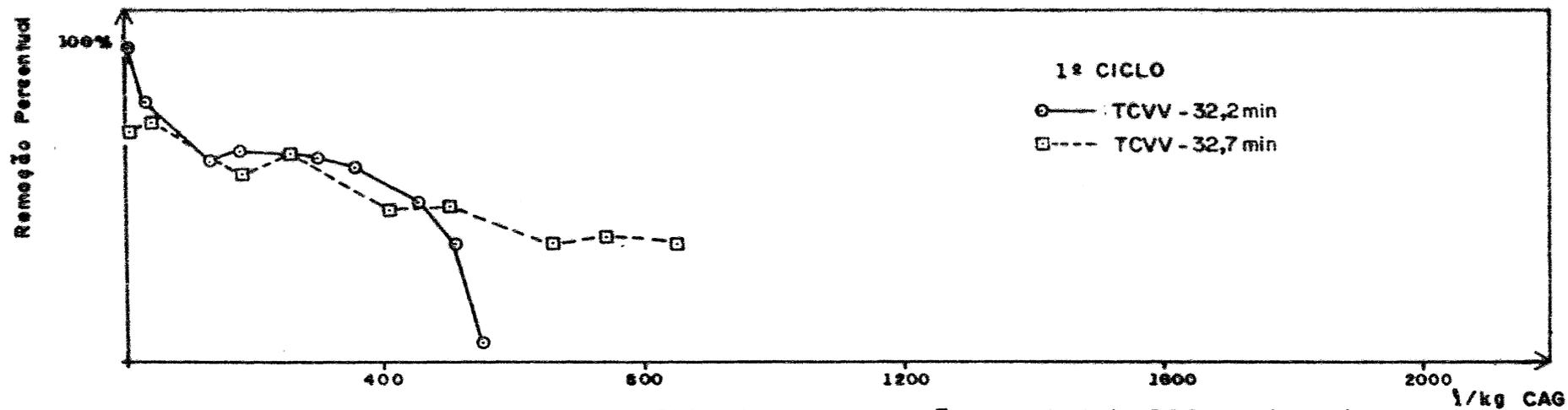
de "picos" nas curvas de saturação das Figuras 4.33 e 4.34 para o CAG B. Na Figura 4.33 o fenômeno se verifica com um tempo de operação de 94 horas (TCVV - 14,6 min) e na Figura 4.34, com um tempo de operação de 45 horas (TCVV - 12,6 min).

Este efeito geralmente se atribui ao fenômeno denominado "efeito cromatográfico" (desorção) que resulta quando um composto orgânico (ou um componente do grande número de compostos presentes na solução afluyente), for desorvido num caso típico de adsorção competitiva com outro(s) componente(s); originando uma migração do componente com maior concentração de soluto - o componente com menor atividade com o adsorvente (11).

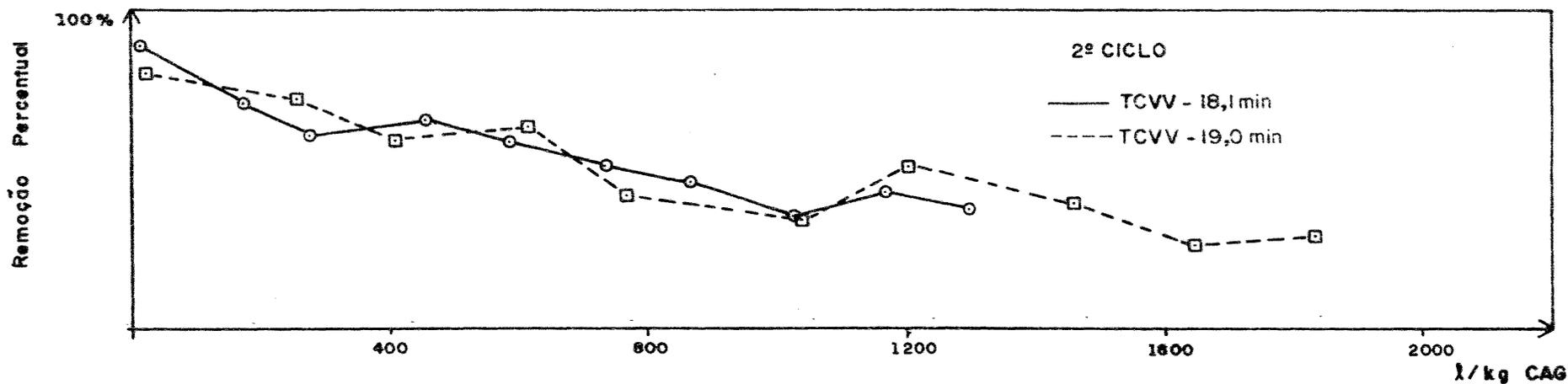
Esta é uma característica importante da adsorção de um grande número de compostos, onde o deslocamento de espécies com menor afinidade de adsorção com o adsorvente por outras com maior afinidade, resulta num aumento da concentração do efluente destas espécies com menor afinidade. Geralmente estes picos na concentração efluente serão ocultadas numa análise considerando uma concentração média dos efluentes. Este fato é relevante se as espécies envolvidas forem tóxicas, e portanto, sua presença será de suma importância (62).

Deve-se alertar que a adsorção é um mecanismo controlado pelos efeitos de equilíbrio e efeitos cinéticos e sua grande variação na concentração afluyente de um composto irá alterar suas características de saturação (11).

A Figura 4.39 apresenta de acordo com os objetivos de tratamento, o volume de esgoto por peso de carvão escoado a-



**FIG. 4.39.a** — remoção percentual de DQO x volume de esgoto doméstico escoado por peso de CAG



**FIG. 4.39.b** — remoção percentual de DQO x volume de esgoto doméstico escoado por peso de CAG

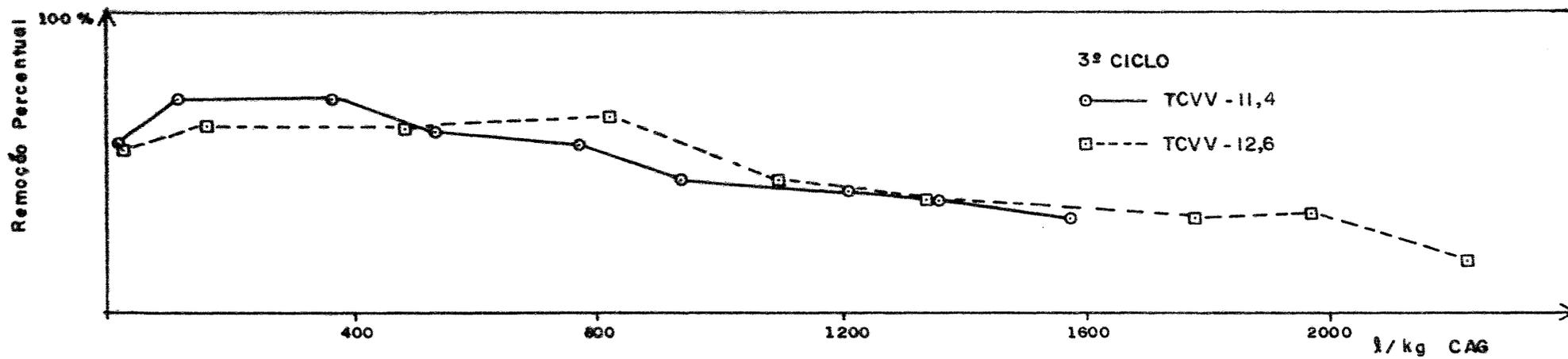


FIG. 4.39. c -

FIG. 4.39 - Remoção percentual de DQO x volume de esgoto doméstico escoado por peso de CAG

través das colunas para os três ciclos operacionais executados.

A Tabela 4.15 apresenta resultados do volume de esgoto por unidade de peso de CAG A e CAG B, para concentrações médias afluentes de matéria orgânica de 169 mg/l, 157 mg/l e 165 mg/l, quando os objetivos de tratamento foram de 70% e 50% de remoção.

Os altos valores obtidos para o objetivo de tratamento de 50% de remoção de matéria orgânica para o CAG B utilizando-se um TVCC de 19,0 min, podem ter resultado de um possível efeito cromatográfico na coluna, onde parte do material orgânico foi subitamente desorvido do carvão, criando uma capacidade renovada para a efetuação da adsorção.

Pode-se verificar na Figura 4.37 que para o CAG B com um tempo de operação de 78 horas, houve uma melhoria na capacidade de adsorção.

Resumindo, entre algumas causas da descontinuidade das curvas de saturação colocadas até então podem ser, a variabilidade da concentração do soluto afluente às colunas e o deslocamento cromatográfico de matéria orgânica por outro composto ou vice-versa. Outros fatores, tais como o efeito da temperatura, intervalo entre as amostragens, e a precisão das análises podem ser considerados parcialmente responsáveis pela falta de suavidade observada nas curvas de saturação.

O que não se pôde verificar nestes testes experimentais com colunas piloto, através das curvas de saturação, foi a influência de uma rápida lavagem executada nos leitos de CAG para diminuir a perda de carga existentes nos leitos, e

TABELA 4.15

Volume de Esgoto por Unidade de Peso de CAG às  
Concentrações Médias de DQO para Diferentes  
Objetivos de Tratamento

C.A.G.	Concentração Média afluente DQO (mg/l)	TCVV (min)	Objet. Tratam. - % remoção	
			70% 1/kg CAG	50% 1/kg CAG
CAG A	169,44	32,2	90	451
	157,20	18,1	183	750
	165,56	11,4	395	850
CAG B	169,44	32,7	80	390
	157,20	19,0	275	708-1200
	165,56	12,6	885	1015

possibilitar condições operacionais adequadas. A época da efetuação das lavagens dos filtros estão anotados nas Figuras 4.32, 4.33 e 4.34.

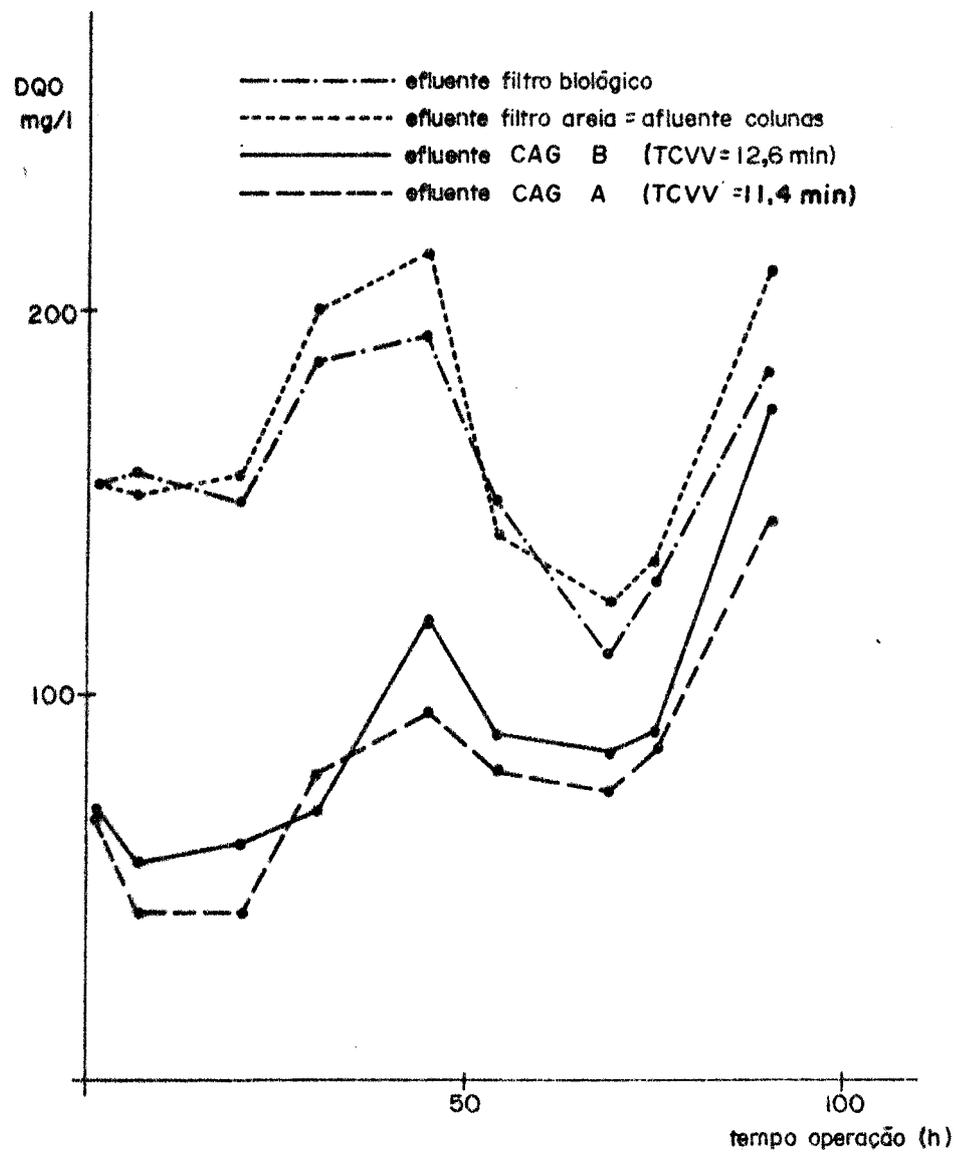
Durante a realização dos testes experimentais, a concentração de matéria orgânica no início do sistema (afluente ao filtro de areia) e após a passagem do efluente secundário através de um filtro de areia existente (efluente ao filtro de areia ou afluente às colunas) foi semelhante, conforme mostra a Figura 4.40, assim indicando que a remoção de matéria orgânica no efluente das colunas não pode ser atribuído à adsorção nas superfícies das colunas piloto, filtração ou evaporação, mas devido à adsorção pelo CAG.

A influência do tempo de contato na remoção de matéria orgânica do efluente secundário através da utilização dos CAG A e CAG B também foi investigada.

As amostragens foram realizadas em três pontos distintos das colunas piloto de CAG, e os resultados obtidos nos três ciclos operacionais são apresentados na Tabela 4.16. Verifica-se que um aumento na vazão de 54,8 ml/min, para 96,6 ml/min e para 146,7 ml/min para o CAG A; e 53,9 ml/min, para 95,8 ml/min e para 145,3 ml/min para o CAG B, proporciona um acréscimo na capacidade adsortiva destes CAG.

Observa-se ainda, que o aumento do TCVV, variando a profundidade do leito e mantendo a vazão constante, resulta numa diminuição da capacidade adsortiva dos CAG, representando para um dado objetivo de tratamento um decréscimo de volume de solução tratada por unidade de peso de carvão.

As taxas de utilização (capacidade adsortivas) dos



**FIG. 4.4a** - comparação das concentrações efluentes

TABELA 4.16 - Influência do TCVV na capacidade adsortiva do CAG A e CAG B.

CAG	Vazão média (ml/min)	Concentração média afluyente (DQO) (mg/l)	Profundidade leito (m)	TCVV (min)	Capacidade adsortiva mg DQO adsorvido / g CAG
CAG A	54,8	169	0,50	14,3	86,2
			0,80	22,8	63,6
			1,10	32,2	54,7
CAG B	53,9	169	0,50	14,4	121,2
			0,80	23,0	81,8
			1,10	32,7	76,9
CAG A	96,6	157	0,55	8,9	179,3
			0,85	13,8	137,2
			1,15	18,1	113,2
CAG B	95,8	157	0,60	9,7	239,8
			0,90	14,6	173,3
			1,20	19,0	142,3
CAG A	146,7	165	0,50	5,6	235,6
			0,80	8,9	148,0
			1,10	11,4	135,5
CAG B	145,3	165	0,60	6,7	315,4
			0,90	10,1	210,3
			1,20	12,6	168,5

CAG para seus respectivos TCVV são graficados na Figura 4.41. Nota-se que quando o TCVV diminui, a taxa de utilização dos CAG aumenta e se aproxima de um valor assintótico. Geralmente é conveniente usar um maior número de TCVV para obter taxas de utilização distribuídas vertical e horizontalmente nestas curvas.

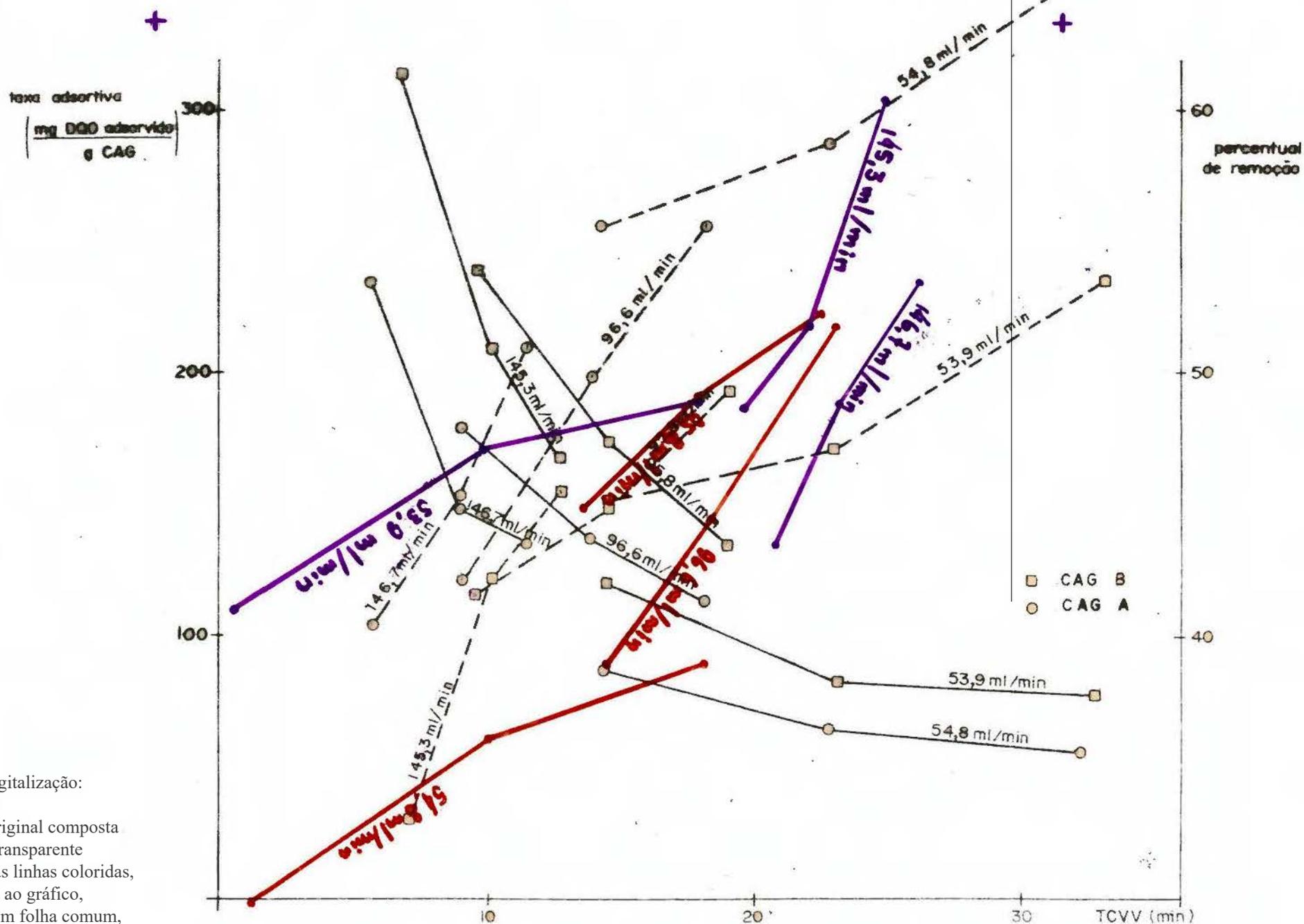
O TCVV e a taxa de utilização adequada para o sistema de CAG pode ser determinado através de uma análise matemática desta relação. O valor ótimo será aquele que fornecer um sistema com menor custo total (capital + operação).

A Tabela 4.17 apresenta a influência da vazão na remoção de matéria orgânica.

Pode-se constatar que quanto menor a vazão linear, maior a redução percentual média relativa de matéria orgânica. Assim, para colunas utilizando o CAG A com vazões de 54,8 ml/min, 96,6 ml/min, 146,7 ml/min, obteve-se uma redução média de 65,1%, 55,7% e 51,8%, respectivamente. Para o CAG B, utilizando vazões de 53,9 ml/min, 95,3 ml/min e 145,3 ml/min a remoção de matéria orgânica foi de 53,4%, 48,5% e 45,1%, respectivamente.

Observa-se ainda, que apesar dos percentuais de remoção de matéria orgânica para o CAG B serem menores que para o CAG A, a taxa de utilização do carvão (mg DQO adsorvido/g CAG) do primeiro é mais elevada que a taxa de utilização do CAG B. Isto se dá devido ao menor peso do CAG B por unidade de volume.

Adotando-se maior vazão obtém-se uma menor redução percentual de carga orgânica. No entanto, devido à maior



Nota de digitalização:

Imagem original composta por folha transparente contendo as linhas coloridas, sobreposta ao gráfico, impresso em folha comum, contendo o desenho da escala e linhas em preto.

Fig. 4.41- capacidade adsortiva x TCVV —————  
 percentual de remoção x TCVV - - - - -

TABELA 4.17 - Influência da vazão na eficiência dos CAG para a remoção de matéria orgânica (DQO).

CAG	Vazão (ml/min)	Prof. leito (m)	TCVV (min)	Matéria Orgânica		Porcentagem de remoção (%)
				$\frac{\text{mg DQO aplicado}}{\text{g CAG}}$	$\frac{\text{mg DQO retido}}{\text{g CAG}}$	
CAG A	54,8	1,10	32,2	93,3	54,68	65,1
CAG B	53,9	1,10	32,7	143,9	76,89	53,44
CAG A	96,6	1,15	18,1	203,2	113,19	55,7
CAG B	95,8	1,20	19,0	287,5	142,30	49,50
CAG A	146,7	1,10	11,4	261,2	135,50	51,89
CAG B	145,3	1,20	12,6	373,5	168,48	45,11

OBSERVAÇÃO: O volume de carvão ativado colocado nas colunas a cada ciclo operacional sempre foi o mesmo. As diferenças encontradas para as profundidades dos leitos deve-se provavelmente à lavagem inicial dos leitos com CAG, expandindo-os de maneira diferente.

carga de DQO aplicada por peso de CAG, resultante da utilização de uma maior vazão, esta redução percentual não representa uma redução na taxa de adsorção dos CAG; pelo contrário, ocorre uma elevação da mesma.

Determinações periódicas da concentração de alquil-benzeno-sulfonato (ABS) foram realizadas durante as campanhas intensivas a cada ciclo operacional.

Os resultados destas análises são apresentados na Tabela 4.18, na qual se verifica que a diminuição do TCVV proporciona também a diminuição da remoção percentual de ABS no tratamento dos efluentes secundários.

Os detergentes aniônicos tais como o ABS são facilmente removidos de um esgoto doméstico pela adsorção; e isto se deve principalmente pela relação entre a tensão superficial e a adsorção.

Detergentes como ABS podem reduzir drasticamente a tensão superficial, e assim causar o espalhamento da gota d'água na superfície, resultando num umedescimento da superfície.

Substâncias "acceptoras" dos detergentes são assim denominados "agentes umedescedores" ou agentes ativos de superfície. Se um material que tende a ser ativo na superfície estiver presente num sistema líquido, ocorrerá uma diminuição da tensão superficial sobre o movimento do soluto para a superfície. A migração da substância para a superfície ou limites desta, resulta numa redução do trabalho necessário para aumentar a área superficial, sendo que esta redução é proporcional à concentração do adsorbato na superfície. Por-

TABELA 4.18 - Remoção de Alquil-benzeno-sulfonato (ABS) no CAG utilizando TCVV diferentes.

	Vazão (ml/min)	Tempo de operação (h)	TCVV (min)	Concentração ABS (mg ABS/l)		
				Afluente	Efluente	% Remoção
CAG A	54,8	20:30	32,2	9,0	1,0	87,78
		68:30		8,2	1,2	85,36
CAG B	53,9	20:30	32,7	9,0	0,96	89,33
		68:30		8,2	2,56	68,78
CAG A	96,6	38:30	18,1	5,5	1,2	78,18
		87:00		6,06	2,06	66,00
CAG B	95,8	38:30	19,0	5,5	1,0	81,82
		87:00		6,06	3,54	41,58
CAG A	146,7	20:30	11,4	5,4	1,24	77,04
		68:30		4,9	2,68	41,63
CAG B	145,3	20:30	12,6	5,4	1,16	78,52
		68:30		4,9	3,34	31,84

tanto, o balanço de energia do sistema favorece a concentração adsortiva das substâncias superficialmente ativas na fase da interface (65).

Durante as campanhas intensivas realizadas, também se avaliou o desempenho dos CAG na remoção de alguns elementos traços, como o Zn, Pb e Cu, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.19.

As concentrações afluentes destes elementos-traço às colunas piloto são relativamente pequenas, certamente devido às características do esgoto doméstico. Portanto, para se verificar a habilidade destes CAG na remoção de elementos traços seria necessário a execução de testes específicos da remoção destes, bem como a utilização de concentrações afluentes representativas de elementos traços às colunas de CAG.

Ao se interpretar estes dados deve-se tomar muito cuidado, pois agentes complexos, agentes quelantes e bactérias poderão desempenhar um papel importante na distribuição destes metais (72).

Desse modo, ao tentar explicitar o motivo pelo qual a concentração de Zn se apresenta maior no efluente das colunas, certamente não se passaria do campo das suposições.

O fenômeno da remoção destes metais traços parece não estar completamente explanado (40, 67). No entanto, CULP et alii (1978), FORD (1976), LINSTEDT (1971) e McCARTY (1979), referem-se à utilização do CAG para a separação e remoção de certos elementos inorgânicos, como o Ce, Ba, Zn, Cd, Pb, Ni, Co, Cr. Sugestões para os mecanismos de remoção de inorgânicos, postulam que o mecanismo possa ser uma interação quími-

TABELA 4.19 - Remoção de Elementos-traço pelo CAG

IDENTIFICAÇÃO	Vazão ml/min	TCVV (min)	Tempo Operação (h)	Zn mg/l	Pb mg/l	Cu mg/l
Afluente				0,011	0,003	0,005
Efluente CAG A	54,8	32,2	44:30	0,003	0,001	0,004
Efluente CAG B	53,9	32,7		0,015	0,001	0,003
Afluente				0,008	0,004	0,004
Efluente CAG A	96,6	18,1	38,30	0,008	0,004	0,000
Efluente CAG B	95,8	19,0		0,002	0,001	0,000
Afluente				0,001	0,003	0,003
Efluente CAG A	146,7	11,4	45:00	0,004	0,001	0,000
Efluente CAG B	145,3	12,6		0,008	0,002	0,001

Obs.: Os valores apresentados, referem-se aos resultados das análises pontuais efetivadas a cada ciclo operacional.

ca direta entre substâncias orgânicas na água e traços inorgânicos, seguido pela adsorção destes orgânicos dentro dos poros de carvão. Entretanto, isto são apenas especulações. Definições precisas deste mecanismo necessitam um estudo mais detalhado (40).

#### 4.3 - COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DE TESTES DE ISOTERMAS EM BATELADA COM OS RESULTADOS DOS TESTES CONTÍNUOS COM COLUNAS PILOTO DE CAG

A remoção de cor e matéria orgânica das soluções testadas obtidos nos testes em batelada, não pode ser relacionada àquelas alcançadas nos leitos de CAG operados com diferentes TCVV e durante diferentes tempos de operação. Uma comparação dos testes executados é apresentada na Tabela 4.20.

Os dados obtidos a partir de testes de isotermas poderão ser utilizados para comparar os desempenhos entre tipos da CAG, podendo ainda dar estimativas do nível de tratamento possível de ser alcançado, da capacidade adsortiva teórica dos CAG, bem como fornecer uma estimativa aproximada da dosagem de CAG necessária para a remoção de um soluto a níveis desejados.

Observa-se ainda na Tabela 4.20, que as maiores capacidades adsortivas dos CAG verificados nos testes de isotermas são menores que aquelas obtidas nos testes de colunas piloto, exceto para a maior capacidade adsortiva de 500 mg DQO adsorvidas/g CAG, obtida nos testes de isotermas com o CAG A.

Quando os valores das capacidades adsortivas de um

TABELA 4.20 - Comparação entre Resultados Testes Isotermas X Testes Colunas

Concentração média Afluente		C O L U N A S				I S O T E R M A S			
		TCVV (min)		Capacidade adsortiva mg adsorv/g CAG		Concentração Inicial		Maior <sup>mg/g</sup> capacidade adsortiva alcançada	
		CAG A	CAG B	CAG A	CAG B	CAG A	CAG B	CAG A	CAG B
corante = 2,31g/l		50,3	49,8	1877	2672	1,90 g/l	1,95 g/l	1250(L)	920 (F)
Efluente Secundário	169 mg/l	32,2	32,7	54,7	76,9				
	157 mg/l	18,1	19,0	113,2	142,3	120 mg/l	125 mg/l	500(L)	72 (F)
	165 mg/l	11,4	12,6	135,5	168,5				

OBSERVAÇÃO: L = Isoterma Langmuir

F = Isoterma Freundlich

\*As capacidades adsorptivas dos CAG são referentes aos efluentes das colunas.

CAG nos testes de isotermas forem maiores do que nos testes de colunas, com CAG, diz-se que estas capacidades adsorptivas apenas podem ser alcançadas no início da operação das colunas de CAG (19).

ADAMS (1981) relatando a aplicação limitada das isotermas, verificou que a capacidade de adsorção do CAG (que aumenta com o gradiente de DQO), foi maior quando determinada em estudos de escoamento contínuo em colunas de CAG do que para as capacidades adsorptivas indicadas pelos testes de isotermas em batelada. A Figura 4.42 extraída de ADAMS (1981) relata os resultados obtidos.

No entanto, ADAMS (1981) atribuiu este fenômeno à remoção biológica nas colunas, admitindo parte desta maior capacidade de adsorção nas colunas, às possíveis diferenças entre os testes em batelada e testes contínuos.

A capacidade de operação de uma coluna é estabelecida pelo fornecimento contínuo de um gradiente de concentração na interface da zona de adsorção de um CAG virgem, quando este passa através da coluna, enquanto que o gradiente de concentração diminui com o tempo para os testes de isotermas em batelada.

#### 4.4 - O PROJETO DE UM ADSORVENTE - LEITO FIXO

Para o caso de adsorção de isotermas "favoráveis" (65), e para a qual a relação de equilíbrio entre a concentração do soluto na solução e no adsorvente num reator for conhecida, uma aproximação simples pode ser tomada para o pro

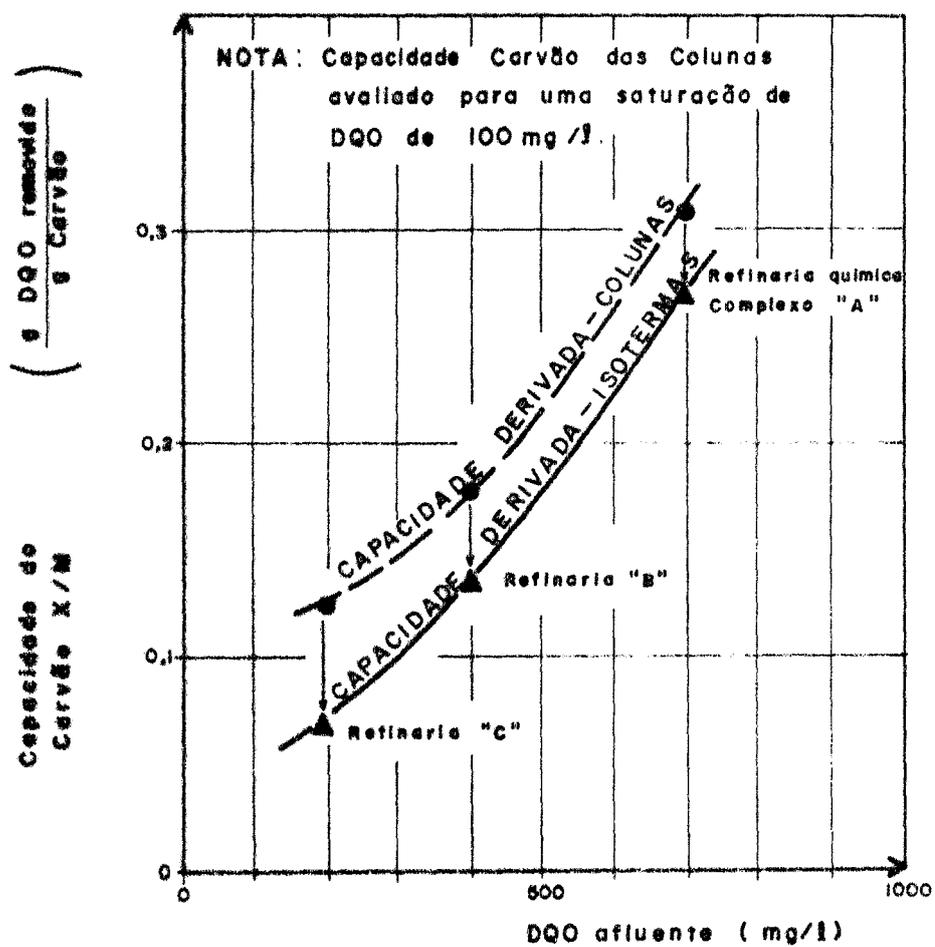


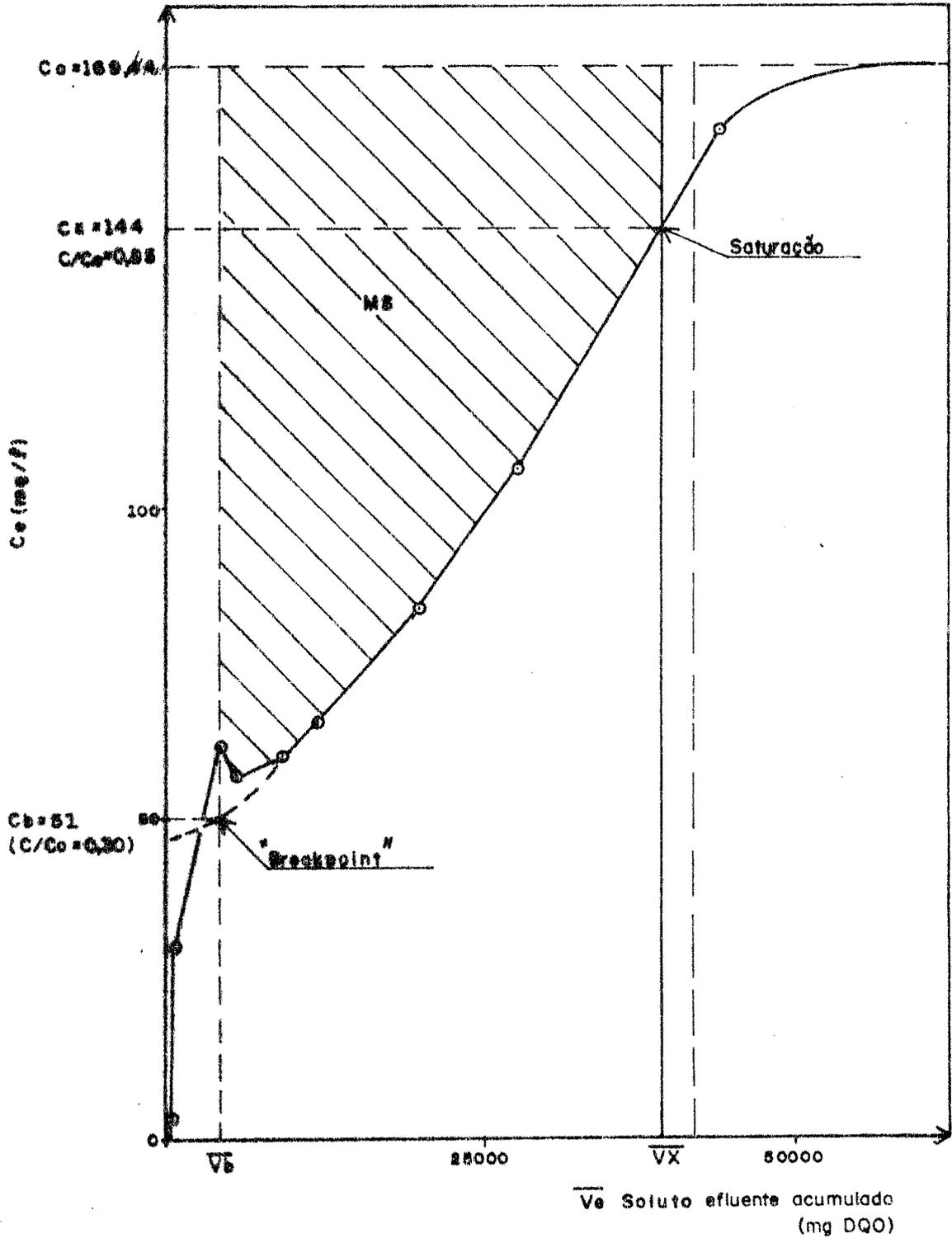
FIG. 4.42 - Capacidade de CAÇ em sistemas de betelada e sistemas de colunas  
Adaptada de ADAMS (1981)

jeto de adsorvente de leito fixo.

O projeto hidráulico básico e conceitos operacionais do escoamento por gravidade, pressão e adsorventes de escoamento do tipo leito-expandido são essencialmente os mesmos que para os filtros de leitos-granulares dos tipos correspondentes.

Tomando-se como exemplo uma curva de saturação ideal, baseada nos dados obtidos experimentalmente e adaptados na Tabela 4.21, e representados na Figura 4.43, agora expressa em termos de concentração de massa de soluto no efluente  $C$  e a quantidade total de massa de soluto removido do efluente secundário  $\bar{V}_e$ , que passou numa secção transversal unitária do adsorvente. WEBER (1972) idealiza uma curva de saturação que supõe a remoção completa do soluto acima dos estágios iniciais de operação. No entanto, analisando-se as curvas de saturação obtidas nos ciclos operacionais desenvolvidos, não se verificou a remoção total do soluto, o que reafirma o facto de que dependendo da concentração inicial do soluto e da quantidade de CAG utilizada, existe a possibilidade de parte deste soluto não ser removido e escoar para fora das colunas (65).

O "breakpoint" foi escolhido arbitrariamente quando  $C/C_0 = 0,30$ , o que representa uma concentração efluente  $C_b = 51$  mg/l. Numa concentração do efluente também arbitrariamente escolhida  $C/C_0 = 0,85$ , o que representou uma concentração do efluente  $C_x = 144$  mg/l próximo de  $C_0 = 169$  mg/l, o adsorvente foi considerado saturado. As unidades de massa para  $C$  e  $\bar{V}_e$  foram usadas para ilustrar o conceito de balanço



**FIG. 4.43** - Curva de saturação: concentração de DQO efluente x soluto efluente secundario acumulado  
 CAG A  
 TCVV - 32,2 min

TABELA 4.21 - Dados obtidos a partir da curva de saturação.

CAG A - TCVV = 32,2 min  
 DQO médio afluente = 169 mg/l

Volume escoado (l)	Massa DQO aplicado (mg)	C/Co	Massa que passa no efluente (mg DQO)	DQO* Efluente (mg/l)
1,8	305	0,02	6,1	3,4
16,65	2821	0,18	508	30,5
65,94	11173	0,37	4134	62,7
88,74	15036	0,34	5112	57,6
149,64	25355	0,36	9128	61,0
177,00	29991	0,39	11697	66,1
229,20	38836	0,50	19418	84,7
256,56	43472	0,63	27387	106,7
276,57	46862	0,94	44050	159,3

OBSERVAÇÃO: \* Os valores da DQO efluente foram calculados considerando a DQO média afluente de 169 mg/l

de massa no sistema de adsorção.

Para o propósito do projeto, dois parâmetros são de interesse primário: 1) a quantidade total de massa do efluente ( $\bar{V}b$ ) que atravessou a unidade de área de secção transversal no "breakpoint"; 2) a natureza da curva de saturação entre valores  $\bar{V}b$  e  $\bar{V}x$ . O desenvolvimento adotado a seguir, é o sugerido por Weber (63).

A zona de adsorção primária no adsorvente de leito-fixo representado pela curva de saturação na Figura 4.43, foi definida como aquela parte do leito sobre o qual houve uma redução da concentração de  $Cx$  para  $Cb$ , podendo também ser obtida através da equação 4.1.

O tempo total  $t_x$ , necessário para a zona de adsorção primária se estabilizar, movendo-se para baixo e para fora do leito, pode ser calculado por:

$$t_x = \frac{\bar{V}x}{F_m} \quad (4.2)$$

onde:  $\bar{V}x = 39500$  mg de DQO (do efluente);

$F_m =$  é a massa por tempo unitário por área de secção transversal unitária do leito afluyente;

$F_m =$  vazão média x concentração média = 9,285 mg DQO aplicada/min.

$$\text{Assim: } t_x = \frac{39500}{9,285} = 4254 \text{ min} = 70:54 \text{ horas}$$

O tempo necessário para o movimento da zona de adsorção primária para fora de seu próprio comprimento na coluna

após ter ficado equilibrada (estável) pode ser calculada por:

$$t\delta = \frac{\bar{V}_x - \bar{V}_b}{F_m} \quad (4.3)$$

onde:  $\bar{V}_b = 4000$  mg de DQO (efluente)

$$\text{assim: } t\delta = \frac{39500 - 4000}{9,285} = 3823 \text{ min} = 63:45 \text{ horas}$$

O comprimento da zona de adsorção primária, pode ser obtido de uma regra de três simples, considerando a profundidade do leito (1,10 m), o seu tempo de exaustão (70:54 h) e o tempo de exaustão da zona de adsorção primária (63:43 h) e cujo comprimento resulta em 0,99 m.

Para a profundidade L do leito de carvão, pode-se relacionar a profundidade com o tempo:

$$\frac{Z \cdot AD \cdot p}{L} = \frac{t\delta}{t_x - t_f} \quad (4.4)$$

onde:  $t_f$  = é o tempo necessário para o início da formação da zona de adsorção primária (h).

Substituindo-se os respectivos valores na equação 4.4 obtém-se:

$$\frac{0,99}{1,10} = \frac{63,72}{70,9 - t_f} \quad t_f = 13:33 \text{ horas}$$

A área hachureada na Figura 4.43 representa o montante do soluto adsorvido pelo carvão na zona de adsorção primária desde o "breakpoint" até a exaustão. Esta quantidade  $M_s$ , pode ser calculada pela integração da quantidade  $(C_0 - C)$  em  $\bar{V}_e$ , entre os limites de  $\bar{V}_x$  e  $\bar{V}_b$ . Contudo, isto não represen

ta a capacidade total do carvão dentro da zona de adsorção primária no "breakpoint". A capacidade total pode ser dada pelo produto de  $(\bar{V}_x - \bar{V}_b)C_o$ . Então, definindo-se a capacidade fracional  $f$ , para a continuidade da remoção do soluto da solução pelo CAG no "breakpoint" da zona de saturação, tem-se:

$$f = \frac{M_s}{(\bar{V}_x - \bar{V}_b)(1 - C_b/C_o)} \quad (4.5)$$

Para sistemas nos quais o tempo de formação  $t_f$  é muito pequeno ( $\approx$  zero) o valor de  $f$  se aproxima da unidade:

$$f = 1 - \frac{t_f}{t_\delta} \quad f = 1 - \frac{13:55}{63:72} = 0,7873$$

Utilizando-se a equação 4.5 e substituindo adequadamente os seus parâmetros tem-se que:

$$\begin{aligned} M_s &= f \cdot (\bar{V}_x - \bar{V}_b) \left(1 - \frac{C_b}{C_o}\right) = 0,787 (39500 - 4000) \cdot \left(1 - \frac{51}{169}\right) = \\ &= 19.529 \text{ mg DQO} \end{aligned}$$

A quantidade de total de soluto,  $S_s$ , que se acumulará na coluna no ponto de saturação completa (isto é, quando toda a coluna do adsorvente estiver em equilíbrio com a concentração do soluto  $C_o$  no afluente), é igual ao montante adsorvido,  $X$ , por unidade de massa do adsorvente  $M$  (capacidade adsortiva), vezes a massa total do adsorvente na coluna. Para uma coluna de área com secção transversal unitária e profundidade  $L$ ,

$$S_s = \rho_p \cdot \frac{X}{M} \cdot L \quad (4.6)$$

onde:  $\rho_p$  = densidade aparente do adsorvente na coluna. Ado-  
 tou-se para o cálculo o valor de  $\rho_p = 0,33$  g/ml, con-  
 forme fornecido pelo fabricante.

Desse modo:

$$S_s = 330.000 \text{ mg/dm}^3 \cdot 0,05468 \text{ mg DQO/mg CAG} \cdot 1,10 \\
 \text{dm} = 198.488 \text{ mg/dm}^2$$

A quantidade de soluto acumulado no adsorvente no  
 "breakpoint" será dado por:

$$S_b = \frac{X}{M} \cdot \rho_p \left[ (L - Z \cdot A_d \cdot p) + (1 - f) Z \cdot A_{dp} \right] \quad (4.7)$$

$$S_b = 0,05468 \cdot 330.000 \left[ (1,10 - 0,99) + (1 - 0,787) \cdot 0,99 \right] = 5790 \text{ mg/dm}^2$$

e a percentagem de saturação neste ponto será.

$$\% \text{ saturação "breakpoint"} = \frac{L - Z \cdot A_d \cdot p \cdot (f)}{D} \cdot 100 \quad (4.8)$$

$$= \frac{1,10 - 0,99 \cdot 0,787}{1,10} = 29,17\%$$

A aproximação simplificada do projeto, também supõe o conhecimento da taxa de transferência do soluto da solução,  $k^o_\alpha$ . A transferência do soluto da solução para o adsorvente ocorre essencialmente em três passos distintos, como indicado anteriormente (ítem 2.3).

O termo de transferência de massa total, será dado por  $k^o_\alpha$ , onde  $k^o$  é um coeficiente de transferência de massa total, e  $\alpha$  é a área superficial externa do adsorvente sólido por unidade de volume do leito (65).

Tomando-se os dados do exemplo anterior, a massa de matéria orgânica aplicada na coluna de CAG, com um tempo  $t_o$  tal de operação de 92:18 horas, foi de 46862 mg DQO.

Sabendo-se que foram utilizados 352 g de CAG, correspondendo a um volume de leito de  $1,672 \text{ dm}^3$ , e que a eficiência do processo de tratamento neste ciclo operacional para a remoção de DQO do efluente secundário ficou em 65,1%, teremos:

$$k^0 = 1,56 \cdot 10^{-5} \text{ mg DQO removido/g CAG} \cdot \text{min}$$

$$\alpha = 1,684 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$$

Adotou-se para o cálculo, um valor médio de área superficial de  $800 \text{ m}^2/\text{g CAG}$ . Portanto, a taxa de transferência do soluto da solução para o adsorvente,  $k^0 \cdot \alpha$ , neste exemplo será de  $262,74 \text{ mg DQO/m}^3 \text{ CAG} \cdot \text{min}$ .

#### 4.5 - LIMITAÇÕES E EXTRAPOLAÇÃO PARA UM SISTEMA PLENO DE CAG

Um projeto de leitos-fixos requer a realização de testes em batelada e testes em coluna piloto, para sua posterior aplicação no projeto de um sistema em escala plena (11).

Os testes em batelada permitem a aquisição rápida de uma quantidade considerável de informações com baixo custo. As isotermas de adsorção e as curvas de saturação podem fornecer dados da capacidade teórica e a cinética de saturação de um adsorbato. No entanto, estes resultados não podem ser usados para o projeto de sistemas em escala plena até que a aplicabilidade dos dados seja testada em sistemas com compostos orgânicos com níveis de concentração semelhantes encontrados na solução aquosa a ser tratada. Para determiná-los, geralmente se efetuam estudos em escala piloto de tamanho mé

dio.

Testes em escala-piloto podem fornecer informações sobre a eficiência de vários sistemas alternativos de CAG, e das características hidráulicas.

Tais resultados podem então ser utilizados para formular um projeto preliminar visto que a concentração de matéria orgânica afluyente às colunas em escala piloto é representativa, e a capacidade adsortiva dos CAG para sistemas de escala plena, bem como a matéria orgânica residual para operações em escala plena não terão variações significativas.

Um fenômeno difícil de ser extrapolado de uma coluna-piloto para um sistema em escala plena, será o grau de atividade biológica nas colunas. Uma proliferação biológica excessiva numa coluna tenderá a causar o anaerobismo, a colmatção e problemas de odores que dificilmente se detectam nos testes em escala piloto (1). Portanto, quando se desenvolver um sistema de tratamento com o CAG em escala plena, será necessário um controle do crescimento biológico excessivo.

Este controle poderá ser efetuado através da elevação do nível de OD no afluyente às colunas de CAG, reduzindo a possibilidade da produção de  $H_2S$ , da atividade das bactérias anaeróbicas e fornecendo condições favoráveis para o desenvolvimento de um novo sistema de CAG.

O CAG adsorve matéria orgânica dos efluentes secundários fornecendo o substrato para o crescimento biológico que em condições favoráveis proporciona a elevação do tempo de serviço dos CAG, e a remoção de materiais não adsorvíveis devido à atividade biológica. Tais sistemas de CAG são denomi

nados de sistemas de carvão ativado biológico (23).

Colunas piloto de CAG podem ainda, produzir efeitos hidráulicos consideravelmente diferentes daqueles que ocorrem em adsorventes maiores. Recomenda-se a utilização de um sistema de maior porte, incorporando no projeto da instalação os efeitos de um sistema real.

## 5 - CONCLUSÕES

- 1 - As máximas capacidades adsorvidas dos CAG A e CAG B obtidas nos testes de isotermas de remoção de cor, adotando um diâmetro médio dos grânulos de carvão ativado de 1,02 mm, e um tempo de agitação de 60 min, foram de 1250 e 920 mg de corante ads./g de CAG, respectivamente.

Para os efluentes secundários de esgotos domésticos, as maiores capacidades adsorptivas dos CAG A e CAG B obtidas, foram respectivamente de 500 a 72 mg DQO adsorvido/g CAG.

Altas capacidades adsorptivas, como as obtidas para o CAG A na remoção de matéria orgânica no teste de isotermas de efluentes secundários, não podem ser comparados aos testes em colunas com CAG, pois a adsorção nos testes de isotermas está em equilíbrio e não simulam efeitos de origem química ou biológica que possam ocorrer no adsorvente nos testes de coluna

Portanto, a realização de testes de batelada para a determinação de isotermas de adsorção, será aconselhável quando se desejar fazer uma avaliação rápida e/ou uma comparação de diferentes tipos de CAG para o tratamento de uma solução ou composto específico.

- 2 - As unidades do sistema de tratamento constituídas de colunas piloto utilizando os CAG A e CAG B, apresentaram respectivamente, uma eficiência de 75,71% e

73,92 % na remoção de cor, cuja concentração afluyente média foi de 2,31 g corante/l de solução.

A capacidade adsortiva do CAG A obtida para um TCVV de 50,3 min, foi de 1877 mg corante ads./g CAG, enquanto que para o CAG B utilizando um TCVV de 49,8 min, a capacidade adsortiva foi de 2672 mg de corante adsorvido/g CAG.

As remoções de matéria orgânica do efluente secundário, utilizando colunas piloto de CAG, foram de 65,13%; 55,7% e 51,89% com o CAG A, e 53,44%; 49,5% e 45,11% com o CAG B. O tempo para atingir o "breakpoint" ( $C/C_0 = 0,50$ ) foi de aproximadamente 75 ± 5:00 horas. As concentrações médias afluentes de matéria orgânica a esta unidade do sistema de tratamento foram de 169 mg/l; 157 mg/l e 165 mg/l de DQO.

Especificação	CAG	TCVV (min)	Concentração afluyente (mg/l)	Remoção (%)	Capacidade adsortiva mg/g CAG
Remoção de cor	A	50,3	2,31 g/l	75,71	1877
	B	45,8	2,31 g/l	73,92	2672
Remoção de matéria orgânica de efluente secundário		32,2	169	65,13	54,70
	A	18,1	157	55,70	113,19
		11,4	165	51,89	135,50
		32,7	169	53,44	76,90
	B	19,0	157	49,50	142,30
		12,6	165	45,11	168,50

As capacidades adsorptivas do CAG A utilizando TCVV de 32,2 min; 18,1 min e 11,4 min, foram de 54,7; 113,19 e 135,5 mg DQO adsorvido/g CAG, respectivamente. Para o CAG B, utilizando TCVV de 32,7 min; 19,0 min e 12,6 min, foram de 76,9; 142,3 e 168,5 mg DQO adsorvido/g CAG.

- 3 - A capacidade adsorptiva dos CAG A e CAG B é inversamente proporcional ao TCVV, portanto, uma elevação do TCVV, mantendo-se a vazão constante e variando-se a profundidade do leito, não produzirá maior eficiência na utilização dos CAG, mas proporcionará uma maior percentagem de remoção.
- 4 - Devido às propriedades que prevalecem na superfície do CAG, estes apresentam-se bastante apropriados para a adsorção de materiais tensoativos que possuem um caráter hidrofóbico. Com a concentração afluente de ABS variando de 5,4 a 9,0 mg ABS/l, o CAG A apresentou nos testes experimentais realizados, uma concentração do efluente 1,0 a 2,86 mg ABS/l. Para o CAG B a concentração do efluente obtida foi de 0,96 - 3,54 mg ABS/l.
- 5 - Os CAG A e CAG B adsorveram pequenas quantidades de Pb, Cu e Zn presentes no efluente secundário. No entanto, as concentrações afluentes dos elementos traços eram muito pequenas para fornecer dados mais conclusivos da remoção destes de um esgoto doméstico por um sistema de CAG.

Desse modo, para conhecer o mecanismo de remoção destes elementos traços por adsorção, fazem-se necessários estudos específicos à concentrações representativas.

- 6 - Durante o desenvolvimento do trabalho experimental, pôde

- se verificar que o critério de projeto para sistemas de adsorção com CAG, deverá ser susceptível:
  - Aos constituintes da água residuária ou esgoto doméstico, sua classificação em termos de adsorbabilidade, e o potencial tóxico do efluente;
  - Aos efeitos do tipo de CAG selecionado, com relação às características hidráulicas;
  - À necessidade de unidades de pré-tratamento para controlar os sólidos suspensos (orgânicos e inorgânicos), oxigênio dissolvido, população biológica e outros constituintes que podem afetar o desempenho do adsorvente.
- 7 - As características da estrutura dos CAG, tornam-no um adsorvente com grande aplicabilidade no tratamento de água para abastecimento e águas residuárias industriais. De modo a alcançar uma utilização ótima deste adsorvente, é necessário a compreensão dos mecanismos que governam a adsorção nos poros do adsorvente.

O emprego da adsorção no tratamento de água para abastecimento e águas residuárias pode ser recomendado quando:

- Resíduos industriais tiverem altas concentrações de compostos orgânicos dissolvidos, de difícil remoção e potencialmente tóxicas;
- Esgotos domésticos: apresentarem vazões afluentes concentradas (altas cargas e/ou misturas provenientes de

poluentes refratários das indústrias), e

- Águas de abastecimento apresentarem problemas de cor, odor, sabor e presença de compostos orgânicos potencialmente prejudiciais à saúde da população servida.

## RECOMENDAÇÕES

- 1 - Recomenda-se o prosseguimento da pesquisa utilizando efluentes secundários melhor tratados, pois, o nível elevado de SS afluente aos sistemas de CAG promove uma rápida diminuição da capacidade adsortiva dos CAG testados.
  
- 2 - Recomenda-se que sejam realizados estudos específicos de adsorção de íons metálicos, pesticidas, compostos tensoativos e outros compostos orgânicos, determinando ao longo do tempo as respectivas curvas de saturação.

## 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ADAMS, Carl E. Jr.; FORD, Davis & ECKENFELDER, Wesley Jr. 1981. *Development of design and operational criteria for wastewater treatment, activated carbon adsorption.* Nashville, Enviro Press, 493p.
- 2 - ARBUCLÉ, Wm. Brian. 1980. Premature exhaustion of activated carbon columns. In McGUIRE, Michael J. & SUFFET, Irwin H., eds. *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase.* Ann Arbor, Ann Arbor Science, v.2, p.237-52.
- 3 - AWWA. 1974. AWWA Standard for granular activated carbon. *Journal American Water Works Association*, Washington, 66(11):672-81, Nov.
- 4 - BADOREK, Diane L.; THIEM, Leon T. & O'CONNOR, John T. 1980. Removal of trihalomethanes and total organic carbon from drinking water by adsorption onto several granular activated carbons. In: McGUIRE, Michael J. & SUFFET, Irwin H. eds. *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase.* Ann Arbor, Ann Arbor Science. v.2, p.71-84.
- 5 - BELFORT, Georges. 1980. Adsorption on carbon; theoretical considerations. *Environmental Science & Technology*, New York, 14(8):910-4, Aug.
- 6 - BORNEFF, J. 1980. Elimination of carcinogens (excluding haloforms) by activated carbon. In: McGUIRE, M.J. & SUFFET, I.H. eds. *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase.* Ann Arbor, Ann Arbor Science. v.1, p.145-56.
- 7 - BRENER, L. & RICHARD, Y. 1980. Pilot plant experiments to determine design and operational parameters for granular activated carbon treatment. In: McGUIRE, M.J. & SUFFET, I.H. eds. *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase.* Ann Arbor, Ann Arbor Science. v.2, p.163-77.
- 8 - CAIO, Francisco de Assis; ALEM, Pedro Sobrinho & BIGALLI, Dino. 1979. Ativação de hulhas, lignitos e turfas brasileiras - produção e aplicação em operações de saneamento. *Revista Brasileira de Tecnologia.* São Paulo, (10):93-107, Outubro.

- 9 - CAIO, Francisco de Assis; ALEM, Pedro Sobrinho & BIGALLI, Dino. 1979. Estudo das propriedades superficiais, sorptivas e mecânicas das hulhas, lignitos e turfas brasileiras. *Revista Brasileira de Tecnologia*, São Paulo, (10):109-127, Outubro.
- 10 - CAIRO, Patrick R. et alii. 1979. Pilot plant testing of activated carbon adsorption systems. *Journal American Water Works Association*, Washington, 71 (11):660-73, Nov.
- 11 - CAIRO, Patrick R., et alii. 1980. The application of bench-scale and pilot-scale studies for control of chemical contaminants in drinking water. In: MCGUIRE, M.J. & SUFFET, I.H. eds. *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase*. Ann Arbor, Ann Arbor Science. v.2, p.3-26.
- 12 - CHOW, D.K. & DAVID, M.M. 1977. Compounds resistant to carbon adsorption in municipal wastewater treatment. *Journal American Water Works Association*, Washington, 69(10):555-61, Oct.
- 13 - CINI, R.; PANTANI, F. & GIUSEPPE, S. 1980. Physicochemical aspects of the use of activated carbon in drinking water treatment. In: MCGUIRE, M.J. & SUFFET, I.H., eds. *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase*. Ann Arbor, Ann Arbor Science, v.1, p.425-46.
- 14 - CLEASBY, J.L.; STANGL, E.W. & RICE, G.A. 1975. Development in backwashing of granular filters. *Journal of the Environmental Engineering Division*. New York, 105(5):713-27, Oct.
- 15 - COOPER, Robert D. 1977. Health consideration in use of tertiary effluents. *Journal of the Environmental Engineering Division*, New York, 103(1):37-45, Feb.
- 16 - CRITTENDER, John C. & WEBER, Walter J. Jr. 1978. Predictive model for design of fixed-bed adsorbers: parameter estimation and model development. *Journal of the Environmental Engineering Division*, New York, 104(2):185-97, Apr.
- 17 - CRITTENDEN, John C. & WEBER, Walter J. Jr. 1978. Predictive model for design of fixed-bed adsorbers: single-component model verification. *Journal of the Environmental Engineering Division*, New York, 104(3): 433-43, June.
- 18 - CRITTENDEN, John C. & WEBER, Walter J. Jr. 1978. Model for design of multicomponent adsorption systems. *Journal of the Environmental Engineering Division*, New York, 104(6):1175-95, Dec.

- 19 - CULP, R.L.; WESNER, G.M. & CULP, G.L. 1978. *Handbook of advanced wastewater treatment, "Activated carbon adsorption and regeneration"*. 2a. edição, New York Litton Educational Publishing, Inc. p.166-248.
- 20 - DEWALLE, Foppe B. & CHIAN, Edward S.K. 1974. Removal of organic matter by activated carbon columns. *Journal of the Environmental Engineering Division*, New York, 100(5):1089-103, Oct.
- 21 - DIGIANO, Francis A. & WEBER, Walter J. Jr. 1973. Sorption kinetics in infinite-bath experiments. *Journal Water Pollution Control Federation*, Washington, 45(4):713-25, Apr.
- 22 - ECKENFELDER, W.W. Jr. & FORD, D.L. 1970. *Water pollution control; experimental procedures for process design*. Austin, Jenkins. 269p.
- 23 - EPA. 1973. *Process design manual for carbon adsorption*. Ohio, Outubro n.p.
- 24 - EPA. 1978. *Interim treatment guide for controlling organic contaminants in drinking water using granular activated carbon*. Cincinnati. n.p.
- 25 - FERRARA, A. Peter. 1980. Controlling bed losses of granular activated carbon through proper filter operation. *Journal American Water Works Association*. Washington, 72(1):60-3, Jan.
- 26 - FOCHTMAN, Edward G. & DOBBS, Richard A. 1980. Adsorption of carcinogenic compounds by activated carbon. In: MCGUIRE, M.J. & SUFFET, I.H. eds. *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase*. Ann Arbor, Ann Arbor Science. v.1, p.157-66.
- 27 - FORD, Davis. 1976. Current state of the art of activated carbon treatment. 93p. presented on: Forum on management of Petroleum Refinery Wastewaters, Tulsa, Oklahoma, 26-29, January.
- 28 - FORNWALT, H.J. & HUTCHINS, R.A. 1966. Purifying liquids with activated carbon. *Chemical Engineering*, New York, 73(8):179-184, April - 11.
- 29 - FORNWALT, H.J. & HUTCHINS, R.A. 1966. Purifying liquids with activated carbon. *Chemical Engineering*, New York, 73(10):155-160, May - 9.
- 30 - GIUSTI, D.M.; CONWAY, R.A. & LAWSON, C.T. 1974. Activated carbon adsorption of petrochemicals. *Journal Water Pollution Control Federation*, Washington, 46(5):947-65, May.

- 31 - HACH CHEMICAL COMPANY. 1981. *Cod Reactor*; Model 16.500. Loveland. 16p.
- 32 - HACH CHEMICAL COMPANY. s.d. *Bottle manometric apparatus*; model 2173 B. Loveland. 17p.
- 33 - HENDRICKS, D. 1978. "Adsorption" Notas de aula da Colorado State University. 85p.
- 34 - HUANG, Ju-Chang & HARDIE, Michael G. 1971. Treatment of refinery waste by physicochemical processes. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, New York, 97(8):505-21, Aug.
- 35 - HUTCHINS, Roy A. 1980. Liquid-phase adsorption: Maximizing performance. *Chemical Engineering*, New York, 80(4):101-10, Feb. 25.
- 36 - HYDE, Robert Andrew. 1980. Removal of haloforms and pesticides by granular activated carbon. In: MCGUIRE, M.J. & SUFFET, I.H. eds. *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase*. Ann Arbor, Ann Arbor Science. v.2, p.137-61.
- 37 - ISHIZAKI, Chanel & COOKSON, John T, Jr. 1973. Adsorption of sulfur-containing taste and odor compounds. *Journal Water Pollution Control Federation*, Washington, 45(3):515-22, Mar.
- 38 - JOHN, P.B. 1975. Carbon from lignite or coal: which is better? *Chemical Engineering*, New York, 82(9): 113-6, April - 28.
- 39 - LAWSON, C.T.; BOOTH, A.C. & HOVIUS, J.C. 1979. Activated carbon for tertiary treatment of organic chemical wastewaters - bench and pilot-scale experience. Proceeding of the 33<sup>rd</sup> INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE. May 9, 10, 11 - Purdue University, Michigan.
- 40 - LINSTEDT, D.; HOUCK, C.P. & CONNOR, J.T. 1971. Trace element removal in advanced wastewater treatment process. *Journal Water Pollution Control Federation*, Washington, 43(7):1507-13, July.
- 41 - MAQSOOD, R. & BENEDEK, A. 1977. Low temperature organic removal and denitrification in activated carbon columns. *Journal Water Pollution Control Federation*, Washington, 49(10):2107-17, Oct.
- 42 - MATTSON, James S. & KENNEDY, Frank W. 1971. Evaluation criteria for granular activated carbons. *Journal Water Pollution Control Federation*, Washington, 43(11):2210-6, Nov.

- 43 - McCARTY, Perry et alii. 1979. Operational experiences with activated carbon adsorbers at water factory 21. *Journal American Water Works Association*, Washington, 71(11):683-9, Nov.
- 44 - McCREARY, John J. & SNOEYINK, Vermon L. 1977. Granular activated carbon in water treatment. *Journal American Water Works Association*, Washington, 69(8): 437-44, Aug.
- 45 - McGUIRE, Michael J. & SUFFET, Irwin A. 1978. Adsorption of organic from domestic water supplies. *Journal American Water Works Association*, Washington, 70(11):621-36, Nov.
- 46 - McGUIRE, Michael J. & SUFFET, Irwin A. eds. 1980. *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*. Ann Arbor, Ann Arbor Science, 2v.
- 47 - MEIJERS, Adrian P. et alii. Objectives and procedures for CAG treatment. *Journal American Water Works Association*, Washington, 71(11):628-37, Nov.
- 48 - PARKHURST, J.D. et alii. 1967. Pomona activated carbon pilot plant. *Journal Water Pollution Control Federation*, Washington, 39(10):70-81, Oct.
- 49 - RAMALHO, R.S. 1977. Tertiary treatment of wastewaters. In: *Introduction to wastewater treatment processes*. New York, Academic Press. Capitulo 8, p.343-400.
- 50 - RIZZO, Joseph L. & SHEPHERD, Austin R. 1977. Treating industrial wastewater with activated carbon. *Chemical Engineering*, New York, 84(1):95-100, January - 3.
- 51 - ROBERTS, P.V. & STUMM, Werner. 1974. Behandlung von Kommunalem Abwasser mit Aktivkohle. *Gas-Wasser-Abwasser*, Zurich, 54:78-88, separatum n° 479
- 52 - ROOK, J.J. 1976. Haloforms in drinking water. *Journal American Water Works Association*, Washington, 68(3): 168-172, March.
- 53 - SCHALEKAMP, Maarten. 1979. The use of GAC filtration to ensure quality in drinking water from surface sources. *Journal American Water Works Association*, Washington, 71(11):638-47, Nov.
- 54 - SCHULHOF, Pierre. 1979. An evolutionary approach to activated carbon treatment. *Journal American Water Works Association*, Washington, 71(11):648-59, Nov.

- 55 - SLECHTA, A.F. & CULP, G.L. 1967. Water reclamation studies at the South Tahoe Public Utility District. *Journal Water Pollution Control Federation*, Washington, 39(5):195, May.
- 56 - SONTHEIMER, Heinrich. 1979. Design criteria and process schemes for CAG filters. *Journal American Water Works Association*, Washington, 71(11):618-22, Nov.
- 57 - SONTHEIMER, Heinrich et alii. 1980. Competitive adsorption of dissolved organics on activated carbon. In: McGUIRE, M.J. & SUFFET, I.H. eds. *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase*. Ann Arbor, Ann Arbor Science, v.1, p.193-211.
- 58 - SPATH, O.H.J.P.; CROOK, J. & GREENBERG, E. 1973. Public health aspects of organic in water. *Journal American Water Works Association*, Washington, 65(6): 495, June.
- 59 - STANDARD methods for the examination of water and wastewater. 1976. 14 ed. Washington, American Public Health Association. 1193p.
- 60 - SUFFET, I.H. 1980. An evaluation of activated carbon for drinking water treatment: A National Academy of Science Report. *Journal American Water Works Association*, Washington, 72(1):41-9, Jan.
- 61 - SUIDAN, M.T.; KIM, B.R. & SNOEYINK, V.L. 1980. Reduction of free and combined chlorine with granular activated carbon. In: McGUIRE, M.J. & SUFFET, I.H. eds. *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase*. Ann Arbor, Ann Arbor Science, v. 1, p.397-424.
- 62 - TIEN CHI. 1980. Bacterial growth and adsorption in a granular activated carbon column. In: McGUIRE, M. J. & SUFFET, I.H. eds. *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase*. Ann Arbor, Ann Arbor Science. v.2, p.303-21.
- 63 - TOFFLEMIRE, T.J.; HETLING, L.J. & SHUSTER, W.W. 1973. Activated carbon adsorption and polishing of strong wastewater. *Journal Water Pollution Control Federation*, Washington, 45(10):2166-79, Oct.
- 64 - WEBER, Walter J. Jr.; HOPKINS, Charles & BLOOM, Ralph Jr. 1970. Physicochemical treatment of wastewater. *Journal Water Pollution Control Federation*, Washington, 42(1):83-99, Jan.

- 65 - WEBER, Walter J. Jr. 1972. *Physicochemical Processes for water quality control - adsorption*. John Wiley & Sons, Inc. New York. p.198-259.
- 66 - WEBER, W.J.Jr. & VAN VLIET, B.M. 1980. Fundamentals concepts for application of activated carbon in water and wastewater treatment. In: McGUIRE, M.J. & SUFFET, I.H. eds. *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase*. Ann Arbor, Ann Arbor Science. vol.1, p.15-41.
- 67 - WESNER, G.M. & RUSSEL, L.C. 1972. Wasterwater reclamation and seawater desalination. *Journal Water Pollution Control Federation*, Washington, 44 (10):1932-9, Oct.
- 68 - WILDE, Kenneth A. 1980. Multicomponent adsorption column parameter studies. In: McGUIRE, M.J. & SUFFET, I.H. eds. *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase*. Ann Arbor, Ann Arbor Science. v.1, p.251-72.
- 69 - WOOD, P.R. & DeMARCO, J. 1979. Treatment of groundwater with granular activated carbon. *Journal American Water Works Association*, Washington, 71 (11):674-82, Nov.
- 70 - YING, Wei-Chi & WEBER, Walter J. Jr. 1979. Bio-physicochemical adsorption systems model. *Journal Water Pollution Control Federation*, Washington, 51 (11):2661-77, Nov.
- 71 - YEVJEVICH, Vujica. 1972. *Probability and statistics in hydrology*. Water resources publications. Fort Collins, Colorado, USA. 302p.
- 72 - YOHE, T.L.; SUFFET, I.H. & COYLE, J.T. 1980. Monitoring and analysis of aqueous chlorine effects on granular activated carbon pilot contactors. In: McGUIRE, M.J. & SUFFET, I.H. eds. *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase*. Ann Arbor, Ann Arbor Science. v.2, p.27-69.

Apêndice 1 -

TABELA 4.1

Dados para a Determinação Isotermas  
CAG - B - Remoção, cor

Diâmetro médio da partícula: 1,02 mm  
Tempo de agitação: 1 h  
pH: 2,8

Temperatura	Peso de Carvão por volume Solução (g/l) M	corante residual (g/l) C	Corante ads. (g/l) X	Corante ads. Peso carvão X/M (mg/g)
159C <sup>±</sup> 19	0,0	C <sub>s</sub> = 1,95	-	-
	0,5	1,55	0,40	800
	1,25	1,00	0,95	760
	2,0	0,60	1,35	680
	4,0	0,20	1,75	440
	8,0	0,40	-	-
259C <sup>±</sup> 19	0,0	C <sub>s</sub> = 1,90	-	-
	0,5	1,50	0,40	800
	1,25	1,00	0,90	720
	2,0	0,60	1,30	650
	4,0	0,25	1,65	412
	8,0	0,55	-	-
359C <sup>±</sup> 19	0,0	C <sub>s</sub> = 1,90	-	-
	0,5	1,50	0,40	800
	1,25	1,10	0,80	640
	2,0	0,80	1,10	550
	4,00	0,40	1,50	375
	8,0	0,55	-	-

TABELA 4.2

Dados para a Determinação de Isotermas

CAG - A - Remoção de Cor

Diâmetro médio: 1,02 mm

Tempo de agitação: 1 h

pH: 2,9

Temperatura	Peso de Carvão por volume Solução (g/l) M	corante residual (g/l) C	Corante ads. (g/l) X	Corante ads. Peso carvão X/M (mg/g)
159C ± 19	0,0	Cs = 1,95	-	-
	0,5	1,50	0,45	900
	1,25	1,00	0,95	760
	2,0	0,70	1,25	625
	4,0	0,25	1,70	425
	8,0	0,55		
259C ± 19	0,0	Cs = 1,80	-	-
	0,5	1,30	0,50	1000
	1,25	1,00	0,80	640
	2,0	0,70	1,10	550
	4,0	0,40	1,40	350
	8,0	0,50		
359C ± 19	0,0	Cs = 1,90	-	-
	0,50	1,55	0,35	700
	1,25	1,15	0,75	600
	2,0	0,98	0,92	460
	4,0	0,60	1,30	325
	8,0	0,55	1,35	168

TABELA 4.4

Dados para a Determinação de Isotermas

CAG B - Esgoto doméstico

Diâmetro médio: 1,02 mm

Tempo de agitação: 1 h

	Peso de Carvão por volume Solução (g/l) M	DQO residual (mg/l) C	DQO adsorvida (mg/l) X	$\frac{\text{DQO adsorvida}}{\text{Peso carvão}}$ (mg/g) X/M
Temperatura: $15^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$  pH: 7,3	0,0	Cs = 125	-	-
	0,5	100	25	50
	1,25	80	45	36
	2,0	65	60	30
	4,0	45	80	20
	8,0	30	95	11,9
Temperatura: $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$  pH: 7,1	0,0	Cs = 110	-	-
	0,5	90	20	40
	1,25	74	35	28
	2,0	65	45	22,5
	4,0	50	60	15
	8,0	35	75	9,4
Temperatura: $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$  ph: 7,1	0,0	Cs = 130	-	-
	0,5	115	15	30
	1,25	105	25	20
	2,0	95	35	17,5
	4,0	75	55	13,8
	8,0	60	70	7,6

TABELA 4.5

Dados para a Determinação de Isotermas  
CAG A - Esgoto doméstico

Diâmetro médio: 1,02 mm

Tempo de agitação: 1 h

Temperatura	Peso de Carvão por volume. Solução (g/l) M	DQO residual (mg/l) C	DQO adsorvida (mg/l) X	$\frac{\text{DQO adsorvida}}{\text{Peso carvão}}$ (mg/g) X/M
Temperatura $15^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$ pH: 7,0	0,0	Cs = 120	-	-
	0,5	95	25	50
	1,25	75	45	36
	2,0	65	55	27,5
	4,0	55	65	16,5
	8,0	40	80	10
Temperatura $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$ pH: 6,65	0,0	Cs = 125	-	-
	0,5	95	30	60
	1,25	90	35	28
	2,0	75	50	25
	4,0	60	65	16,3
	8,0	55	70	8,8
Temperatura $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$ pH: 7,1	0,0	Cs = 120	-	-
	0,5	95	25	50
	1,25	85	35	28
	2,0	75	45	22,6
	4,0	60	60	15
	8,0	55	65	8,0

TABELA 4.12

Representação dos Resultados da Remoção de matéria Orgânica (DQO) obtidos nos testes de coluna piloto com CAG - 1º Ciclo operacional.

	Tempo oper. (h)	Vazão no intervalo (ml/min)	Volume de esgoto escoado ( l )	Co(3) mg/l	CONCENTRAÇÃO EFLUENTE (mg/l)		
					110cm(4) 32,2min (5)	85cm 22,8min	55cm 14,3 min
C	0:30	60	1,8	185	8	10	12
	5:00	55	16,6	255	45	50	68
A	20:30	53	65,9	170	63	72	72
	30:00	44	88,7	185	60	62	85
G	44:30 (1)	70	149,6	165	60	84	95
	54:00	48	177,0	185	72	80	115
A	68:00	60	229,2	150	75	90	105
	78:00	48	256,6	115	72	90	-
	92:30	23(2)	276,6	115	108	-	-
					110cm 32,7min	80cm 23,0min	50cm 14,4min
C	0:30	60	1,8	185	55	60	70
	5:00	48	14,8	255	70	72	85
A	20:30	53	64,1	170	70	70	85
	30:00	45	89,7	185	62	70	85
G	44:30(1)	63	144,5	165	85	105	110
	54:00	55	175,9	185	95	115	115
B	68:65	65	232,4	150	95	105	110
	78:00	48	259,8	115	70	75	80
	92:30	45	298,9	115	72	85	95

- OBSERVAÇÕES: (1) Operação de lavagem  
 (2) Valor desconsiderado para o cálculo de vazão média  
 (3) Concentração de DQO afluente (mg/l)  
 (4) Profundidade do ponto de coleta  
 (5) TCVV

TABELA 4.13

Representação dos Resultados da Remoção de Matéria Orgânica (DQO) obtidos nos testes de coluna piloto com CAG - 2º ciclo operacional.

	Tempo oper. (h)	Vazão no intervalo (ml/min)	Volume de esgoto escoado (l)	Co (3) mg/l	CONCENTRAÇÃO EFLUENTE (mg/l)		
					115cm(4) 18,1min(5)	85cm 13,8min	55cm 8,9min
C	1:00	115	6,9	140	15	15	30
	16:30	88	88,7	160	46	60	60
	26:30	86	140,3	150	58	60	62
A	38:30	120	226,7	170	60	80	90
	48:00	118	294,0	170	70	75	115
G	63:00(1)	83	368,7	142	70	72	94
	67:00	105	393,0	-	-	-	-
A	74:00	93	432,9	175	95	105	120
	87:00	108	517,2	130	85	90	105
	97:00	115	586,2	175	100	120	120
	112:00	70(2)	649,2	160	100	120	125
					120cm(4) 19,0min(5)	90cm 14,6min	60cm 9,7min
C	1:00	115	6,9	140	28	40	
	16:30	88	88,7	160	45	58	
	26:30	92	143,9	150	62	75	
A	38:30	100	215,9	170	62	85	
	48:00	93	268,9	170	105	110	
G	63:00 (1)	105	363,5	142	94	100	
	67:00	100	387,5	-	-	-	
B	74:00	88	424,4	175	85	90	
	87:00	115	514,1	130	80	85	
	97:00	108	578,9	175	130	115	
	112:00	72(2)	643,7	160	110	108	

OBSERVAÇÕES: (1) operação de lavagem (5) TCVV  
 (2) valor desconsiderado para o cálculo de vazão média  
 (3) Concentração de DQO afluente (4) Profundidade de ponto de coleta

TABELA 4.14

Representação dos Resultados da Remoção de Matéria Orgânica (DQO) obtidos nos testes de coluna piloto com CAG - 3º Ciclo Operacional.

	Tempo oper. (h)	Vazão no intervalo (ml/min)	Volume de es- goto escoado (l)	Co(3) mg/l	CONCENTRAÇÃO EFLUENTE (mg/l)		
					110cm(4) 11,4min(5)	80cm 8,9min	50cm 5,6min
C	1:00	155	9,3	155	68	72	80
	6:30	148	58,1	152	44	52	52
A	20:30	148,5	182,9	157	44	52	52
	30:30	144	269,3	200	80	80	95
G	45:00(1)	135	386,7	215	95	110	110
	54:00	152,5	469,1	142	80	90	105
A	69:00	153	606,8	124	75	90	100
	75:00	135	679,7	135	85	105	110
	90:00	125	792,2	210	145	155	180
					120cm(4) 12,6min(5)	90cm 10,1min	60cm 6,7min
C	1:00	155	9,3	155	72	75	85
	6:30	140	55,5	152	57	77	77
A	20:30	138	171,4	157	62	77	87
	30:30	140	255,4	200	70	96	115
G	45:00(1)	150	385,9	215	120	95	120
	54:00	155	469,6	142	90	100	110
B	69:00	160,5	614,1	124	85	95	95
	75:00	145	692,4	135	90	108	115
	90:00	113	794,1	210	175	180	190

OBSERVAÇÕES: (1) Operação de lavagem (4) Profundidade do ponto de coleta  
 (2) Valor desconsiderado para o cálculo da vazão média  
 (3) Concentração de DQO afluente (mg/l) (5) TCVV

Apêndice 3

ANTEPROJETO DE UM SISTEMA DE TRATAMENTO AVANÇADO DE ESGOTOS DOMÉSTICOS UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO GRANULAR -

Estação: Paso D'Areia - IAPI - Porto Alegre.

Dados obtidos a partir de testes em coluna piloto com CAG-

TCVV - 11,4 min = 0,19 h

Capacidade adsortiva do CAG A - 135,5 mg DQO ads./g

CAG

Taxa de aplicação - 144 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/dia

Remoção percentual - 51,8%

Parâmetros adotados para o projeto de um sistema de colunas real com CAG -

População - 20.000 habitantes

Taxa de consumo d'água - 200 l/hab/dia

Coefficiente de retorno - 0,8

Concentração média de DQO do efluente secundário -  
90 mg/l

Tipo de contactor - escoamento descendente, leito fixo.

Pré-tratamento - Decantador primário, filtro biológico e filtro de areia.

$$\begin{aligned} \text{Vazão de projeto} &= \frac{20.000 \text{ hab} \cdot 0,8 \cdot 200 \text{ l/hab/dia}}{1000} = \\ &= \underline{\underline{3.200 \text{ m}^3/\text{dia}}} \end{aligned}$$

Massa de matéria orgânica afluyente às colunas de CAG:

$$= 3.200.000 \text{ l/dia} \cdot 90 \text{ mg/l} = 2,88 \cdot 10^8 \text{ mg DQO/dia}$$

Massa de matéria orgânica a ser removida:

$$= 2,88 \cdot 10^8 \cdot 0,90 = \underline{2,592 \cdot 10^8 \text{ mg DQO/dia}}$$

Quantidade de CAG necessária:

$$= 2,592 \cdot 10^8 \text{ mg DQO/dia} \div (135,5 \text{ mg DQO/g CAG} \cdot 0,518) =$$

$$= \underline{3,69 \text{ toneladas de CAG/dia}}$$

Para evitar que a zona de adsorção primária se desloque para fora do leito adsorvente antes de se completar o ciclo operacional, adotou-se um coeficiente de segurança de 1,2. Logo, a quantidade de CAG necessária será de:

$$3,69 \cdot 1,2 = \underline{4,43 \text{ toneladas de CAG/dia.}}$$

Considerando um peso específico do adsorvente de 0,33 g/ml, o volume ocupado pelo CAG nas colunas poderá ser obtido dividindo-se o peso de CAG necessário pelo peso específico do adsorvente.

Portanto, V o volume ocupado pelo CAG será de 13,42 m<sup>3</sup>/dia.

Considerando que um ciclo operacional se completa em 10 dias, o volume de CAG a ser utilizado nas colunas neste período será de 134,2 m<sup>3</sup>.

Adotando-se uma profundidade para o leito de CAG de 4,0 m., a área de secção transversal necessário será de

$$134,2 \text{ m}^3 \div 4,00 \text{ m} = 35,55 \text{ m}^2$$

Adotando uma forma cilíndrica para o contactor, o fator de forma a ser utilizado poderá ser de 1,5 (SANKS, Robert L. 1980. *Water Treatment Plant Design for the Practicing Engineer* - Design of granular media filter units. Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan. p.682).

Conseqüentemente, o diâmetro da coluna será:

$$= 4,0 \div 1,5 = 2,70 \text{ m.}$$

Para este sistema de colunas, serão necessárias seis colunas com  $5,73 \text{ m}^2$ , perfazendo num total  $34,4 \text{ m}^2$ .

Verificação da taxa de aplicação:

$$3.200 \text{ m}^3/\text{dia} \div 34,4 \text{ m}^2 = \underline{93 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{dia}}$$

OBSERVAÇÃO - O desenvolvimento de cálculo, bem como as dimensões adotadas para as colunas, servem apenas para fins ilustrativos. No projeto real de um sistema utilizando CAG, deve-se levar em consideração, entre outros fatores, o formato da coluna, o número de contactores e o tipo de operação do sistema. Uma análise Benefício-Custo detalhada poderá indicar qual a melhor alternativa para o projeto de um sistema utilizando o CAG.

Apêndice 4

## CONCEITOS UTILIZADOS

APHA - Unidades baseadas nos padrões da "American Public Health Association". Derivada da comparação da cor de uma água residuária com uma solução padrão de Potássio Cloroplatinada. Uma cor de 70000 APHA é equivalente àquela solução padrão tendo uma concentração de 70000 mg/l.

TESTES EM BATELADA - Testes executados em grupo com um volume de solução pré-estabelecido.

BREAKPOINT - Representa o ponto na curva de saturação em que - para todos os propósitos práticos - a concentração da solução do efluente está em equilíbrio com a solução afluente. A partir do "Breakpoint" a remoção adicional do soluto se reduzirá rapidamente até um valor próximo a zero.

ZONA DE ADSORÇÃO PRIMÁRIA - Representa a profundidade crítica mínima de carvão necessária, a uma vazão específica, para prevenir uma saturação da coluna logo após o início do escoamento.

Apêndice 5

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- APHA - American Public Health Association
- b - Constante de equilíbrio da equação de Langmuir (ml de adsorvente/mg de adsorbato)
- B - Constante que expressa a energia de interação com a superfície
- CAG - Carvão Ativado Granular
- C.U. - Coeficiente de Uniformidade
- C' - Concentração local do soluto na superfície interna da fase sólida (mg/l)
- C - Concentração do soluto em equilíbrio (mg/l)
- Cefl - (equação 2.4) Concentração do soluto efluente no reator (mg/ml)
- Cb - Concentração do soluto no breakpoint na curva de saturação (mg/l)
- Ce - Concentração do soluto na fase fluida em equilíbrio com a concentração da fase sólida coexistente (mg/l)
- Cex - Concentração local do soluto na fase sólida que prevalece na superfície externa (mg/l)
- Co - Concentração inicial do soluto (mg/ml)
- Cs - Concentração de saturação do soluto (mg/l)
- Cx - Concentração no ponto de saturação na curva de saturação (mg/l)
- C(Z)t - Concentração do sorbato C à profundidade Z do lei-

- to, e que é função do tempo de operação  $t$
- D - Coeficiente de dispersão para o meio poroso à velocidade  $\bar{V}$  ( $m^2/\text{min}$ )
- EPA - U.S. Environmental Protection Agency
- ETE - Estação de Tratamento de Esgotos
- f - Capacidade fracional de remoção do leito de CAG desde o breakpoint até a saturação
- Fm - Massa por tempo unitário por área de secção transversal unitária do leito afluyente (mg DQO aplicado /min)
- $k^0$  - Termo de transferência de massa total
- kf e n - Constantes características da isoterma de Freundlich
- Kf - Coeficiente de transferência de massa para difusão pelicular (mg removido/g CAG)
- Ks - Coeficiente de transferência de massa para a difusão superficial interna (mg removido/g CAG)
- L - Profundidade do leito de CAG (m)
- Ms - Solute adsorvido pelo CAG na zona de adsorção primária desde o breakpoint até a saturação (mg)
- nm - Nanometros
- P - Porosidade do leito
- Q - Vazão (ml/min)
- Qf - Vazão de saída no reator (ml/min)
- Qi - Vazão afluyente ao reator (ml/min)
- Qo - Número de moles do solute adsorvido por unidade de adsorvente formando uma monocamada completa na superfície (mg de adsorbato/g de adsorvente)

- Sb - Quantidade total de soluto acumulado no adsorvente no breakpoint ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )
- So - Declividade da curva de saturação quando  $C/Co = 0,50$
- Ss - Quantidade total de soluto acumulado na coluna no ponto de saturação completa ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )
- Tb - Tempo para atingir o breakpoint quando  $C/Co = 0,10$  (h)
- Tf - Tempo necessário para o início da formação da zona de adsorção primária (h)
- Ts - Tempo para atingir o ponto de saturação quando  $C/Co = 0,80$  (h)
- tx - Tempo necessário para a zona de adsorção primária se locomover para fora do leito adsorvente (h)
- t $\delta$  - Tempo necessário para o início do movimento da zona de adsorção primária para fora do seu próprio comprimento na coluna, após atingir o equilíbrio (h)
- TCVV - Tempo de Contato a Volume de leito Vazio (min)
- V - Volume do reator (ml)
- $\bar{V}$  - Velocidade do escoamento intersticial (m/min)
- $\bar{V}_e$  - Quantidade total de massa de soluto removido do efluente secundário (mg)
- $\bar{V}_b$  - Quantidade total de massa do efluente no breakpoint (mg)
- $\bar{V}_x$  - Quantidade total de massa do efluente no ponto de saturação
- Vo - Volume de solução escoado quando  $C/Co = 0,50$
- Z.Ad.p. - Zona de Adsorção Primária (m)

- $X/M$  - Peso de adsorbato por unidade de peso do adsorvente em equilíbrio  $C$  (mg/g)
- $\partial \bar{X} / \partial t$  - Taxa de utilização da partícula
- $(\partial c / \partial t)_o$  - Taxa líquida observada na mudança da concentração da solução no reator (mg/ml/min)
- $(\partial c / \partial t)_r$  - Taxa da reação (mg/ml/min)
- $\partial C / \partial t$  - Taxa líquida da mudança da concentração do sorbato
- $\partial C / \partial z$  - Termo da taxa líquida de convecção
- $\partial C / \partial z^2$  - Termo da taxa líquida de dispersão
- $(d X/M / dT^o)_f$  - Variação da capacidade de adsorção do adsorvente ao longo do tempo para a difusão pelicular
- $(d X/M / dT^o)_s$  - Variação da capacidade de adsorção do adsorvente ao longo do tempo para a difusão superficial interna
- $P$  - Peso específico das partículas do adsorvente (mg/ml)
- $P_p$  - Densidade aparente do adsorvente na coluna (g/ml)
- $\alpha$  - Área efetiva para a transferência de massa através da película por unidade de volume do leito ( $m^{-1}$ )
- $\xi$  - Porosidade entre as partículas
- $\approx$  - Aproximadamente
- $>$  - Maior
- $<$  - Menor