

Utilização de carvões ativados nacionais no tratamento de águas residuárias (*)

Dieter Wartchow (1)
Amadeu F. da Rocha Freitas (2)
Sérgio João de Luca (3)

ABSTRACT:

Two types of Brazilian activated carbons were tested for removal of organic loads from wastewaters.

Isotherm tests and adsorption column tests were made under different hydrodynamic conditions to evaluate the relative efficiency of this technology in the removal of COD and ABS. The influence of factors such as temperature, contact time and pH in the adsorption of the wastewaters was investigated.

Two types of wastewaters were used: wastewater 1 — a synthetic solution of an organic acid for simulating liquid industrial wastes; wastewater 2 — the effluent of a municipal biological secondary wastewater treatment plant, to study the advanced treatment of domestic sewage.

The results show high removal rates of COD for the first wastewater and low removal rates of COD for the second. On the other hand, high removal rates of ABS from the secondary effluent were achieved with the activated carbons tested.

RESUMO

Resultados de um estudo sobre o tratamento de águas residuárias por duas marcas comerciais de carvões ativados granulares nacionais são apresentados. Testes de isotermas e em colunas de adsorção foram executados sob diferentes condições hidrodinâmicas de escoamento para avaliar a eficiência desta tecnologia na remoção de DQO e ABS. A influência de fatores como temperatura, pH e tempo de contato na adsorção foi analisada. Dois tipos de águas residuárias foram testados:

afluente 1 — solução sintética com um corante orgânico simulando águas residuárias industriais;

afluente 2 — efluente de uma estação de tratamento secundária para simular o tratamento avançado de esgotos domésticos.

Os resultados mostram alta remoção de DQO para o afluente 1 e baixa remoção de DQO para o afluente 2. Por outro lado, alta remoção de ABS foi conseguida no tratamento avançado de esgotos domésticos.

1. INTRODUÇÃO

A adsorção envolvendo a acumulação entre fases, tais como líquido-sólido, ou a concentração na superfície ou face interna, é um fenômeno bastante significativo na maioria dos processos físico-químico-biológicos que ocorrem na natureza.

O processo de adsorção é regido por um fenômeno de superfície, na qual uma substância é extraída de uma fase e concentrada na superfície da outra. Este fenômeno resulta de forças ativas dentro de fases limites ou nas proximidades da superfície.

A adsorção em sólidos, especialmente no carvão ativado, passou a ser de grande utilidade na purificação de águas de abastecimento e de águas residuárias.

O carvão ativado em pó tem sido utilizado no tratamento de águas de abastecimento, principalmente para a remoção de compostos orgânicos causadores de problemas de odor, sabor e/ou cor. Ultimamente tem-se utilizado o CAG-carvão ativado granular, na remoção de compostos orgânicos sintéticos, na remoção de compostos orgânicos (precursores) que reagem com desinfetantes produzindo subprodutos da desinfecção, na remoção de compostos orgânicos tóxicos ou mutagênicos e na remoção e recuperação de compostos orgânicos e inorgânicos de interesse econômico (6, 8).

A principal vantagem do uso do carvão ativado granular é a sua regeneração, aumentando a economicidade do processo de adsorção.

2. OBJETIVOS DA PESQUISA

A pesquisa para avaliar o desempenho de carvões ativados granulares na-

cionais no tratamento de dois tipos de águas residuárias desenvolveu-se em duas etapas:

— determinação das isotermas de equilíbrio de adsorção para os dois afluentes para determinação da capacidade de adsorção;

— determinação das taxas de adsorção sob diferentes condições hidrodinâmicas de fluxo, através dos testes em colunas.

A eficiência do processo era medida em termos de remoção de DQO para o afluente 1 e em termos de remoção de DQO e ABS para o afluente 2.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. — Materiais

Dois tipos de águas residuárias foram utilizados:

afluente 1 — solução sintética contendo um corante orgânico (sal bissódico de ácido 1 — (4 — sulfonaftilazo) 2 — naftol — 6 — (sulfônico), popularmente conhecido como "Q-suco" para simular águas residuárias industriais;

afluente 2 — efluente de uma estação secundária de tratamento biológico de esgotos domésticos para simular o tratamento avançado.

Os carvões ativados granulares nacionais eram de origem vegetal, ativados a alta temperatura, caracterizando-se por sua basicidade. Os carvões utilizados foram os produzidos pela Carbomafra S. A., Curitiba, e pela Tanac S. A., Montenegro/RS. O CAG Carbomafra GM foi designado carvão A e o CAG Tanacarbo, designado carvão B.

Para a determinação das isotermas de equilíbrio de adsorção adaptou-se um aparelho de "Warburg" fabricado pela GCA/Precision Científic, o qual proporcionava a agitação dos frascos contendo o carvão e um volume de 125 ml de amostra, sob condições controladas de temperatura.

Os testes em colunas foram realizados em colunas de adsorção de 4 cm de diâmetro/2 m de altura. Estas colunas, nos testes de adsorção do efluente secundário de esgotos domésticos, eram precedidas de um filtro de areia para remover sólidos que fossem colmatar os poros dos CAGs.

(*) Trabalho apresentado no XII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental/Balneário Camboriú — SC — 20 a 25 de novembro/1983

(1) — Engenheiro Civil
— Mestre em Engenharia Civil — Área de Concentração: Recursos Hídricos e Saneamento no IPH/UFRGS.
(2) — Engenheiro civil
— Doutor em Engenharia Sanitária
— Prof. do Curso de Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento do IPH/UFRGS.
(3) — Engenheiro civil
— Ph.D em Engenharia Ambiental
— Prof. do Curso de Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento do IPH/UFRGS.

Quadro 1 — Resultados dos Testes de Isotermas

CAG	IDENTIFICAÇÃO	CONC. INICIAL (mg/l)	TEMPERATURA	CAPACIDADE MÁXIMA* DE ADSORÇÃO (mg ADSORBATO / g CAG)
A	Remoção de DQO	1850	15	990
		1650	25	1180
		1800	35	850
	Afluente 1	120	15	70
		125	25	69
		120	35	57
B	Remoção de DQO	1860	15	920
		1800	25	910
		1800	35	890
	Afluente 1	125	15	72
		110	25	45
		130	35	33

* Calculada pela isoterma de Freundlich (coeficiente de Correlação = .9 8)

Para comparar o desempenho dos dois CAGs sob as mesmas condições dinâmicas de escoamento adotou-se um sistema de contato descendente, operado por gravidade em paralelo. A principal razão da utilização deste sistema deveu-se à facilidade de controle de matéria em suspensão e à grande experiência em outros países no uso de estações-piloto deste gênero em testes de tratamento de águas residuais. (5, 7).

3.2 — Determinação da capacidade de adsorção e das taxas de adsorção

O procedimento experimental utilizado para a determinação de isotermas em batelada foi sugerido por (1, 4, 10). Os resultados foram obtidos tratando-se volumes preestabelecidos de amostras com uma série de pesos conhecidos de carvão. A mistura carvão-amostra líquida era agitada a temperatura constante. Após atingir o equilíbrio, a amostra era filtrada e a concentração residual de DQO ou ABS avaliada utilizando-se um método quantitativo apropriado (13).

A operação de um sistema de adsorção em carvão ativado lembra a operação de filtros granulares de areia (11). As taxas de aplicação foram de 36.26 ml/min para o carvão A e de 36.66 ml/min para o carvão B, quando do teste do primeiro afluente. Para o segundo afluente, as taxas utilizadas foram para o carvão A, 54.8, 96.6 e 146.7 ml/min e para o carvão B 53.9, 85.8 e 145.3 ml/min. Estas pequenas

diferenças nos ajustes das vazões eram devidas a variações não controláveis nos rotâmetros utilizados. Estas taxas de aplicação estão dentro das recomendações da EPA (1973) para o diâmetro das colunas utilizadas. O tempo de contato a volume vazio (TCVV), parâmetro importante no projeto de um sistema de CAG, foi determinado considerando-se a profundidade do leito de adsorção e as taxas de aplicação (2).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. — Capacidade Adsorativa — Testes de isotermas

Os dados obtidos a partir dos testes de isotermas são apresentados no Quadro 1. Os dados ajustam-se muito bem a isotermas de Freundlich, mostrando que no equilíbrio há a formação de monocamada. No quadro são apresentadas também as capacidades máximas de adsorção para as concentrações de saturação testadas.

Pode-se observar o efeito da temperatura no processo de adsorção.

Constata-se que existe uma tendência de aumento de capacidade adsorativa com o decréscimo de temperatura, comprovando a influência deste fator em processos de adsorção. A temperatura afeta a taxa de transporte e de difusão no meio líquido e, consequentemente, a taxa de reação superficial (5).

A figura 1 mostra a comparação dos dois carvões sob idênticas condições

de teste. O CAG A apresenta-se mais adequado para operações em leitos adsorventes do que o CAG B. O CAG A possui maior capacidade adsorativa à concentração de saturação, ou seja, maior capacidade reserva. Isto talvez possa ser em parte explicado pelo maior número de iodo do carvão A. Por outro lado o CAG B mostra-se mais útil para o uso em batelada, já que na figura uma menor declividade das isotermas de Freundlich indica uma maior capacidade de adsorção para faixas menores de concentração.

A capacidade de adsorção para o afluente 1 é muito maior do que a capacidade de adsorção para o afluente 2. Quando existem múltiplos solutos para adsorver existe a competitividade entre os mesmos afetando a capacidade de adsorção. Também no caso de esgotos domésticos há que se considerar que por melhor que seja a filtração para remoção de sólidos em suspensão, sempre existem partículas sólidas minúsculas que colmatam a superfície dos carvões diminuindo a área superficial para adsorção.

A capacidade de adsorção dos carvões nacionais testados para o afluente 1 é semelhante à capacidade de adsorção dos carvões ativados importados (Filtrisorb, 300). (7). O número de descoloração em teste-padrão do Filtrisorb 300 é de 11.3 g/100 g enquanto o CAG A e B tem número de descoloração de 10.9 e 11.1 g/100 g, respectivamente.

Isto atesta que para certos usos a tecnologia nacional de produção de

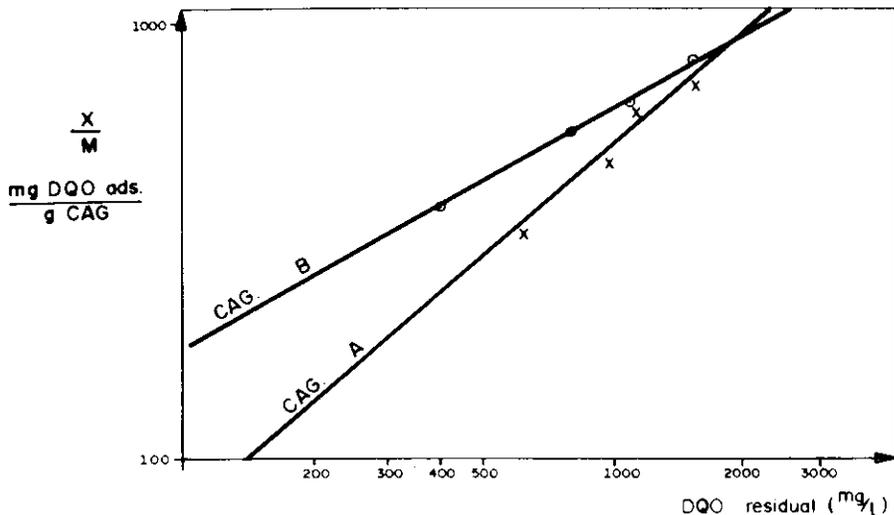


Fig. 1 — Afluentes 1 — Comparação das isothermas de adsorção

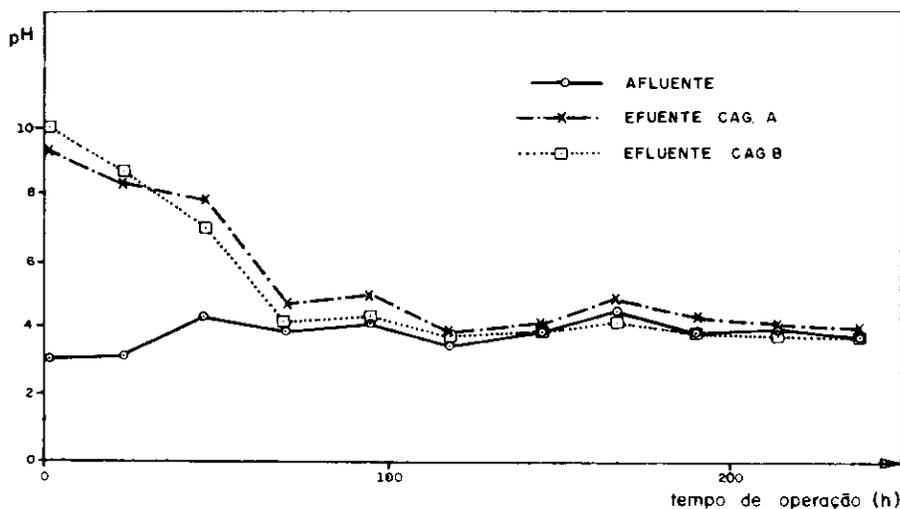


Fig. 2 — Afluentes 1 — Variação de pH

carvão ativado granular já é competitiva com os carvões importados.

4.2 — Taxas de adsorção — Testes em colunas

Os testes em coluna são de extrema utilidade pois mostram o comportamento de carvões ativados granulares sob condições de uso real. Destes testes pode-se tirar uma série de informações como tempo ótimo de contato, necessidades de pré-tratamento, taxas de adsorção sob diferentes condições hidrodinâmicas de fluxo, características de saturação, influência da lavagem dos leitos e capacidade dos sistemas de regeneração.

Os carvões utilizados são carvões básicos. O afluente 1 tinha pH ácido, favorecendo a adsorção como mostra a figura 2. Esta basicidade dos carvões é uma propriedade inerente ao processo de ativação dos carvões utilizados. Esta capacidade de adsorção de ácidos está sendo testada para remoção de acidez e controle de pH de drena-

gem ácida de minas de carvão. (14)

A figura 3 mostra a evolução da adsorção ao longo do tempo para o afluente 1. A curva mostra que os carvões testados se prestam para a adsorção de corantes orgânicos com altas taxas

de adsorção em tempos econômicos. Também é mostrada na figura o efeito da lavagem para remoção de sólidos da superfície do carvão. Existe uma recuperação parcial da capacidade adsorptiva na lavagem, devido ao rompimento do equilíbrio de adsorção àquela concentração e também devido à remoção de sólidos que estariam impedindo o acesso do soluto aos lugares de adsorção.

A medida que aumenta o tempo de contato nas colunas, aumenta a profundidade do leito, existe ainda uma maior porcentagem de remoção de DQO ainda que a capacidade adsorptiva decresça, devido a uma diminuição da concentração de equilíbrio (quadro 2).

A figura 4 mostra a evolução da adsorção de DQO do afluente 2, esgotos domésticos. Desta curva nota-se, que no início do processo, existe uma remoção de matéria orgânica comparável à do afluente com um único soluto. A medida que procede o teste, a adsorção diminui devido principalmente à colmatação dos poros do carvão por sólidos em suspensão.

Um problema encontrado na operação de adsorção do efluente secundário de esgotos domésticos é a variabilidade da concentração afluente. Isto provoca variações na concentração de saturação com consequentes ajustes e desajustes nas taxas de adsorção. No caso de um único soluto, a evolução da curva de saturação é mais uniforme, devido à existência de um maior controle das concentrações afluentes às colunas.

Na figura 4 pode-se observar que a concentração de DQO do efluente das colunas, após 45 horas de operação, é maior que a concentração inicial. Este fenômeno pode ser comparado à desorção, análogo ao "efeito cromatográfico", e que resulta quando um composto orgânico é desorvido devido

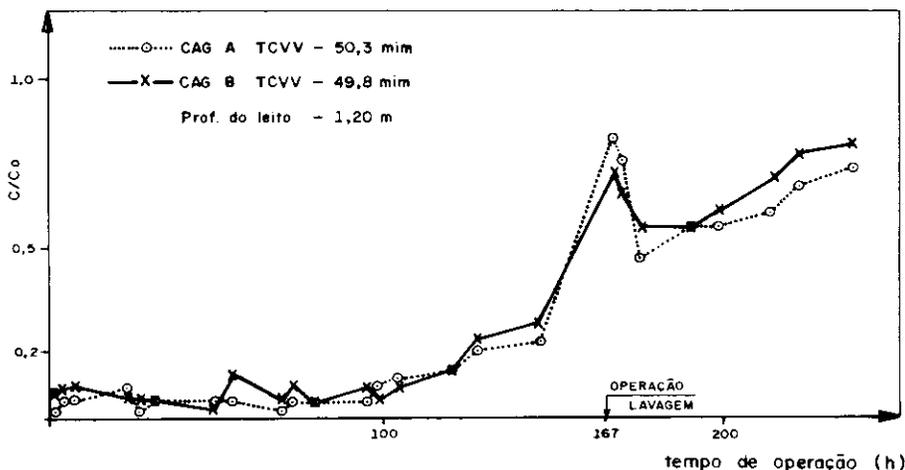


Fig. 3 — Curva de saturação: C/Co x tempo de operação (afluente 1)

Quadro 2 — Resultados dos Testes em Coluna — Afluente 1 —
Influência do TCVV na Capacidade Adsorviva dos CAGs A e B

CAG	VAZÃO (ml/min)	C _s (DQO)* (mg/l)	Prof. do Leito (m)	TCVV** (min)	TAXA DE ADSORÇÃO mg DQO/g CAG/min	% Remoção
A	36.3	2310	0.30	12.6	471.4	59.9
			0.60	25.2	120.4	61.2
			0.90	37.7	61.4	70.0
			1.20	50.3	37.3	75.5
B	36.7	2310	0.30	12.4	568.7	48.8
			0.60	24.9	172.3	59.3
			0.90	37.3	87.9	67.9
			1.20	49.8	53.6	73.9

* C_s (DQO) - Concentração de Saturação

**TCVV - Tempo de Contato a Volume Vazio

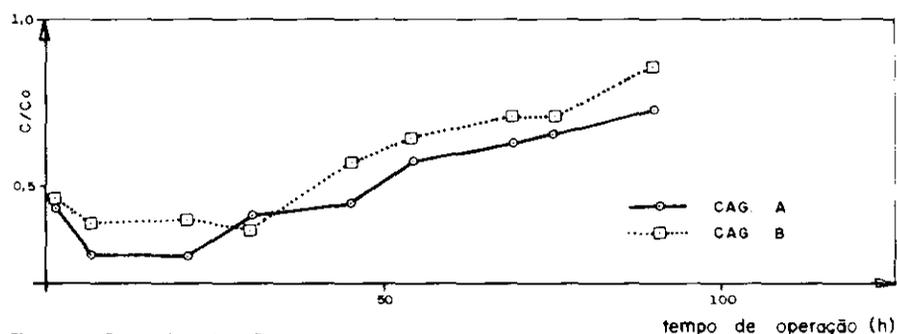


Fig. 4 — Curva de saturação
C/Co x tempo de operação (afluente 2)

a competitividade existente quando se testam solutos múltiplos (3). Esta característica importante da adsorção, onde o deslocamento de espécies de menor afinidade com o adsorvente por outras com maior afinidade, resulta num aumento da concentração daquelas substâncias no efluente. Este facto é de grande importância quando as espécies a serem adsorvidas são tóxicas (9).

No quadro 3 verifica-se que aumentando o tempo de contato a volume vazio há um aumento da remoção média de DQO do esgoto doméstico. No-

Quadro 3 — Resultados dos Testes em Coluna — Afluente 2 —
Influência do TCVV na Capacidade Adsorviva dos CAGs A e B

CAG	VAZÃO MÉDIA (ml/min)	CONCENTRAÇÃO MÉDIA AFLUENTE (DQO) (mg/l)	PROFUNDIDADE LEITO (m)	TCVV (min)	TAXA DE ADSORÇÃO (mg DQO ADSORVIDO / /g CAG/min)	% DE REMOÇÃO
CAG A	54,8	169	0,50	14,3	6,03	55,7
			0,80	22,8	2,79	58,8
			1,10	32,2	1,70	65,13
CAG B	53,9	169	0,50	14,4	8,42	45,25
			0,80	23,0	3,56	47,11
			1,10	32,7	2,35	53,44
CAG A	96,6	157	0,55	8,9	20,15	42,2
			0,85	13,8	9,94	49,9
			1,15	18,1	6,25	55,7
CAG B	95,8	157	0,60	9,7	24,72	41,7
			0,90	14,6	11,87	45,2
			1,20	19,0	7,49	49,5
CAG A	146,7	165	0,50	5,6	42,07	40,4
			0,80	8,9	16,63	45,3
			1,10	11,4	11,88	51,9
CAG B	145,3	165	0,60	6,7	47,07	33,2
			0,90	10,1	20,82	42,2
			1,20	12,6	13,37	45,1

Quadro 4 — Resultados dos Testes em Coluna — Afluente 2 — Remoção de Alquil-Benzeno-Sulfonato (ABS) nos CAGs A e B Utilizando Diferentes TCVV

	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	68:30	12,6	5,4	1,16	78,52
		68:30		4,9	3,34	31,84

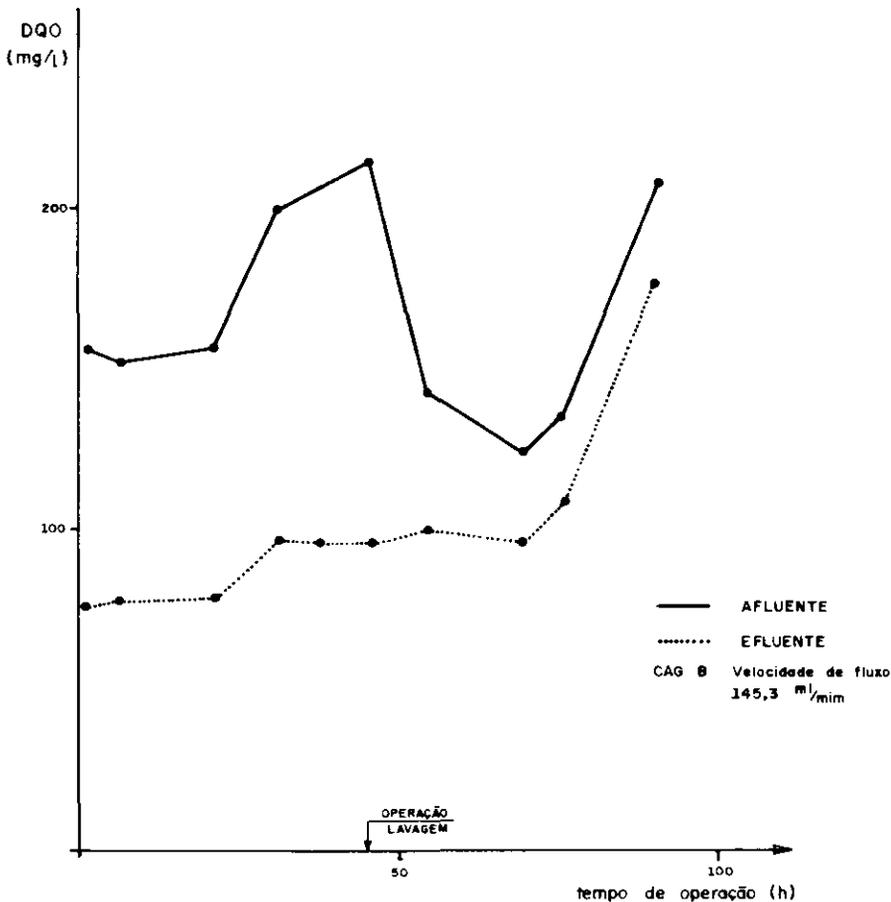


Fig. 5 — Concentração DQO x tempo de operação (afluente 2)

ta-se também que apesar dos percentuais de remoção da matéria orgânica para o CAG B serem menores que para o CAG A, a taxa de utilização do carvão B (mg DQO adsorvido/g CAG) é mais elevada que a taxa de utilização do CAG A. Isto é devido à menor densidade aparente do CAG B.

Ainda que um aumento da vazão diminua a remoção percentual de DQO, as taxas de adsorção aumentam devido à aplicação de uma maior carga aos carvões. Então, um meio-termo entre aumento de vazão e aumento de taxa de adsorção (maior utilização do carvão) deve ser encontrado no projeto em escala real.

No quadro 4 são apresentados dados de remoção de ABS do afluente (2). Conseguiu-se uma alta taxa de remoção destes detergentes aniônicos confirmando a experiência internacional no assunto (9).

5. LIMITAÇÕES DOS TESTES PARA UM PROJETO EM ESCALA REAL

Os testes de isotermas permitem a aquisição rápida de uma quantidade considerável de informações sobre diferentes tipos de carvões ativados a baixo custo. Estes testes podem fornecer dados da capacidade teórica de adsorção do CAG, mas não se podem utilizar aqueles dados para projetos de leitos adsorventes pois nor-

malmente as condições de equilíbrio são diferentes das condições em coluna.

Há a necessidade de se proceder a testes em colunas-piloto para se ter maiores informações sobre sistemas alternativos de adsorção, da evolução da saturação ao longo do tempo de operação e sobre as características hidrodinâmicas que conferem maior poder adsorptivo. Somente após estas informações é possível se partir para um projeto em escala real.

Ainda assim sempre existem problemas a serem investigados principalmente no tratamento avançado de esgotos domésticos. O grau de atividade biológica que se desenvolve numa coluna é difícil de ser precisado e sua influência na adsorção ou desorção é conhecida mas não quantificável. Uma proliferação biológica excessiva numa coluna tenderá a causar o anaerobismo, a colmatagem dos poros e problemas de odores⁽¹⁾. Portanto, no projeto em escala real deve se levar em conta mecanismos que inibam ou mantenham sob controle o crescimento biológico em colunas de adsorção principalmente no tratamento avançado de esgotos domésticos.

Um outro efeito difícil de ser avaliado no projeto em escala real é o efeito de parede das colunas de adsorção. Como as colunas de testes têm diâmetros variando entre 2,5 cm e 30 cm, este efeito é muito pronunciado afetando as taxas de adsorção.⁽⁵⁾

6. CONCLUSÕES

- 1) As capacidades adsorptivas dos carvões ativados granulares nacionais testados são semelhantes às capacidades adsorptivas dos carvões importados para os dois efluentes testados.
- 2) Os dados de isotermas apenas servem para um "peneiramento" dos tipos de carvões e das melhores condições de adsorção destes carvões.
- 3) As taxas de adsorção e a eficiência de remoção de DQO para os carvões e afluentes testados são resumidas na tabela abaixo.
- 4) Como era de se esperar, aumentando o tempo de contato a volume vazio aumenta a eficiência de adsorção mas diminui a capacidade adsorptiva. Um balanço entre estas duas condições tem que ser encontrado em projetos em escala real.
- 5) Os carvões testados são bastante apropriados para adsorção de materiais tenso-ativos pois os carvões ativados normalmente têm caráter

Quadro 5 — Resumo da Eficiência de Remoção de DQO

ESPECIFICAÇÃO	CAG	C _s (DQO) (mg/l)	TAXA DE ADSORÇÃO (mg/g CAG/min)	% REMOÇÃO
Afluente 1	A	2310	37.2	75.5
	B	2310	53.7	73.9
Afluente 2	A	169	1.7	65.1
	B	169	2.35	53.4

hidrofóbico. A percentagem média de remoção para os testes de remoção de ABS foi de 80%.

- 6) Pode-se também concluir que no estágio atual da tecnologia nacional de tratamento de esgotos domésticos, o tratamento com carvão ativado não é aconselhável para a remoção de matéria orgânica (DQO).
- 7) O carvão ativado granular deverá ser usado apenas quando as condições de pré-tratamento forem tais que não ocorra a colmatagem dos poros do carvão por sólidos em suspensão e para a remoção de substâncias tóxicas presentes em águas de abastecimento, e efluentes de esgotos domésticos e industriais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) ADAMS, Carl E. Jr. & FORD, Davis L. & ECKENFELDER, Wesley Jr. 1981. **Development of design and operational criteria for wastewater treatment, activated carbon adsorption.** Nashville, Enviro Press, 493 p.
- 2) 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., ed. **Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase.** Ann Arbor, Ann Arbor Science, v. 2 p. 163-77.
- 3) 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., ed. **Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase.** Ann Arbor, Ann Arbor Science, v. 2, p. 3-26.
- 4) CULP, R. L. & WESNER, G. M. & CULP, G. L. 1978. **Handbook of advanced Wastewater Treatment.** "Activated carbon adsorption and regeneration" 2.ª edição, New York, Litton Educational Publishing, Inc. p. 166-248.
- 5) EPA. 1973. **Process design manual for carbon adsorption.** Ohio, Outubro n.p.
- 6) RIZZO, Joseph L. & SHEPHERD, Austin R. 1977. Treating Industrial wastewater with activated carbon. **Chemical Engineering**, New York 84 (1): 95-100, January-3.
- 7) ROBERTS, P. V. & STUMM, Werner. 1974. Behandlung von Kommunalem Abwasser mit aktivkohle. **GAS-WASSER-ABWASSER**, Zurich, 54: 78-88, separatum n.º 479.
- 8) SONTHEIMER, Heinrich, 1979. Design criteria and process schemes for CAG filters. **Journal American Water Works Association**, Washington, 71 (11): 618-22, Nov.
- 9) TIEN CHI. 1980. Bacterial Growth and adsorption in a granular activated Carbon Column. In: McGuire, M. J. & SUFFET, I. H. ed. **Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase.** Ann Arbor, Ann Arbor Science, v. 2, p. 303-21.
- 10) WARTCHOW, Dieter. 1982. **Avaliação de Carvões Ativados nacionais de origem vegetal no tratamento avançado de esgotos domésticos.** Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Curso de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento. 182 f. Diss. Mestr. Engenharia Civil.
- 11) WEBER, Walter J. Jr. 1972. **Physico-chemical Processes for Water Quality Control — Adsorption.** John Wiley & Sons, Inc. New York, p. 198-259.
- 12) WEBER, W. 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. ed. **Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase.** Ann Arbor, Ann Arbor Science, vol. 1., p. 15-41.
- 13) APWA, AWWA, WPCF, 1981, **Standard Methods**, 15 edition.
- 14) DE LUCA, S. J., 1983, Controle de Qualidade da Drenagem Ácida de Minas de Carvão pelo Carvão Ativado enviada para publicação na Rev. Bras de Eng., CNPq.