

I-182 – REMOÇÃO DE DIURON POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR

Marília Vasconcellos Agnesini⁽¹⁾

Engenheira Química pela Escola de Engenharia Lorena – Universidade de São Paulo (EEL/USP). Mestre em Tecnologia Ambiental pela Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP). Doutoranda em Tecnologia Ambiental pela Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP). Docente no Curso de Engenharia Química da Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP).

Cristina Filomena Pereira Rosa Paschoalato

Engenheira Química com Mestrado e Doutorado em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Docente no Curso de Engenharia Química da Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP).

Reinaldo Pisani Junior

Engenheiro Químico, Mestre e Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Costábile Romano, 2201, Ribeirão Preto – São Paulo. Telefone: (16) E-mail: magnesini@unaerp.br

RESUMO

O elevado consumo de agroquímicos pelo Brasil, com destaque ao diuron, um dos principais herbicidas utilizados na cultura canaveieira, faz com que tais compostos, chamados microcontaminantes sejam encontrados nas águas a serem coletadas para abastecimento público. Assim, é necessário o estudo de tecnologias avançadas para remoção de microcontaminantes orgânicos da água de abastecimento. No presente estudo, analisou-se a capacidade adsorptiva de um tipo de carvão ativado granular na remoção de diuron. Os modelos de Thomas, Yoon – Nelson e BDST foram utilizados para representar estes resultados e se mostraram praticamente equivalentes, contudo, o melhor ajuste foi dado pelo modelo de Yoon-Nelson. Os parâmetros do modelo de Yoon-Nelson apresentaram tendência de comportamento definido em função do fluxo mássico de clorofórmio na entrada da coluna, cuja predição dos parâmetros deve envolver o tempo de contato em relação à coluna vazia e o número de Reynolds intersticial baseado no diâmetro médio das partículas em escala reduzida.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Água, Carvão Ativado, Clorofórmio, Reúso.

INTRODUÇÃO

A agricultura, um dos pilares da economia brasileira, contribui para a contaminação das águas, principalmente as superficiais, uma vez que, para o desenvolvimento da mesma, são utilizados compostos químicos que aumentam a qualidade e quantidade das lavouras, os agroquímicos. No caso da cana de açúcar, uma das culturas mais expressivas, é utilizado o diuron, um herbicida da classe das fenilureias, que é foco de estudo desse trabalho.

Diversos estudos comprovam que a tecnologia em ciclo completo não é capaz de remover microcontaminantes orgânicos, de modo que atendam ao valor máximo permitido pela legislação vigente (Agnesini, 2015; Voltan, 2014; Paschoalato et al, 2009). Frente às dificuldades em produzir água que atenda aos padrões de potabilidade exigidos na Portaria no Ministério da Saúde 2914, de 2011, faz-se necessário o estudo de alternativas complementares para o tratamento de água.

Há diversas tecnologias complementares ao ciclo completo que são capazes de remover diuron, tais como combinação de processos oxidativos avançados, adsorção, membranas (Agnesini, 2015; Ormand et al, 2007). Nesse trabalho foi verificado a tecnologia de adsorção em carvão ativado.

A adsorção é uma operação unitária que permite a separação de compostos de uma fase fluida, para a superfície de um sólido adsorvente, através de interações físicas e/ou químicas. Devido a facilidade operacional e o custo benefício, o carvão ativado granular é amplamente utilizado para remoção de compostos orgânicos da água.

Estudos vêm sendo conduzidos relativos à adsorção de compostos orgânicos usando carvão ativado. Tsai et al. (2008) examinaram a adsorção de acetona, clorofórmio e acetonitrila em fibras de carvão ativado; Salman et al. (2011) verificaram a remoção do agroquímico 2,4-D em adsorção em carvão ativado; Oztürk e Kavak (2005) avaliaram a adsorção de boro; entre outros.

Ensaio em microcolunas são úteis para dimensionamento de colunas de adsorção de leito fixo em escala real, com a vantagem principal de serem realizados em períodos de tempos menores quando comparadas com colunas em escala piloto ou real, sobretudo quando as concentrações afluentes são bastante diluídas, como nas encontradas nos processos de remoção de microcontaminantes. A determinação experimental das curvas de ruptura (breakthrough curve) em microcolunas é importante para verificação da capacidade adsorptiva do carvão e da predição do tempo de operação da coluna.

Além disso, o estudo da curva de ruptura com o ajuste de dados de adsorção, utilizando modelos Thomas, Yoon-Nelson e BSDT (do inglês, bed-depth-service-time), é possível encontrar os parâmetros mais importantes associados a eles com o objetivo de determinar a influência deles na otimização do processo de adsorção em leito fixo.

No entanto, é necessário transpor as informações obtidas em escala de bancada para a escala real. A norma ASTM D 6586-03 estabelece relações entre as condições operacionais para as colunas de pequena e grande escalas. A relação entre os tempos de contato em relação às colunas vazias na microcoluna ($EBCT_{sc}$) e na escala real ($EBCT_{lc}$) é equivalente à proporção entre os tempos de operação das colunas (t_{sc} e t_{lc}), normalmente até a saturação do adsorvente se estabelecer, ponto em que a concentração efluente da coluna se iguala à concentração afluente. Além disso, é dependente dos tamanhos médios das partículas nas escalas de bancada (d_{sc}) e real (d_{lc}) e do mecanismo dominante na transferência do soluto do seio da fase fluida para a superfície dos sítios ativos do adsorvente (equações 1 e 2) (Metcalf & Eddy, 2003, Crittenden et al., 1987).

$$\frac{EBCT_{sc}}{EBCT_{lc}} = \left(\frac{d_{sc}}{d_{lc}} \right)^{2-x} = \frac{t_{sc}}{t_{lc}}$$

Equação 1

$$\frac{V_{sc}}{V_{lc}} = \frac{d_{lc}}{d_{sc}}$$

Equação 2

Em que V é a taxa de aplicação superficial, em m/s. O valor de x é igual a zero quando a resistência à transferência do soluto no filme ao redor das partículas seja dominante, ao mesmo tempo em que a resistência ao transporte de por convecção no seio da fase fluida seja desprezível e que a difusividade efetiva do soluto no interior da partícula seja essencialmente constante.

Sendo assim, podem-se obter as condições operacionais a serem conduzidos os experimentos em microcoluna para que a curva de ruptura seja correspondente a uma condição desejada para a coluna em escala real.

O objetivo do presente estudo consistiu na realização de ensaios em microcoluna empacotada com carvão ativado de granular, selecionado em estudos anteriores, mediante condições operacionais que permitissem o aumento de escala para o dimensionamento de colunas de adsorção para remoção de diuron, e aplicação de modelos de Thomas, de Yoon – Nelson e BDST nos resultados experimentais das curvas de ruptura, visando a otimização da adsorção.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios visando à obtenção da curva de ruptura através de microcolunas foram realizados em instalação composta por:

- Bomba peristáltica modelo Qdos 30 da Watson Marlon, com capacidade de 0,1 a 30 L/h, provida de controle digital para ajuste da vazão, adequada para trabalhar com até 7 bar de contrapressão;
- Manômetro;
- Tanque de armazenamento de água contaminada;
- Coluna de aço inoxidável de formato cilíndrico, com 10 mm de diâmetro interno e 150 mm de altura.

O CAG selecionado é originado do babaçu, pois em estudos anteriores (ROSA, 2008) apresentou melhor capacidade de adsorção do herbicida de estudo. No preenchimento da coluna, foi utilizado como camada suporte, 2 cm de areia fina, e uma massa de 2,194 g de CAG, definida através da com tamanho de partículas entre 100 e 150 mesh, cujo tamanho médio foi de 0,126 mm (média geométrica entre a abertura das malhas), o que resultou em um leito de CAG de 4,4 cm de comprimento.

Os ensaios foram realizados em réplica, para concentrações iniciais de 2 mg/L e 5 mg/L de diuron, na vazão de alimentação de 3,69 L/h, calculada a partir do produto da taxa de escoamento pela área da coluna. Uma vez que a taxa em escala reduzida foi obtida pelas Equações 1 e 2, adotando taxa de 120 m³/m²dia e o tempo de contato em vazios de 5 min para o leito em escala real, segundo MWH (2012), e granulometria de CAG entre 8 e 30 mesh. Nos ensaios foi monitorada a concentração de diuron da solução efluente da coluna, até a exaustão do leito, medidas por cromatografia a gás com detector de nitrogênio e fósforo (CG-DNP), no cromatógrafo modelo 3800, marca Varian, adaptado da USEPA 507-2.1 (1995).

Os modelos de Thomas, de Yoon – Nelson e BDST (equações 3 a 5, respectivamente) foram aplicados aos resultados da razão entre concentração final por concentração inicial experimentais, com o intuito de representar as curvas de ruptura. Os parâmetros existentes foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados, cujos comportamentos frente às condições operacionais foram representados na forma gráfica.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{k_{Th} \cdot q_0 \cdot m}{Q} - \frac{k_{Th} \cdot C_0 \cdot V_{eff}}{Q}\right)}} \quad \text{Equação 3}$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{(k_{YN} \cdot \tau - k_{YN} \cdot t)}} \quad \text{Equação 4}$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left[K \cdot \left(\frac{N_0 \cdot h}{u_0} - C_0 \cdot t\right)\right]}} \quad \text{Equação 5}$$

Sendo, k_{Th} a constante de Thomas (L.mg⁻¹.h⁻¹), q_0 a capacidade adsorptiva do carvão ativado granular (mg/g), m a massa de adsorvente na coluna (g), Q é a vazão volumétrica (L/h) e V_{eff} o volume efluente (L), no modelo de Thomas. No modelo de Yoon-Nelson, τ é o tempo médio para a saturação do leito ou requerido para uma ruptura de 50% do adsorvato (h), e k_{YN} é a constante de Yoon-Nelson (h⁻¹). Para o modelo BDST C_0 é a concentração afluente (mg/L), C é a concentração efluente em cada instante (mg/L), K é a constante de adsorção (L.mg⁻¹.min⁻¹), N_0 é a capacidade adsorptiva (mg/L), h é a altura da coluna (cm), u_0 é a velocidade superficial do escoamento na coluna (cm/min) e t é o tempo (min).

A qualidade do ajuste entre as frações C/C_0 experimentais e calculadas através dos modelos foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2) e pela raiz quadrada dos erros médios ao quadrado (RSME), definidas pelas Equações 6 e 7.

$$R^2 = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n [X_{exp_i} - \bar{X}_{exp}] [X_{calc_i} - \bar{X}_{calc}]}{\left[\sum_{i=1}^n (X_{exp_i} - \bar{X}_{exp})^2 \right]^{0,5} \cdot \left[\sum_{i=1}^n (X_{calc_i} - \bar{X}_{calc})^2 \right]^{0,5}} \right\}^2 \quad \text{Equação 6}$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{exp_i} - X_{calc_i})^2}{n}} \quad \text{Equação 7}$$

RESULTADOS

O CAG, previamente caracterizado por Rozario (2012), apresentou área superficial específica de 530 m²/g, recomendado por Droste (1997), no mínimo 500 m²/g, para um potencial de adsorção adequado. Em relação ao volume de microporos, 0,26 cm³/g, o valor obtido encontra-se dentro do intervalo sugerido por Bansal e Goyal

(2005), entre 0,15 e 0,70 cm³/g, proporcionando alta capacidade de adsorção de moléculas de pequena dimensão. O número de iodo é um parâmetro relacionado à quantidade de microporos existentes no CAG, visto que a molécula de iodo, aproximadamente 0,27 nm, consegue ser adsorvida na região microporosa (BAÇAUI et al, 2001). De acordo com AWWA (2005), é desejável que o número de iodo para CAG utilizado em estações de tratamento de água seja de 500 mg/g, o que justifica a escolha do CAG, cujo número de iodo é de 598 mg/g. Já o índice de azul de metileno está associado à quantidade de mesoporos do CAG, pois as dimensões de sua molécula condizem com o diâmetro do poro em questão (1,5 nm), 39 mL/g, sendo um valor essencial para adsorção da molécula de diuron, cuja massa molecular é 233 g/mol, e de dimensões 0,92 nm e 0,49 nm, é compatível com o tamanho dos mesoporos.

Com os ensaios em microcolunas, foi possível a obtenção das curvas de ruptura apresentadas na Figura 1.

A partir da Figura 1, foi verificado o comportamento esperado sobre influência da concentração inicial do diuron na adsorção em CAG. O volume de solução tratada reduz consideravelmente com o aumento da concentração inicial, resultando em tempo que se atinge a exaustão (quando C/C_0 for igual a 1) menor. O mesmo fato foi observado por Gupta et al. (2006) que investigou quatro diferentes concentrações iniciais, de 0,5 mg/L a 2,7 mg/L do íon arsênio III.

Os modelos aplicados para obtenção das curvas de ruptura se ajustaram adequadamente aos dados obtidos experimentalmente. Nota-se pela Tabela 1 que as qualidades dos ajustes foram semelhantes, uma vez que os valores de R^2 e RMSE foram bastante próximos. No entanto, foi necessária a escolha de um deles para dimensionamento de um filtro de CAG em escala real. No entanto, foi possível constatar que o modelo de Yoon-Nelson apresentou tendências de comportamento definida para os parâmetros envolvidos (k_{YN} e τ) em função do fluxo mássico de soluto na entrada ($u_0 C_0$) (Figura 2).

A correlação dos parâmetros do modelo de Yoon-Nelson com variáveis preditivas, previamente conhecidas e relacionadas à condição operacional desejada para a coluna em escala real, possibilitaria obter a curva de ruptura sem a necessidade de realização de ensaios. Nota-se pela Figura 2 que, apesar do número reduzido de pontos, parece haver correlação linear entre k_{YN} e τ em função do fluxo mássico. Sendo assim, é comum, na fase de projeto de uma coluna de adsorção de leito fixo em escala real, haver definição do tempo de contato da coluna vazia, diâmetro médio das partículas, porosidade do leito e velocidade superficial ou taxa de aplicação superficial para a corrente afluyente, cujas condições operacionais para microcoluna poderiam ser transpostas pelas equações 1 e 2 e utilizadas para definição de $EBCT_{sc}$ e predição da curva de ruptura por meio dos valores de k_{YN} e τ .

Figura 1 – curvas de ruptura obtidas nos ensaios em escala reduzida para adsorção de diuron em CAG

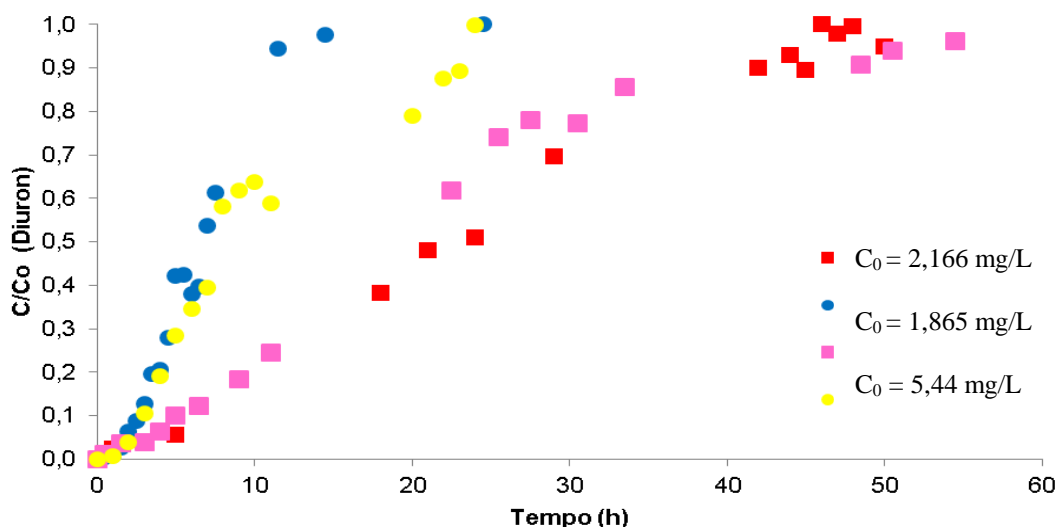
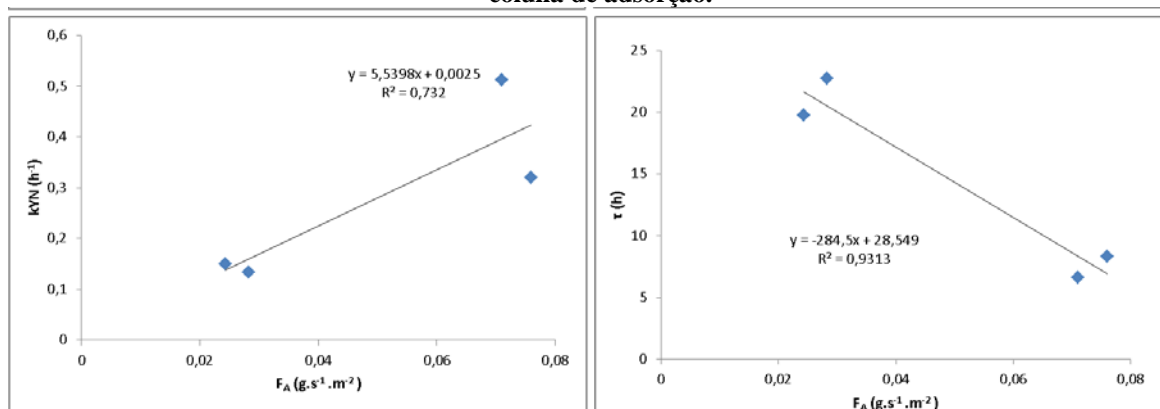


Tabela 1 – Resultados da aplicação dos Modelos de Thomas, Yoon-Nelson e BDST

Co (mg/L)		2,166	1,865	5,44	5,82
Modelo de Thomas	k_{Th} (L/mg.h)	0,062	0,080	0,094	0,055
	q_0 (mg/g)	49,1	36,8	35,9	48,5
	R^2	0,993	0,992	0,983	0,952
	RSME	0,033	0,048	0,044	0,082
Modelo Yoon-Nelson	K_{YN} (h ⁻¹)	0,134	0,150	0,513	0,320
	τ (h)	22,7	19,8	6,6	8,3
	R^2	0,993	0,992	0,983	0,952
	RSME	0,033	0,038	0,044	0,082
Modelo BDST	K (L/mg.h)	0,062	0,080	0,094	0,055
	N_0 (mg/L)	31180,4	23343,5	22771,1	30784
	R^2	0,993	0,992	0,983	0,952
	RSME	0,033	0,038	0,044	0,079

Figura 2 – Parâmetros dos modelos Yoon-Nelson em função do fluxo mássico de diuron na entrada da coluna de adsorção.



CONCLUSÕES

Os modelos de Thomas, Yoon – Nelson e BDST foram equivalentes em representar as curvas de ruptura para as condições estudadas, com o melhor ajuste dado pelo modelo de Yoon-Nelson. Os parâmetros existentes no modelo de Yoon-Nelson se mostraram dependentes em função do fluxo mássico de diuron na entrada da coluna, cuja predição de K_{YN} e τ deve envolver o tempo de contato em relação à coluna vazia, o diâmetro médio das partículas em escala reduzida e taxa de aplicação superficial. Assim, é possível o dimensionamento de colunas de adsorção, mantendo-se as relações apresentadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. completo associado a tecnologias complementares – processo oxidativo avançado H₂O₂/UV e adsorção em carvão ativado granular. Dissertação de mestrado – Universidade de Ribeirão Preto, 2015.
2. ASTM – AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. D 6586-2003: Standard Practice the Prediction of Contaminant Adsorption On GAC In Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests. 2003
3. AWWA. AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. Water Treatment Plant Desingn. McGraw-Hill, 4th edition, USA, 2005.
4. BANSAL, R.C.; GOYAL, M. Activated carbon adsorption. CRC Press, New York, USA, 2005. 487p.
5. BRASIL, Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Portaria MS nº. 2914 de 12/12/2011. Brasília, Editora do Ministério.

6. CRITTENDEN, JC; BERRIGAN, JK; HAND, DW; LYKINS, BW. Design of rapid fixed-bed adsorption tests for non-constant diffusivities. *Journal of Environmental Engineering*. 1987.
7. DROSTE, R.L. Theory and practice of water and wastewater. John Wiley & Sons, New York, 1997.
8. METCALF & EDDY., *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4 ed. McGraw – Hill. 2003. 1819p.
9. MWH, Howe KJ, Hand DW, Crittenden JC, Trussell RR, Tchobanoglous G. *Principles of water treatment* New Jersey: John Wiley & Sons; 2012.
10. ORMAD, M.P.; MIGUEL, N.; CLAVER, A.; MATESANZ, J.M.; OVELLEIRO, J.L. Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*, n.71, p. 97-106, 2007.
11. ÖZTÜRK, N.; KAVAK, D. Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 127, p. 81–88, 2005.
12. PASCHOALATO, C.F.P.R.; DANTAS, A.D.B.; ROSA, I.D.A.; FALEIROS, R.J.R.; DI
13. BERNARDO, L.. Uso de carvão ativado para remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água. *SABESP Revista DAE* 179, n.1402. 2009. Disponível em <http://revistadae.com.br/artigos/artigo_edicao_179_n_1402.pdf>. Acesso em Outubro/2018.
14. ROSA, Idivaldo Divino Alves. Remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água superficial no tratamento em ciclo completo com adsorção em carvão ativado granular. 2008. 87 f. Dissertação de Mestrado - Universidade de Ribeirão Preto. Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias. Ribeirão Preto, 2008.
15. ROZÁRIO, Andréia do. Avaliação da remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) em águas através do uso de carvão granular (CAG) em pequenas colunas (escala experimental). 2012. 208f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico. Vitória, ES, 2012.
16. SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 174, p. 33–40, 2011.
17. TSAI, J. H., CHIANG, H. M., HUANG, G. Y., CHIANG, H. L. Adsorption characteristics of acetone, chloroform and acetonitrile on sludge-derived adsorbent, commercial granular activated carbon and activated carbon fibers, *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p. 183–1191, 2008.
18. VOLTAN, P.E.N. Remoção de diuron e hexazinona por meio de adsorção, oxidação e tratamento em ciclo completo. Tese de doutorado – USP. São Carlos, 2014.