

Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida

Prediction of granular activated carbon performance in removing herbicides with rapid small-scale column tests

Paulo Eduardo Nogueira Voltan¹, Angela Di Bernardo Dantas²,
Cristina Filomena Rosa Paschoalato³, Luiz Di Bernardo⁴

RESUMO

Na região de Ribeirão Preto está localizado um dos polos produtores da cana-de-açúcar, com vasta área cultivada e uso intensivo de herbicidas, tais como o diuron e a hexazinona, os quais possuem elevado potencial de contaminação em águas superficiais e subterrâneas. Diversas tecnologias podem ser utilizadas para remover esses microcontaminantes da água, em função de, neste caso, não ser eficiente a técnica de tratamento em ciclo completo (ou convencional). Neste trabalho, estudou-se o desempenho do carvão ativado granular na remoção destes herbicidas. A água de estudo foi preparada em laboratório e fortificada com diuron e hexazinona. Foi construída e operada uma instalação piloto com colunas de adsorção em carvão ativado granular, cujos resultados obtidos mostraram que a difusividade intrapartícula predominante entre o carvão e os herbicidas diuron e hexazinona pode ser considerada constante, em relação ao tamanho do grão de carvão ativado. Eles também possibilitaram a validação do método de ensaios rápidos em coluna de carvão ativado em escala reduzida, com vista à predição do tempo para ruptura de um filtro de carvão ativado granular em escala real.

Palavras-chave: carvão ativado granular; adsorção em carvão ativado; herbicida; diuron; hexazinona; ensaios rápidos em coluna de escala reduzida.

ABSTRACT

Ribeirão Preto has one of the producer poles of sugarcane, with a vast sugarcane plantation area and intensive use of herbicides, especially diuron and hexazinone, which have high potential of contaminating surface waters and groundwater. Several technologies can be used to remove these micro-contaminants from water, since the conventional treatment in complete cycle is not an efficient technique for this case. In the present study, the performance of the granular activated carbon in removing these herbicides was evaluated. The water sample was prepared in a laboratory and supplemented with diuron and hexazinone. A pilot granular activated carbon column was built and operated, and the results showed that the prevailing intra-particle diffusivity between carbon and diuron and hexazinone herbicides could be considered constant, with regard to the size of the activated carbon grain. The results obtained also enabled the validation of the rapid small-scale column test method to predict the full scale breakthrough time of a granular activated carbon filter.

Keywords: granular activated carbon; activated carbon adsorption; herbicide; diuron; hexazinone; rapid small-scale column tests.

INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar é uma das principais culturas da economia brasileira, e o Brasil é o seu maior produtor mundial, bem como de açúcar e etanol da cana-de-açúcar. Na última década, em média, as plantações aumentaram 7% ao ano; os agricultores duplicaram a área plantada e

alcançaram 9,7 milhões de hectares em 2013. A produção de 2013 resultou em 652 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, 40,97 milhões toneladas de açúcar e 27,17 bilhões de litros de etanol, o que representa um faturamento de aproximadamente 65 bilhões de reais (BRASIL, 2014). A cana-de-açúcar é manufaturada em quase todo o País, mas o estado de São Paulo é responsável por mais da metade da produção brasileira.

¹Mestre e Doutorando pelo Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP) – São Carlos (SP), Brasil.

²Doutora pelo Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, USP; Professora Titular da Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP) – Ribeirão Preto (SP), Brasil.

³Doutora pelo Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, USP; Professora Titular da UNAERP – Ribeirão Preto (SP), Brasil.

⁴Professor Titular aposentado do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, USP; Professor Titular da UNAERP – Ribeirão Preto (SP), Brasil.

Endereço para correspondência: Paulo Eduardo Nogueira Voltan – Avenida São Carlos, 2.205, sala 106 – Centro – 13560-900 – São Carlos (SP), Brasil –

E-mail: paulovoltan@hidrosanengenharia.com.br

Recebido: 01/08/14 – Aceito: 11/06/15 – Reg. ABES: 138649

O aumento da área plantada, bem como a busca por maior produtividade, impulsionou a comercialização de herbicidas no país. Segundo o Instituto de Economia Agrícola (SÃO PAULO, 2009), entre os principais princípios ativos dos herbicidas utilizados na cana-de-açúcar, vale destacar o diuron e a hexazinona.

No período de 2009 a 2012, os consumos de diuron e hexazinona cresceram 41 e 33% ao ano, respectivamente, aumento superior a 200% durante quatro anos. Em 2012, foram comercializadas 8.503 toneladas do diuron e 2.010 toneladas de hexazinona, de acordo com o Ministério do Meio Ambiente (BRASIL, 2012). A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (SÃO PAULO, 2010) classifica como alto o risco do transporte destes herbicidas para água superficial. Os trabalhos de Armas e Monteiro (2005) e Faleiros (2008) identificaram diuron e hexazinona em mananciais superficiais, o que corrobora o iminente risco de contaminação deles.

A cidade de Ribeirão Preto, que é um dos principais polos sucroalcooleiros, como manancial de abastecimento tem apenas o aquífero Guarani. O aumento da demanda de água aliado à tradição municipal de utilizar recursos subterrâneos, como única fonte de abastecimento, provocou índices insustentáveis de exploração desses recursos no município. Segundo a Agência Nacional de Águas (ANA, 2014), a partir de 2015, a cidade deverá recorrer ao Rio Pardo como manancial superficial para captar água, construindo um sistema com capacidade de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ no início de plano.

Estudos prévios sobre a qualidade da água do Rio Pardo mostraram a existência de contaminação por agrotóxicos na região de Ribeirão Preto, dada a detecção de diuron e hexazinona em concentrações de até 500 e $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente (SENS *et al.* 2009). O diuron foi incluído no padrão de potabilidade brasileiro, na Portaria 2914, de 2011 do Ministério da Saúde, com limite máximo permitido na água tratada de $90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (BRASIL, 2011); em contraponto, até o presente momento, não há limites para a concentração de hexazinona em água potável.

A literatura é farta no que diz respeito à necessidade de pré- ou pós-tratamentos à remoção de microcontaminantes orgânicos, visto que a técnica de tratamento em ciclo completo (ou convencional) não é eficiente na sua remoção. Passou a ser de extrema relevância a busca por tecnologias ao tratamento de água que excluam os diversos microcontaminantes presentes nas águas, sem que se observe a formação de subprodutos potencialmente tóxicos e, ainda, que sejam tecnologias econômica e ambientalmente viáveis para a realidade brasileira.

Conforme Di Bernardo e Dantas (2005), a maior parte das substâncias que causam sabor, odor, cor, mutagenicidade e toxicidade, incluindo agrotóxicos, geosmina, metilisoborneol e cianotoxinas em geral, pode ser adsorvida em carvão ativado. Porém, o desempenho da adsorção do carvão ativado depende de suas características e da substância orgânica indesejável na água, pois a massa molecular desta está diretamente relacionada ao tamanho dos poros do carvão ativado.

Por isso, são necessários o conhecimento prévio das principais propriedades dos diferentes tipos de carvão ativado e a realização dos ensaios de bancada e em instalação piloto.

A adsorção de leito fixo é formada por uma coluna ou um filtro que contém o sólido adsorvente em estado estacionário, o qual irá remover a substância desejada diluída em um fluido. O projeto de um leito fixo para adsorção necessita da seleção de um adsorvente e informações sobre a sua capacidade no equilíbrio. Segundo Tondeur, Gorius e Bailly (1989), os fatores que afetam a forma da velocidade das curvas ou frentes de adsorção podem ser divididos em três grandes classes: termodinâmicos, cinéticos e fluidodinâmicos.

Nas colunas de carvão ativado granular, a taxa de transferência de massa é relativamente lenta. Assim, a movimentação de massa ao longo do material filtrante adsorvedor pode se estender por uma determinada profundidade, na qual a concentração do adsorvato na fase líquida diminui ao seu longo. A zona de transferência de massa (ZTM) pode ser definida como a profundidade do leito necessária para o adsorvato ser transferido do fluido ao adsorvente (MWH, 2012). Durante o tempo de operação, a ZTM vai se movimentando no leito, conforme mostrado na Figura 1, de forma que o carvão em contato com a água contaminada atinge a sua capacidade total de adsorção, tornando-se saturado. O carvão abaixo da ZTM permanece virgem. Este movimento continua até ser notado o composto contaminante no efluente da coluna. Quando a concentração do contaminante no efluente da coluna atinge o valor máximo permitido, ou o desejado pelo tratamento, é chamado de ruptura, ou ponto de ruptura. Em tal momento, o leito filtrante de carvão ativado granular deve ser substituído ou regenerado. Entretanto, se o funcionamento permanecer, chegará ao ponto em que o carvão ativado granular não terá mais capacidade de adsorção, estando completamente saturado. Este ponto é chamado de saturação (ou exaustão). O monitoramento do efluente da coluna ao longo do tempo de operação, até ser atingido o valor máximo permitido da concentração de saída do contaminante, é denominado curva de ruptura.

O tempo para atingir o ponto de ruptura geralmente diminui com o decréscimo do comprimento de leito, com o aumento do tamanho de partícula do adsorvente, da vazão e da concentração inicial de contaminante. Há diversos modelos matemáticos na literatura que podem ser ajustados para prever a capacidade de adsorção de um filtro adsorvedor com leito fixo, para apenas um adsorvato, como mostram os trabalhos elaborados por Heijman e Hopman (2009) e Scharf *et al.* (2010). Entretanto, quando há mais de um contaminante a ser removido, estes podem competir pelos sítios de adsorção do carvão, sendo necessários ensaios em escala piloto ou em escala reduzida (AWWA, 2011).

Com o objetivo de determinar o tempo de ruptura de um leito filtrante para adsorver mais de um composto dissolvido na água, ou em águas com interferentes ao processo de adsorção em um soluto, devem ser realizados ensaios de ruptura em escala piloto, seguindo

os mesmos parâmetros de projeto da escala real: taxa de aplicação superficial, granulometria, profundidade do meio filtrante e tempo de contato em vazios.

O estudo de Hand, Crittenden e Thacker (1984) desenvolveu o modelo matemático simplificado da transferência de massa do processo de adsorção, a partir do qual o ensaio rápido em coluna de escala reduzida (ERCER) foi desenvolvido e validado por Crittenden *et al.* (1986, 1987 e 1991). Baseando-se nos resultados do trabalho elaborado por Crittenden *et al.* (1991), ensaios em escala reduzida em coluna com leitos fixos que utilizam água bruta podem ser usados para estimar o desempenho de um adsorvedor se o parâmetro do processo de transporte da massa possuir similaridade aos leitos em escala real. Este parâmetro é a resistência intrapartícula à transferência de massa, a qual depende da difusividade superficial e do poro. A difusividade intrapartícula entre o adsorvente e o adsorvato pode ser constante ou se alterar para diferentes diâmetros médios de grãos do adsorvente. Caso

ela não varie com a alteração do diâmetro da partícula do adsorvente (difusividade constante – DC), o número de Reynolds das colunas em escalas reduzida e real deverão ser os mesmos e o valor X da Equação 1 igual à zero. Porém, se a difusividade intrapartícula causar a maior parte da propagação da ZTM e for proporcional ao diâmetro do grão (difusividade proporcional – DP), os parâmetros serão proporcionais à diferença entre os tamanhos dos grãos para se observar a mesma propagação da ZTM. Portanto, deve-se utilizar o valor de X da Equação 1 igual à 1. Esses testes são os ERCER ou RSSCT, do inglês *Rapid Small-Scale Column Tests*, e podem produzir a mesma curva de ruptura obtida em filtro de carvão ativado granular em escala real. A norma técnica ASTM D6586-03 (2008) estabelece critérios para a execução deles como métodos de investigação inicial para estimativa da curva de ruptura dos filtros em escala real.

As principais vantagens do ERCER para estimar o desempenho do carvão ativado granular são: o sistema ERCER pode ser conduzido em

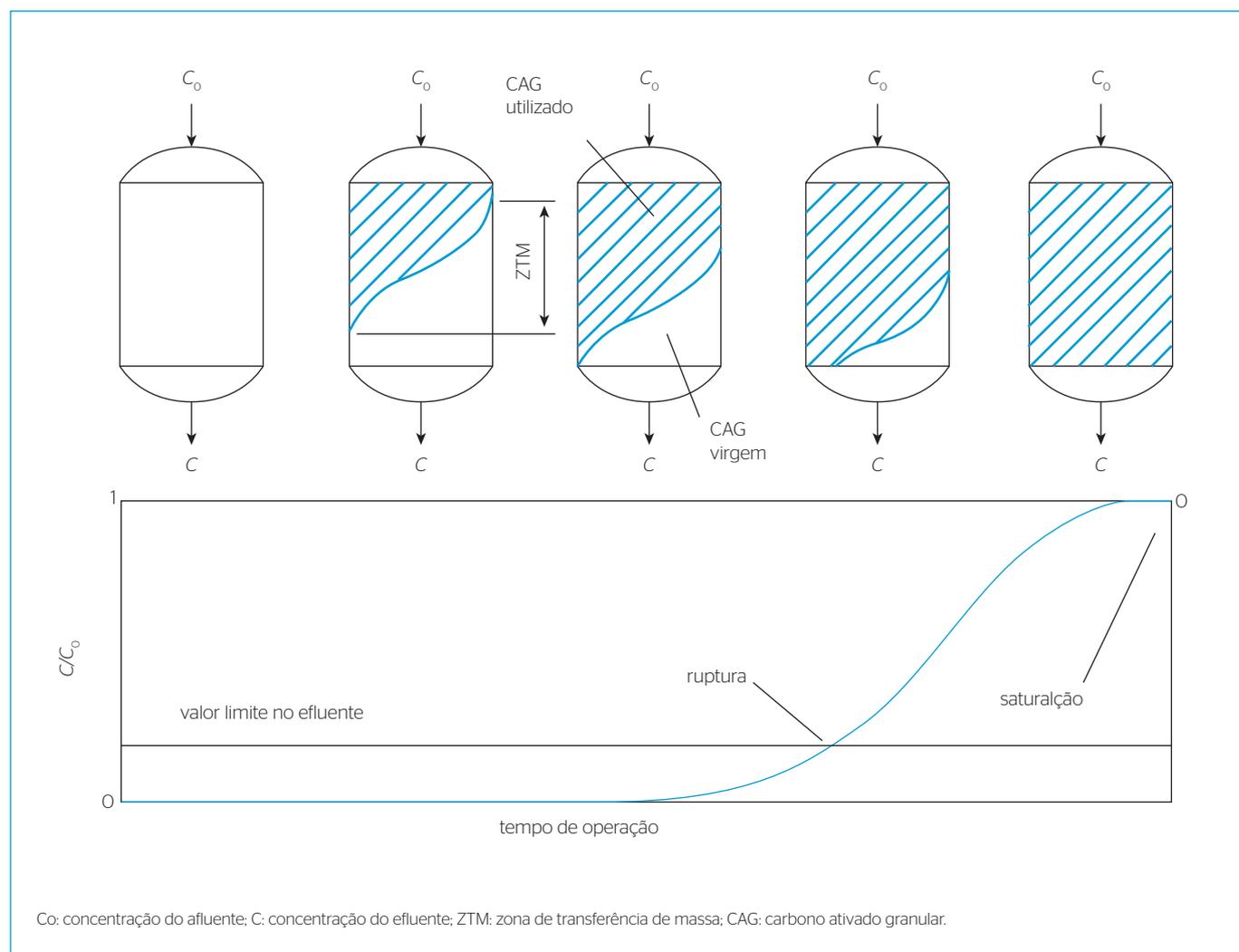


Figura 1 - Ilustração do movimento da zona de transferência de massa e variação da concentração do efluente da coluna de adsorção em leito fixo ao longo do tempo - curva de ruptura (adaptado de MWH, 2012).

tempo muito reduzido quando comparado ao da coluna piloto; não é necessário prever modelos matemáticos, assim como isotermas demoradas ou estudos cinéticos; e pequeno volume de água será necessário para conduzir o ERCER, facilitando o transporte dessa água a um laboratório. Além disso, garante-se o uso de uma amostra de água coletada no mesmo dia, evitando-se variações significativas em suas propriedades físico-químicas, desde que conservada em condições adequadas (AWWA, 2011).

De acordo com os estudos realizados por Crittenden *et al.* (1986, 1987 e 1991), para a realização do ERCER, utilizando-se o mesmo carvão ativado granular, com características físicas similares e granulometria mais fina, é necessário obedecer a relação entre os tempos de contato em leito vazio (TCLV), por meio da Equação 1:

$$\frac{TCLV_{red}}{TCLV_{real}} = \left[\frac{d_{p,red}}{d_{p,real}} \right]^{2-X} = \frac{t_{red}}{t_{real}} \quad (1)$$

Em que:

$TCLV_{red}$: TCLV na coluna de escala reduzida;

$d_{p,red}$: diâmetro médio das partículas da coluna em escala reduzida;

t_{red} : tempo de operação da coluna em escala reduzida;

$TCLV_{real}$: TCLV na coluna de escala real;

$d_{p,real}$: diâmetro médio das partículas da coluna em escala real;

t_{real} : tempo de operação da coluna em escala real;

X: coeficiente de dependência do tamanho da partícula na difusividade intrapartícula, sendo igual a zero quando a difusividade é constante e igual a 1 quando ela é proporcional ao tamanho da partícula.

Além da relação entre os TCLV, é importante manter o mesmo número de Reynolds, de modo que as características do escoamento permaneçam semelhantes. Tal valor (Equação 2) para o escoamento em colunas de leito poroso fixo pode ser definido como:

$$Re = \frac{\rho V d}{\mu} \quad (2)$$

Em que:

Re: número de Reynolds (adimensional);

ρ : massa específica do fluido (kg.m^{-3});

V: velocidade intersticial (m.s^{-1});

d: diâmetro da partícula de carvão ativado granular (m);

μ : viscosidade dinâmica do fluido ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

A velocidade intersticial (V) é definida pela taxa de escoamento superficial (TAS), dividida pela porosidade do leito (ϵ). Os ensaios deverão ter o mesmo número de Reynolds, de forma que é válida a Equação 3:

$$\frac{Re_{red}}{Re_{real}} = 1 \quad (3)$$

Em que:

Re_{red} : número de Reynolds no ensaio de escala reduzida (adimensional);

Re_{real} : número de Reynolds no ensaio de escala real (adimensional).

Como o fluido e a porosidade são os mesmos, a Equação 3 pode ser reescrita como:

$$TAS_{red} = TAS_{real} \cdot \frac{d_{red}}{d_{real}} \quad (4)$$

Em que:

TAS_{red} : taxa de aplicação superficial em escala real (m.d^{-1});

TAS_{real} : taxa de aplicação superficial em escala reduzida (m.d^{-1}).

Dependendo das características do adsorvato e adsorvente, pode-se considerar a DC e/ou a DP para a realização de ERCER. O estudo elaborado por Summers, Hooper e Hong (1996) mostrou que a DC pode ser considerada para os estudos de adsorção dos trihalometanos, ácidos aloacéticos, orgânicos halogenados totais, dentre outros. Para matéria orgânica natural dissolvida na água, o modelo considerando a DP obteve a melhor resposta. Para alguns pesticidas testados, orgânicos voláteis e fármacos, tanto a DC quanto a DP produziram resultados satisfatórios. Assim, a AWWA (2011) recomenda que, antes de serem executados ensaios utilizando o modelo ERCER, devem ser realizados aqueles para validação do método aos adsorvatos e adsorventes estudados, a fim de se nortear a escolha entre a DC e a DP ou, eventualmente, se o ERCER não deve ser utilizado.

Neste contexto, foi proposto o presente trabalho, que avaliou a adsorção em carvão ativado granular na eficiência da remoção de diuron e hexazinona. Espera-se que os resultados deste trabalho possam contribuir com o setor de saneamento, por meio da validação do método de ensaios rápidos em coluna de carvão ativado em escala reduzida, com o propósito de predição do tempo para ruptura de um filtro de carvão ativado granular em escala real na remoção de herbicidas usados na cana-de-açúcar.

METODOLOGIA

A água de estudo foi preparada a partir da mistura de água do poço da Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, (sem cloro) com os produtos comerciais diuron e hexazinona. As concentrações de contaminação dos produtos foram fixadas em 1,0 e 0,282 mg.L^{-1} , respectivamente, em função de ensaios anteriores feitos

por Sens *et al.* (2009) e das concentrações de diuron encontradas no monitoramento da água do Rio Pardo (FALEIROS, 2008). Para ajuste do pH da água de estudo a 7,0, utilizou-se solução de hidróxido de sódio. Foram feitos quatro ensaios em coluna de carvão ativado granular, denominados C1, C2, C3 e C4.

C1, C2 e C3 objetivaram a verificação do tipo de difusividade predominante na adsorção de diuron e hexazinona em carvão ativado granular, sendo C1 o ensaio de referência e C2 e C3 com a metodologia de ERCER, considerando as difusividades constante e proporcional, respectivamente. O teste C4 utilizou a metodologia ERCER para prever o tempo de ruptura de um filtro de carvão ativado granular em escala real.

Todos foram conduzidos em instalação piloto (Figura 2), utilizando-se duas colunas: A (ver Figura 3) para o ensaio C1, de acrílico, em formato cilíndrico, com 20 mm de diâmetro interno e 250 mm de altura; e B (ver Figura 4) para os ensaios em coluna de escala reduzida C2, C3 e C4, de aço inox, também em formato cilíndrico, com 10 mm de diâmetro interno e 150 mm de altura. Foram instaladas telas para suporte do meio filtrante nas extremidades inferiores das duas colunas. A saída do efluente foi localizada acima do topo do meio granular a fim de evitar a ocorrência de pressões negativas no meio filtrante.

A instalação era provida de manômetro para verificar a pressão a montante das colunas.

Para o recalque da água de estudo às colunas, aplicou-se uma bomba peristáltica modelo Qdos 30 da Watson Marlon, com capacidade de 0,1 a 30 L.h⁻¹, provida de controle digital para ajuste da vazão e adequada para trabalhar com até 7 bar de contrapressão.

As principais características do carvão ativado granular de babaçu usado nos ensaios são: massa específica real de 2,9 g.cm⁻³; teor de cinzas de 8,9% em massa; umidade de 3,55%; pH=9,55; número de iodo de 1.028,8 mg.g⁻¹ e índice azul de metileno de 170 mg.g⁻¹ (MARTINEZ *et al.*, 2011).

Antes da utilização do carvão ativado granular, este era peneirado para adequação da granulometria fixada a cada ensaio e, em seguida, lavado com água destilada. Na sequência, o carvão ativado granular era fervido e mantido a vácuo, sem agitação, para eliminação do ar. Foi introduzida uma camada de 2 cm de areia fina nas colunas para atuar como suporte daquela de carvão ativado granular.

As colunas foram inicialmente enchidas com água, seguidas da introdução da massa de carvão ativado granular. Após a sua preparação, bombeou-se água ultrapura, com vazão suficiente para a expansão do leito, a fim de que as partículas de carvão ativado granular se acomodassem e houvesse a retirada do ar.

O primeiro ensaio, C1, foi uma referência em escala piloto. Neste, utilizou-se a coluna A e o carvão ativado granular com granulometria

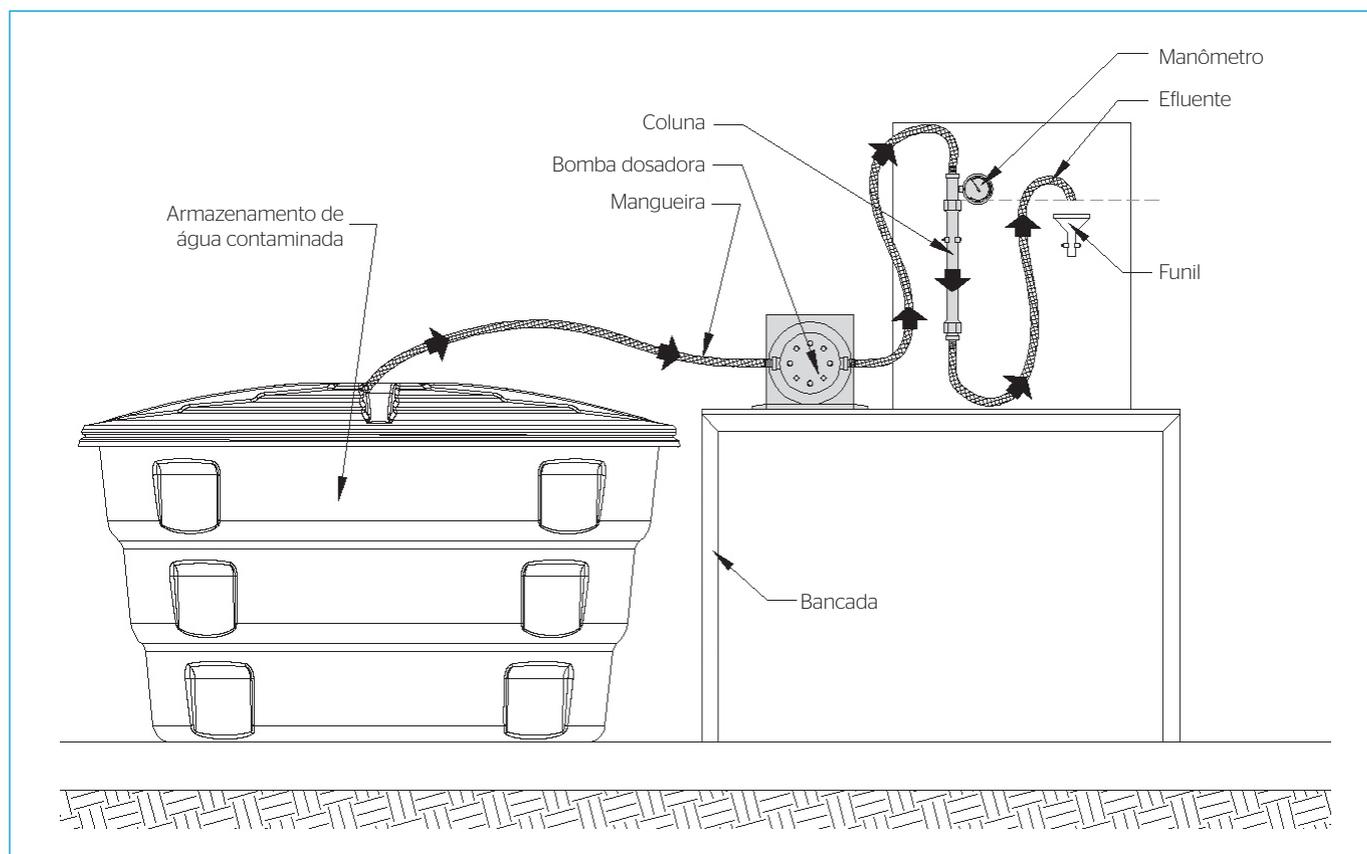


Figura 2 - Instalação piloto.

40x50 mesh (0,420 a 0,297 mm), resultando em diâmetro médio dos grãos de 0,353 mm.

O ensaio C2, em escala reduzida, utilizou a metodologia ERCER para a reprodução do primeiro, considerando a difusividade constante, com valor de X da Equação 1 igual a zero. Neste, empregou-se a coluna B e o carvão ativado granular com granulometria de 100x140 mesh (0,105 a 0,149 mm), resultando em diâmetro médio dos grãos de 0,125 mm.

Já o C3, em escala reduzida, aplicou a metodologia ERCER para a reprodução do ensaio 1, considerando a difusividade proporcional, com valor de X da Equação 1 igual a 1. Neste, utilizou-se a coluna B e granulometria do carvão ativado granular e TAS iguais às do ensaio C2; porém, o TCLV foi maior (4,25 s), resultando em altura do leito de 27,8 mm. Nota-se que, para a difusividade proporcional, a altura do leito permaneceu a mesma do ensaio em escala piloto (ensaio C1).

O ensaio C4, em escala reduzida, utilizou a metodologia ERCER para determinar a vida útil de um filtro de carvão ativado granular em escala real. Os parâmetros de projeto frequentemente utilizados em filtros adsorvedores de carvão ativado granular são: carvão ativado granular com granulometria de 8x30 mesh (0,60 a 2,38 mm), TCLV entre 5 e 10 minutos e TAS entre 160 a 240 m.d⁻¹ (AWWA, 1997; 2011;

MWH, 2012). Assim, para efeitos comparativos, o ensaio C4 considerou um filtro em escala real com TCLV entre 5 e 10 minutos, TAS de 200 m.d⁻¹ e a granulometria supracitada, resultando em diâmetro médio dos grãos do carvão ativado granular de 1,19 mm. Neste ensaio,

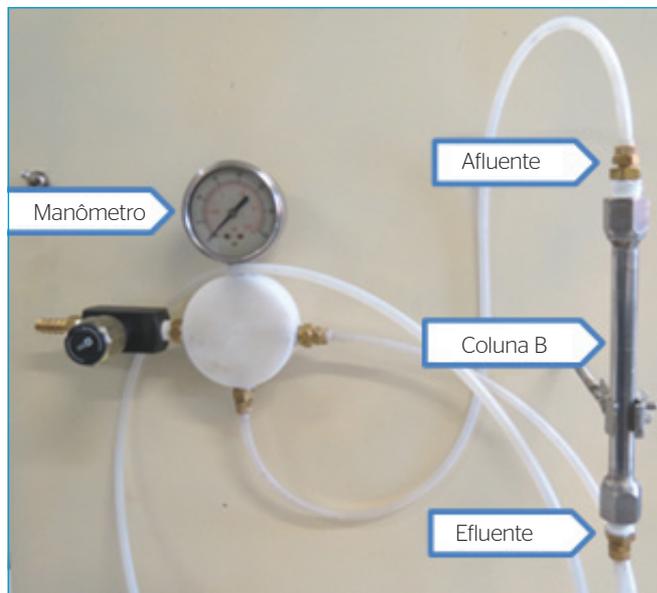
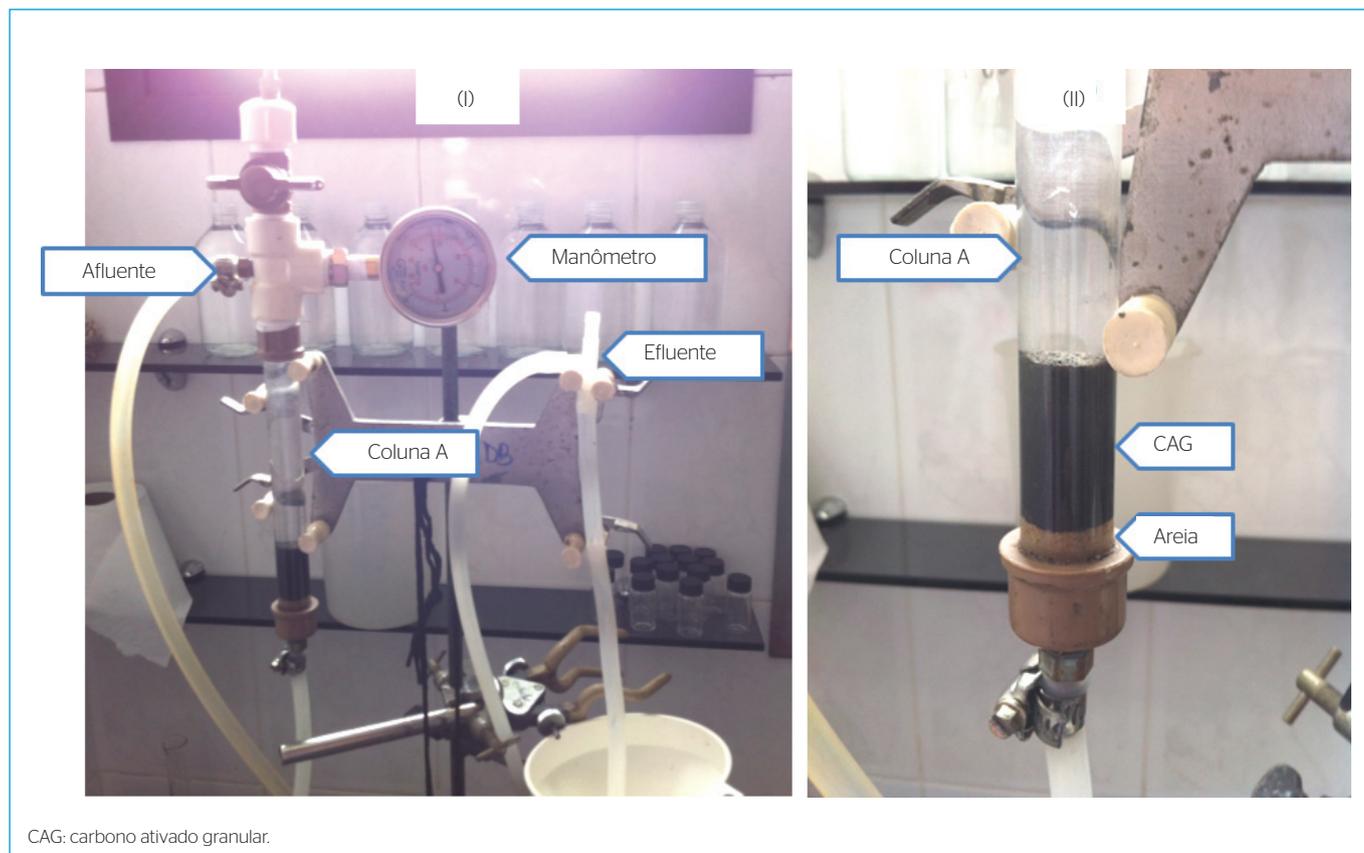


Figura 4 - Coluna B utilizada nos ensaios C2, C3 e C4.



CAG: carbono ativado granular.

Figura 3 - Coluna A utilizada no ensaio C1.

a difusividade foi considerada constante, com valor de X da Equação 1 igual a zero. Foram utilizados coluna B e carvão ativado granular com granulometria de 100x140 mesh (0,105 a 0,149 mm), resultando em diâmetro médio dos grãos de 0,125 mm.

Para todos os testes, a relação entre o diâmetro médio dos grãos de carvão ativado granular e o da coluna resultou próxima de 50, de forma a evitar escoamentos preferenciais junto à parede da coluna (MARTIN, 1978).

Os cálculos das Equações 1 a 4, considerando os diâmetros médios dos grãos de carvão ativado granular de cada condição estudada em C1, C2, C3 e C4, apresentam-se de forma resumida na Tabela 1.

Nos ensaios C1 a C4, os parâmetros monitorados foram a pressão à montante da coluna (manômetro), a vazão (aferição volumétrica com uso de proveta), a turbidez (turbidímetro DR 2100 da Hach) e as concentrações de diuron e hexazinona do efluente (cromatógrafo a gás com detector de nitrogênio e fósforo CG – DNP, da marca Variam CP 3800; adaptação do método USEPA 507, 1995).

Testes e cálculos preliminares possibilitaram estimar a duração dos ensaios, de modo que os tempos de interrupção adotados garantiram a obtenção das curvas de ruptura para diuron e hexazinona (valores de concentração no efluente das colunas superiores a 90 mg.L⁻¹ tanto para diuron quanto para hexazinona). O C1 teve duração de 115 horas, e o intervalo entre coletas variou de 1 a 25 horas; as durações dos ensaios C2, C3 e C4 foram de 14, 40 e 65 horas, respectivamente; e os intervalos entre coletas variaram de 0,5 a 11 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Água de estudo

A água de estudo apresentava as seguintes características: turbidez = 0,37 uT; cor verdadeira: <1 uH; alcalinidade = 14 mg CaCO₃.L⁻¹; carbono

orgânico total = 2,32 mg.L⁻¹; absorvância 254 nm = 0,25; diuron = 1.000 µg.L⁻¹ e hexazinona = 282 µg.L⁻¹.

Difusividade

Para a verificação do tipo de difusividade predominante na adsorção de diuron e hexazinona em carvão ativado granular, foram comparados os resultados dos ensaios C1, C2 e C3. Os valores das concentrações de diuron e hexazinona no efluente foram expressos em função da concentração inicial (C/Co). As durações dos ensaios foram expressas na forma adimensional, em relação ao número dos volumes de leitos vazios tratados (VL), fornecido pela Equação 5.

$$VL = \frac{V_{A,T}}{C_{CAG}} = \frac{Q \cdot T_e}{Q \cdot TCLV} = \frac{T_e}{TCLV} \quad (5)$$

Em que:

VL: volume de água tratado dividido por aquele do meio granular de carvão ativado granular (adimensional);

Te: tempo do ensaio (minutos);

Q: vazão afluente (m³.min⁻¹);

V_{A,T}: volume de água tratada (m³);

V_{CAG}: volume do leito granular de carvão ativado granular (m³).

Na Figura 5 são mostrados os resultados do ensaio C1. Observa-se que a afinidade do carvão ativado granular foi maior com o diuron, visto que o tempo de carreira até a ruptura da hexazinona foi menor que o do diuron. Resultados similares com o carvão ativado de babaçu foram obtidos por Martinez *et al.* (2011). Neste estudo, os autores concluíram que os resultados das isotermas de Freundlich apresentaram maior afinidade do carvão na adsorção do herbicida diuron em relação à hexazinona, resultando, para

Tabela 1 - Características dos ensaios C1, C2, C3 e C4.

Parâmetro	Unidade	Ensaio C1	Ensaio C2	Ensaio C3	Ensaio C4
Escala	-	Piloto	Reduzida	Reduzida	Reduzida
Difusividade	-		Constante	Proporcional	Constante
Granulometria	mesh	40x50	100x140	100x140	100x140
Diâmetro do maior grão	mm	0,420	0,149	0,149	0,149
Diâmetro do menor grão	mm	0,297	0,105	0,105	0,105
Diâmetro médio	mm	0,353	0,125	0,125	0,125
Diâmetro interno da coluna	mm	20	10	10	10
Espessura do leito de carvão	mm	27,8	10	27,8	10
Volume de carbono ativado granular	mL	8,73	0,77	2,18	0,77
Peso do carbono ativado granular	g	3,9	0,35	0,98	0,35
Taxa de aplicação superficial	m.d ¹	200	565	565	1910
Vazão (Q)	L.h ¹	2,62	1,85	1,85	6,25
Tempo de contato em leito vazio	minutos	0,2	0,0251	0,0708	0,0548

o primeiro, valores da constante de adsorção (K_f) superiores a 370 mg.g^{-1} e intensidade de adsorção ($1/n$) inferiores a $0,21 \text{ L.g}^{-1}$. Para a hexazinona, o K_f obtido foi inferior a 130 mg.g^{-1} . Os autores comentam que a maior afinidade com o diuron pode ser decorrente do fato deste herbicida ter caráter neutro. Como a adsorção sofre uma grande influência do pH e as formas ionizadas tendem a ser estabilizadas por interação com a água, a adsorção de formas neutras é mais forte, em contrapartida à hexazinona, que possui caráter básico.

Nas Figuras 6 e 7 são mostrados os resultados dos ERCER C2 e C3 juntamente com aqueles do ensaio C1, em função das concentrações

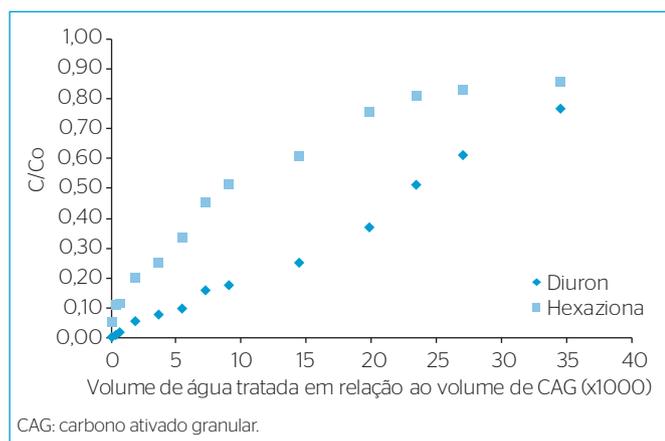


Figura 5 - Fração das concentrações iniciais de diuron e hexazinona pelo volume de leitos tratados (volume de água tratada em relação ao volume de carbono ativado granular) - resultados do ensaio C1.

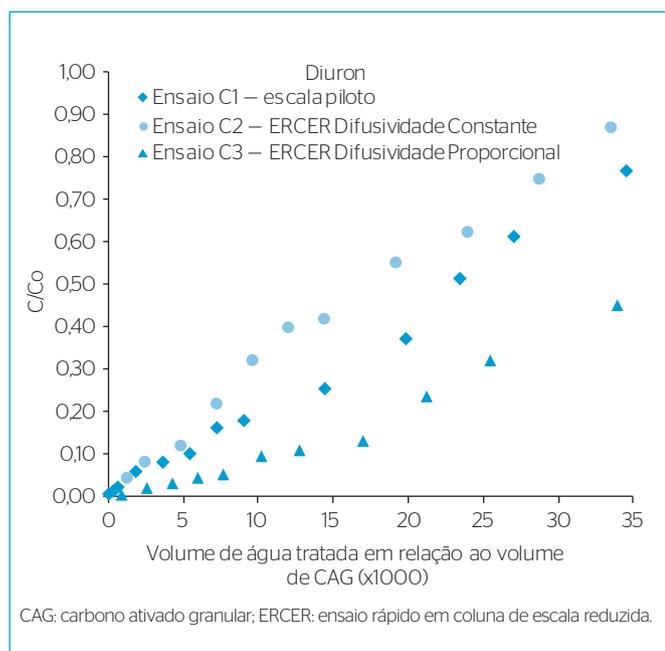


Figura 6 - Fração das concentrações iniciais de diuron pelo volume de água tratada em relação ao volume de carbono ativado granular - resultados dos ensaios C1, C2 e C3.

residuais de diuron e hexazinona no efluente da coluna de carvão ativado granular, respectivamente. Como as conclusões do ensaio C2 se aproximaram dos resultados obtidos no ensaio C1, considerou-se a difusividade intrapartícula constante em relação ao tamanho da partícula para a condução do ensaio C4.

Destaca-se a praticidade da execução da metodologia ERCER, visto que a duração total do C2 foi de 14 horas e a do ensaio C3 foi de 40 horas, em comparação com a do ensaio C1, de 115 horas (aproximadamente cinco dias). O período total do C1 seria consideravelmente maior se o TCLV fosse de cinco minutos (valor do filtro de carvão ativado granular em escala real); neste caso, estima-se que a duração do ensaio C1 seria de três a seis meses.

Os resultados do C4 são apresentados nas Figuras 8 e 9. A sua duração total foi de 50 horas. Os dados obtidos foram suficientes para a obtenção da ruptura tanto para o diuron quanto para a hexazinona. Destaca-se também que a hexazinona, que teve o transpasse iniciado antes do diuron, atingiu a concentração de $0,256 \text{ mg.L}^{-1}$ ao final do ensaio (91% da concentração inicial).

A concentração de hexazinona superou o limite de 90 µg.L^{-1} em torno de 38 horas de ensaio (VL de 41.500), e o diuron após 50 horas (VL de aproximadamente 54.000), conforme mostrado na Figura 8. Para se alcançar a estimativa do tempo de ruptura de um filtro de carvão ativado granular em escala real, multiplica-se o VL obtido pelo TCLV. Para o ensaio C4, os tempos de ruptura para o diuron e a hexazinona resultaram em 144 e 187 dias, respectivamente. Para estas condições, a taxa de utilização do carvão finalizou em $10,7 \text{ mg.L}^{-1}$.

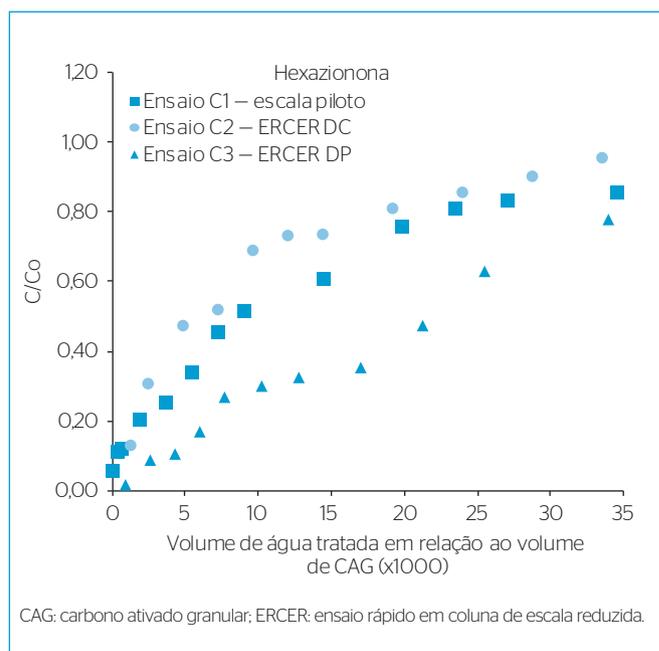


Figura 7 - Fração das concentrações iniciais de hexazinona pelo volume de água tratada em relação ao volume de carbono ativado granular - resultados dos ensaios C1, C2 e C3.

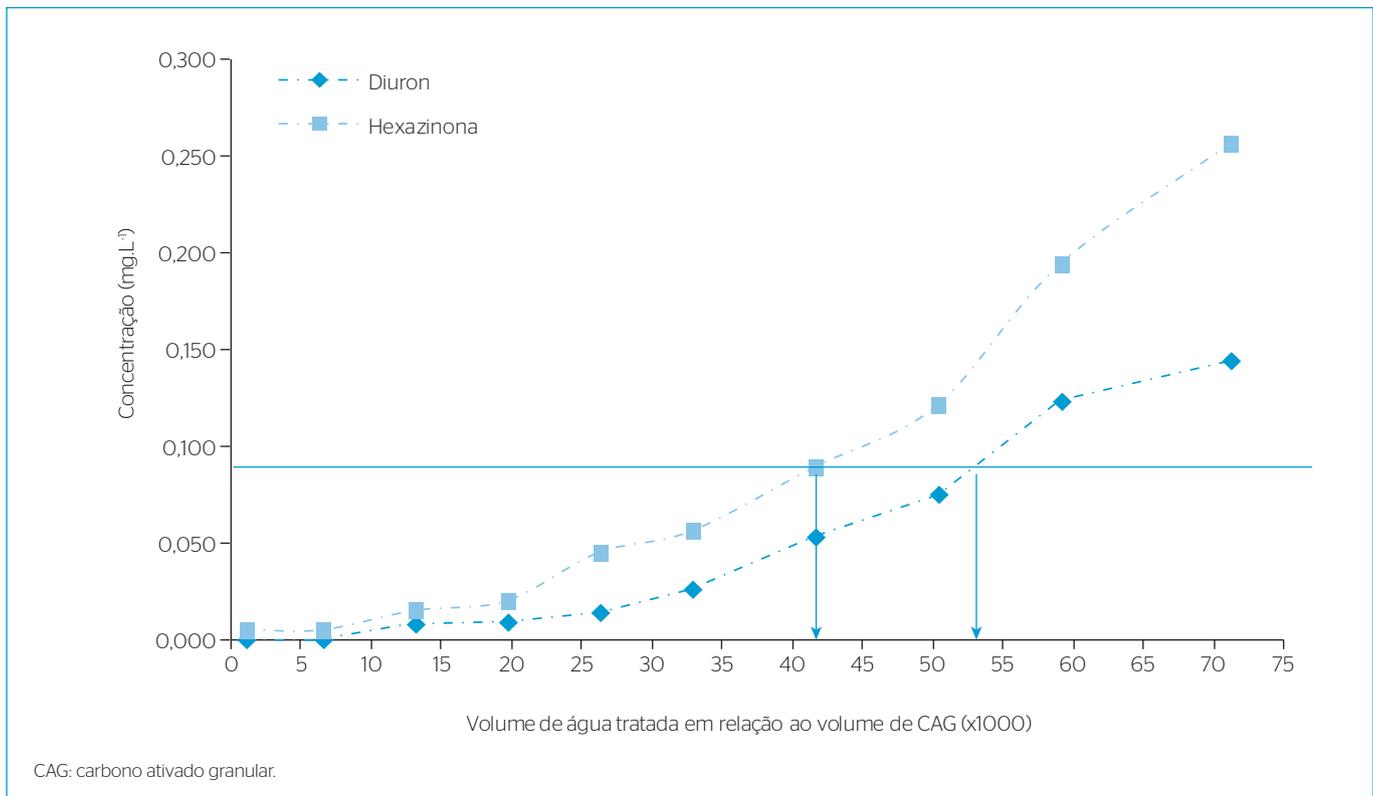


Figura 8 - Concentrações de diuron e hexazinona pelo volume de água tratada em relação ao volume de carbono ativado granular - resultados do ensaio C4.

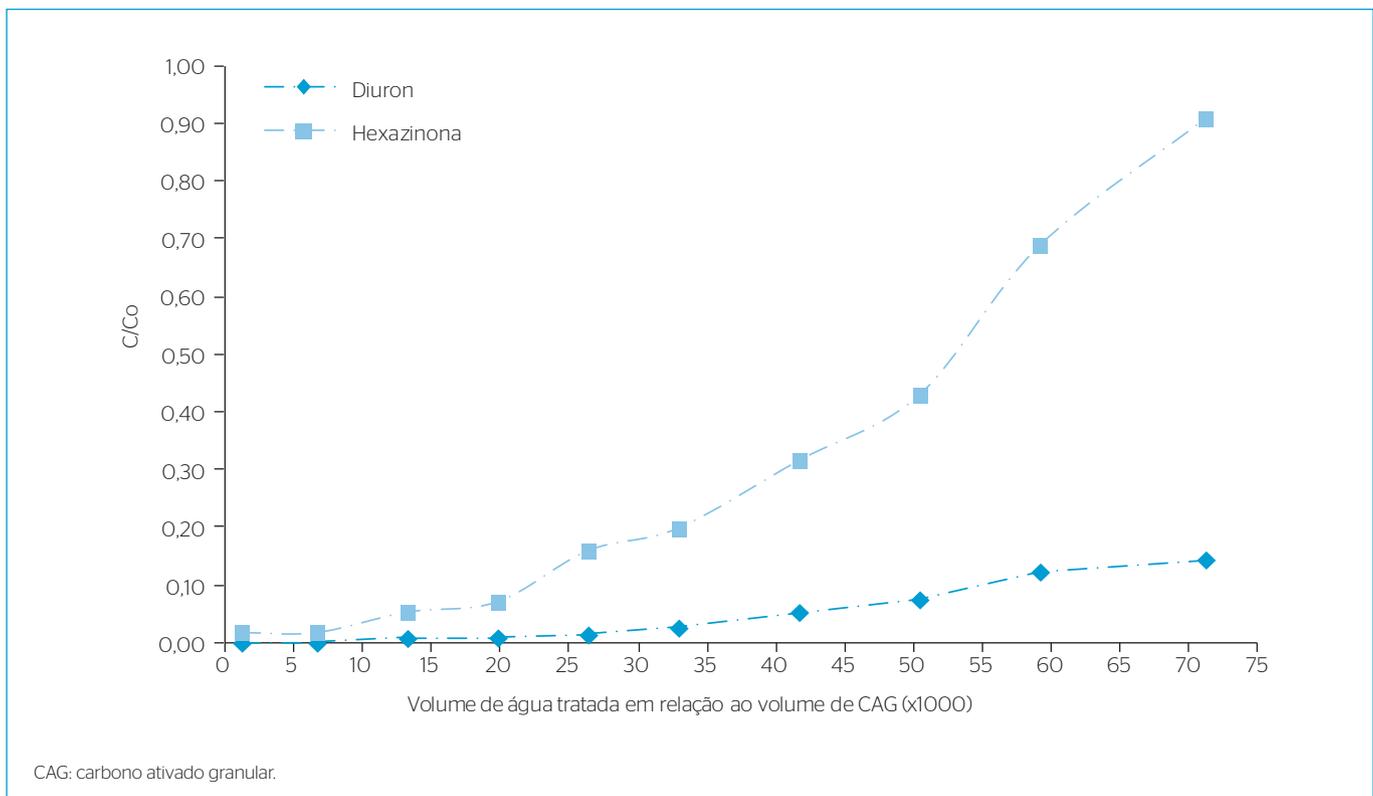


Figura 9 - Fração das concentrações iniciais de diuron e hexazinona pelo volume de água filtrada em relação ao volume de carbono ativado granular - resultados do ensaio C4.

CONCLUSÕES

Os ensaios de adsorção em carvão ativado granular na instalação piloto mostraram que os mecanismos de transportes por difusão predominantes entre o carvão ativado e os contaminantes estudados (diuron e hexazinona) puderam ser considerados constantes em relação ao diâmetro do grão de carvão ativado granular.

Os resultados da execução do ERCER permitiram estimar o tempo de ruptura, de modo que este método simplificado, de rápida execução, pode ser utilizado e produziu resultados satisfatórios, sendo adequados ao estudo com o tipo de carvão e contaminantes utilizados neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. (2014) *Abastecimento urbano de água*. Atlas Brasil, 2014. Brasília, DF, 2014. Disponível em <<http://atlas.ana.gov.br/atlas/forms/analise/Geral.aspx?est=6>>. Acesso em jul. 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (2008) *ASTM D 6586-03: Standard Practice for the Prediction of Contaminant Adsorption on GAC in Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests*. ASTM International.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. (1997) *Water Treatment Plant Design*. 3. ed. New York: American Water Works Association and McGraw-Hill Inc.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. (2011) *Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water*. 6. ed. New York: American Water Works Association and McGraw-Hill Inc.
- ARMAS, E.D. & MONTEIRO, R.T.R. (2005) The use of pesticides in sugar cane at the Corumbataí river basin and the risk of water pollution. *Química Nova*, v. 28, n. 6, p. 975-982.
- BRASIL. (2014) Ministério da Agricultura. *Anuário Estatístico de Agroenergia*. Brasília, DF. Disponível em <<http://www.agricultura.gov.br/desenvolvimento-sustentavel/agroenergia/publicacoes>>. Acesso em: 2 jul. 2014.
- BRASIL. (2011) Ministério da Saúde. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Portaria n.2914. Brasília, DF. *Diário Oficial (da) República Federativa do Brasil*, n. 239, seção 1, p. 39-46.
- BRASIL. (2012) Ministério do Meio Ambiente. *Histórico de vendas - 2000 a 2012*. Boletim de Comercialização de Agrotóxicos e Afins. Brasília, DF: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis.
- CRITTENDEN, J.C.; BERRIGAN, J.K.; HAND, D.W.; LYKINS, B. (1987) Design of rapid fixed-bed adsorption tests for nonconstant diffusivities. *Journal of Environmental Engineering*, v. 113, n. 02, p. 243-259.
- CRITTENDEN, J.C.; BERRIGAN, J.K.; HAND, D.W. (1986) Design of rapid small-scale adsorption tests for a constant diffusivity. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, v. 58, n. 4, p. 312-319.
- CRITTENDEN, J.C.; REDDY, P.S.; ARORA, H.; TRYNOSKI, J.; HAND, D.W.; PERRAM, D.L.; SUMMERS, S. (1991) Predicting GAC performance with rapid small-scale column test. *American Water Works Association*, p. 77-87.
- DI BERNARDO, L. & DANTAS, A.D.B. (2005) *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2. ed. v. 1. São Carlos: RiMa.
- FALEIROS, R.J.R. (2008) *Uso de carvão ativado pulverizado para remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água superficial*. Ribeirão Preto: Universidade de Ribeirão Preto.
- HAND, D.W.; CRITTENDEN, J.; THACKER, W. (1984) Simplified models for design of fixed-bed adsorption system. *Journal of Environmental Engineering*. v. 110, n. 2, p. 440-456.
- HEIJMAN, S.G.J. & HOPMAN, R. (2009) Activated carbon filtration in drinking water production: model prediction and new concepts. *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 151, n. 1, p. 303-310.
- MARTIN, H. (1978) Low Peclet Number Particle-to-Fluid Heat and Mass Transfer in Packed Bed. *Chemical Engineering Science*, v. 33, n. 7, p. 913-919.
- MARTINEZ, M.S.; PIZA, A.V.T.; DANTAS, A.D.B.; PASCHOALATO, C.F.P.R.; BERNARDO, L.D. (2011) Remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água por adsorção em carvão ativado. *Revista DAE*, v. 59, p. 35-39.
- MWH. (2012) *Principles of water treatment*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- SÃO PAULO. (2010) Secretaria do Estado do Meio Ambiente. Proposta para derivação de critérios para contaminantes ambientais da agricultura. São Paulo, SP: CETESB.
- SÃO PAULO. (2009) Instituto de Economia Agrícola - IEA. Disponível em <<http://www.iea.sp.gov.br>>. Acesso em: jul. 2006.
- SCHARF, R.G.; JOHNSTON, R.W.; SEMMENS, M.J.; HOZALSKI, R.M. (2010) Comparison of batch sorption tests, pilot studies, and modeling for estimating GAC bed life. *Water Research*, v. 44, p. 769-780.
- SENS, M.L.; ARAÚJO FILHO A.R.; PASCHOALATO, C.F.P.R.; DALSASSO, R.L.; DANTAS, A.B.; DI BERNARDO, L. (2009) Remoção e transformação de agrotóxicos. In: PÁDUA, V.L. (Org.) *Remoção de Microrganismos Emergentes e Microcontaminantes Orgânicos no Tratamento de Água para Consumo Humano*. Rio de Janeiro: ABES, v. 1, p. 196-250.
- SUMMERS, R.S.; HOOPER, S.; HONG, S. (1996) GAC precursor studies. In: USEPA - United States Environmental Protection Agency. *EPA 814B96003: ICR Manual for Bench-and Pilote-Scale Treatment Studies*. Cincinnati: USEPA, Office of Ground Water and Drinking Water.
- TONDEUR, D.; GORIUS, A.; BAILLY, M. (1989) Dynamics of fixed bed adsorbers. *Nato Asi Series*, v. 158, p. 115-148.