

Módulo 11

# **ADSORÇÃO**

*(NOTAS DE AULA)*

**AUTOR: MARCO ANTONIO PENALVA REALI**

**DISCIPLINA: SHS-0346 – OPERAÇÕES UNITÁRIAS E PROCESSOS NA ENGENHARIA  
AMBIENTAL**

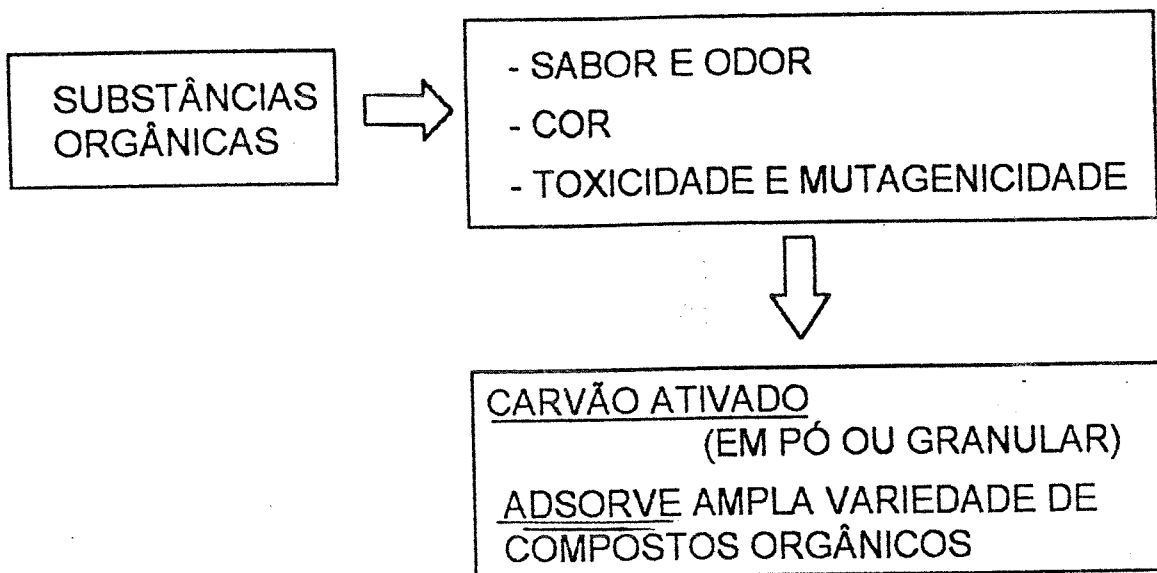
**DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS - EESC  
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP**

**SÃO CARLOS - ABRIL/2006**



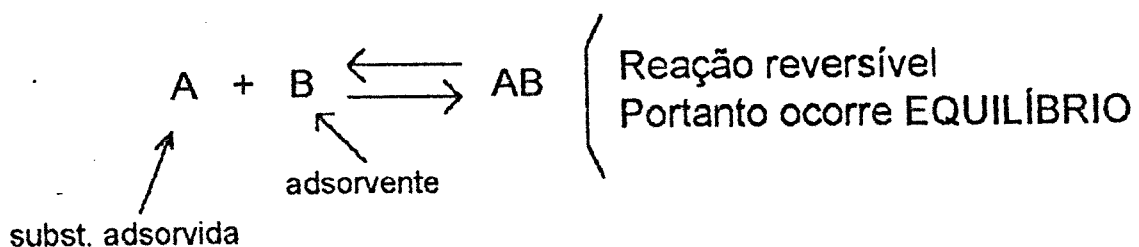
# 2- ADSORÇÃO

## 2- REMOÇÃO DE SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS COM CARVÃO ATIVADO



### A) CARVÃO ATIVADO GRANULAR

Adsorção de moléculas pode ser representada como reação:



Adsorção é devida:  $\left\{ \begin{array}{l} - \text{Ligações de Hidrogênio} \\ - \text{Interações dipolo-dipolo} \\ - \text{Forças de Van Der Waals} \end{array} \right.$

\* pH e TEMPERATURA influem na ADSORÇÃO



CARACTERÍSTICA IMPORTANTE DE UM ADSORVENTE:

\* QUANTIDADE DE SUBST. QUE PODE SER RETIDA...



MODELOS QUE RELACIONAM QUANTIDADE DE ADSORVATO POR UNIDADE DE ADSORVENTE COM A CONCENTRAÇÃO DE ADSORVATO NO EQUILÍBRIO



FREYNDLICH:  $q_e = K_{ad} \cdot C_e^{1/n}$  (I)

ou:  $\log q_e = \log K_{ad} + \frac{1}{n} \log C_e$  (II)

$\frac{\text{mg de subst. adsorvida}}{\text{g de adsorvente}}$

coeficientes obtidos em experimentos

conc. de adsorvato não adsorvido em equilíbrio na solução

\* FIXOS:  $C_e$  e  $1/n$   $\implies$   $q_e$  será  $\uparrow$  qto maior  $K_{ad}$  (capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente) e portanto é mais fácil a remoção

\* FIXOS:  $K_{ad}$  e  $C_e$   $\implies$  A ligação será mais forte quanto menor  $1/n$



- para  $1/n$  muito pequeno  $\implies$   $q_e$  independe de  $C_e$  (curva  $\pm$  horizontal)  $\implies$  ISOTERMA IRREVERSÍVEL
- para  $1/n$  grande  $\implies$  LIGAÇÃO FRACA  $\implies$   $q_e$  varia muito p/ pequenas variações de  $C_e$ .



LANGMUIR:

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \cdot b \cdot C_e}{1 + bC_e}$$

$$\text{ou } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{máx}} \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{q_{\text{máx}}}$$

determinados experimentalmente

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{\text{máx}}} + \frac{C_e}{q_{\text{máx}}}$$

↑ b = ↑ força de ligação

conc. superficial em 1 única camada de recobrimento (valor máx que  $q_e$  pode alcançar com ↑ de  $C_e$ )

### PRINCIPAIS FATORES QUE AFETAM ISOTERMAS:

- Área superficial <sup>das partículas de CARVÃO</sup> (varia de 200 a 1500 m<sup>2</sup>/g)
- Distribuição de tamanho dos VAZIOS INTERGRANULARES
- Características químicas da superfície do carvão
- Temperatura e pH

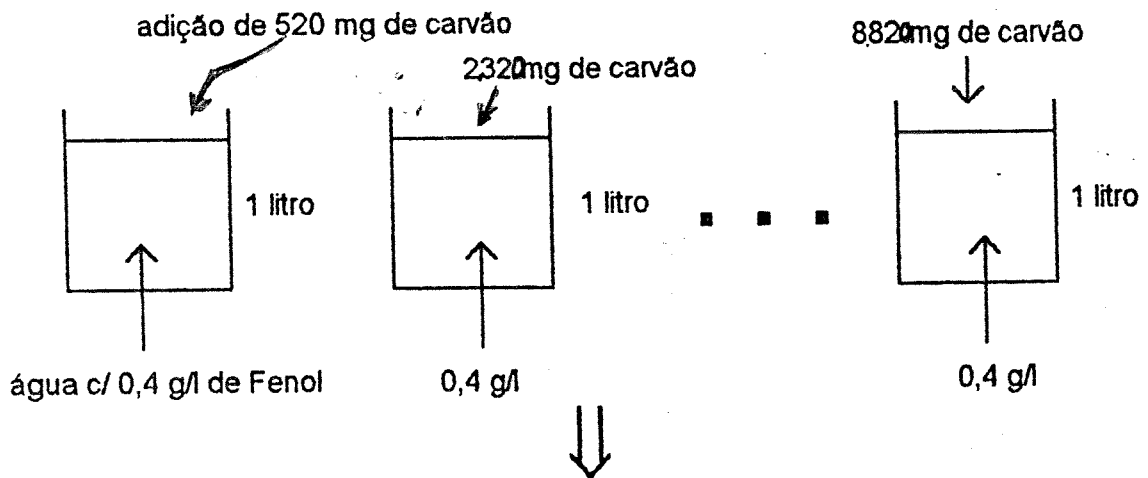




## OBTENÇÃO DE ISOTERMA DE FREUNDLICH A PARTIR DE ENSAIOS TIPO BATCH

EXEMPLO: Obtenção das constantes  $K_{ad}$  e  $1/n$  da isoterma de Freundlich, referentes ao emprego de um certo tipo de carvão ativado para remoção de fenol existente num efluente industrial com 400 mg/l da referida substância.

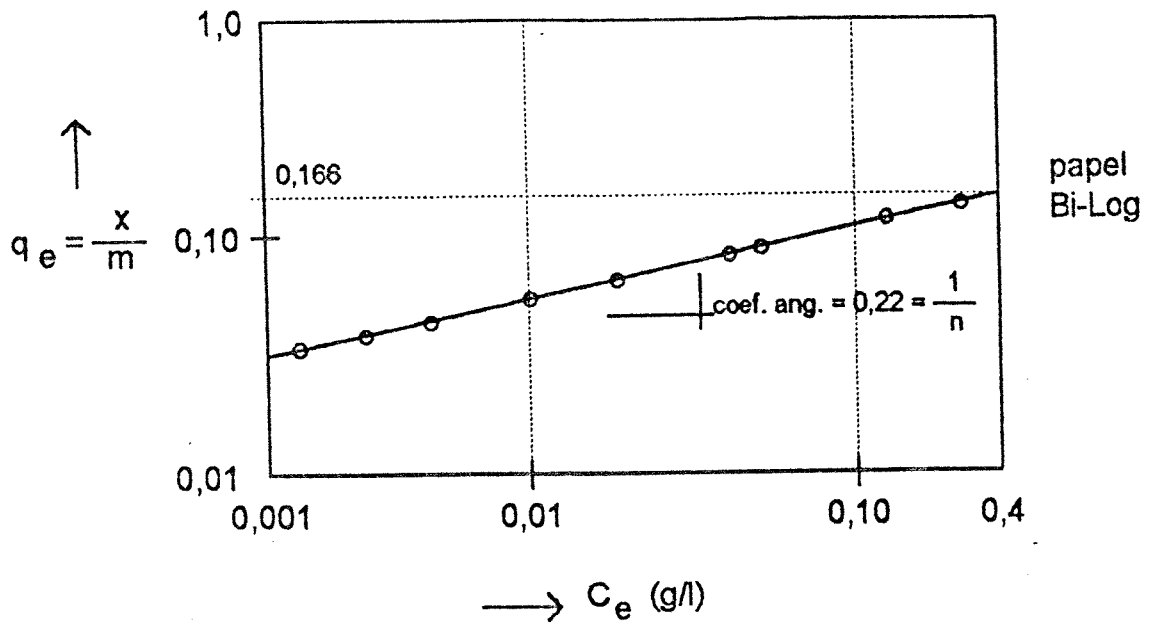
### TESTES BATCH EM LABORATÓRIO



após equilíbrio, mede-se a concentração de fenol resultante em cada frasco

(1) m (g/l)	(2) $C_0$ (g/l)	(3) $C_e$ (g/l)	(4) = (3) - (2) $X = \Delta C$	(5) = (4) ÷ (1) $q_e = x/m$ (g/g)
0,52	0,400	0,322	0,078	0,150
232	0,400	0,117	0,283	0,122
346	0,400	0,051	0,349	0,101
384	0,400	0,039	0,361	0,094
450	0,400	0,023	0,377	0,084
540	0,400	0,012	0,388	0,072
667	0,400	0,0061	0,3939	0,059
760	0,400	0,0042	0,3958	0,052
882	0,400	0,0011	0,3969	0,045





$1/n = \text{coeficiente angular} = 0,22$

$$\log q_e = \log K_{ad} + 1/n \log C_e$$

Quando  $C_e = 1,0 \implies \log 1,0 = 0$  e então  $\log q_e = \log K_{ad}$  e portanto, extendendo-se a reta e tomando-se  $C_e = 1,0$ , tira-se o valor de  $K_{ad} = 0,198$

- Para uma grande parte das substâncias orgânicas de interesse para tratamento de águas de abastecimento existem valores tabelados de  $K_{ad}$  e  $1/n$ .

(VER PRÓXIMA PÁGINA)



TABELA 5.5 - COEFICIENTES DAS ISOTERMAS DE FREUNDLICH (2)

SUBSTÂNCIA	$K_{ad}$ (mg/g) (l/mg) <sup>1/n</sup>	1/n
PCB	14 100	1,03
Heptacloro	9 320	0,92
Heptacloro epóxido	2 120	0,75
Toxafeno	950	0,74
Endrin	666	0,80
Aldrin	651	0,92
$\beta$ -Endosulfan	615	0,83
Dieldrin	606	0,51
Hexaclorobenzeno	450	0,60
Pentaclorofenol	436	0,34
Estireno	327	0,48
DDT	322	0,50
$\alpha$ -BHC	303	0,43
$\gamma$ -BHC (Lindano)	285	0,43
Carbofuran	266	0,41
m-Xileno	230	0,75
$\beta$ -BHC	220	0,49
$\alpha$ -Endosulfan	194	0,50
Clordano	190	0,33
1,2,4 Diclorobenzeno	157	0,15
2,4,6 Triclorofenol	155	0,40
Naftaleno	132	0,42
Metoxicloro	115	0,36
Clorobenzeno	100	0,35
Tolueno	100	0,45
Hexacloroetano	97	0,38
Benzo-a-Pireno	34	0,44
1,2 Dibromoetano	22	0,46
Fenol	21	0,54
Bromofórmio	20	0,52
Tetracloro de carbono	11	0,83
Diclorobromometano	7,9	0,61
Dibromoclorometano	4,8	0,34
Clorofórmio	2,6	0,73



## CARVÃO ATIVADO

- Provém de: madeira, lignitita, carvão betuminoso e osso



### CARBONIZAÇÃO + ATIVAÇÃO



700° C



900° C c/ gases oxidantes + vapor + CO<sub>2</sub>

- Tamanho dos grãos: 0,42 a 2,4 mm
- Massa esp. aparente: 350 a 500
- Massa esp. grãos molhados: 1300 a 1500 kg/m<sup>3</sup>

## DADOS PARA PROJETO DE COLUNAS DE LEITO FIXO:

*2.4.1.1.1.*

- Taxas de aplicação superficial: 150 a 800 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia (mais usual entre 200 e 300 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia) *≠ parâmetros de projeto relacionados com a área superficial (em planta) da coluna de Adsorção*
- Tempo de contato: minutos a horas (depende do tipo de substância)



tempo de contato está relacionado com a altura da coluna (1 a 4 m) e com a taxa empregada.





## PROJETO DE COLUNAS DE CARVÃO

(Extraído de : Di Bernardo (1))

Conhecendo-se  $K_{ad}$  e  $1/n$ , e assumindo-se de forma simplificadora que a coluna alcance o equilíbrio com a concentração de adsorvato no efluente (só seria realmente verdadeiro para colunas mais altas ou em série), tem-se:

$$TV = \frac{q_{e0} \cdot \rho_c}{(C_o - C_e)} \quad e \quad TU = \frac{C_o - C_e}{q_{e0}}$$

$\uparrow$  taxa volumétrica (litros de água escoada/l. de carvão)       $\uparrow$  taxa de uso do carvão (g de carvão/l de água)

$q_{e0}$  = capacidade de adsorção em relação à conc. inicial (mg/l)

$\rho_c$  = massa esp. aparente do carvão (g/l)

**EXEMPLO:** Estimar TU e TV numa coluna de carvão ativado para remover 0,01 mg/l de bromofórmio de água filtrada com vazão de 100 l/s.

da Tab. 5.5 ==>  $K_{ad} = 20 \text{ (mg/g)(l/mg)}^{1/n}$  e  $1/n = 0,52$

$$* q_{e0} = K_{ad} \cdot C_e^{1/n} = \left( 20 \frac{\text{mg}}{\text{g}} \cdot \frac{\text{l}}{\text{mg}} \right)^{0,52} \cdot 0,01^{0,52} = 1,82 \text{ mg/g}$$

$$* TV (c/ C_e = 0) = \frac{1,82 \text{ mg/g} \cdot 500 \text{ g/l}}{0,01 \text{ mg/l}} = 91.000 \frac{\text{litros de água}}{\text{litro de carvão}}$$

$$* TU (c/ C_e = 0) = \frac{0,01 \text{ mg/l}}{1,82 \text{ mg/g}} = 0,0055 \frac{\text{g de carvão}}{\text{l de água}}$$



\* Período de tempo entre regenerações: assumido = 1 ano

\* Volume de água que passará pela coluna:

$$100 \text{ l/s} \times 12 \times 30 \times 86.400 = 3.110.400.000 \text{ L}$$

\* Quantidade de carvão necessária:

$$Q_C = 3.110.400.000 \times 0,0055 = 17.107.200 \text{ g ou } 34.214,4 \text{ litros} \\ = 34,2 \text{ m}^3 \text{ DE CARVÃO}$$

\* Taxa de aplicação adotada =  $400 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \text{ dia}$

$$\text{Área necessária} = \frac{\text{vazão em } \text{m}^3 / \text{dia}}{\text{taxa}} = \frac{0,1 \times 86.400}{400} = 21,6 \text{ m}^2$$

$$\text{Altura do meio granular} = \frac{34,2}{21,6} = 1,58 \text{ m}$$

**\* REGENERAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO**  
de forma simplificada

a) Aquecimento a  $200^\circ\text{C}$

b) Evaporação de substâncias adsorvidas a  $200 - 500^\circ\text{C}$

c) Pirólise de substâncias não voláteis  $\rightarrow 500 - 700^\circ\text{C}$

d) Oxidação do resíduo resultante c/ vapor/ $\text{CO}_2 \rightarrow \pm 700^\circ\text{C}$



A regeneração é realizada em equipamentos especiais (Ver Figura na página seguinte)



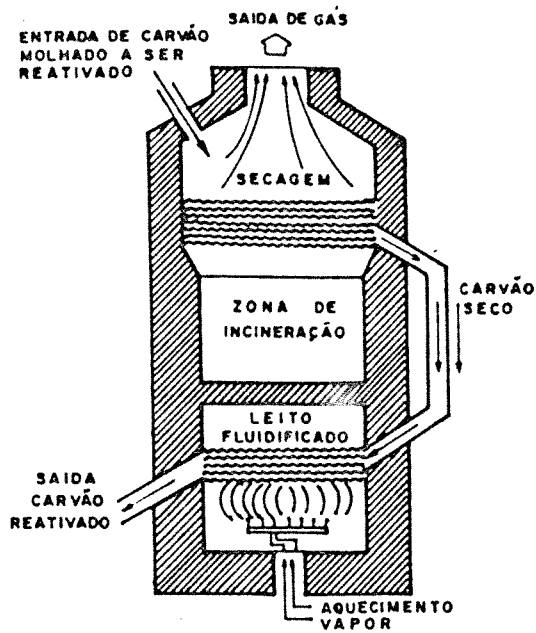


FIGURA 5.5 - REATIVAÇÃO DE CARVÃO EM FORNO COM LEITO FLUIDIFICADO

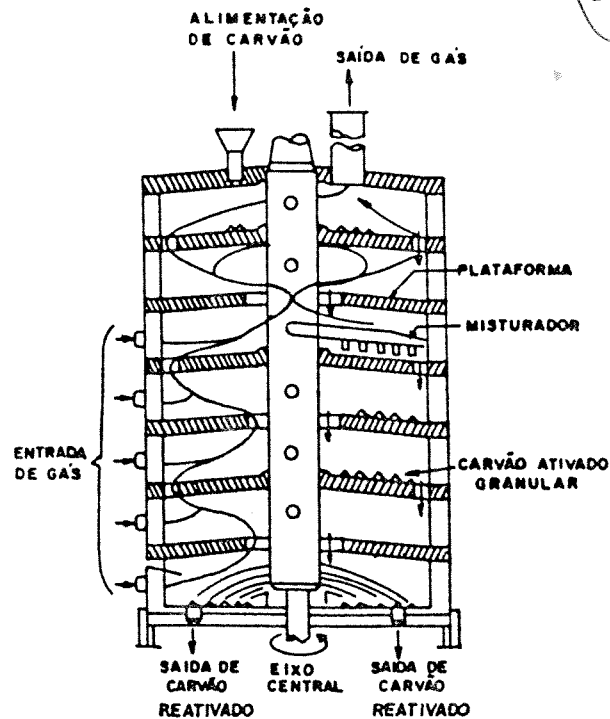


FIGURA 5.6 - REATIVAÇÃO DE CARVÃO EM FORNO DE ESTÁGIOS MÚLTIPLOS

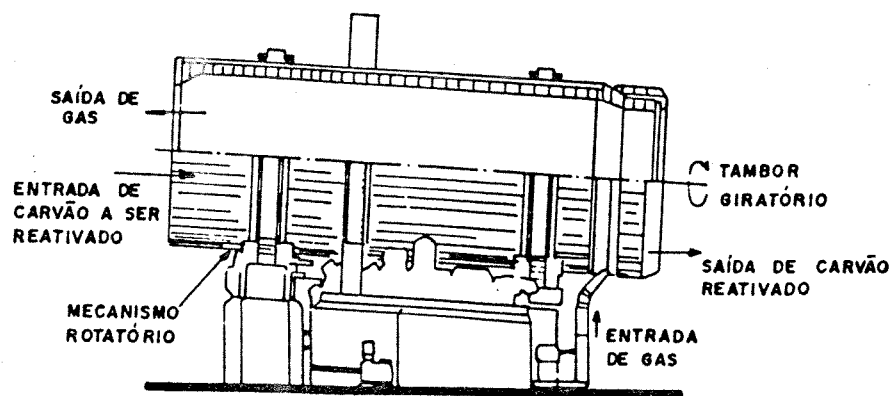


FIGURA 5.7 - REATIVAÇÃO DE CARVÃO EM FORNO DO TIPO ROTATÓRIO

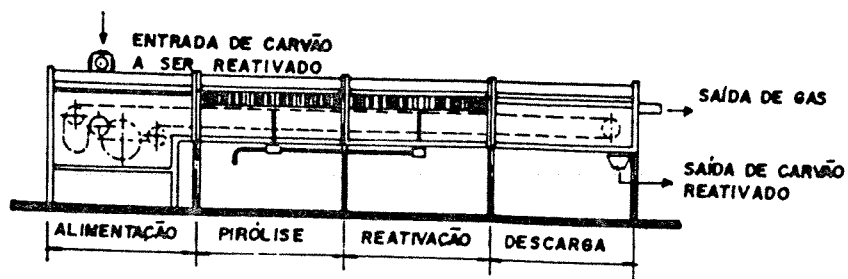


FIGURA 5.8 - REATIVAÇÃO DE CARVÃO EM FORNO DE RAIOS INFRAVERMELHOS

FONTE: Di Bernardo (1)



## ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ

(Extraído de: Di Bernardo (1))

- \* Difere do carvão granular pelo tamanho das partículas (10 a 100  $\mu\text{m}$ )
- \* Massa esp. aparente: 360 a 740  $\text{kg/m}^3$
- \* Vantagens em relação ao carvão granulado:
  - Menor investimento inicial
  - Flexibilidade de alteração da dosagem aplicada em função da qualidade da água
- \* Desvantagens
  - Impossibilidade de regeneração
  - Remoção de compostos orgânicos voláteis é mais baixa
  - Dificuldade com disposição do lodo gerado e na remoção das próprias partículas de carvão.
- \* Local de aplicação (ver tabela página seguinte)
- \* Tempo de contato: 10 min a 120 min.





TABELA 5.6 - LOCAIS DE ADIÇÃO DE SUSPENSÃO DE CAP (2)

LOCAL	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Tomada de água	Tempo de contato longo Boa mistura	Algumas substâncias que seriam removidas por coagulação/floculação/sedimentação e filtração podem ser adsorvidas, com consumo maior de CAP
* Chegada de água bruta na estação	Controle melhor da dosagem em relação ao anterior	Mesmas desvantagens; em geral, tem-se um pré-sedimentador antecedendo a coagulação
* Unidade de mistura rápida da estação	Mistura eficiente e tempo de contato razoável	Possível redução na taxa de adsorção pela interferência de coagulantes; tempo de contato às vezes insuficiente para remover certas substâncias; substâncias que seriam coaguladas podem ser adsorvidas
Entrada dos filtros	Uso eficiente de CAP	Possível passagem de CAP pelo meio filtrante;

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

## ESTIMATIVA DA DOSAGEM DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ

\* Assumindo-se que o equilíbrio ocorra durante o período de tempo fixado, tem-se:

$$\begin{array}{c}
 (D_{CAP})_{\text{mínima}} \\
 \uparrow \\
 \text{g/l}
 \end{array}
 = \frac{
 \begin{array}{c}
 C_o - C_e \\
 \uparrow \qquad \uparrow \\
 \text{mg/l} \qquad \text{mg/l}
 \end{array}
 }{
 \begin{array}{c}
 q_e \\
 \uparrow \\
 \text{capacidade de adsorção (mg/g)}
 \end{array}
 }$$

Exemplo: Estimar a dosagem mínima de CAP requerida para reduzir a concentração de clorofórmio de 0,020 mg/l para 0,005 mg/l:

\* Assumindo-se que o equilíbrio ocorrerá com a concentração de clorofórmio remanescente:

$$q_e = K_{ad} \cdot C_e^{1/n} = 2,6 \text{ (mg/g) (l/mg)} \cdot (0,005 \text{ mg/l})^{0,73}$$

$$q_e = 0,054 \text{ mg/g}$$

\* Dosagem mínima requerida:

$$(D_{CAP})_{\text{mín}} = \frac{(0,02 - 0,005) \text{ mg/l}}{0,054 \text{ mg/g}} = 0,277 \text{ g/l} = 277 \text{ mg/l}$$



14

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DI BERNARDO, L. (1992) - "Métodos e Técnicas de Tratamento de Águas". ABES, Rio de Janeiro, Brasil.

CULP/WESNER/CULP (1986) - "Iron and Manganese Removal". In: Handbook of Public Water Systems. Van Nostrand Reinhold Company, N.York.

REYNOLDS, T.D. (1982) - "Adsorption". In: Unit Operations and Process in Environmental Engineering. PWS Publishers - B/C - Eng. Division, Boston, Massachusetts.

