



II-374 - O USO DE CARVÃO ATIVADO GRANULADO PARA RECICLAGEM DE ÁGUA RESIDUÁRIA TRATADA NA INDÚSTRIA DE CAFÉ SOLÚVEL

Urivald Pawlowsky⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Paraná (1965). Mestre em Ciência pela COPPE (1967) e Doutor (PhD) pela State University of New York (1972). Professor Titular de Engenharia Ambiental da UFPR. Consultor da OPS/OMS, de Órgãos Governamentais e de industriais. Ex-Diretor da SUREHMA do Governo do Estado do Paraná.

Telma Sueli Simão Santana

Engenheira Química pela Universidade Federal do Paraná e Mestre em Engenharia Hidráulica com área de atuação em Engenharia Ambiental pelo Setor de Tecnologia da UFPR. Professora da Rede Estadual de ensino. Consultora Técnica de Saneamento Ambiental.

Endereço⁽¹⁾: Rua Fagundes Varela, 865 – Jardim Social - Curitiba - PR - CEP: 82520-040 - Brasil - Tel: (41) 262-8631 - e-mail: pawl@terra.com.br

RESUMO

A adequação do setor industrial ao conceito de desenvolvimento sustentável e para atender às exigências da legislação ambiental requer o uso de tecnologias de produção mais limpa e a reciclagem de águas residuárias tratadas. No presente trabalho foi utilizada a tecnologia de carvão ativado granulado para o reaproveitamento de efluente tratado de uma indústria de café solúvel. O tratamento dos despejos da empresa é pelo processo de lodos ativados, modalidade aeração prolongada, seguida de flotação por ar dissolvido usando cloreto férrico e polímero. O uso de carvão ativado foi iniciado por batelada para determinar a taxa de adsorção e tempo de contato e seguida por tratamento em coluna de leito fixo e fluxo ascendente precedida por coluna de filtro de areia. Bons resultados foram obtidos para remoção de DQO, cor e sólidos suspensos. Testes para regeneração do carvão mostraram que o tratamento com solução de hidróxido de sódio apresentou os melhores resultados.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, reuso, recuperação, carvão ativado

INTRODUÇÃO

A demanda de água está aumentando em tal magnitude que graves problemas de escassez estão previstos nas próximas décadas. Este aumento na demanda está levando a um custo mais elevado, haja vista o início da taxa para captação e lançamento. Em face do adensamento das populações urbanas e dos aglomerados industriais os recursos hídricos estão tendo sua qualidade deteriorada, estando, em muitas situações, impróprias para abastecimento de água potável. O desenvolvimento sustentável requer que os recursos ambientais tenham custo mais elevado para racionalizar e minimizar e minimizar o seu consumo.

Com a legislação ambiental cada vez mais rigorosa está sendo mais difícil atingir os padrões de emissão estabelecidos pelos órgãos de proteção nos diversos níveis, municipal, estadual e federal. Este fato, aliado ao maior custo da água, faz com que se minimize o seu uso e se implementem tecnologias de reuso. Setores industriais como papel estão começando a fechar circuitos para atingir emissão zero, apesar dos enormes desafios de tecnologias e de custos. Melhor definição de padrões para diferentes usos nos ambientes industriais precisam ser desenvolvidos.

A indústria de café solúvel é grande consumidora de água e geradora de efluentes que contém, borra, óleos essenciais, outros alcalóides de difícil degradação, bem como valores elevados de DBO, DQO, sólidos suspensos, nutrientes e cor acentuada (Pawlowsky et al, 1985). Este despejo é gerado nas etapas do processo de industrialização que retiram a água do estrato de café e da lavagem de equipamentos.

O tratamento dos despejos é feito por processo biológico de lodos ativados, precedido de eficiente remoção de sólidos suspensos por centrifugação e decantação. Há necessidade de equalização pelo fato de a maioria das operações no processo industrial serem em batelada. O tratamento biológico consegue apresentar elevada eficiência, acima de 90% na remoção de DBO, desde que a relação alimento/biomassa não ultrapasse 0,15-0,18 d-1, já que valores acima propiciam o aparecimento de filamentação do lodo. Há também grande



23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

exigência de oxigênio dissolvido, bem acima das necessidades do esgoto sanitário. O processo biológico não consegue remover cor o suficiente para lançamento em corpos receptores de pequena vazão, como é o caso da presente empresa. Para tanto, foi implantado um sistema de flotação por ar dissolvido com cloreto férrico e polímero e que permite enquadrar os despejos folgadoamente nos padrões de emissão estabelecidos pelo Órgão de Proteção Ambiental do Estado de Paraná.

A atitude pró-ativa da empresa propiciou o presente estudo de opções tecnológicas para permitir o reuso do efluente tratado e, entre as alternativas pesquisadas, a adsorção por carvão ativado granulado conseguiu atingir os padrões de qualidade exigidos.

A adsorção por carvão ativado envolve o acúmulo ou a concentração de substâncias que são extraídas de uma fase líquida para a superfície ou interface do sólido (Metcalf & Eddy, 2003). Isto ocorre como resultado de duas propriedades, que podem atuar separadas ou combinadas dentro do sistema: a baixa solubilidade de certa matéria na água e a alta afinidade desta matéria com o carvão ativado. De maneira geral, a adsorção pode ocorrer em função de atração elétrica das partículas pelo carvão, forças de *Van der Waals* ou por natureza química (USEPA, 1973). O carvão ativado é o adsorvente mais comum, usado para remoção de sabor, odor, cor e compostos orgânicos recalcitrantes ao tratamento biológico (Metcalf & Eddy, 2003).

O estudo com carvão ativado foi feito em batelada para determinar a taxa de adsorção e tempo de contato e em unidade piloto de fluxo ascendente, precedida por coluna de areia, para efetuar a saturação do carvão.

MATERIAIS E MÉTODOS

Água Residual

Para os testes em batelada com carvão granulado moído, foram enviadas 4 (quatro) amostras aos laboratórios da Universidade Federal do Paraná provenientes do efluente tratado por lodos ativados e seguido de flotação por ar dissolvido.

A Tabela 1 apresenta os valores obtidos nas análises realizadas em cada uma das remessas recebidas para os ensaios de bancada. A temperatura e o pH foram medidos na hora da coleta, os coliformes e DBO5 no laboratório do SENAI de Londrina, enquanto que DQO, cor e sólidos suspensos totais foram realizados na UFPR.

TABELA 1 – CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO EFLUENTE

PARÂMETROS	CONCENTRAÇÕES POR REMESSA			
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a
Temperatura (°C)	20,00	25,00	25,00	20,00
pH	5,20	5,40	5,10	5,50
cor (Hazen)	150,00	140,00	100,00	120,00
DQO (mg/l)	116,00	98,00	123,00	81,00
DBO ₅ (mg/l)	32,24	19,78	8,89	28,49
SST (mg/l)	90,00	100,00	85,00	125,00
Colif. Totais (UFC/ml)	1400,00	1600,00	1000,00	1200,00
Colif. Fecais (NMP/100 ml)	9,00	10,00	3,60	8,00

Para os testes contínuos em coluna piloto de carvão ativado granulado, e que foram feitos junto à unidade industrial, os resultados médios dos parâmetros são mostrados na Tabela 2.



TABELA 2 – CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

parâmetros	concentrações
Temperatura (°C)	22,5
pH	5,3
cor (Hazen)	127,5
DQO (mg/l)	104,5
DBO ₅ (mg/l)	22,4
sólidos suspensos totais (mg/l)	100
coliformes totais (UFC/ml)	1300
coliformes fecais (NMP/100ml)	7,6

Carvão Ativado

Foi usado o carvão ativado granulado ULTRAPORUS_1240 da FBC - Fábrica Brasileira de Catalisadores (Contenda-PR), com as seguintes características:

- granulometria: 12x40 mesh
- índice de lodo: mínimo de 900 mg I₂/g
- pH:7-8
- Umidade: máximo de 10%.
- Teor de cinzas: máximo de 10%.
- Densidade aparente: 0,40-0,50 g/cm³
- Área superficial: mínimo de 1000m²/g

Reagentes usados na regeneração do carvão

Na regeneração do carvão ativado foram usados:

- solução de hidróxido de sódio 1N
- vapor saturado a 160°C
- mufla a 850°C

Para determinar o grau de recuperação do carvão foi analisada a capacidade do mesmo em adsorver iodo, titulando o filtrado, com os reagentes:

- Ácido clorídrico: 5%
- Tiosulfato de sódio: 0,1N
- Solução de iodo: 1N
- Corante à base de amido:

Unidades Experimentais

Filtro de Areia

- Altura total: 100 cm
- Diâmetro:30 cm
- Areia grossa: granulometria de 1,7 a 3,2 mm; quantidade:14 litros
- Areia fina: granulometria:0,6 a 10,00 mm; quantidade:35 litros
- Crepinas: 2 unidades de 400 l/h

Coluna de Carvão Ativado

- Altura total: 134 cm
- Diâmetro: 50 cm
- Carvão ativado: 210 litros
- Tela de Inox:malha 45
- Placa vazada para suporte do carvão: furos de 2,5 cm de diâmetro

Determinação do tempo de contato

- Misturar 0,5 g de carvão moído, até granulometria 90, em 100 ml de amostra;



23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

- Repetir esta mistura em 5 copos Becker;
- Promover agitação, com tempos de contato diferentes para cada copo, variando em 30, 45, 60, 75 e 90 minutos;
- Filtrar a água, separando o carvão e analisar DQO;
- O menor tempo que propiciou valores iguais de DQO é considerado o tempo de contato.

Determinação da taxa de adsorção

- pesar 0,1; 0,15; 0,2; 0,25 e 0,3g de carvão em 5 copos de Becker diferentes;
- adicionar 150 ml de amostra, agitando pelo tempo de contato pré-estabelecido;
- medir a DQO residual, e expressar em gráfico DQO residual versus massa de carvão;
- eleger, para efeito de cálculo da taxa de adsorção, a massa de carvão ativado onde o teor de DQO do filtrado seja igual a zero ou a menor massa das que tiverem valores iguais de DQO;
- calcula-se então a taxa propriamente dita, pela relação:

$$T.A.(\% \text{ peso}) = \{[Co(g) - Cf(g)] / \text{massa de CA(g)}\} \times 100$$

onde: Co = concentração de DQO inicial em gramas;
Cf = concentração de DQO final em gramas;
CA = massa de carvão ativado em gramas.

Ensaio de Saturação

Adotando o tempo de contato de 30 minutos determinado nos testes de bancada, a taxa de adsorção do carvão de 3,3% e uma taxa superficial inferior a 100 m³/m².d, foram feitos os testes de operação contínua na unidade piloto. A vazão prevista era de 400 a 1000 l/h.

Foram monitorados os parâmetros: vazão, pH, temperatura, DQO, cor e sólidos suspensos.

Os ensaios foram concluídos após a saturação do carvão para a DQO e cor.

Os sólidos suspensos eram monitorados tanto no filtro de areia quanto na coluna de carvão. Fazia-se a retrolavagem do filtro de areia e da coluna de carvão com água limpa a 45°C, até que visualmente não se via mais sujeira saindo das unidades.

Ensaio de regeneração de carvão ativado

O indicador usado para avaliar a recuperação do carvão foi o índice de iodo, expresso em percentual do valor do carvão original. Após determinar o índice de iodo do carvão saturado, as amostras foram submetidas a 3 testes de regeneração: mufla a 850°C, vapor saturado a 160°C e solução de soda a 1N. Determinou-se o índice de iodo após a cada processo de regeneração.

RESULTADOS

Determinação do tempo de contato em batelada

O tempo de contato determinado, e que serviu de base para dimensionar a coluna de carvão, foi de 30 minutos, conforme pode ser visto na Tabela 3.



TABELA 3 - DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE CONTATO EM BATELADA

tempo de contato (minutos)	DQO (mg/l)	Cor (Hazen)	SST (mg/l)	pH
0	104,5	125	95,0	5,3
30	18,1	0	2,0	6,8
45	15,3	0	2,5	6,5
60	9,2	5	2,0	6,5
75	15,3	5	3,0	6,0
90	14,9	5	3,0	6,0

Ficou demonstrado que após os 30 minutos de contato não houve significativa diferença entre os valores de DQO residuais, podendo-se concluir com segurança que o tempo acima era suficiente para assegurar a remoção necessária.

Determinação da taxa de adsorção

Seguindo as etapas descritas para determinar a taxa de adsorção, obtiveram-se os dados descritos na Tabela 4, abaixo.

TABELA 4 - DETERMINAÇÃO DA TAXA DE ADSORÇÃO

massa de carvão (g)	DQO (mg/L)
0	95,00
0,10	36,27
0,15	30,58
0,20	26,04
0,25	12,53
0,30	14,23

Aplicando a equação específica, descrita no item de Materiais e Métodos, calculou-se a Taxa de Adsorção do carvão ativado, cujo valor médio deu 3,3% de adsorção de DQO por grama de carvão ativado.

Ensaio de Saturação do Carvão em planta piloto

A planta piloto foi operada por 18 dias até atingir saturação completa para DQO.

- Remoção de DQO

A tabela 5 apresenta um resumo dos valores médios diários obtidos numa sequência de 3 análises diárias de DQO, uma vez que os ensaios de tratabilidade foram desenvolvidos de forma contínua, 24 horas por dia, parando apenas para retrolavagem. As amostras apresentaram pH médio de 5,3 e temperatura média de 22,5°C. Os dados apresentados mostram que, a partir do sétimo dia de operação, a água tratada atinge uma DQO acima de 40 mg/l, que foi o limite pré-estabelecido para reúso (Crook & Surampalli, 1996). Torna-se, então, necessário colocar outra coluna em série, pois a saturação total do carvão, em termos de DQO, ocorreu em torno do décimo quinto dia.



TABELA 5 - REMOÇÃO DE DQO NA COLUNA DE CARVÃO ATIVADO

Dias de testes contínuos	DQO (mg/l)		
	Entrada	Saída	% de remoção
1	100	36	64
2	102	34	67
3	99	36	64
4	107	37	65
5	92	35	62
6	104	36	67
7	98	47	52
8	88	54	39
9	108	72	33
10	104	74	29
11	97	75	23
12	101	74	27
13	104	84	19
14	90	73	19
15	85	82	3,5
16	94	90	4,2
17	88	87	1,1
18	91	91	0

A taxa de adsorção do carvão, usando a equação própria para o seu cálculo, foi de 3,66% para o sexto dia, considerado dia do ponto de ruptura da coluna.

- Remoção da cor

A Tabela 6 mostra a variação da cor do despejo nos 18 dias de operação

TABELA 6 - REMOÇÃO DE COR NA COLUNA DE ADSORÇÃO

dias de testes contínuos	Cor (Hazen)		
	Entrada	Saída	% de remoção
1	85	5	94
2	85	5	94
3	85	20	76,5
4	86	35	60
5	86	50	42
6	85	60	29
7	85	62	26
8	85	70	18
9	85	70	18
10	85	82	3,5
11	85	85	0
12	85	85	0
13	85	85	0
14	85	85	0
15	85	85	0
16	85	85	0
17	85	85	0
18	85	85	0

Observa-se, pela sequência dos resultados, que a partir do sexto dia de operação, o efluente da coluna passa a apresentar uma cor acima de 60 HAZEN, que foi o limite pré-estabelecido para reuso (Crook & Surampalli, 1996). Este resultado coincide com o parâmetro DQO, reforçando a necessidade de colocação de uma segunda coluna para permitir o máximo uso do carvão antes da regeneração.

- Remoção de Sólidos Suspensos



23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

Os sólidos suspensos foram analisados nas saídas do filtro de areia e da coluna de carvão. Os resultados são apresentados na Tabela 7 e mostram que o filtro de areia removeu poucos sólidos, 15% em média, enquanto que a coluna de carvão atingiu remoção média de 90%. Foi difícil remover os sólidos do filtro de areia, razão pela qual, utilizou-se água limpa a 45 graus Celsius na retrolavagem. Percebeu-se que a sujeira era solubilizada na água quente.

TABELA 7 - REMOÇÃO DE SST APÓS O FILTRO DE AREIA (FA) E NA COLUNA DE CARVÃO ATIVADO (CCA)

dias de testes contínuos	SST (mg/l)			
	Entrada	Saída FA	Saída CCA	% de rem. CCA
1	103	93	0,0	100
2	108	93	7,0	92,5
3	103	90	3,5	96
4	95	74	10,0	86,5
5	97	92	7,0	92,4
6	105	83	3,5	96
7	103	94	7,0	92,6
8	87	82	7,0	91,5
9	100	85	3,5	96
11	100	80	0,0	100
12	97	80	3,5	95,6
13	100	83	10,0	88
14	90	70	20,0	71,4
15	80	70	13,0	81,4
16	103	86	17,0	80
17	82	69	20,0	71
18	94	88	20,0	77

Observação: no 10º dia não foram feitas análises para este parâmetro.

O limite máximo para sólidos suspensos totais é de 20 mg/l (Crook & Surampalli, 1996), o que foi atingido durante todo o teste.

Resultados dos testes de regeneração do carvão

O Índice de Iodo foi o indicador usado para avaliar a recuperação do carvão, comparando-o ao carvão original.

O Índice de Iodo do carvão original foi de 950 mg I₂/g, enquanto que para o carvão saturado foi de 774 mg I₂/g.

Os 3 processos de regeneração deram os seguintes resultados:

- Carvão regenerado na mufla:
Índice de Iodo: 833 mg I₂/g
Percentual de recuperação: 87,7%
Material desorvido: 3,2%
- Carvão regenerado com vapor:
Índice de Iodo: 760 mg I₂/g
Percentual de recuperação: 80%
Material desorvido : 0,0%
- Carvão regenerado com soda:
Solução de soda: 1N: 2 a 3 vezes o volume de carvão
Índice de Iodo: 900 mg I₂/g



23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

Percentual de recuperação: 94,7%

Para haver regeneração adequada, o percentual de recuperação da capacidade de adsorção (Índice de Iodo) deve ser acima de 90%, o que foi conseguido apenas pela solução de soda.

Como o despejo era proveniente de uma flotação com cloreto férrico e polímero, estes produtos dificultaram a regeneração pelo calor, por não serem voláteis.

CONCLUSÕES

O tratamento por carvão ativado granulado em coluna demonstrou ser capaz de gerar uma água dentro dos parâmetros exigidos para reuso;

O carvão pode ser regenerado mediante solução de hidróxido de sódio, evitando, assim o descarte após uma única utilização;

O uso de colunas em série, pelo menos duas, otimiza o processo para melhor usar a capacidade total de adsorção do carvão;

A comatação dos leitos, tanto de areia quanto de carvão, indicou a presença de partículas maiores provenientes da flotação e que dificultaram a retrolavagem e o desempenho de ambas as unidades de tratamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CROOK, J.; SURAMPALLI, R.Y.S., Wastewater Reclamation and Reuse Criteria in the US Water Science Technology, Great Britain, v.33, n.10-11, p.10-18, 1996.
2. METCALF & EDDY, Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse, 4th Ed., Revised by TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F; New York, Mc Graw-Hill, 2003.
3. PAWLOWSKY, U. et al., Processo de Lodos Ativados para Despejos de Indústria de Café Solúvel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA, 13, Maceió-AL, 1985.
4. U.S. EPA, Manual for Carbon Adsorption: Process Design. Washington, DC, USA, 1993.