ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

ANDRÉ LUIZ MARGUTI

**INTERFERÊNCIA DOS PROCESSOS DE COAGULAÇÃO E
FLOCULAÇÃO NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS CAUSADORES DE
GOSTO E ODOR EM ÁGUAS POR PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM
CARVÃO ATIVADO EM PÓ**

Versão Corrigida

São Paulo
2021

ANDRÉ LUIZ MARGUTI

**INTERFERÊNCIA DOS PROCESSOS DE COAGULAÇÃO E
FLOCULAÇÃO NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS CAUSADORES DE
GOSTO E ODOR EM ÁGUAS POR PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM
CARVÃO ATIVADO EM PÓ**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Doutor em Engenharia

Área de concentração: Engenharia
Hidráulica e Sanitária

Orientador: Professor Livre-Docente
Sidney Seckler Ferreira Filho

São Paulo
2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 31 de maio de 2021.

Assinatura do autor:

André L. Marguti

Assinatura do orientador:

_____

Catálogo-na-publicação

Marguti, André Luiz

Interferência dos Processos de Coagulação e Floculação na Remoção de Compostos Causadores de Gosto e Odor em Águas por Processos de Adsorção em Carvão Ativado em Pó / A. L. Marguti – versão corr. -- São Paulo, 2021.
166 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental.

1.Tratamento de Água 2.Adsorção 3.Coagulação 4.Floculação 5.Modelos Matemáticos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental II.t.

Nome: MARGUTI, André Luiz

Título: Interferência dos Processos de Coagulação e Floculação na Remoção de Compostos Causadores de Gosto e Odor em Águas por Processos de Adsorção em Carvão Ativado em Pó.

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovado em: 05 de abril de 2021.

Banca Examinadora:

Prof. Dr.: Sidney Seckler Ferreira Filho
Instituição: EP – USP
Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: José Carlos Mierzwa
Instituição: EP – USP
Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Luís Antonio Daniel
Instituição: EESC – USP
Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Rodrigo Braga Moruzzi
Instituição: UNESP
Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Maurício Luiz Sens
Instituição: UFSC
Julgamento: Aprovado

*Aos meus sobrinhos,
para que se inspirem a seguir longe nas suas jornadas.*

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos a todos àqueles de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e conclusão de mais esta etapa na minha evolução, em especial:

Aos meus pais, pelo dom da vida e por todo o apoio incondicional aos meus estudos e carreira desde sempre.

À minha esposa Júlia, pelo amor, cumplicidade, cuidado e paciência durante toda a nossa jornada a dois.

Aos meus familiares e amigos, pelos incentivos, companheirismo e por estarem presentes ao meu lado tanto nos momentos de vitória, alegria e descontração, quanto também nas situações difíceis de vida.

Ao orientador Prof. Dr. Sidney Seckler, pela parceria que iniciamos na graduação e que manteremos na vida profissional.

Aos funcionários e pesquisadores do Laboratório de Saneamento Lucas Nogueira Garcez e do departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da POLI-USP, em especial aos amigos Lucas Molleta e Rodrigo Marques, por todas as contribuições no desenvolvimento deste trabalho.

Às funcionárias do Laboratório de Análises Especiais da SABESP, Rosemeire Alves Laganaro, Mariza Fernanda da Silva, Elaine Pereira dos Santos e Fabiana Moreira da Veiga Roma, por todo o suporte com as análises de MIB.

Aos professores e alunos do CEA – Centro de Estatística Aplicada – IME-USP, Pedro Paulo da Silva, Guilherme de Paula e Prof. Dr. Luís Gustavo Esteves, pela ajuda essencial nas análises estatísticas.

À FAPESP pelo apoio financeiro concedido através do processo nº 2019/01801-3, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

E a todos aqueles que de alguma forma tornaram possível mais essa conquista em minha vida, e que acompanharam essa longa caminhada até aqui, meu mais sincero muito obrigado!

“O desejo profundo da humanidade pelo conhecimento é justificativa suficiente para nossa busca contínua.”

(HAWKING, 2015)

RESUMO

MARGUTI, A. L. Interferência dos Processos de Coagulação e Floculação na Remoção de Compostos Causadores de Gosto e Odor em Águas por Processos de Adsorção em Carvão Ativado em Pó. 2020. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Os problemas mais frequentes de gosto e odor em águas de abastecimento estão associados à presença de subprodutos metabólicos produzidos por algas e demais microrganismos, notadamente os compostos 2-metilisoborneol (MIB) e geosmina. Para a remoção destes compostos no tratamento de águas para abastecimento, a aplicação de carvão ativado em pó (CAP) imediatamente a montante ou jusante da mistura rápida tem sido a opção mais atrativa para a maior parte das estações de tratamento de água. No entanto, a grande desvantagem deste tipo de aplicação reside no fato de que as partículas de CAP tendem a ser incorporadas nos flocos formados pela coagulação e floculação. Desta forma, há uma tendência de redução na eficiência da adsorção mediante uma eventual interferência do coagulante, e dos flocos, na cinética dos mecanismos de transferência de massa do adsorvato a partir da fase líquida para a superfície do material adsorvedor. Motivado pelas incertezas de estudos anteriores, esta pesquisa teve como objetivo avaliar esta interferência da coagulação e floculação na eficiência de remoção de MIB em águas de abastecimento por adsorção, bem como estudar a modelagem da cinética do processo de adsorção e a influência da turbidez na água bruta (5, 20 e 100 UNT) e da dosagem de coagulante sulfato férrico (10, 20 e 50 mg/L) na eficiência de remoção de MIB por CAP (dosagens de 10, 20 e 40 mg/L) e no coeficiente de transferência externa de massa k_L , parâmetro do *homogenous surface diffusion model* (HSDM). Pode-se observar que a dosagem de CAP e o tempo de contato foram as variáveis que mais impactaram na eficiência de remoção de MIB e na variação de valores do parâmetro k_L , porém sem modificar a ordem de grandeza deste (10^{-3} m/s). Para a dosagem de coagulante e a presença de turbidez na água bruta, não foi possível observar efeitos isolados na variação de k_L , mas sim um efeito combinado entre as variáveis, relacionado à formação dos flocos e a maneira como estes englobam as partículas de CAP. Foi proposto um modelo conceitual para o mecanismo de transferência externa de massa com a presença de coagulante e turbidez na água, sendo avaliado por dois novos parâmetros: k_s (transferência externa de massa na fase sólida), o qual se mostrou sensível aos diferentes níveis de turbidez; e k_M (modificação do meio), sensível às variáveis dosagem de CAP, presença de turbidez e interação entre dosagem de coagulante e turbidez.

Palavras-chave: MIB. Gosto e odor. CAP. Adsorção. HSDM. Coagulação. Floculação.

ABSTRACT

MARGUTI, A. L. Interference of Coagulation and Flocculation Processes in the Removal of Taste and Odor-causing Compounds in Water by Adsorption Processes in Powdered Activated Carbon. 2020. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

The most frequent issues of taste and odor in drinking water are associated with the presence of metabolic by-products produced by algae and other microorganisms, notably the compounds 2-methylisoborneol (MIB) and geosmin. For the removal of these compounds in the water treatment, the application of powdered activated carbon (PAC) immediately upstream or downstream of the rapid mixture has been the most attractive option for most plants. However, the major disadvantage of this type of application lies in the fact that PAC particles tend to be incorporated into the flocs formed during the coagulation and flocculation processes. Thus, there may be a trend to reduce the efficiency of the adsorption process through an eventual interference of the coagulant, and of the flocs, in the kinetics of the mass transfer mechanisms of the adsorbate from the liquid phase to the surface of the adsorbent material. Motivated by the uncertainties of previous studies, this research aimed to evaluate this interference of the coagulation and flocculation processes in the efficiency of adsorption process to remove organic compounds that cause taste and odor in water, as well as to study the modeling of adsorption process kinetics and of the influence of turbidity in raw water (5, 20 and 100 UNT) and the dosage of ferric sulfate coagulant (10, 20 and 50 mg/L) on the removal efficiency of MIB by PAC application (dosages of 10, 20 and 40 mg/L) and on the external mass transfer coefficient k_L , a parameter of homogenous surface diffusion model (HSDM). It is notable that the PAC dosage and the contact time were the variables that most affected the efficiency for removing MIB by adsorption and the variation of values of k_L , but without changing the order of magnitude of this (10^{-3} m/s). For the coagulant dosage and the presence of turbidity in the raw water, it was not possible to observe isolated effects in the variation of k_L values, but a combined effect between the variables, related to the formation of the flocs and the way they comprise and are attached to the CAP particles. An alternative conceptual model was proposed for the external mass transfer mechanism with the presence of coagulant and turbidity in the water, being evaluated by the two other parameters: k_s , which proved to be sensitive to the different levels of turbidity; and k_M , which showed sensitivity to the variables CAP dosage, presence of turbidity and the interaction between coagulant dosage and turbidity.

Keywords: MIB. Taste & Odor. PAC. Adsorption. HSDM. Coagulation. Flocculation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do MIB.....	22
Figura 2. Aplicação de CAP na ETA Guandu no início do ano de 2020 (AGÊNCIA BRASIL, 2020).....	27
Figura 3. Mecanismos envolvidos na cinética de adsorção (adaptado de CRITTENDEN <i>et al.</i> , 2012).....	32
Figura 4. Representações conceituais da interação de partículas de CAP com os flocos: (a) partícula incorporada no floco coeso; (b) partículas soltas, flocos muito pequenos; (c) partículas ligadas externamente a um floco grande e de formato irregular (HO e NEWCOMBE, 2005).	41
Figura 5. (a) Imagem microscópica de um floco resultante da aplicação de coagulante; (b) Imagem microscópica do floco e de partículas de CAP (em inglês, PAC) embutidas em sua estrutura (HO e NEWCOMBE, 2005).....	42
Figura 6. Micrografias (ampliação de 20x) de flocos formados sob diferentes dosagens de CAP (PAC) e coagulante (FeCl_3) (YOUNKER e WALSH, 2016).....	44
Figura 7. Representação esquemática das partículas de CAP, CAPS, agregados e agregados com coagulante, e o impacto na remoção de compostos orgânicos persistentes (DECREY <i>et al.</i> , 2020).....	46
Figura 8. Bombona de 20 L utilizada para preparação da água sintética.	49
Figura 9. Sais utilizados para produção da água sintética: (a) cloreto de sódio, (b) cloreto de cálcio e (c) bicarbonato de sódio.	50
Figura 10. Padrão e solução diluída de MIB, e micro-seringa para dosagem.	50
Figura 11. Frascos de coleta de amostra para análise de MIB.	50
Figura 12. Cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massa (fonte: SABESP).	51
Figura 13. Caolinita empregada nesta pesquisa.....	52
Figura 14. Curva de calibração – dosagem de caolinita e turbidez correspondente.....	52
Figura 15. Água sintética com baixa, média e alta turbidez.....	53
Figura 16. Amostra de carvão ativado em pó empregada nesta pesquisa.	54

Figura 17. Amostra preparada para ensaio de levantamento da isoterma de adsorção.	57
Figura 18. Mesa orbital.....	57
Figura 19. Equipamento de <i>jar-test</i> a ser utilizado nos ensaios cinéticos de adsorção.	58
Figura 20. Representação esquemática do método de otimização via busca direta de Hooke-Jeeves, para duas variáveis, x_1 e x_2 (GUT e PINTO, 2016).	67
Figura 21. Algoritmo de determinação dos valores dos parâmetros k_L e D_s	68
Figura 22. Modelo conceitual proposto para os mecanismos de transferência externa de massa (a) sem a presença de coagulante (b) com a presença do coagulante.....	70
Figura 23. Representação gráfica do cálculo estimativo dos parâmetros da isoterma de Freundlich (q_e em mg/kg e C_e em mg/m ³).	73
Figura 24. Representação gráfica da isoterma de Freundlich em escala logarítmica.	73
Figura 25. Fração de concentração remanescente de MIB na fase líquida ao longo do tempo de ensaio.	77
Figura 26. Fração de concentração remanescente de MIB ao longo do tempo de ensaio, agrupada para cada dosagem de CAP aplicada.	78
Figura 27. Eficiência de remoção de MIB ao longo do tempo de ensaio, agrupada para cada dosagem de CAP aplicada.	78
Figura 28. Fração de concentração remanescente de MIB ao longo do tempo de ensaio – variação da dosagem de CAP, com turbidez nula na água bruta e dosagem de coagulante nula.	79
Figura 29. Fração de concentração remanescente de MIB ao longo do tempo de ensaio, agrupada por dosagem de CAP aplicada, para as diferentes combinações de turbidez na água bruta e dosagem de coagulante aplicada.....	80
Figura 30. Concentração remanescente absoluta de MIB ao longo do tempo de ensaio – variação da dosagem de CAP, com turbidez nula na água bruta e dosagem de coagulante nula.	82
Figura 31. Concentração remanescente absoluta de MIB ao longo do tempo de ensaio, agrupada por dosagem de CAP aplicada, para as diferentes combinações de turbidez na água bruta e dosagem de coagulante aplicada.....	83
Figura 32. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água sem turbidez e com dosagem de CAP de 10 mg/L.	85

Figura 33. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água sem turbidez e com dosagem de CAP de 20 mg/L.	85
Figura 34. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água sem turbidez e com dosagem de CAP de 40 mg/L.	86
Figura 35. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água com turbidez baixa (5 UNT) e com dosagem de CAP de 10 mg/L.	88
Figura 36. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água com turbidez baixa (5 UNT) e com dosagem de CAP de 20 mg/L.	88
Figura 37. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água com turbidez baixa (5 UNT) e com dosagem de CAP de 40 mg/L.	89
Figura 38. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água com turbidez média (20 UNT) e com dosagem de CAP de 10 mg/L.	89
Figura 39. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água com turbidez média (20 UNT) e com dosagem de CAP de 20 mg/L.	90
Figura 40. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água com turbidez média (20 UNT) e com dosagem de CAP de 40 mg/L.	90
Figura 41. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água com turbidez alta (100 UNT) e com dosagem de CAP de 10 mg/L.	91
Figura 42. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água com turbidez alta (100 UNT) e com dosagem de CAP de 20 mg/L.	91
Figura 43. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água com turbidez alta (100 UNT) e com dosagem de CAP de 40 mg/L.	92
Figura 44. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes níveis de turbidez, em cada combinação de dosagens de CAP e coagulante.	93

Figura 45. Curvas do HSDM – diferenças devido variação do valor do parâmetro k_L , mantendo-se o valor de D_s constante, para cada dosagem de CAP.	96
Figura 46. Curvas do HSDM – diferenças devido variação do valor do parâmetro D_s , mantendo-se o valor de k_L constante, para cada dosagem de CAP.	97
Figura 47. Diagramas box-plot para a somatória quadrática de resíduos do ajuste do HSDM aos dados experimentais – simulações com variação livre dos parâmetros k_L e D_s	99
Figura 48. Diagramas box-plot do parâmetro k_L , agrupado para cada um dos fatores variáveis estudados (a. dosagem de CAP; b. dosagem de coagulante; c. nível de turbidez na água)....	100
Figura 49. Diagramas box-plot do parâmetro D_s , agrupado para cada um dos fatores variáveis estudados (a. dosagem de CAP; b. dosagem de coagulante; c. nível de turbidez na água)....	102
Figura 50. Diagramas box-plot do adimensional número de Biot, agrupado para cada um dos fatores variáveis estudados (a. dosagem de CAP; b. dosagem de coagulante; c. nível de turbidez na água).....	103
Figura 51. Diagramas box-plot para a somatória quadrática de resíduos do ajuste do HSDM aos dados experimentais – simulações com valor de D_s constante.....	104
Figura 52. Diagramas box-plot para o parâmetro k_L em função de um dos fatores: (a) dosagem de CAP, (b) dosagem de coagulante e (c) turbidez da água.	106
Figura 53. Parâmetro k_L em função da relação entre massas aplicadas de coagulante e CAP	110
Figura 54. Curvas do HSDM para concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, agrupada por dosagem de CAP aplicada, para as diferentes combinações de turbidez na água bruta e dosagem de coagulante aplicada.	111
Figura 55. Curvas do HSDM para concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, agrupada por dosagem de coagulante aplicada, para as diferentes combinações de turbidez na água bruta e dosagem de CAP aplicada.	112
Figura 56. Curvas do HSDM para concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes níveis de turbidez, em cada combinação de dosagens aplicadas de CAP e coagulante.....	113
Figura 57. Resumo da análise de impacto da dosagem de coagulante e da presença de turbidez no valor do parâmetro k_L do HSDM.....	114
Figura 58. Diagramas box-plot para o parâmetro k_s em função de um dos fatores: (a) dosagem de CAP, (b) dosagem de coagulante e (c) turbidez da água.	118

Figura 59. Parâmetro k_s em função da relação entre massa de coagulante e massa de CAP aplicadas.	119
Figura 60. Diagramas box-plot para o parâmetro k_M em função de um dos fatores: (a) dosagem de CAP, (b) dosagem de coagulante e (c) turbidez da água.	122
Figura 61. Parâmetro k_M em função da relação entre massa de coagulante e massa de CAP aplicadas.	123
Figura 62. Gráficos da análise de resíduos do ajuste de modelo ANOVA para k_L	126
Figura 63. Gráficos da análise de resíduos do ajuste de modelo ANOVA para k_s	127
Figura 64. Gráficos da análise de resíduos do ajuste de modelo ANOVA para k_M	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico químicas de MIB e Geosmina (CHO, 2007).....	22
Tabela 2. Resumo dos impactos observados da adição de coagulante ao processo de adsorção.	47
Tabela 3. Turbidez desejada e massa de caolinita correspondente.....	51
Tabela 4. Características gerais do CAP utilizado (CALGON CARBON, 2017; YU <i>et al.</i> , 2016)	53
Tabela 5. Características específicas do CAP utilizado	54
Tabela 6. Dosagem de CAP desejada e volume de suspensão correspondente.....	55
Tabela 7. Dosagem de coagulante desejada e volume de solução correspondente	55
Tabela 8. Dosagem de CAP desejada e volume de suspensão correspondente para levantamento da isoterma de adsorção.....	56
Tabela 9. Ensaios cinéticos de adsorção conduzidos com para diferentes águas brutas	59
Tabela 10. Dados experimentais para isoterma de adsorção.	72
Tabela 11. Dados experimentais para isoterma de adsorção.	74
Tabela 12. Dados experimentais – Resultados dos Ensaios Cinéticos – Concentrações remanescentes absolutas de MIB ($C - \text{ng/L}$).....	75
Tabela 13. Dados experimentais – Resultados dos Ensaios Cinéticos – Concentrações remanescentes relativas de MIB (C/C_0 - adimensional).....	76
Tabela 14. Resultados da simulação do HSDM e otimização dos parâmetros k_L e D_s visando o melhor ajuste da curva aos pontos experimentais.	98
Tabela 15. Resultados da Simulação do HSDM e otimização do parâmetro k_L , visando o melhor ajuste da curva aos pontos experimentais, com valor constante para o parâmetro D_s	105
Tabela 16. Comparação da ordem de magnitude dos parâmetros k_L e k_s e sua influência no valor de k_G	115
Tabela 17. Resultados da Simulação do HSDM – parâmetros k_G , k_L e k_s	116

Tabela 18. Resultados da Simulação do HSDM – parâmetros k_g , k_L e k_M	121
Tabela 19. Resultados do modelo de regressão generalizado para k_L	124
Tabela 20. Resultados do modelo de ANOVA para k_L	125
Tabela 21. Resultados do modelo de regressão generalizado para k_S	126
Tabela 22. Resultados do modelo de ANOVA para k_S	127
Tabela 23. Resultados do modelo de regressão generalizado para k_M	128
Tabela 24. Resultados do modelo de ANOVA para k_M	128

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS.....	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1. Compostos causadores de gosto e odor em águas	22
3.2. Processo de Adsorção	23
3.2.1. Isotermas de adsorção.....	24
3.3. Processo de Adsorção na remoção de compostos causadores de gosto e odor em água de abastecimento.....	26
3.4. Modelagem matemática do processo de adsorção.....	31
3.4.1. Balanço material do adsorvato	33
3.4.2. Transferência externa de massa.....	35
3.4.3. Transferência interna de massa.....	37
3.4.4. Acoplamento das equações.....	39
3.5. Evidências da interferência do processo de coagulação em processos de adsorção.....	40
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	48
4.1. Considerações Iniciais	48
4.1.1. Etapas de ensaio.....	48
4.1.2. Água sintética	48
4.1.3. Turbidez.....	51
4.1.4. Carvão ativado em pó	53
4.1.5. Coagulante.....	55
4.2. Ensaio Experimental.....	55
4.2.1. Atividades executadas – Etapa 1	55
4.2.2. Atividades executadas – Etapa 2	58
4.2.3. Atividades executadas – Etapa 3	61
4.3. Avaliação da influência da coagulação e floculação no HSDM.....	69

5.	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	72
5.1.	Isotermas de adsorção de MIB para o carvão ativado em pó selecionado	72
5.2.	Ensaio Cinéticos – Análise Qualitativa.....	74
5.2.1.1.	Comportamento geral do processo e influência de diferentes dosagens de CAP na remoção de MIB	77
5.2.2.	Evolução temporal das concentrações de MIB remanescentes na fase líquida para uma específica dosagem de CAP, sem presença de turbidez, mas com a presença de diferentes concentrações de coagulante.....	84
5.2.3.	Evolução temporal das concentrações de MIB remanescentes na fase líquida para uma específica dosagem de CAP com a presença de diferentes níveis de turbidez e diferentes dosagens de coagulante.....	87
5.3.	Modelagem matemática das interferências no processo de adsorção.....	94
5.3.1.	Análise de sensibilidade	94
5.3.2.	Resultados iniciais – otimização sem restrição	98
5.3.3.	Resultados refinados – otimização com restrição.....	104
5.4.	Verificação do modelo proposto.....	115
5.5.	Proposição de modelo alternativo.....	119
5.6.	Análise estatística e influência dos fatores na variável resposta	123
6.	CONCLUSÕES	130
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
	APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO DO CAP UTILIZADO	141
	APÊNDICE B – CÓDIGO DO HSDM EM MATLAB	142
	APÊNDICE C – CURVAS AJUSTADAS PELO HSDM – MATLAB	152

1. INTRODUÇÃO

Uma vez que a qualidade da água tratada é inicialmente avaliada pelo consumidor pelas suas características estéticas organolépticas, tem-se que um dos aspectos mais relevantes a serem considerados no tratamento de águas de abastecimento é a necessidade de que a mesma não apresente gosto e odor.

Tem-se reportado que uma das principais causas de gosto e odor em águas de abastecimento tem como origem a presença de compostos orgânicos de origem biogênica, produzidos por cianobactérias e demais microrganismos, sendo que os mais comumente encontrados em águas naturais são a Geosmina e 2-metilisoborneol (MIB) (JUTTNER, 1995; SUFFET *et al.*, 1996; WNOROWSKI, 1992; ZAITLIN e WATSON, 2006).

O tratamento convencional de águas de abastecimento não apresenta capacidade de remoção de ambos os compostos e, desta forma, quando de sua ocorrência na água bruta, diferentes tecnologias de tratamento necessitam ser incorporadas nos processos de produção de água (BRUCE *et al.*, 2002). Dentre as tecnologias mais comumente empregadas para a remoção de compostos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento ressaltam-se o emprego de processos de adsorção em carvão ativado em pó (CAP), carvão ativado granular (GAC) e a utilização de diferentes agentes oxidantes tais como o dióxido de cloro, permanganato de potássio, ozônio combinado ou não com peróxido de hidrogênio (JUNG *et al.*, 2004; LALEZARY *et al.*, 1986; PERSSON *et al.*, 2007; SRINIVASAN e SORIAL, 2011).

Uma vez que os problemas de gosto e odor em águas de abastecimento que tem por origem a presença de subprodutos metabólicos produzidos por algas e demais microrganismos apresentam grande sazonalidade, uma das alternativas de tratamento mais versáteis é a utilização de processos de adsorção mediante a aplicação de CAP, podendo sua dosagem ser variada de acordo com a concentração dos compostos causadores de gosto e odor na água bruta. Inúmeros estudos têm reportado que as dosagens normalmente requeridas para uma eficiente remoção de MIB e Geosmina em águas naturais reportam-se ser da ordem de 10 mg/L a 40 mg/L e que a sua eficiência de remoção pode atingir até 90% (JUNG *et al.*, 2004; LALEZARY *et al.*, 1988). A definição das dosagens de CAP requeridas para a remoção de compostos orgânicos em águas de abastecimento é influenciada por inúmeros fatores, podendo-se citar o tempo de contato com a fase líquida, qualidade da água bruta e presença de compostos orgânicos naturais (NOM – *natural organic matter*) e as características do material adsorvedor (NEWCOMBE *et al.*, 1997; NEWCOMBE e COOK, 2002).

No tratamento convencional de águas de abastecimento os pontos de aplicação de CAP normalmente situam-se na captação de água bruta, na entrada da estação de tratamento de água (a montante ou a jusante da mistura rápida) ou simultaneamente com o coagulante. Eventualmente, pode-se prever a adição de CAP no canal de água decantada a montante das unidades de filtração (NAJM *et al.*, 1991a).

A aplicação do CAP na água bruta tem por finalidade possibilitar um maior tempo de contato entre os compostos causadores de gosto e odor e o material adsorvedor para que, posteriormente, as mesmas possam ser incorporadas pelo hidróxido metálico precipitado durante a condução do processo de coagulação. Desta forma, garante-se a remoção subsequente das partículas de CAP nos decantadores e, eventualmente, nas unidades de filtração.

Embora a dosagem de CAP junto à captação de água bruta seja uma condição ótima de aplicação, nem sempre a mesma é possível de ser viabilizada devido à falta de equipamentos de dosagem adequados e baixo tempo de contato entre a captação de água bruta e a unidade de mistura rápida. Desta forma, a aplicação do CAP imediatamente a montante ou jusante da mistura rápida tem sido a opção mais atrativa para a maior parte das estações de tratamento de água.

No entanto, a grande desvantagem deste tipo de aplicação reside no fato de que as partículas de CAP tendem a ser incorporadas nos flocos formados durante o processo de coagulação como consequência da precipitação do hidróxido metálico adicionado na forma de sais de ferro e alumínio. Desta forma, há uma tendência de redução na eficiência do processo de adsorção mediante uma eventual interferência na cinética dos mecanismos de transferência de massa do adsorvato a partir da fase líquida para a superfície do material adsorvedor.

A influência do processo de coagulação e precipitação do hidróxido metálico assim como o seu impacto no processo de adsorção tem sido estudado por alguns pesquisadores, no entanto, os resultados obtidos têm sido contraditórios (COOK *et al.*, 2001; FERREIRA FILHO *et al.*, 2013; GRAHAM e SUMMERS, 1996, GRAHAM *et al.*, 2000a, HO e NEWCOMBE, 2005, MARCHETTO e FERREIRA FILHO, 2005).

A grande maioria dos estudos efetuados que tiveram por objetivo estudar a influência da precipitação do coagulante na forma de hidróxido metálico no processo de adsorção considerou o emprego do sulfato de alumínio como coagulante, mas sem uma sistematização com relação à concentração de partículas na água bruta, mais especificamente, com relação aos seus valores de turbidez. Desta forma, é interessante que estudos adicionais sejam realizados de forma a ser possível expandir as conclusões obtidas até o momento.

Motivado pelas incertezas sobre a melhor concepção a ser adotada para a dosagem de CAP na remoção de compostos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento, torna-se relevante melhor elucidar a influência do processo de coagulação e sua interferência direta no processo de adsorção.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desta pesquisa foi avaliar a interferência da dosagem de coagulante, e da presença de turbidez na água bruta, no comportamento do processo de adsorção em carvão ativado em pó para remoção de compostos causadores de gosto e odor em águas, através da modelagem matemática deste processo.

Deste modo, pretendeu-se mais especificamente:

- Avaliar qualitativamente a interferência dos processos de coagulação e floculação, mais especificamente, a desestabilização das partículas coloidais e a formação de flocos de hidróxido metálico, na eficiência de remoção do composto MIB em águas de abastecimento pela adsorção em carvão ativado em pó.
- Estudar a cinética do processo de adsorção de MIB em carvão ativado em pó, e a influência de características da água bruta (turbidez) e dosagem de coagulante na eficiência de remoção de MIB pelo CAP.
- Propor alternativas para a modelagem matemática do processo de adsorção quando combinado com os processos de coagulação e floculação, e da eventual interferência das características da água bruta e dosagem de coagulante nos aspectos cinéticos de transferência de massa.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Compostos causadores de gosto e odor em águas

2-metilisoborneol (MIB) e Geosmina são compostos representativos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento. Gerber (1969) e Medsker *et al.* (1969) foram os primeiros a isolar MIB de culturas de actinomicetos. Na sequência, muitos pesquisadores descobriram que MIB era produzido como um metabólito secundário por algumas espécies de cianobactérias, actinomicetos e várias algas verdes e azuis (CHO, 2007; WATSON *et al.*, 2008).

A Figura 1 ilustra a estrutura química do MIB, classificado como um álcool alifático terciário, com fórmula molecular $C_{11}H_{20}O$ e peso molecular de 168,28 g/mol (PUBCHEM, 2016). Pendleton *et al.* (1997) identificaram que o MIB pode ser considerado quase esférico em sua forma, com diâmetro de 0,6 nm. As características físico-químicas do MIB (e ilustrativamente da Geosmina) são apresentadas na Tabela 1.

Figura 1. Estrutura química do MIB.

Tabela 1. Propriedades físico químicas de MIB e Geosmina (CHO, 2007).

Propriedade	MIB	Geosmina
Fórmula química	$C_{11}H_{20}O$	$C_{12}H_{22}O$
Peso molecular (g/mol)	168,28	182,31
Log P (octanol-água)	3,31	3,57
Solubilidade em água* (mg/L)	305	157
Pressão de vapor* (mmHg)	0,032	0,002
Constante de Henry* (atm.m ³ /mol)	$8,9 \cdot 10^{-6}$	$1,18 \cdot 10^{-5}$
Ponto de ebulição (°C)	196,7	270
Concentração limite de detecção de odor na água (ng/L)	4 – 12	1 - 9

(*) a 25°C

Diferentes concentrações limites de detecção de odor para MIB foram relatadas. (COOK *et al.*, 2000; SUFFET *et al.*, 1996; WNOROWSKI, 1992). Uma faixa de 5 ng/L a 15 ng/L é mais comumente considerada.

Gillogly *et al.* (1998) relataram que cloro e permanganato de potássio, utilizados isoladamente, não conseguiram eliminar MIB e Geosmina de águas para abastecimento. Descobriu-se ainda que MIB não é facilmente oxidado por cloro ou ozônio devido à sua característica de álcool alifático terciário. Entretanto, o carvão ativado em pó pode adsorver MIB facilmente, devido a sua moderada hidrofobicidade (NEWCOMBE e COOK, 2002).

3.2. Processo de Adsorção

Adsorção é uma operação de transferência de massa na qual substâncias presentes na fase líquida (adsorvato) são acumuladas em uma fase sólida (adsorvente), sendo então removidas da fase original (CRITTENDEN *et al.*, 2012). A adsorção pode ser representada como a seguinte reação química (SUMMERS *et al.*, 2011):

Nesta equação, A é o adsorvato, B o adsorvente, e A.B é o composto adsorvido. Os adsorvatos são mantidos na superfície do adsorvente por diversos tipos de forças químicas, como ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de van der Waals. Esta reação é geralmente reversível, de modo que o acúmulo na fase sólida ocorre até a taxa da reação direta (adsorção) se iguala à taxa da reação inversa (dessorção), atingindo-se, assim, uma situação de equilíbrio. Trata-se então de um processo cinético.

Quando um material adsorvente é colocado em solução aquosa, o equilíbrio não é imediato, pois as moléculas do adsorvato têm de migrar da fase líquida para o exterior do material adsorvente e, a partir daí, ao longo dos seus poros e superfície interna. As etapas necessárias para que o processo de adsorção seja efetivo, e que a situação de equilíbrio possa ocorrer, são as seguintes (SONTHEIMER *et al.*, 1988, FERREIRA FILHO, 1996):

- a) Transporte das moléculas do adsorvato da fase líquida para a camada limite que circunda o adsorvente. Este mecanismo de transporte pode ocorrer, ou por processos de difusão ou por processos turbulentos, dependendo das condições hidráulicas do escoamento no entorno do adsorvente.
- b) Transporte por processo de difusão molecular, do adsorvato da camada limite até a superfície externa do adsorvente.

- c) Uma vez que o adsorvato tenha ultrapassado a camada limite que circunda o adsorvente, o seu transporte passa a ocorrer em seu interior. Este transporte intraparticular pode se dar através de difusão molecular, ao longo dos vazios internos da partícula como, também, por difusão através da superfície interna do adsorvente.
- d) Após o encontro de um sítio de adsorção vazio, o processo de adsorção propriamente dito é realizado, ou seja, é efetuada a ligação entre o adsorvente e o adsorvato. Como, via de regra, o processo de adsorção física é muito rápido, alguma das etapas citadas anteriormente será a etapa limitante no processo. Se, ao contrário, o mecanismo de adsorção for químico, ou seja, envolver uma reação química entre o adsorvente e o adsorvato, esta pode ser lenta o suficiente para ser a etapa limitante do processo.

Alguns fatores que interferem nas taxas de adsorção são o tamanho das moléculas de adsorvato (quanto maior a molécula, menor o coeficiente de difusão e mais lenta esta será), as dimensões da partícula adsorvente (área de sítios disponíveis e tamanho dos poros onde ocorrerá o transporte intraparticular), as características químicas do adsorvato (afinidade com água, afinidade com o adsorvente, polaridade, pH e especiação) e da superfície adsorvente (presença de sítios oxidados).

3.2.1. Isotermas de adsorção

A relação entre a quantidade em massa de adsorvato por unidade de massa de adsorvente (q_e) e a concentração deste adsorvato na solução líquida (C_e), na situação de equilíbrio e em uma determinada temperatura constante, é denominada isoterma de adsorção (CRITTENDEN *et al.*, 2012; SUMMERS *et al.*, 2011).

Há diversos modelos que descrevem as isotermas (SONTHEIMER *et al.*, 1988), porém serão aqui apresentadas apenas as duas equações mais usuais, estabelecidas por Langmuir (1918) e Freundlich (1906).

A obtenção da isoterma de Langmuir parte da situação de equilíbrio em que a taxa de adsorção é igual a taxa de dessorção, resultando em (CIOLA, 1981):

$$k \cdot C_e \cdot (1 - \theta) = k' \cdot \theta \quad (2)$$

Onde:

k = constante de velocidade de adsorção,

k' = constante de velocidade de dessorção,

θ = fração de sítios ativos no adsorvente já cobertos,

C_e = concentração na fase líquida no equilíbrio.

Trabalhando-se com essa equação, chega-se na seguinte relação, onde $b = k/k'$:

$$\theta = \frac{b \cdot C_e}{(1 + b \cdot C_e)} \quad (3)$$

Em termos práticos, é melhor trabalhar em termos de q_e , a concentração do adsorvato por unidade de adsorvente. Considerando assim $\theta = q_e/q_{e-\max}$ ($q_{e-\max}$ é a concentração máxima de saturação na fase sólida), obtém-se:

$$q_e = \frac{b \cdot q_{e-\max} \cdot C_e}{(1 + b \cdot C_e)} \quad (4)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{e-\max}} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{e-\max}} \quad (5)$$

Assim, os parâmetros b e $q_{e-\max}$ podem ser obtidos através de dados experimentais, plotando-se a reta $1/q_e$ versus $1/C_e$, a qual possuirá inclinação $1/(b \cdot q_{e-\max})$ e intersecção com o eixo vertical $1/q_{e-\max}$.

Já a isoterma de Freundlich é uma equação empírica que descreve com bastante precisão os dados do processo de adsorção. Esta equação tem o seguinte formato:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (6)$$

Esta expressão pode ser então linearizada da seguinte forma:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (7)$$

Os valores de K e $1/n$ obtidos são os parâmetros empíricos de Freundlich, sendo constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente (CIOLA, 1981; SLEIKO, 1985). A constante de Freundlich, K , é uma indicação da capacidade de adsorção do material adsorvedor em estudo, e possui unidade função das unidades de q_e e C_e . A indicação da eficiência e força do processo de adsorção é obtida por $1/n$ (adimensional). O valor de n deve ser sempre maior do que 1 e para valores no intervalo entre 2 e 10 indica que o processo é favorável (STACHIW, 2008).

Deve-se atentar para os limites de aplicação da isoterma de Freundlich. Na medida que C_e aumenta, q_e também aumenta, porém até o limite de saturação do adsorvente. Nesta situação,

q_e passa a ser constante, independente de aumentos na concentração C_e , e a equação de Freundlich não mais se aplica (SUMMERS *et al.*, 2011).

3.3. Processo de Adsorção na remoção de compostos causadores de gosto e odor em água de abastecimento

Do conjunto de tecnologias de tratamento de água, as que se têm mostrado mais promissoras no combate aos problemas de odor e sabor têm sido a aplicação do carvão ativado, seja na forma de carvão ativado em pó (CAP) ou na forma de carvão ativado granular (CAG) (GREASE *et al.*, 1987; LALEZARY *et al.*, 1986; NEWCOMBE e COOK, 2002; PIRBAZARI *et al.*, 1993).

A AWWA estipula que um determinado CAP com finalidade de aplicação no processo de tratamento de água deve ter, no mínimo, 99% das partículas em massa com diâmetro tal que passem na peneira de abertura igual a 100 mesh (0,149 mm); 95% das partículas em massa devem passar na peneira de abertura igual a 200 mesh (0,074 mm) e 90% delas devem passar na peneira de abertura igual a 325 mesh (0,044 mm).

Normalmente, as partículas de CAG apresentam diâmetros que variam de 0,5 mm a 2,0 mm e, em função das diferenças granulométricas entre as partículas de CAP e CAG, a aplicação do CAG no tratamento de águas de abastecimento ocorre em meio fixo, ao passo que o CAP é aplicado na forma de suspensão na fase líquida.

A utilização do CAP no tratamento de águas de abastecimento data do início do século XX, quando do seu emprego para controle de gosto e odor em águas de abastecimento, tendo sido pioneiramente utilizado na cidade de Chicago para fins de controle de compostos orgânicos fenólicos formados quando da aplicação de cloro residual livre na forma de pré-cloração (SONTHEIMER *et al.*, 1988).

Embora existam referências quanto ao uso do CAG no abastecimento público a partir de 1850, apenas na década de 1930 é que esta ocorreu de modo mais científico e com objetivos bem específicos, também com propósito de controle de gosto e odor em águas de abastecimento.

A escolha entre o CAP ou CAG é função, não somente de fatores técnico-econômicos, mas também da funcionalidade operacional da ETA, bem como dos aspectos cinéticos envolvidos no processo de adsorção. Caso problemas de odor e sabor ocorram praticamente durante o ano todo, do ponto de vista econômico, a melhor opção será a utilização do CAG pelo fato deste ser melhor utilizado do ponto do processo de adsorção, uma vez que o adsorvato estará permanentemente em equilíbrio com o adsorvente situado acima da zona de transferência

de massa, assumindo que esta seja menor do que a do meio adsorvedor (NAJM *et al.*, 1991a). No entanto, para ETA já existentes, pode ser praticamente impossível a sua aplicação por problemas de ordem operacional (inexistência de mão de obra qualificada, concepção do sistema de filtração, entre outros), o que, forçosamente, irá fazer com que a aplicação do carvão ativado seja na forma de pó (CAP).

Por outro lado, uma vez que os problemas de odor e sabor sejam sazonais (WESTERHOFF *et al.*, 2005), a melhor alternativa acabará recaindo no CAP, ainda que sua aplicação e utilização não sejam tão eficientes quanto do CAG (SONTHEIMER *et al.*, 1988). Isto porquê muito dificilmente é atingido o equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente, o que faz com que as dosagens a serem utilizadas tenham de ser maiores do que as calculadas através da utilização de isothermas de adsorção. Aliás, a possibilidade de aplicação do CAP no processo de tratamento de água apenas durante os períodos considerados críticos é a grande vantagem deste quando comparado com o CAG. Um caso emblemático de aplicação emergencial de CAP ocorreu no início do ano de 2020 no Rio de Janeiro, no sistema Guandu, operado pela CEDAE (Figura 2), para remoção de gosto e odor causados por altas concentrações de geosmina no manancial (SAMPAIO, 2020).

Figura 2. Aplicação de CAP na ETA Guandu no início do ano de 2020 (AGÊNCIA BRASIL, 2020).

Em sistemas filtros-adsorvedores os processos de filtração e adsorção ocorrem em uma mesma unidade e, neste caso, de modo a ser possível uma redução considerável nos problemas

de odor e sabor, é necessário que o tempo de contato de leito vazio (TCLV) seja de, no mínimo, 5 minutos.

A literatura tem apresentado resultados indicando que a vida útil do CAG, dependendo das características da água bruta e do adsorvato, situa-se em torno de 90 dias a 150 dias, em especial quando o propósito do processo de adsorção visa a redução da concentração de compostos orgânicos sintéticos, substâncias húmicas e os trihalometanos. No entanto, em se tratando de instalações cujo propósito seja a redução da concentração de compostos orgânicos causadores de odor e sabor como, por exemplo, os compostos MIB e Geosmina, a vida útil do CAG tem sido de 2 a 5 anos em média (GRAESE *et al.*, 1987).

A aplicação do CAG como pós-filtro adsorvedor é uma alternativa viável somente para ETA em fase de projeto ou para aquelas cujas áreas disponíveis permitam a construção de unidades adicionais.

No caso de ETA já construídas, as mesmas podem ser reformadas de modo a receber o CAG como material filtrante. De modo a permitir que seja possível atingir um valor mínimo de TCLV (tempo de contato em leito vazio), pode-se diminuir as taxas de filtração ou aumentar a altura do material adsorvedor na caixa do filtro. Este aumento pode ser feito diminuindo-se a camada de areia e aumentando-se a camada de CAG, no caso de meios filtrantes duplos, ou alterando-se o sistema de coleta de água de lavagem de modo a permitir uma maior altura da camada de CAG.

O primeiro trabalho científico conduzido com o objetivo de avaliar a capacidade de remoção dos compostos MIB e Geosmina através do emprego de processos de adsorção foi efetuado por Herzing *et al.* (1977). Embora largamente utilizado no controle de gosto e odor no tratamento de águas de abastecimento, o emprego do CAP e CAG nas estações de tratamento de água sempre ocorreu mais de forma empírica do que científica, em grande parte motivado pelo fato de que não existiam, até o momento, de técnicas analíticas confiáveis que pudessem identificar, qualitativamente e quantitativamente, os compostos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento e, por sua vez, avaliar a eficácia da tecnologia do processo de adsorção.

Os resultados experimentais obtidos por Herzing *et al.* (1977) demonstraram que ambos os compostos MIB e Geosmina eram capazes de serem removidos de forma extremamente eficiente pelo processo de adsorção. A grande limitação das pesquisas conduzidas por Herzing *et al.* (1977) está relacionada ao fato de que a capacidade de adsorção de ambos os compostos foi inferida pelos resultados de suas isotermas de adsorção, o que não apresenta uma situação real quando da operação do processo de adsorção no tratamento de águas de abastecimento.

Uma vez que este processo de adsorção é um fenômeno cinético, seja quando empregado na forma de CAP ou CAG, a avaliação da capacidade de adsorção de um determinado composto através da obtenção de sua isoterma de adsorção não é adequada, dado ser muito difícil atingir-se o equilíbrio quando da utilização do carvão ativado nas ETA.

No entanto, uma das conclusões mais interessantes obtidas por Herzing *et al.* (1977) diz respeito aos processos de adsorção competitiva dos compostos MIB e Geosmina com os compostos orgânicos naturais presentes em águas de abastecimento. Os autores observaram que, para todas as marcas comerciais de carvão ativado empregados na investigação experimental, houve uma significativa redução na capacidade de adsorção de MIB e Geosmina quando da presença de substâncias húmicas na fase líquida, o que é de extrema importância quando se analisa a aplicação de CAP e CAG no tratamento de águas de abastecimento.

Mais tarde, Lalezary *et al.* (1986) conduziram ensaios experimentais em condições similares às empregadas por Herzing *et al.* (1977), diferenciando-se pelo fato de que as concentrações de MIB e Geosmina na fase líquida utilizadas por Lalezary *et al.* (1986) encontravam-se mais próximas da situação real no tratamento de águas de abastecimento, sendo esta da ordem de ng/L.

Os resultados experimentais obtidos permitiram concluir que o composto Geosmina foi mais facilmente adsorvido quando comparado com o composto MIB e que, também a presença de compostos orgânicos naturais na fase líquida diminuiu consideravelmente a capacidade de adsorção dos materiais adsorvedores empregados na investigação experimental. Graham e Summers (2000b) também chegaram a estas conclusões sobre adsorção competitiva entre MIB e compostos orgânicos naturais em estudos posteriores.

De modo similar ao apresentado por Herzing *et al.* (1977), toda a avaliação da capacidade de remoção de MIB e Geosmina também se baseou na análise de suas isotermas de adsorção, não tendo os pesquisadores preocupado-se com os aspectos cinéticos do processo de adsorção.

Um aspecto bastante interessante observado por Lalezary *et al.* (1986) diz respeito à observação da não influência do cloro livre no processo de remoção de MIB e Geosmina, que pode ser considerada uma conclusão controvertida, uma vez que é sabido que a oxidação da superfície do carvão ativado por agentes oxidantes é umas das alternativas tecnológicas para descloração de águas de abastecimento, esgotos sanitários e efluentes industriais.

Com o objetivo de melhor caracterizar o processo de adsorção em CAP na remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento, Lalezary *et al.* (1988) conduziram novos estudos experimentais, tendo por preocupação avaliar os aspectos

cinéticos no processo de adsorção, definir as dosagens de CAP capazes de reduzirem as concentrações de MIB e Geosmina na fase líquida para valores inferiores aos limiares de gosto e odor em águas de abastecimento e estudar a influência dos agentes oxidantes cloro livre e cloraminas no processo de adsorção.

Uma das conclusões mais interessantes diz respeito a influência destes agentes oxidantes no processo de adsorção, tendo-se observado que as cloraminas proporcionaram uma significativa redução na capacidade de remoção de MIB e Geosmina quando comparado com o cloro livre.

Em função dos resultados experimentais obtidos, tem-se recomendado que seja evitado o cruzamento de qualquer agente oxidante com CAP ou CAG no tratamento de águas de abastecimento, objetivando-se fundamentalmente otimizar o processo de adsorção.

Com respeito às dosagens de CAP passíveis de serem empregadas com vistas à remoção de MIB e Geosmina, os autores concluíram que valores da ordem de 30 mg/L seriam suficientes para uma redução dos mesmos de 80% a 90%.

Deve ser enfatizado que o estabelecimento das dosagens de CAP passíveis de serem aplicadas em uma específica ETA são função das condições e tempo de mistura na aplicação, do tempo de contato entre o material adsorvedor e a água bruta antes de ser removido por sedimentação, da interação com outros químicos aplicados tais como coagulantes e oxidantes (GREENE *et al.*, 1994, SONTHEIMER *et al.*, 1988). Assim, estes valores de dosagem não devem ser generalizados.

Cook *et al.* (2001) sugeriram que uma vez que se determine o melhor carvão a ser utilizado, a próxima condicionante para sua efetiva utilização é de fato a determinação da dosagem de aplicação correta. Superdosagens levarão a resultados de qualidade da água aceitáveis pelos consumidores, porém significarão custos operacionais inaceitáveis no longo prazo. Do contrário, dosagens abaixo do ideal resultarão em reclamações dos consumidores, e, portanto, uso não efetivo do adsorvente. A habilidade de prever a dosagem de carvão ativado necessária em condições específicas de operação, como concentração de contaminante na água bruta ou tempo de contato disponível no decorrer da estação de tratamento, é de grande valia para a otimização da aplicação de CAP. Estas previsões embasam-se no comportamento cinético do processo de adsorção.

Os primeiros estudos experimentais efetuados tendo-se por objetivo principal avaliar e estudar os aspectos cinéticos do processo de adsorção de modo mais sistemático e científico foram efetuados por Huang *et al.* (1993, 1996).

Uma das principais conclusões de ambos os trabalhos foi observar que a remoção de MIB da fase líquida por processo de adsorção em CAP está diretamente relacionada com os seus aspectos cinéticos, por ter sido esta cineticamente lenta, com valores de remoção de 90% apenas para tempos de contato superiores a 60 minutos. Deste modo, reforça-se a importância da condução de ensaios experimentais específicos para a determinação das dosagens de CAP mais apropriadas de serem empregadas em ETA, devendo-se ter o cuidado de procurar representar o mais fielmente possível o seu comportamento hidráulico.

Além disso, uma vez que os autores utilizaram um total de seis diferentes marcas comerciais de CAP para avaliar a sua eficácia no processo de adsorção, observou-se que a remoção de MIB foi extremamente influenciada pelo tipo de CAP empregado, o que reforça a necessidade de condução de ensaios experimentais específicos para a determinação do material adsorvedor mais adequado a uma específica água bruta e sua respectiva dosagem.

Em ambos os trabalhos, os autores modelaram o processo de adsorção através da “*Homogeneous Surface Diffusion Model*” (HSDM), tendo-se, inclusive, obtido os valores dos coeficientes de difusão superficial para diferentes materiais adsorvedores. Ainda que tivessem sido empregados nos ensaios experimentais baixas concentrações de MIB, os resultados da modelagem matemática e a confrontação dos valores calculados aos observados mostrou-se ser bastante satisfatória, o que justifica a sua utilização na simulação do processo de adsorção em CAP.

A grande vantagem da modelagem matemática do processo de adsorção diz respeito à simulação de diferentes cenários de concentração de adsorvente e material adsorvedor na fase líquida e posterior utilização dos resultados calculados no projeto e operação de sistemas de adsorção em escala real, sem que haja a necessidade de condução de um grande número de ensaios experimentais extremamente longos e onerosos.

A execução destes deve ser programada, de modo que seja possível a obtenção de sua isoterma de adsorção e parâmetros cinéticos do processo de adsorção, notadamente os coeficientes de transferência de massa entre fases e de difusão superficial.

3.4. Modelagem matemática do processo de adsorção

O mecanismo de adsorção em CAP pode ser explicado por um modelo de transporte de massa denominado “*Homogeneous Surface Diffusion Model*” (HSDM). Este modelo foi proposto por Crittenden e Weber (CRITTENDEN, 1976; CRITTENDEN e WEBER, 1978a; CRITTENDEN e WEBER, 1978b) para descrever o processo cinético da adsorção, e possui

este nome pois o coeficiente de difusão e a porosidade da partícula adsorvente são considerados isotrópicos em toda a partícula.

Foi inicialmente desenvolvido para a modelagem cinética da adsorção em carvão granular. Najm *et al.* (1990 e 1991b) mostraram que o modelo também se aplica quando se considera o carvão ativado em pó.

O desenvolvimento deste modelo matemático parte das seguintes hipóteses (CHO, 2007; CRITTENDEN *et al.*, 2012; WORCH, 2012):

- O processo de adsorção ocorre sob condições isotérmicas e é um processo reversível;
- A partícula do adsorvente é esférica e isotrópica;
- A fase líquida, no entorno do adsorvente, é assumida ser completamente misturada.
- Os mecanismos de transferência de massa, na camada limite que circunda o adsorvente e em seu interior, podem ser descritos através de processos difusivos (difusão superficial). A difusão porosa, porém, é desprezível;
- A etapa de adsorção propriamente dita é assumida ser muito mais rápida, quando comparada com os mecanismos de transporte interparticular e intraparticular.

Na Figura 3 apresenta-se esquematicamente os mecanismos envolvidos na cinética de adsorção:

Figura 3. Mecanismos envolvidos na cinética de adsorção (adaptado de CRITTENDEN *et al.*, 2012).

3.4.1. Balanço material do adsorvato

Consideram-se inicialmente as condições hidráulicas de mistura. Para a aplicação de CAG, que ocorre em colunas ou meios filtrantes fixos, deve-se considerar para modelagem um reator pistonado ideal. Para o CAP, entretanto, como sua aplicação mais comum ocorre via diluição direta na corrente líquida, considera-se então o sistema como um reator de mistura completa. Neste caso, o balanço de massa do adsorvato entre as fases corresponde a:

$$\textit{Perda na fase líquida} = \textit{Acúmulo na fase sólida em suspensão}$$

Imaginando que uma determinada massa de carvão ativado esteja em contato com uma solução aquosa contendo um adsorvato em um sistema termodinâmico fechado, isto é, não havendo troca de massa com a vizinhança, e efetuando-se um balanço de massa do adsorvato, pode-se escrever que:

$$\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{liq} = -\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{sol} \quad (8)$$

t = tempo (T),

$(\partial m/\partial t)_{liq}$ e $(\partial m/\partial t)_{sol}$ = variação da massa do adsorvato na fase líquida e fase sólida, respectivamente (M.T⁻¹).

Matematicamente, a Equação 8 indica que toda a massa transferida da fase líquida irá, necessariamente, para a fase sólida. Como o ganho de massa do adsorvato no material adsorvente corresponde a sua diminuição na fase líquida, tem-se que:

$$-V_L \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = m_a \cdot \frac{\partial q}{\partial t} \quad (9)$$

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{m_a}{V_L} \cdot \frac{\partial q}{\partial t} \quad (10)$$

V_L = volume de fase líquida (L³),

m_a = massa de adsorvente no sistema (M),

C = concentração do adsorvato na fase líquida (M.L⁻³),

q = concentração de adsorvato no adsorvente (M.M⁻¹).

A equação diferencial anterior demanda uma condição inicial para cada variável no tempo (C e q), isto é, a concentração inicial na fase líquida em suspensão é igual a concentração

de adsorvato inicial C_0 e, por conseguinte, a concentração inicial adsorvida na fase sólida é nula:

$$C|_{t=0} = C_0 \quad (11)$$

$$\bar{q}|_{t=0} = 0 \quad (12)$$

C_0 = concentração inicial de adsorvato ($M.L^{-3}$).

O uso de uma “barra” sobre a variável indica um valor médio na superfície (dado que o modelo considera distribuição homogênea). Este valor médio é obtido pela integração sobre todas as cascas de raio r_p da partícula adsorvente esférica:

$$\bar{q} = \frac{3}{r_p^3} \cdot \int_0^{r_p} q \cdot r^2 dr \quad (13)$$

Integrando a Equação 10 sob estas condições iniciais, chega-se a:

$$\bar{q}(t) = \frac{V_L}{m_a} \cdot [C_0 - C(t)] \quad (14)$$

Adimensionalizando as expressões obtidas, obtém-se:

$$X + D_B \cdot \bar{Y} = 1 \quad (15)$$

$$X = \frac{C}{C_0} \quad (16)$$

$$X|_{T=0} = 1 \quad (17)$$

$$\bar{Y} = \frac{\bar{q}}{q_0} \quad (18)$$

$$\bar{Y}|_{T=0} = 0 \quad (19)$$

$$D_B = \frac{m_a \cdot q_0}{V_L \cdot C_0} \quad (20)$$

X = concentração adimensionalizada do adsorvato na fase líquida (adimensional),

Y = concentração adimensionalizada do adsorvato na fase sólida (adimensional),

q_0 = concentração de adsorvato na fase sólida na situação de equilíbrio ($M.M^{-1}$),

D_B = parâmetro de distribuição para reatores em batelada (adimensional).

3.4.2. Transferência externa de massa

As moléculas situadas na fase líquida, fora da camada limite que circunda o adsorvente, de modo a serem removidas da fase líquida (“bulk”), necessitam ser transportadas para a superfície externa do material adsorvente. Este mecanismo de transferência de massa é conhecido por transferência externa de massa. Matematicamente, este processo pode ser equacionado partindo-se da Primeira Lei de Fick, a saber:

$$J_L = D_{liq} \cdot \frac{\partial C}{\partial \delta} \quad (21)$$

J_L = massa transferida por área na unidade de tempo ($M.L^{-2}.T^{-1}$),

D_{liq} = coeficiente de difusão do adsorvato na fase aquosa ($L^2.T^{-1}$),

$(\partial C/\partial \delta)$ = gradiente de concentração do adsorvato ao longo da camada limite que circunda o material adsorvente ($M.L^{-4}$).

A grandeza $\partial \delta$ não pode ser determinada teoricamente e, operacionalmente, ambas as grandezas D_{liq} e $\partial \delta$ podem ser transformadas em uma única denominada de k_L , conhecido por coeficiente de transferência externa de massa.

$$k_L = \frac{D_{liq}}{\partial \delta} \quad (22)$$

k_L = coeficiente de transferência externa de massa ($L.T^{-1}$).

Assumindo que o gradiente de concentração do adsorvato ao longo da camada limite que circunda o adsorvente comporte-se linearmente, a Equação 21 pode ser escrita da seguinte forma:

$$J_L = k_L \cdot (C - C^*) \quad (23)$$

C^* = concentração do adsorvato na superfície externa do adsorvente ($M.L^{-3}$).

Substituindo-se a Equação 23 na Equação 8, tem-se que:

$$\left(\frac{\partial m}{\partial t} \right)_{sol} = k_L \cdot A_s \cdot (C - C^*) \quad (24)$$

A_s = área superficial de toda a massa do material adsorvente presente em solução (L^2).

A massa do adsorvato na fase sólida pode ser expressa como função da massa do material adsorvente e, para tanto, dividindo-se a Equação 24 pela quantidade de massa do adsorvente presente no sistema, tem-se que:

$$\frac{\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{sol}}{m_{ca}} = \frac{6 \cdot k_L \cdot (C - C^*)}{\rho_{pc} \cdot d_p} = \frac{k_L \cdot a_m \cdot (C - C^*)}{V_L} \quad (25)$$

ρ_{pc} = massa específica da partícula de carvão ($M.L^{-3}$),

d_p = diâmetro da partícula de carvão ativado (L),

a_m = superfície específica, por unidade de massa de adsorvente ($L^2.M$),

m_{ca} = massa de adsorvente no sistema (M),

V_L = volume de fase líquida (L^3).

Admitindo que a massa do adsorvato distribua-se igualmente ao longo da partícula do material adsorvente, a Equação 25 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{6 \cdot k_L \cdot (C - C^*)}{\rho_{pc} \cdot d_p} \quad (26)$$

Consideram-se novamente o sistema como um reator de mistura completa e as equações de balanço material (de massa) do adsorvato na fase líquida, substituindo a Equação 26 na Equação 10, tem-se:

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{m_a}{V_L} \cdot \frac{6 \cdot k_L \cdot (C - C^*)}{\rho_{pc} \cdot d_p} \quad (27)$$

Esta equação pode ser escrita em outro formato, considerando:

$$a_m = \frac{6}{\rho_{pc} \cdot d_p} = \frac{3}{\rho_{pc} \cdot r_p} \quad (28)$$

$$\frac{m_a}{V_L} = D_{pc} = \rho_{pc} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \quad (29)$$

r_p = raio da partícula adsorvente (L),

D_{pc} = dosagem de adsorvente ($M.L^{-3}$),

ε_b = fração de vazios externa (“bulk porosity”, adimensional).

Assim, tem-se:

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = k_L \cdot a_m \cdot \rho_{pc} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \cdot (C - C^*) \quad (30)$$

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{3 \cdot k_L}{r_p} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \cdot (C - C^*) \quad (31)$$

Adimensionalizando a expressão obtida, chega-se à seguinte equação:

$$-\frac{dX}{dT} = D_B \cdot (X - X^*) \quad (32)$$

$$T = \frac{3 \cdot k_L \cdot (1 - \varepsilon_b)}{r_p \cdot \varepsilon_b \cdot D_B} \cdot t \quad (33)$$

A equação diferencial (32), novamente, demanda uma condição inicial: a concentração inicial na fase líquida em suspensão (X) é igual a concentração de adsorvato inicial (já representada na Equação 17).

3.4.3. Transferência interna de massa

De forma análoga ao mecanismo de transferência externa de massa, o mecanismo de transferência interna de massa no material adsorvente por difusão superficial também pode ser calculado utilizando-se a Primeira Lei de Fick. Desprezando-se a difusão porosa, e efetuando-se um balanço de massa em uma fatia de esfera a uma distância qualquer dr do centro da partícula do adsorvente durante a adsorção (SONTHEIMER *et al.*, 1988; CRITTENDEN *et al.*, 2012) tem-se que:

$$J = -D_s \cdot \rho_{pc} \cdot \frac{dq}{dr} \quad (34)$$

J = fluxo intraparticular ($M \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}$),

D_s = coeficiente de difusão superficial ($L^2 \cdot T^{-1}$),

r = coordenada radial (L).

Um balanço de massa em uma casca com espessura Δr pode ser descrito conforme equação (35):

$$\text{Entrada} - \text{Saída} = \text{Acúmulo}$$

$$\left(-D_s \cdot \rho_{pc} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_r \cdot 4\pi r^2\right) - \left(-D_s \cdot \rho_{pc} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r+\Delta r} \cdot 4\pi(r+\Delta r)^2\right) = \rho_{pc} \cdot 4\pi r^2 \cdot \Delta r \cdot \frac{\partial q}{\partial t} \quad (35)$$

Levando-se a espessura da casca ao limite (Δr tendendo a zero), e dividindo-se ambos os lados por $\rho_a \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \Delta r$, tem-se:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (36)$$

O HSDM descreve, assim, a taxa (velocidade) de mudança da concentração na superfície q com tempo t a uma distância qualquer r do centro da partícula do adsorvente durante a adsorção. É prática usual a utilização do modelo em sua forma adimensional, sendo reescrito então na seguinte equação:

$$\frac{\partial Y}{\partial T} = \frac{\partial^2 Y}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{\partial Y}{\partial R} \quad (37)$$

$$T = \frac{t \cdot D_s}{r_p^2} \quad (38)$$

$$R = \frac{r}{r_p} \quad (39)$$

$$Y = \frac{q}{q_0} \quad (40)$$

O modelo HSDM é representado por uma equação diferencial de segunda ordem em relação ao espaço e de primeira ordem em relação ao tempo. Assim, são necessárias uma condição inicial e duas condições de contorno para a sua correta resolução:

- i. Condição inicial: assumindo que o material adsorvente não tenha tido nenhum contato com o adsorvato antes do processo de adsorção, pode-se escrever que:

$$Y|_{T=0; 0 \leq R \leq 1} = 0 \quad (41)$$

- ii. Primeira condição de contorno: como presume-se que a partícula sólida do material adsorvedor seja isotrópica e esférica, ocorre simetria, de modo que a primeira derivada da concentração q em relação a r é igual a zero:

$$\frac{\partial Y}{\partial R} \Big|_{R=0} = 0 \quad (42)$$

- iii. Segunda condição de contorno: a segunda condição de contorno pode ser obtida igualando a transferência externa de massa com o fluxo de massa intraparticular:

$$k_L \cdot (C - C_s) = D_s \cdot \rho_{pc} \cdot \frac{dq}{dr} \quad (43)$$

Adimensionalizando, com $X^* = C_s/C_0$, obtém-se:

$$Bi \cdot (X - X^*) = \frac{\partial Y}{\partial R} \Big|_{R=1} \quad (44)$$

O adimensional Bi é denominado número de Biot, que representa a relação entre a taxa de transferência de massa externa e a intraparticular:

$$Bi = \frac{k_L \cdot r_p \cdot C_0}{D_s \cdot \rho_{pc} \cdot q_0} \quad (45)$$

O número de Biot é um indicador de qual processo controla a taxa de transferência de massa. Para valores baixos ($Bi < 1,0$), a processo de transferência de massa externa controla a taxa de adsorção – nesta situação, o modelo perde sensibilidade para perturbações no valor de D_s , sendo mais sensível para variações de k_L . Para valores altos do adimensional ($Bi > 30$), a difusão pela superfície da partícula controla a taxa – neste caso, o modelo é mais sensível a perturbações em D_s e perde sensibilidade para variações de k_L . Para valores intermediários entre os dois extremos, tanto a transferência externa quanto intraparticular limitam a adsorção, de modo que o modelo se torna sensível a variações em ambos os parâmetros D_s e k_L (TRAEGNER e SUIDAN, 1989; CRITTENDEN *et al.*, 2012)

3.4.4. Acoplamento das equações

A concentração na fase líquida é representada por X na Equação 32, enquanto a concentração na fase sólida, adsorvida, é representada por Y na Equação 37. Estas duas expressões então se conectam através da isoterma de Freundlich (Equação 6) e da expressão de balanço material (Equação 15):

$$q|_{t,r=r_p} = K \cdot C_s^{1/n} \quad (46)$$

$$Y|_{T,R=1} = (X^*)^{1/n} \quad (47)$$

$$X + D_B \cdot \bar{Y} = 1 \quad (48)$$

$$\bar{Y} = \int_{R=0}^1 3 \cdot Y \cdot R^2 dR \quad (49)$$

Assim, o modelo HSDM demanda como dados de entrada as constantes da isoterma de Freundlich (K e $1/n$), específicas do adsorvato, e um conjunto de dados cinéticos para determinação do coeficiente de transferência externa de massa (k_L) e o coeficiente de difusão superficial (D_s). Estes parâmetros são obtidos minimizando-se a diferença entre a curva de concentração versus tempo prevista pelo HSDM e os dados cinéticos medidos nos ensaios experimentais (LO e ALOK, 1996).

3.5. Evidências da interferência do processo de coagulação em processos de adsorção

Ensaio de *jar-test* são frequentemente utilizados em ETA para estimar dosagens de CAP requeridas para se obter uma determinada remoção de compostos específicos, tais como o MIB. As dosagens de químicos, condições de mistura e períodos de cada operação unitária (mistura rápida, floculação e sedimentação) e tempos de tomada de amostras devem corresponder ao mais próximo possível daquelas encontradas em plantas reais. Deve-se estudar o desempenho do CAP para condições diversas, como diferentes tempos de contato, dosagens de carvão e qualidades da água (SUMMERS *et al.*, 2011).

A incorporação do CAP em flocos advindos da utilização de coagulantes em ETA é um fator que pode reduzir a taxa de adsorção quando este CAP é adicionado próximo à etapa de mistura rápida (GAUNTLETT e PACKHAM, 1973; SONTHEIMER, 1976). Gauntlett e Packham (1973) conduziram ensaios de *jar-test* nos quais se observou uma menor taxa de remoção de clorofenol por adsorção quando o CAP era adicionado ao mesmo tempo que o coagulante a base de alumínio, em comparação com a taxa obtida sem a presença do coagulante. Foi observado também que a adição de CAP em um curto espaço de tempo após a adição de coagulante resultou em uma maior remoção de clorofenol quando comparado com a adição simultânea do sal de alumínio com o carvão. A hipótese para este resultado é que o CAP, adicionado imediatamente após o coagulante, adere à superfície externa do floco formado, impedindo assim interferência na adsorção.

Najm *et al.* (1989) também observaram uma redução das taxas de remoção de TCP via adsorção em CAP, devido à incorporação das partículas de carvão no floco formado pela adição de sal de alumínio.

Estudos conduzidos por Graham e Summers (1996) utilizaram uma dosagem de CAP igual a 20 mg/L e empregaram partículas de caolinita para acréscimo da turbidez da água bruta. Os autores concluíram que o impacto do processo de coagulação no processo de adsorção foi bastante reduzido e que este impacto foi negligenciável para tempos de contato superiores a 20 minutos.

Cook *et al.* (2001) conduziram experimentos de adsorção de MIB em CAP com quatro águas naturais diferentes, empregando em conjunto o processo de coagulação. Tais experimentos demonstraram que o processo de coagulação não afetou a adsorção de MIB em CAP em três das águas testadas (turbidez da ordem de 2 UNT a 6 UNT), para dosagens de CAP variando de 1 mg/L a 50 mg/L. Entretanto, em uma delas – a água que apresentava valor de turbidez muito maior que as demais (acima de 26 UNT) – a adsorção foi negativamente impactada.

Por sua vez, Ho e Newcombe (2005) observaram que o aumento da dosagem de coagulante sulfato de alumínio (para faixa de dosagem de 10 a 120 mg/L) e subsequente incorporação das partículas de CAP no hidróxido metálico precipitado ocasionou um efeito negativo na remoção de MIB pelo processo de adsorção. O mesmo comportamento também foi observado com relação ao parâmetro turbidez, ou seja, com o aumento deste (de zero para 80 UNT) também maior foi o impacto no processo de adsorção. Essa observação tem relação direta com o tamanho dos flocos obtidos (Figura 4), sendo o efeito mais negativo obtido quando flocos maiores e coesos eram formados, devido à maior presença de turbidez e maior dosagem de coagulante (sal de alumínio). Nestes casos, a partícula de CAP (com dosagem de 15 mg/L) era incorporada nos grandes flocos, reduzindo assim a eficiência de mistura e a cinética de difusão na solução para a molécula de MIB, como pode ser observado na Figura 5.

Figura 4. Representações conceituais da interação de partículas de CAP com os flocos: (a) partícula incorporada no floco coeso; (b) partículas soltas, flocos muito pequenos; (c) partículas ligadas externamente a um floco grande e de formato irregular (HO e NEWCOMBE, 2005).

Figura 5. (a) Imagem microscópica de um floco resultante da aplicação de coagulante; (b) Imagem microscópica do floco e de partículas de CAP (em inglês, PAC) embutidas em sua estrutura (HO e NEWCOMBE, 2005).

Cho (2007) estudou a influência da presença de compostos orgânicos naturais (CON) na água na remoção de MIB pela adsorção em CAP, bem como a eficiência de remoção destes CON também por adsorção em carvão, para diferentes condições de dosagem de CAP (5, 15 e 30 mg/L) e coagulante sulfato férrico (20 mg/L), de mistura e de tipos de carvão. Verificou-se que uma maior remoção de MIB ocorreu quando da adição conjunta de CAP e coagulante, porém apenas para carvão do tipo betuminoso. Para carvões do tipo lignita e oriundos de madeira, não foi observada remoção adicional de MIB pela dosagem conjunta. Para os CON, uma remoção adicional da ordem de 7% a 16% foi observada quando houve dosagem conjunta, para todos os tipos de carvão, indicando, assim, um efeito cooperativo entre as aplicações de coagulante e CAP.

Ferreira Filho *et al.* (2013) realizaram experimentos de adsorção de MIB em CAP, variando-se as concentrações de carvão (10 a 40 mg/L) e de coagulante sulfato férrico (10 a 30 mg/L), em uma água de baixa turbidez (2,5 UNT). Foi observado que os experimentos com as melhores taxas de remoção de MIB foram aqueles sem a presença de coagulante e com as maiores dosagens de CAP. Na presença de coagulante, a redução de eficiência da adsorção, de até 15%, foi função da razão entre massa de hidróxido férrico formado e massa de CAP aplicada: quanto menor essa relação, menor a influência do precipitado no processo de adsorção. Observou-se também que o ponto de aplicação não influenciou os resultados, de modo que as adições de CAP tanto antes quanto após a coagulação resultaram na incorporação completa do carvão nos flocos formados. Esta incorporação confere uma resistência adicional

ao processo de transferência externa de massa, além de obstruir os poros externos da partícula de CAP, demandando assim uma maior dosagem de CAP na presença de coagulante para obtenção das mesmas eficiências de remoção de MIB em comparação aos casos sem adição de sais de ferro.

Shimabuku *et al.* (2014) investigaram a influência da adição simultânea de coagulante sulfato de alumínio (20 a 80 mg/L de sal de alumínio) e CAP (5, 15 e 30 mg/L) para remoção competitiva de matéria orgânica dissolvida (MOD) e MIB. Foi demonstrado que uma diminuição no pH, causada pela aplicação de coagulante, não afeta a adsorção de MIB quando não há MOD na água. No entanto, na presença de MOD, a adsorção de MIB diminui com uma queda no pH devido a um aumento na adsorção de MOD. A diminuição de pH torna protonada uma porção dos grupos funcionais ácidos que constituem a MOD. Esse efeito pode resultar em menor repulsão eletrostática entre componentes da MOD e a superfície do CAP, tornando a MOD mais hidrofóbica, compacta e capaz de acessar poros menores no CAP. Assim, a MOD que não é removida por coagulação, principalmente os compostos menores que esperam-se ser fortemente competitivos com o MIB pelos sítios ativos do carvão, deverá induzir um efeito competitivo ainda maior e prejudicar a adsorção do MIB em CAP. Este mesmo feito já havia sido observado também por Zoschke *et al.* (2011).

Townsend (2015) avaliou a remoção de MIB de águas naturais, pela aplicação de CAP (30 mg/L) quando esta ocorria antes, simultaneamente ou após a dosagem de coagulante (40 mg Al/L). Os resultados obtidos mostraram que o CAP é mais efetivo na remoção de MIB quando aplicado antes do coagulante, e quanto maior o intervalo de tempo entre as aplicações, melhor. Verificou-se que um intervalo de 10 minutos entre a dosagem de CAP e a de coagulante era o ponto de melhor eficiência para remoção de MIB. Com esta antecedência, a adsorção do MIB no carvão ocorre antes da interferência com compostos orgânicos naturais de pequeno peso e estrutura molecular. Conforme apontado por Shimabuku *et al.* (2014), após a coagulação, estes compostos pequenos tornam-se mais susceptíveis à adsorção, uma vez que o coagulante facilita a remoção de compostos interferentes maiores pelos flocos.

O estudo de Younker e Walsh (2016) teve um objetivo contrário: investigar o impacto da adição de CAP (e argila organofílica) nas propriedades dos flocos formados pelo cloreto férrico e na eficiência dos processos de separação sólido-líquido (flotação por ar dissolvido e sedimentação) para água doce e em águas residuais oleosas sintéticas. Analisando os flocos formados, com dosagens menores de adsorvente (100 mg/L), observou-se que CAP foi incorporado na estrutura do floco, evidenciado pela cor visualmente mais escura dos flocos formados (Figura 6). Para os casos estudados com altas dosagens de adsorvente (da ordem de

1.000 mg/L), maiores que de coagulante (50 mg/L), parecia haver partículas de CAP soltas que não foram incorporadas aos flocos, sugerindo um limite para a quantidade de adsorvente capaz de ser incorporada aos flocos. Além disso, observou-se neste caso que a adição de adsorvente reduziu o tamanho dos flocos, mas não afetou a sua resistência ou a sua recuperação, indicando que o CAP se fixa no floco emaranhando-se na estrutura do precipitado de hidróxido férrico.

Figura 6. Micrografias (ampliação de 20x) de flocos formados sob diferentes dosagens de CAP (PAC) e coagulante (FeCl_3) (YOUNKER e WALSH, 2016).

Em estudos mais recentes, envolvendo a aplicação de carvão ativado em pó superfino (CAPS), Pan *et al.* (2016) observaram que na situação das partículas de CAPS estarem agregadas, devido ao processo de moagem seca do carvão (em comparação com a moagem úmida), os espaços interpartículas agem como pseudoporos através dos quais as moléculas devem se difundir para alcançar as superfícies externas das partículas individuais. Assim, quando as partículas são agregadas, o comprimento total da passagem difusiva é alongado, e a área de superfície externa disponível e o número de partículas são menores, o que tende a reduzir a taxa de adsorção de MIB no CAPS. Essa agregação de partículas é esperada também com a aplicação de coagulante e a formação de flocos, conforme apresentado por Ho e Newcombe (2005).

Além da aplicação para remoção de compostos causadores de gosto e odor em águas para abastecimento, CAP tem sido testado também para remoção de micropoluentes em efluentes sanitários.

Altmann *et al.* (2015) verificaram os impactos da coagulação na adsorção de micropoluentes orgânicos em CAP como etapa de pós-tratamento de efluentes sanitários. Foram utilizadas dosagem de coagulante da ordem de 10 mg Fe/L, e dosagens de CAP de 5 mg/L a 50 mg/L. Observou-se que, embora a concentração de MOD tenha sido significativamente reduzida pela aplicação de coagulante, a remoção seletiva de componentes orgânicos de maior peso e tamanho, como biopolímeros e substâncias húmicas, não melhorou

a subsequente adsorção de micropoluentes orgânicos no CAP, demonstrando que a coagulação tem efeitos menores na MOD relevante para competição direta ou bloqueio de poros na partícula de carvão ativado. A combinação de coagulação e adsorção resultou na soma das remoções individuais, pois a adsorção afetou predominantemente os compostos menores. Enquanto a formação de flocos levou à incorporação visível de partículas de CAP, nenhuma limitação significativa de transferência de massa impediu a adsorção dos micropoluentes estudados. Concluiu-se que a dosagem sequencial de coagulante e CAP não é crítica para a eficiência de adsorção de micropoluentes orgânicos de esgotos em CAP, quando se tem dosagem de coagulante menor que 10 mg Fe/L, contrapondo o observado por Ho e Newcombe (2005) com concentrações maiores de coagulante (faixa de 10mg Al/L a 20 mg Al/L).

Mailler *et al.* (2016) realizaram diversos experimentos em escala de laboratório para entender questões diversas acerca desta aplicação em estações de tratamento de efluentes (ETE), referentes a: propriedades estruturais e morfológicas dos carvões ativados de diferentes origens; influência de parâmetros operacionais (dosagem de CAP e tempo de contato); o papel da concentração e composição da matéria orgânica; e finalmente o impacto da adição de coagulante cloreto férrico. Observou-se que a adição de FeCl_3 (2,5 mg/L) não compromete o processo de adsorção no carvão (10 mg/L), pelo contrário, ocorre uma ligeira melhora de 10% a 15% na eficiência de remoção na maioria dos compostos, provavelmente através da coagulação da fração coloidal do MOD (de maior peso molecular) e sua remoção via precipitação, ou seja, em um processo em paralelo com a adsorção em CAP.

Por fim, Decrey *et al.* (2020) analisaram se a remoção de compostos orgânicos persistentes por CAPS em efluentes é afetada pela aplicação de coagulante cloreto férrico (2,0 mg/L), seja pela agregação de partículas de carvão ou pelo próprio coagulante. Para este segundo caso, não se observou remoção significativa de compostos orgânicos apenas pela adição de coagulante. Em relação à agregação, quando adicionado o coagulante junto com CAPS, as partículas deste tiveram sua carga superficial negativa neutralizada, diminuindo assim a repulsão entre elas e possibilitando a sua agregação, que aumenta quanto maior for a concentração de CAPS dosada. A aplicação de gradientes de mistura elevados (300 rpm, com gradiente de velocidade correspondente da ordem de 500 s^{-1}) garante que o CAPS se mantenha em suspensão e ainda quebra os agregados formados, impedindo assim a formação de flocos grandes (Figura 7). Foi verificado que a cinética de remoção por adsorção é mais rápida que a de formação dos agregados causada pela aplicação de coagulante, que pode então ser adicionado simultaneamente com o CAPS sem comprometer a eficiência de remoção de compostos orgânicos persistentes.

Figura 7. Representação esquemática das partículas de CAP, CAPS, agregados e agregados com coagulante, e o impacto na remoção de compostos orgânicos persistentes (DECREY *et al.*, 2020).

Nota-se que os resultados observados nos diversos estudos relatados são controversos entre si, e desta forma, o tema demanda maiores estudos para esclarecimento. Na Tabela 2 resumem-se as observações:

Tabela 2. Resumo dos impactos observados da adição de coagulante ao processo de adsorção.

Autores pesquisados	Impacto da adição de coagulante		
	Prejuízo ao processo de adsorção	Incerteza ou sem efeito	Melhoria na remoção do adsorvato
Gaunlett e Packham (1973)	Observaram uma menor taxa de remoção de clorofenol por adsorção quando o CAP era adicionado ao mesmo tempo que o coagulante a base de alumínio, em comparação com a taxa obtida sem a presença do coagulante (adição de CAP em um curto espaço de tempo após a adição de coagulante).		
Najm <i>et al.</i> (1989)	Observaram uma redução das taxas de remoção de TCP, devido à incorporação das partículas de carvão no flocos formado pela adição de sal de alumínio.		
Graham e Summers (1996)		Os autores concluíram que o impacto do processo de coagulação no processo de adsorção foi bastante reduzido e que este impacto foi negligenciável para tempos de contato superiores a 20 minutos.	
Cook <i>et al.</i> (2001)	Para água com alto valor de turbidez, a adsorção foi negativamente impactada.	Experimentos demonstraram que o processo de coagulação não afetou a adsorção de MIB em CAP em águas com baixa ou média turbidez.	
Ho e Newcombe (2005)	Observaram que o aumento da dosagem de coagulante e na presença de turbidez, para faixa de 10 mg Al/L a 20 mg Al/L, e subsequente incorporação das partículas de CAP no hidróxido metálico precipitado ocasionou um efeito negativo na remoção de MIB pelo processo de adsorção.		
Cho (2007)		Para carvões do tipo lignita e oriundos de madeira, não foi observada remoção adicional de MIB pela dosagem conjunta.	Uma maior remoção de MIB ocorreu quando da adição conjunta de CAP e coagulante, porém apenas para carvão do tipo betuminoso. Para os CON, uma remoção adicional foi observada quando houve dosagem conjunta, para todos os tipos de carvão testados.
Ferreira Filho <i>et al.</i> (2013)	As melhores taxas de remoção de MIB foram observadas nos ensaios sem a presença de coagulante e com as maiores dosagens de CAP. Na presença de coagulante, a redução de eficiência da adsorção foi função da razão entre massa de hidróxido férrico formado e massa de CAP aplicada: quanto menor essa relação, menor a influência do precipitado no processo de adsorção. Observou-se também que as adições de CAP tanto antes quanto após a coagulação resultaram na incorporação completa do carvão nos flocos formados.		
Zoschke <i>et al.</i> (2011), Shimabuku <i>et al.</i> (2014)	Na presença de MOD, a adsorção de MIB diminui com uma queda no pH devido a um aumento na adsorção de MOD protonada, que se torna mais hidrofóbica, compacta e capaz de acessar poros menores no CAP.	Observaram que uma diminuição no pH, causada pela aplicação de coagulante, não afeta a adsorção de MIB quando não há MOD na água.	
Townsend (2015)	Resultados obtidos mostraram que o CAP é mais efetivo na remoção de MIB quando aplicado antes do coagulante, e quanto maior o intervalo de tempo entre as aplicações, melhor.		
Pan <i>et al.</i> (2016)	Quando as partículas de CAPS são agregadas, reduz-se a taxa de adsorção de MIB. Essa agregação de partículas é esperada também com a aplicação de coagulante e a formação de flocos		
Altmann <i>et al.</i> (2015)		Mesmo com a incorporação visível de partículas de CAP nos flocos, nenhuma limitação significativa de transferência de massa impediu a adsorção dos micropoluentes estudados.	A combinação de coagulação e adsorção resultou na soma das remoções individuais, pois a adsorção afetou predominantemente os compostos menores.
Mailler <i>et al.</i> (2016)			Observou-se que a adição de cloreto férrico promove uma ligeira melhora (10% a 15%) na eficiência de remoção na maioria dos compostos estudados, provavelmente através da coagulação da fração coloidal do MOD (de maior peso molecular) e sua remoção via precipitação, ou seja, em um processo em paralelo com a adsorção em CAP.
Decrey <i>et al.</i> (2020)		Foi verificado que a cinética de remoção por adsorção é mais rápida que a de formação dos agregados de CAPS causada pela aplicação de coagulante, de modo que este não compromete a eficiência de remoção dos compostos orgânicos persistentes analisados.	

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Considerações Iniciais

4.1.1. Etapas de ensaio

Os ensaios experimentais tiveram como objetivo simular, em escala de *jar-test*, a aplicação de carvão ativado em pó junto com a dosagem de coagulante, tendo por finalidade avaliar o comportamento do processo de adsorção em CAP, combinado com o processo de coagulação, na remoção dos compostos orgânicos causadores de gosto e odor – neste caso específico, o MIB.

A execução dos ensaios experimentais foi dividida em Etapas, a saber:

- Etapa 1: Obtenção das isotermas de adsorção do composto metilisoborneol (MIB) para o carvão ativado em pó selecionado.
- Etapa 2: Execução de ensaios cinéticos de adsorção do composto MIB para as diferentes águas brutas produzidas (ausência de turbidez; e baixa, média e alta turbidez) considerando diferentes dosagens de CAP e coagulante.
- Etapa 3: Proposição de modelagem matemática do processo de adsorção na remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento considerando a influência dos processos de coagulação e floculação.

Toda a vidraria utilizada na execução dos ensaios experimentais era lavada diversas vezes com água desmineralizada para posterior uso.

4.1.2. Água sintética

A fim de garantir a avaliação do processo de adsorção exclusivamente para o composto MIB e que a qualidade da água bruta fosse controlada, neste estudo optou-se pela utilização de água sintética.

A água sintética empregada nos ensaios experimentais foi preparada mediante a produção de água desmineralizada e adição de sais dissolvidos, de modo a se obter valores de alcalinidade total da ordem de 100 mg CaCO_3/L e dureza total da ordem de 40 mg CaCO_3/L .

A produção de água sintética foi feita em bateladas de 20 L cada (Figura 8). A água desmineralizada foi produzida através de sistema de purificação Milli-Q® (Millipore). A esta água adicionaram-se os sais cloreto de sódio (400 mg), cloreto de cálcio (800 mg) e bicarbonato

de sódio (3,0 g), resultando em concentrações de NaCl de 20 mg/L, CaCl₂ de 40 mg/L, e NaHCO₃ de 150 mg/L (Figura 9), e conferindo assim a magnitude de dureza e alcalinidade desejadas.

Os ensaios experimentais empregaram o composto MIB como indicador para quantificação da remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento.

Assim, após a dosagem de sais, a cada batelada de 20 L de água sintética introduzia-se um volume de solução de MIB, preparada a partir de solução-padrão fornecida pelo Laboratório de Química Orgânica da SABESP (concentração inicial de 2.093 mg/L de MIB, diluída a 10 mg/L através da adição de metanol). Com o auxílio de uma micro-seringa de capacidade de 100 µL (Figura 9), transferiam-se quatro alíquotas de 50 µL da solução diluída, de modo a permitir que a concentração inicial de MIB na água sintética situasse-se em torno de 100 ng/L, valor comumente encontrado em águas naturais.

As amostras foram coletadas em frascos específicos para esta análise cromatográfica (Figura 11), de volume 40 mL, e sempre em duplicata. As análises de MIB foram efetuadas pelo Laboratório de Química Orgânica da SABESP, em cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa¹ (Figura 12). É esperado e tolerado um erro de até 30%, para mais ou menos, nos resultados obtidos nestas análises.

Figura 8. Bombona de 20 L utilizada para preparação da água sintética.

¹ Equipamento CG 7890A-MS 5975C COM CTC Sampler 120 e Atomx - Agilent

(a)

(b)

(c)

Figura 9. Sais utilizados para produção da água sintética: (a) cloreto de sódio, (b) cloreto de cálcio e (c) bicarbonato de sódio.

Figura 10. Padrão e solução diluída de MIB, e micro-seringa para dosagem.

Figura 11. Frascos de coleta de amostra para análise de MIB.

Figura 12. Cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massa (fonte: SABESP).

4.1.3. Turbidez

Para os ensaios de avaliação da influência da turbidez, uma vez adicionado o MIB, foram ainda adicionadas diferentes concentrações de caolinita (Figura 13) na fase líquida. Os ensaios consideraram três diferentes valores de turbidez, definindo-se assim: água com baixa turbidez (5 UNT); média turbidez (20 UNT); e alta turbidez (100 UNT).

As massas de caolinita a serem adicionadas para conferir os valores de turbidez desejados na água sintética foram determinados através da curva de calibração levantada no laboratório e apresentada na Figura 14. Na Figura 15 pode-se observar o aspecto de cada nível de turbidez empregado.

A massa de caolinita necessária para cada ensaio era diretamente adicionada nos jarros de 2,0 L do equipamento *jar-test* (Tabela 3), e homogeneizada através de mistura rápida previamente à dosagem das soluções de carvão ativado em pó e de coagulante.

Tabela 3. Turbidez desejada e massa de caolinita correspondente

Turbidez desejada (UNT)	Dosagem de caolinita necessária (mg/L)	Massa de caolinita a ser adicionada no jarro de 2L (g)
5 (baixa)	20	0,0400
20 (média)	57	0,1132
100 (alta)	252	0,5032

Figura 13. Caolinita empregada nesta pesquisa.

Figura 14. Curva de calibração – dosagem de caolinita e turbidez correspondente.

Figura 15. Água sintética com baixa, média e alta turbidez.

4.1.4. Carvão ativado em pó

O carvão ativado em pó empregado nos ensaios experimentais foi o de marca Calgon WPH, sendo mantido constante ao longo de todos os experimentos. As características principais deste carvão encontram-se na Tabela 4:

Tabela 4. Características gerais do CAP utilizado (CALGON CARBON, 2017; YU *et al.*, 2016)

Descrição	Valor
Marca e modelo do carvão	Calgon WPH-M
Área superficial específica	893 m ² /g
Volume específico de microporos	0,257 cm ³ /g
Volume específico de mesoporos	0,2 cm ³ /g
Diâmetro médio do poro	22,4 angstrom
Número de iodo	500 mg/g (min)
Distribuição granulométrica	
Peneira #100 (< 0,149 mm)	99%
Peneira #200 (< 0,074 mm)	95%
Peneira #325 (< 0,044 mm)	90%

O número de iodo de um adsorvente é definido como a massa do iodo em miligramas que podem ser adsorvidos em um grama do adsorvente. A molécula do iodo é relativamente pequena e assim fornece uma medida da área da superfície disponível aos pequenos adsorvatos, bem como o número de microporos existentes no adsorvente (STACHIW, 2008).

Uma caracterização da amostra de carvão utilizada (Figura 16) foi feita com auxílio do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da POLI-USP. O laudo completo desta análise é apresentado no Apêndice A. As características obtidas são resumidamente apresentadas na Tabela 5:

Tabela 5. Características específicas do CAP utilizado

Descrição	Valor
Marca e modelo do carvão	Calgon WPH-M
Tipo	Betuminoso
Área superficial	896 m ² /g
d _{10%}	2,864 µm
d _{50%}	12,803 µm
d _{90%}	41,243 µm

Figura 16. Amostra de carvão ativado em pó empregada nesta pesquisa.

Para fins de modelagem do processo de adsorção, utilizaram-se os seguintes parâmetros: área superficial, diâmetro d_{90%} e peso específico.

Os procedimentos experimentais adotados na preparação da suspensão de carvão ativado foram os seguintes:

- Efetuou-se a pesagem em balança analítica de uma massa igual a 1,0 g, e dispos-se esta massa em um erlenmeyer de capacidade de 250 mL.
- Uma vez pesada e disposta no erlenmeyer, efetuou-se a introdução de um volume de água desmineralizada de aproximadamente 100 mL. A seguir, aplicou-se vácuo durante cerca de 10 minutos tendo por objetivo saturar os poros do CAP com água e permitir a expulsão do ar.

- Terminada a aplicação de vácuo, o volume de água mais a massa de carvão eram transferidos para um balão volumétrico de 1,0 L de capacidade e completado o seu volume com água desmineralizada.
- Da suspensão de 1,0 g/L preparada, eram então retiradas as alíquotas para as respectivas dosagens nos jarros de 2 L, conforme Tabela 6:

Tabela 6. Dosagem de CAP desejada e volume de suspensão correspondente

Dosagem desejada de CAP (mg/L)	Volume de suspensão (mL)
10	20
20	40
40	80

4.1.5. Coagulante

Utilizou-se o sulfato de alumínio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ como coagulante (marca Bauminas, produto Bausan® 70). Para os ensaios experimentais em *jar-test*, foi preparada uma solução inicial de concentração 10 g/L, da qual eram retiradas as alíquotas para as respectivas dosagens (Tabela 7).

Tabela 7. Dosagem de coagulante desejada e volume de solução correspondente

Dosagem desejada de coagulante (mg de composto/L)	Volume de solução (mL em 2L de jarro)
10	2
20	4
50	10

4.2. Ensaios Experimentais

4.2.1. Atividades executadas – Etapa 1

A isoterma de adsorção de MIB em água bruta foi obtida de acordo com metodologia proposta por Najm *et al.* (1991a). A técnica utilizada fixa a concentração inicial de MIB na fase líquida em uma faixa similar à encontrada em águas naturais e varia a dosagem de carvão ativado em pó em diferentes frascos contendo a amostra líquida.

A concentração inicial de MIB foi definida como sendo um valor situado entre 80 ng/L e 100 ng/L, pelo fato desta ser a concentração esperada em águas naturais. Do mesmo modo, ao definir-se uma concentração inicial de MIB da mesma ordem de grandeza dos valores

comumente encontrados em água bruta, procurou-se manter as condições de obtenção da isoterma de adsorção as mais próximas possíveis das condições reais encontradas.

Os procedimentos experimentais para determinação da isoterma de adsorção foram os seguintes:

- Preparação e homogeneização da água sintética (adição de sais e MIB), e coleta de amostras em duplicata para a determinação da concentração inicial de MIB.
- Transferência de um volume de amostra de 200 mL com o auxílio de pipetas volumétricas de 100 mL para frascos erlenmeyer de 250 mL de capacidade.
- Transferência de alíquotas de carvão ativado em pó para os erlenmeyers contendo a água bruta e MIB (Figura 17). Para tanto, foi utilizada a suspensão de CAP com concentração teórica de 250 mg/L e, a partir desta e com o auxílio de pipetas volumétricas, transferidas diferentes alíquotas para cada um dos frascos (Tabela 8).

Tabela 8. Dosagem de CAP desejada e volume de suspensão correspondente para levantamento da isoterma de adsorção

Amostra	Dosagem de CAP (mg/L)	Volume de suspensão (mL)
1	0	0,0
2	2	1,6
3	3	2,4
4	4	3,2
5	5	4,0
6	6	4,8
7	7	5,6
8	8	6,4
9	9	7,2

- Os frascos foram fechados com tampa de vidro e dispostos em mesa agitadora de fluxo orbital (Figura 18), e mantidos em agitação constante durante sete (7) dias, de modo que o equilíbrio fosse atingido entre as concentrações do adsorvato na fase líquida e fase sólida. A temperatura ambiente foi mantida controlada utilizando-se ar condicionado automatizado (20°C).

Figura 17. Amostra preparada para ensaio de levantamento da isoterma de adsorção.

Figura 18. Mesa orbital.

- Após sete (7) dias em agitação, a mesa orbital foi desligada, os frascos retirados e abertos. Procedeu-se com a filtração à vácuo do volume de cada frasco em membrana com porosidade igual a $0,45\ \mu\text{m}$, de modo a separar as partículas de CAP da fase líquida. O filtrado foi coletado em frasco kitassato de capacidade igual a 500 mL sendo, a seguir, disposto em duplicata em frascos de cromatografia de 40 mL de capacidade. Estes frascos permaneceram refrigerados, para posterior envio ao Laboratório de Química Orgânica da SABESP para a determinação da concentração final de MIB na água bruta.

4.2.2. Atividades executadas – Etapa 2

Os ensaios cinéticos de adsorção foram executados tendo por objetivo simular o comportamento do processo de adsorção do CAP aplicado na água bruta para diferentes valores de turbidez e dosagens de coagulante. Foram conduzidos um conjunto de ensaios cinéticos, conforme apresentado na Tabela 9.

Em cada ensaio *jar-test* descrito na Tabela 9, para cada valor de turbidez, associa-se cada valor de dosagem de coagulante e cada valor de dosagem de CAP. Todos os ensaios cinéticos tiveram duração de sessenta (60) minutos, sendo as amostras de água coletadas, do jarro designado para o respectivo tempo, aos 5, 10, 20, 30, 45 e 60 minutos. A Figura 19 apresenta o equipamento de *jar-test* utilizado nos ensaios experimentais.

Figura 19. Equipamento de *jar-test* a ser utilizado nos ensaios cinéticos de adsorção.

Tabela 9. Ensaios cinéticos de adsorção conduzidos com para diferentes águas brutas

Ensaio	Turbidez (UNT)	Dosagem Coagulante (mg/L)	Dosagem CAP (mg/L)
A.1	0	0	10
A.2			20
A.3			40
B.1	0	10	10
B.2			20
B.3			40
B.4		20	10
B.5			20
B.6			40
B.7		50	10
B.8			20
B.9			40
C.1	5	10	10
C.2			20
C.3			40
C.4		20	10
C.5			20
C.6			40
C.7		50	10
C.8			20
C.9			40
D.1	20	10	10
D.2			20
D.3			40
D.4		20	10
D.5			20
D.6			40
D.7		50	10
D.8			20
D.9			40
E.1	100	10	10
E.2			20
E.3			40
E.4		20	10
E.5			20
E.6			40
E.7		50	10
E.8			20
E.9			40

A metodologia proposta para a condução dos ensaios cinéticos de adsorção está descrita a seguir:

- Uma vez tendo sido homogeneizada a amostra de água bruta mais MIB, coleta-se uma amostra (em duplicata) para determinação da concentração inicial de MIB.
- Para cada jarro, eram transferidos dois litros da mesma água bruta;
- Uma vez acertada a rotação do sistema de agitação do equipamento de *jar-test* em 200 rpm (gradiente de velocidade G da ordem de 350 s^{-1}), efetuou-se para os ensaios em que há presença de turbidez (C, D e E) a adição das respectivas massas de caolinita, e promoveu-se a homogeneização da água por 5 minutos.
- A rotação do sistema de agitação do equipamento de *jar-test* foi mantida em 200 rpm, e efetuou-se a adição simultânea dos volumes correspondentes de suspensão de CAP nos jarros.
- Imediatamente após a adição do CAP, efetuou-se a adição correspondente da solução coagulante em cada jarro. Não foi controlado o pH de coagulação, para não se ter interferência adicional causada pela dosagem de alcalinizante. Inicia-se neste momento a contagem do tempo. Manteve-se a rotação do equipamento de agitação ainda em 200 rpm durante os primeiros 60 segundos.
- Após os 60 segundos de mistura rápida, efetuou-se a diminuição da rotação do equipamento de agitação para 40 rpm ($G = 30\text{ s}^{-1}$). Esta condição de mistura foi mantida igual em todos os ensaios (não se objetivou estudar variações do processo de floculação).
- Coletaram-se as amostras em cada jarro em cada tempo determinado: 5, 10, 20, 30, 45 e 60 minutos. O volume coletado em cada tempo era da ordem de 100 mL.
- Imediatamente após a coleta das amostras de água bruta em um tempo pré-determinado, procedeu-se com a sua filtração à vácuo em membrana com abertura dos poros de $0,45\text{ }\mu\text{m}$, tendo-se por objetivo separar todas as partículas coloidais e em suspensão da fase líquida.
- O filtrado proveniente de cada amostra coletada simultaneamente em todos os jarros em um tempo pré-definido era disposto em duplicata em frascos de cromatografia para posterior envio ao Laboratório de Química Orgânica da SABESP.
- Após 60 minutos de tempo de contato, efetuava-se a coleta da última amostra de água bruta mais o CAP, desligava-se o sistema de agitação, descartava-se o conteúdo dos jarros e procedia-se com a sua lavagem e preparação para ensaios cinéticos futuros.

- Imediatamente após o término dos ensaios cinéticos de adsorção, os frascos contendo as amostras de água bruta previamente filtradas eram mantidos refrigerados e enviados ao Laboratório de Química Orgânica da SABESP para a determinação da concentração de MIB na fase líquida. O prazo máximo entre a execução do ensaio cinético e a análise de MIB não podia ultrapassar 14 dias corridos.

4.2.3. Atividades executadas – Etapa 3

a) Avaliação Qualitativa

Com base nos resultados experimentais obtidos durante a execução dos ensaios conduzidos nas Etapas 1 e 2, foi avaliada a adequação das equações que compõem o “*Homogeneous Surface Diffusion Model*”, e sua alteração de forma a ser possível explicitar a influência de flocos formados durante o processo de coagulação e floculação e seu acúmulo da superfície das partículas de CAP.

A análise dos resultados experimentais foi efetuada, primeiramente, de forma qualitativa. Como o objetivo principal desta pesquisa foi efetuar uma comparação das eficiências de remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor por processos de adsorção quando combinados com o processo de coagulação e floculação, os perfis temporais de MIB na fase líquida serão comparados para as diferentes águas brutas e dosagens de coagulante e CAP consideradas neste projeto de pesquisa.

Desta forma, de modo a ser melhor avaliado o impacto do processo de coagulação e floculação na cinética do processo de adsorção, foram comparadas individualmente:

- A influência de diferentes dosagens de CAP na evolução temporal das concentrações de MIB na fase líquida, nas diversas combinações de turbidez na água bruta e de dosagem de coagulante;
- A evolução temporal das concentrações remanescentes de MIB na fase líquida para uma específica dosagem de CAP, sem presença de turbidez, mas com a presença de diferentes níveis de coagulante;
- A evolução temporal das concentrações remanescentes de MIB na fase líquida para uma específica dosagem de CAP com a presença de diferentes níveis de turbidez e diferentes dosagens de coagulante.

b) Resolução das equações do modelo HSDM

Após a análise qualitativa, os resultados experimentais foram comparados numericamente, através do ajuste das curvas geradas pelo HSDM aos dados experimentais, com auxílio do software MATLAB (2016) – o código desenvolvido é apresentado no Apêndice B. Foram determinados os valores do coeficiente de transferência externa de massa k_L e os valores do coeficiente de difusão D_s que melhor ajustaram os dados experimentais à curva gerada pelas equações do HSDM.

Entendeu-se como melhor ajuste o par de parâmetros k_L e D_s que geraram uma menor soma quadrada de resíduos, os quais são a diferença entre dados experimentais e valores correspondentes na curva gerada pelo HSDM.

Como base para a resolução das equações diferenciais componentes do HSDM, conforme propostas em Worch (2012), utilizou-se a metodologia apresentada em Sperlich *et al.* (2008), desenvolvida para a criação do software FAST 2.0, com o qual se validaram os resultados obtidos nas simulações no MATLAB. O método proposto resolve as duas equações diferenciais parciais do HSDM pelo método numérico de diferenças finitas, em três passos:

- (i) definição da malha de discretização;
- (ii) substituição de quocientes diferenciais por quocientes de diferenças; e
- (iii) resolução das equações resultantes levando em conta as condições iniciais e de contorno e iterações que garantam que ambas as equações sejam resolvidas simultaneamente.

A definição da malha de discretização para cada simulação se deu fixando-se em 25 seções para R (ou seja, $\Delta R = 0,04$) e calculando-se o passo de tempo ΔT e quantidade de seções para T, de forma a garantir a estabilidade do modelo, respeitando a equação²:

$$\frac{\Delta T}{(\Delta R)^2} \leq \frac{1}{1 + \sqrt{2}} \quad (50)$$

Uma vez definida a malha, procede-se com a explicitação das condições iniciais e de contorno, e, para determinados valores adotados para os parâmetros k_L e D_s , resolvem-se sequencial e simultaneamente as equações discretizadas do HSDM, gerando-se assim as curvas ao longo do tempo T para as concentrações adimensionais X, X* e Y.

---

² Esta equação foi obtida através da análise de estabilidade numérica das diferenças finitas do modelo, utilizando-se método de von Neumann, com transformadas de Fourier (STRIKWERDA, 2007).

Para a equação de fluxo intraparticular (Equação 37), explicitou-se o cálculo expandindo a derivada no tempo em série de Taylor e truncando no segundo termo (precisão de primeiro grau), e utilizando-se diferença finita centrada para as derivadas no espaço:

$$\frac{\partial Y}{\partial T} = \frac{Y_{i+1,j} - Y_{i,j}}{\Delta T} \quad (51)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial R} = \frac{Y_{i,j+1} - Y_{i,j-1}}{2 \cdot \Delta R} \quad (52)$$

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial R^2} = \frac{Y_{i,j+1} - 2 \cdot Y_{i,j} + Y_{i,j-1}}{(\Delta R)^2} \quad (53)$$

i = passo ou seção no tempo,

j = passo ou seção no espaço.

Assim, a equação resultante é:

$$Y_{i+1,j} = Y_{i,j} + \frac{\Delta T}{(\Delta R)^2} \cdot \left[\left(1 + \frac{\Delta R}{R_j} \right) \cdot Y_{i,j+1} - 2 \cdot Y_{i,j} + \left(1 - \frac{\Delta R}{R_j} \right) \cdot Y_{i,j-1} \right] \quad (54)$$

Para as condições de contorno, a explicitação em diferenças finitas resulta em:

$$\frac{\partial Y}{\partial R} \Big|_{R=0 (j=1)} = 0 \Rightarrow Y_{i+1,1} = \left[1 - \frac{2 \cdot \Delta T}{(\Delta R)^2} \right] \cdot Y_{i,1} + \left[\frac{2 \cdot \Delta T}{(\Delta R)^2} \right] \cdot Y_{i,2} \quad (55)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial R} \Big|_{R=1 (j=M)} = Bi \cdot (X - X^*) \Rightarrow Y_{i,M} = Y_{i,M-1} + Bi \cdot \Delta R \cdot (X_i - X_i^*) \quad (56)$$

M = última seção no espaço (R=1).

Na Equação 56, pelo acoplamento proporcionado pela equação do balanço material, conforme apresentados na seção 3.4.4, foi possível reescrever:

$$Y_{i,M} = Y_{i,M-1} + Bi \cdot \Delta R \cdot (1 - D_B \cdot \bar{Y}) - Bi \cdot \Delta R \cdot X_i^* \quad (57)$$

O cálculo do termo $\bar{Y}$ demanda uma integração (Equação 49), que foi realizada numericamente utilizando o método dos trapézios e discriminando os termos na última seção no espaço M (onde R igual a 1):

$$\bar{Y} = 3 \cdot \sum_{j=1}^{M-1} \left[(Y_j \cdot R_j^2 + Y_{j+1} \cdot R_{j+1}^2) \cdot \frac{\Delta R}{2} \right] \quad (58)$$

$$\bar{Y} = \frac{3 \cdot \Delta R}{2} \cdot \left\{ \left[\sum_{j=1}^{M-2} (Y_j \cdot R_j^2 + Y_{j+1} \cdot R_{j+1}^2) \right] + (Y_{M-1} \cdot R_{M-1}^2 + Y_M \cdot R_M^2) \right\} \quad (59)$$

$$\bar{Y} = \left\{ \frac{3 \cdot \Delta R}{2} \cdot \left[\sum_{j=1}^{M-2} (Y_j \cdot R_j^2 + Y_{j+1} \cdot R_{j+1}^2) \right] + \frac{3 \cdot \Delta R}{2} \cdot (Y_{M-1} \cdot R_{M-1}^2) \right\} + \frac{3 \cdot \Delta R \cdot Y_M}{2} \quad (60)$$

$$\bar{Y} = \{Soma_{Y_i}\} + \frac{3 \cdot \Delta R \cdot Y_M}{2} \quad (61)$$

Substituindo a Equação 61 na Equação 57, tem-se:

$$Y_{i,M} = Y_{i,M-1} + Bi \cdot \Delta R \cdot \left[1 - D_B \cdot \left(Soma_{Y_i} + \frac{3 \cdot \Delta R \cdot Y_{i,M}}{2} \right) \right] - Bi \cdot \Delta R \cdot X_i^* \quad (62)$$

$$Y_{i,M} = Y_{i,M-1} + \gamma - (\gamma \cdot D_B \cdot Soma_{Y_i}) - \left(\frac{3 \cdot \gamma \cdot D_B \cdot \Delta R \cdot Y_{i,M}}{2} \right) - \gamma \cdot X_i^* \quad (63)$$

Utilizando-se agora o acoplamento fornecido pela isoterma de adsorção (Equação 47), tem-se:

$$\left(1 + 3 \cdot \gamma \cdot D_B \cdot \frac{\Delta R}{2} \right) \cdot X_i^{*n} + \gamma \cdot X_i^* - [Y_{i,M-1} + \gamma \cdot (1 - D_B \cdot Soma_{Y_i})] = 0 \quad (64)$$

A Equação 64 é não-linear para a incógnita X_i^* , sendo então necessário um método numérico de resolução. No caso, optou-se pelo método de Newton. Cinco iterações foram suficientes para convergência da solução.

De posse de todas as equações, procedeu-se com a simulação do modelo, considerando como dados de entrada:

- Coeficientes da isoterma de Freundlich (K e $1/n$);
- Concentração inicial de adsorvato na água bruta (MIB);
- Características do adsorvente (CAP): dosagem, massa específica e diâmetro da partícula;
- Quantidade de seções para discretização do espaço;
- Parâmetros do modelo HSDM: valores estimados para k_L e D_s .

Partindo-se das condições iniciais, calcularam-se X_1 e o vetor $Y_{1,j}$ (Equações 17 e 41, respectivamente). Assumiu-se um valor inicial para X_1^* não-nulo mas suficientemente pequeno ($1 \cdot 10^{-15}$). O cálculo iterativo ao longo das seções seguintes de tempo e de espaço ocorreu conforme o algoritmo:

- Cálculo de $Y_{i+1,j}$ até a seção $j = M-1$, a partir das equações 55 e 54;
- Cálculo de X_{i+1}^* , a partir da equação 64;
- Cálculo de $Y_{i+1,M}$, a partir da equação 47;

- Cálculo de $\bar{Y}_{i+1}$, a partir da equação 61; e
- Cálculo de X_{i+1} , a partir da equação 48.

Como resultado da simulação, foram obtidos: um vetor com os valores de X_i , onde cada valor representa a concentração adimensional de adsorvato MIB na fase líquida, ao longo do tempo de simulação; e uma matriz com os valores de $Y_{i,j}$, onde cada valor representa a concentração adimensional de adsorvato MIB na fase sólida, ao longo da partícula de adsorvente CAP (direção radial R) e do tempo de simulação.

c) Avaliação do ajuste do modelo

Os resultados da simulação foram então comparados com os dados experimentais, de modo a validar os parâmetros k_L e D_s . Tais parâmetros, assim como os coeficientes da isoterma de Freundlich (K e $1/n$) são classificados como “internos ao modelo”, e foram adotados na simulação, uma vez que são variáveis que não podem ser medidas diretamente, da forma que ocorre com os parâmetros “externos ao modelo” definidos em cada ensaio (condições operacionais e de geometria do adsorvente: tamanho e densidade das partículas de CAP, dosagem de carvão, volume de reação).

A fim de realizar a comparação com os dados obtidos experimentalmente, fez-se necessário “dimensionalizar” a curva “T x X”, aplicando-se os coeficientes das Equações 16 e 33 de forma inversa e, com isso, gerando uma curva “t x C”. Em cada tempo t_i (0, 5, 10, 20, 30, 45 e 60 minutos), calcula-se o resíduo do ajuste da curva do HSDM aos dados experimentais da seguinte forma:

$$Resíduo_i = [C(t_i)_{exp} - C(t_i)_{HSDM}] \quad (65)$$

A soma dos quadrados dos resíduos (SQR) é uma medida de quanto adequado foi o ajuste da curva gerado do HSDM aos dados experimentais, para um dado par de parâmetros k_L e D_s :

$$SQR = \sum_{i=1}^m [(Resíduo_i)^2] \quad (66)$$

Assim, o melhor ajuste possível do HSDM aos dados experimentais foi função dos parâmetros adotados, e solução do seguinte problema de otimização:

$$\text{minimizar } SQR(p) = \sum_{i=1}^m [Res\acute{iduo}_i(p)^2] \quad (67)$$

p = vetor composto pelos dois parâmetros do HSDM, k_L e D_s .

Para resolução deste problema de otimização, a qual ocorre de maneira numérica e iterativa (dada a natureza não-linear do problema), podem ser utilizados diversas técnicas, como por exemplo métodos de busca direta (enumeração exaustiva, otimização evolucionária, método “simplex”, método de Hooke-Jeeves), métodos baseados em gradientes (de Newton, de Levenberg-Marquardt), dentre outros (CHONG, 2013).

Nesta pesquisa, por haver apenas duas variáveis no problema de otimização (parâmetros k_L e D_s), optou-se por um método de busca direta, sem comprometimento crítico do tempo computacional de resolução. Utilizou-se assim o método de Hooke-Jeeves, cujo algoritmo considera (CHONG, 2013):

- Parte-se de um valor inicial para os parâmetros k_L e D_s , e de tamanho de passo, ou perturbação, para cada variável (vetor Δ);
- Faz-se a busca exploratória, calculando a SQR para os valores iniciais (ponto central) e para outros quatro pares (“direções”):
  - $(k_L + \Delta k_L, D_s + \Delta D_s)$
  - $(k_L + \Delta k_L, D_s - \Delta D_s)$
  - $(k_L - \Delta k_L, D_s + \Delta D_s)$
  - $(k_L - \Delta k_L, D_s - \Delta D_s)$;
- Compara-se o valor de SQR calculado em cada direção, e caso o valor mínimo dentre eles seja menor que o do ponto central, avança-se nesta direção, que será o ponto central na próxima iteração do processo de otimização;
- A cada falha na busca (ou seja, os valores de SQR nas direções são todos maiores que do ponto central), diminui-se o tamanho de passo pela metade, a fim de refinar a busca em torno do ponto central;
- A busca iterativa encerra-se quando atinge-se um valor menor ou igual para o parâmetro de terminação pré-determinado ϵ , definido como o módulo da diferença entre duas mínimas SQR sucessivas, ou quando atinge-se uma quantidade máxima de iterações.

Na Figura 20, apresenta-se esquematicamente o processo de busca direta empregado.

Figura 20. Representação esquemática do método de otimização via busca direta de Hooke-Jeeves, para duas variáveis, x_1 e x_2 (GUT e PINTO, 2016).

Foram assim utilizados os seguintes fatores no processo de otimização:

- Valor inicial para o parâmetro k_L : $k_{L0} = 1.10^{-3}$ m/s;
- Valor inicial para o parâmetro D_s : $D_{s0} = 1.10^{-14}$ m²/s;
- Perturbação no valor de k_L : $\Delta k_L = 5.10^{-5}$ m/s;
- Perturbação no valor de D_s : $\Delta D_s = 5.10^{-15}$ m²/s;
- Critério de parada: $|\varepsilon| \leq 0,1\%$ ou número máximo de 1.000 iterações.

Os valores iniciais dos parâmetros k_L e D_s foram obtidos após uma análise de sensibilidade do modelo às variações de um destes parâmetros, mantendo o outro fixo. Comparou-se então as curvas obtidas na simulação do HSDM e sua proximidade com os dados experimentais.

Na Figura 21 é apresentado todo o algoritmo de determinação dos valores dos parâmetros k_L e D_s .

Figura 21. Algoritmo de determinação dos valores dos parâmetros k_L e D_s .

d) Avaliação comparativa dos resultados

Para uma avaliação comparativa dos resultados otimizados obtidos para os parâmetros do HSDM (k_L e D_s), consideradas as variáveis respostas, em cada tratamento, isto é, nas diversas combinações de fatores (dosagem de CAP, turbidez da água bruta e dosagem de coagulante), foram utilizadas técnicas estatísticas de análise de variância (ANOVA) e de regressão. Assim, foi possível analisar a influência de cada uma das variáveis nos valores de cada parâmetro, bem como a influência da interação entre variáveis (KUTNER *et al.*, 2004).

Como o estudo foi elaborado com apenas um ensaio cinético experimental para cada tratamento (levando assim a apenas um resultado para o par de parâmetros otimizados), primeiramente um modelo de regressão foi ajustado com o intuito de estudar o efeito de interação entre os três fatores para cada resposta (parâmetros do HSDM), considerando os fatores como variáveis quantitativas.

Em seguida, ajustou-se, para cada variável resposta (parâmetros) um modelo ANOVA considerando os três fatores como qualitativos e incluindo todos os efeitos principais e de interação dois a dois entre eles, com coeficiente de confiança global igual a 95%, para explicar como os diferentes níveis dos fatores influenciam nas variáveis respostas. Para cada ANOVA foi feita uma análise de resíduos, a fim de se verificar as suposições de normalidade, homocedasticidade e independência destes resíduos.

4.3. Avaliação da influência da coagulação e floculação no HSDM

Uma vez admitindo-se que a precipitação de hidróxido metálico e demais partículas presentes na água bruta ocorra de forma homogênea no entorno das partículas de CAP, pode-se assumir uma resistência adicional no processo de transferência externa de massa conforme apresentado na Figura 22:

Figura 22. Modelo conceitual proposto para os mecanismos de transferência externa de massa (a) sem a presença de coagulante (b) com a presença do coagulante.

Sem a presença do hidróxido metálico precipitado na superfície externa das partículas de CAP, o processo de transferência externa de massa pode ser descrito, conforme já apresentado, pela equação (68) (HAND *et al.*, 1984, CRITTENDEN *et al.*, 1986, CRITTENDEN *et al.*, 1987):

$$J_L = k_L \cdot (C - C^*) \quad (68)$$

Quando há a hidróxido metálico precipitado na superfície externa das partículas de CAP, pode-se assumir a ocorrência de dois mecanismos de transferência de massa em série. O primeiro pode ser caracterizado pela transferência de massa da fase líquida até a superfície do material precipitado e o segundo ocorrendo ao longo dos sólidos em suspensão distribuídos ao longo da superfície externa das partículas de CAP. Ambos os processos podem ser descritos da seguinte forma:

$$J_L = k_L \cdot (C - C_s) \quad (69)$$

$$J_S = k_S \cdot (C_s - C^*) \quad (70)$$

J_L = massa transferida na fase líquida por área na unidade de tempo ($ML^{-2}T^{-1}$),

J_S = massa transferida na fase sólida por área na unidade de tempo ($ML^{-2}T^{-1}$),

k_L = coeficiente de transferência externa de massa na fase líquida (LT^{-1}),

k_S = coeficiente de transferência externa de massa na fase sólida (LT^{-1}).

Assumindo que não haja acúmulo de massa na fase sólida precipitada ao longo das partículas de CAP, pode-se assumir que ambos os fluxos de massa apresentados pelas Equações 69 e 70 são iguais. Desta forma, tem-se que:

$$J = k_L \cdot (C - C_s) = k_S \cdot (C_s - C^*) \quad (71)$$

Isolando C_s a partir da Equação 71, a taxa de transferência de massa pode ser escrita da seguinte forma:

$$J = \frac{k_L \cdot k_S \cdot (C - C^*)}{(k_L + k_S)} = k_g \cdot (C - C^*) \quad (72)$$

k_g = coeficiente global de transferência externa de massa (LT^{-1}).

Desta forma, k_g incorpora ambos os processos de transferência de massa na fase líquida e fase sólida e pode ser descrito como:

$$\frac{1}{k_g} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_S} \quad (73)$$

Se porventura o processo de transferência de massa na fase sólida for muito menor do que quando comparado com a fase líquida, o processo de transferência de massa deverá ser controlado pela fase sólida. Se os valores de k_L e k_S apresentarem mesma ordem de magnitude, ambos se tornam significantes no processo de transferência de massa.

Resultados experimentais apresentados por Ho e Newcombe (2005) indicam que o tamanho dos flocos produzidos no processo de coagulação e floculação impacta significativamente no processo de adsorção quando este ocorre na presença de dosagem de coagulante. Ferreira Filho *et al.* (2013) propuseram que quanto maior o tamanho do floco, menor o valor de k_S , e maior será sua influência em k_g e na cinética de adsorção.

Desta forma, a quantificação dos valores de transferência externa de massa pode ser uma alternativa para se estimar a importância da fase sólida precipitada na superfície das partículas de CAP e sua influência no processo de adsorção.

Uma vez que a interferência do coagulante metálico precipitado tende a ser mais significativa no mecanismo de transferência externa de massa, os processos de transferência interna de massa não deverão ser afetados. Isso deverá ser verificado pelo valor do número de Biot, o qual espera-se ser mais próximo do limite inferior 1,0 do que do superior de 30, de modo que a sensibilidade do HSDM estará mais ligada às variações do parâmetro k_L do que de D_s .

5. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1. Isotermas de adsorção de MIB para o carvão ativado em pó selecionado

A isoterma para o MIB na água sintética foi levantada em laboratório para avaliar os parâmetros da equação de Freundlich (K e $1/n$) para o CAP selecionado. O tempo total de ensaio foi de 7 dias, suficiente para que se atinjam as concentrações de equilíbrio entre suspensão na fase líquida e adsorvida na fase sólida. Estes parâmetros da isoterma de Freundlich foram utilizados na modelagem matemática, mais especificamente no acoplamento entre as equações de balanço de massa e de transferências externa e interna (Equações 46 e 47).

A partir da concentração de MIB na fase líquida no início do ensaio (87 ng/L) e das concentrações remanescentes após o período de 7 dias, em cada amostra com sua respectiva dosagem de CAP, calcula-se a concentração adsorvida na fase sólida de CAP. Os resultados são apresentados na Tabela 10:

Tabela 10. Dados experimentais para isoterma de adsorção.

Amostra	Dosagem de CAP (mg/L)	Concentração de MIB de equilíbrio na fase líquida C_e (ng/L)		Concentração de equilíbrio na fase sólida q_e (mg/kg)
		Inicial	Final (7 dias)	
1	2	87	40	23,50
2	3		22	21,67
3	4		8,5	19,63
4	5		7,1	15,98
5	6		8,3	13,12
6	7		8,1	11,27
7	8		5,8	10,15
8	9		4,0	9,22

Com as concentrações obtidas, calcularam-se os seus logaritmos e procedeu-se com a interpolação linear dos dados, apresentada na Figura 23. A partir da equação da reta (Equação 7), foram então obtidos os parâmetros da isoterma de Freundlich:

$$\text{Inclinação} = 1/n = 0,4072$$

$$\text{Intercepto} = \log K = 1,9865 \Rightarrow K = 96,94 \text{ (mg/kg)}. (m^3/\text{mg})^{1/n}$$

Figura 23. Representação gráfica do cálculo estimativo dos parâmetros da isoterma de Freundlich (q_e em mg/kg e C_e em mg/m³).

Figura 24. Representação gráfica da isoterma de Freundlich em escala logarítmica.

Verifica-se que os valores obtidos para $1/n$ condizem com a faixa de dados encontrados na literatura, conforme apresentado na Tabela 11:

Tabela 11. Dados experimentais para isoterma de adsorção.

Referência	Água	Carvão	K	1/n	R ²
Neste estudo	AD	Calgon WPH	96.94 (mg/kg).(m ³ /mg) ^{1/n}	0.407	0.7187
Zoschke <i>et al.</i> (2011)	AN	PAC SA Super Norit	0.453 (mmol/g).(L/mmol) ^{1/n}	0.423	0.869
Yu <i>et al.</i> (2016)	AD	Calgon WPH	34.84	0.21	0.63
	AD	TAC	46.97 (ng/mg).(L/ng) ^{1/n}	0.22	0.54
Shimabuku <i>et al.</i> (2014)	AD	Norit Hydrodarco B	1.47	0.57	-
	AD	Calgon WPH	2.97	0.43	-
	AD	Norit CASP	1.33 (ng/mg).(L/ng) ^{1/n}	0.66	-
Hung e Lin (2006)	AN	Calgon WPH	171 (mg/g).(L/μg) ^{1/n}	0.424	-
			147 (mg/g).(L/μg) ^{1/n}		
Newcombe <i>et al.</i> (2002)	AD	PCO	36.3 (ng/mg).(ng/L) ^{1/n}	0.118	0.680
Graham <i>et al.</i> (2000b)	AP	Norit Hydrodarco B	13.88 (ng/mg).(L/ng) ^{1/n}	0.643	0.968
Huang <i>et al.</i> (1996)	AD	Calgon WPH	159.2 (mg/g).(L/μg) ^{1/n}	0.500	0.990
Lalezary <i>et al.</i> (1988)	AD	Calgon WPH			

AD: água desmineralizada; AN: água natural; AP: água potável.

5.2. Ensaios Cinéticos – Análise Qualitativa

Nesta seção apresentam-se os resultados da investigação do comportamento cinético do processo de adsorção de MIB em CAP e qual as interferências neste causadas pela presença de turbidez na água e pela dosagem de coagulante.

Para tal, foram realizados ensaios em *jar-test* com água sintética, a qual contou com diferentes valores de turbidez e recebeu diferentes dosagens de carvão e de coagulante (sulfato de alumínio). Amostras foram tomadas em tempos pré-definidos ao longo do ensaio, passaram por filtração para remoção do conteúdo sólido (CAP e flocos) e tiveram sua concentração de MIB remanescente determinada, sendo possível, a partir deste valor e da concentração inicial de MIB na água sintética, avaliar a eficiência de remoção deste composto pelo processo de adsorção em CAP. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 12 e na Tabela 13.

Tabela 12. Dados experimentais – Resultados dos Ensaio Cinéticos – Concentrações remanescentes absolutas de MIB (C – ng/L).

Ensaio	Turbidez aplicada (UNT)	Dosagem Coagulante (mg/L)	Dosagem CAP (mg/L)	MIB (ng/L) - concentração remanescente absoluta C em cada tempo (min)						
				0	5	10	20	30	45	60
A.1	0	0	10	130	44	32	33	14	13	9,7
A.2			20	101	27	17	8,8	7,1	6,1	4,9
A.3			40	91	11	7	4,7	ND	ND	ND
B.1	0	10	10	92	37	24	25	24	21	18
B.2			20	97	19	12	11	10	8,7	6
B.3			40	85	9,6	4,7	ND	ND	ND	ND
B.4		20	10	85	27	19	17	10	8,3	6,8
B.5			20	88	19	11,1	6,5	ND	ND	ND
B.6			40	88	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B.7		50	10	106	37	30	20	19	7,3	11
B.8			20	99	21	13	9	7,2	4,2	4,2
B.9			40	94	7,5	ND	ND	ND	ND	ND
C.1	5	10	10	97	33	26	24	23	20	14
C.2			20	97	15	13	11	11	10	8,4
C.3			40	97	7,7	4	ND	ND	ND	ND
C.4		20	10	79	34	26	26	23	12	8,5
C.5			20	79	24	20	13	9	5,4	4
C.6			40	79	8,8	6,6	4,9	ND	ND	ND
C.7		50	10	79	23	17	12	11	6,4	6,1
C.8			20	108	10	10	6,6	4,9	4	4
C.9			40	108	8,9	5,4	ND	ND	ND	ND
D.1	20	10	10	108	29	24	22	17	15	13
D.2			20	101	29	20	18	19	15	12
D.3			40	101	10	7	6	5	5	4
D.4		20	10	101	36	33	28	19	13	8,7
D.5			20	101	23	19	18	11	8	6
D.6			40	97	14	8	7	5	ND	ND
D.7		50	10	97	42	24	19	14	10	7,6
D.8			20	97	16	9	6	4	ND	ND
D.9			40	97	7,6	4,1	ND	ND	ND	ND
E.1	100	10	10	115	44	39	34	30	26	22
E.2			20	115	27	22	18	15	12	11
E.3			40	115	12	10	8	8	7	6
E.4		20	10	115	41	36	31	28	23	8
E.5			20	111	35	27	16	12	8	4
E.6			40	111	13	9	4	ND	ND	ND
E.7		50	10	111	29	23	17	11	7	5
E.8			20	111	19	8	ND	ND	ND	ND
E.9			40	111	7	ND	ND	ND	ND	ND

ND: concentração remanescente menor que o limite de detecção do método analítico (4,0 ng/L).

Tabela 13. Dados experimentais – Resultados dos Ensaio Cinéticos – Concentrações remanescentes relativas de MIB (C/C_0 - adimensional).

Ensaio	Turbidez (UNT)	Dosagem Coagulante (mg/L)	Dosagem CAP (mg/L)	MIB (-) - concentração remanescente relativa C/C_0 em cada tempo (min)						
				0	5	10	20	30	45	60
A.1	0	0	10	1,00	0,34	0,25	0,25	0,11	0,10	0,07
A.2			20	1,00	0,27	0,17	0,09	0,07	0,06	0,05
A.3			40	1,00	0,12	0,08	0,05	0,00	0,00	0,00
B.1	0	10	10	1,00	0,40	0,26	0,27	0,26	0,23	0,20
B.2			20	1,00	0,20	0,12	0,11	0,10	0,09	0,06
B.3			40	1,00	0,11	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
B.4		20	10	1,00	0,32	0,22	0,20	0,12	0,10	0,08
B.5			20	1,00	0,22	0,13	0,07	0,00	0,00	0,00
B.6			40	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B.7		50	10	1,00	0,35	0,28	0,19	0,18	0,07	0,10
B.8			20	1,00	0,21	0,13	0,09	0,07	0,04	0,04
B.9			40	1,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C.1	5	10	10	1,00	0,34	0,27	0,25	0,24	0,21	0,14
C.2			20	1,00	0,15	0,13	0,11	0,11	0,10	0,09
C.3			40	1,00	0,08	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
C.4		20	10	1,00	0,43	0,33	0,33	0,29	0,15	0,11
C.5			20	1,00	0,30	0,25	0,16	0,11	0,07	0,05
C.6			40	1,00	0,11	0,08	0,06	0,00	0,00	0,00
C.7		50	10	1,00	0,29	0,22	0,15	0,14	0,08	0,08
C.8			20	1,00	0,09	0,09	0,06	0,05	0,04	0,04
C.9			40	1,00	0,08	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
D.1	20	10	10	1,00	0,27	0,22	0,20	0,16	0,14	0,12
D.2			20	1,00	0,29	0,20	0,18	0,19	0,15	0,12
D.3			40	1,00	0,10	0,07	0,06	0,05	0,05	0,04
D.4		20	10	1,00	0,36	0,33	0,28	0,19	0,13	0,09
D.5			20	1,00	0,23	0,19	0,18	0,11	0,08	0,06
D.6			40	1,00	0,14	0,08	0,07	0,05	0,00	0,00
D.7		50	10	1,00	0,43	0,25	0,20	0,14	0,10	0,08
D.8			20	1,00	0,16	0,09	0,06	0,04	0,00	0,00
D.9			40	1,00	0,08	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
E.1	100	10	10	1,00	0,38	0,34	0,30	0,26	0,23	0,19
E.2			20	1,00	0,23	0,19	0,16	0,13	0,10	0,10
E.3			40	1,00	0,10	0,09	0,07	0,07	0,06	0,05
E.4		20	10	1,00	0,36	0,31	0,27	0,24	0,20	0,07
E.5			20	1,00	0,32	0,24	0,14	0,11	0,07	0,04
E.6			40	1,00	0,12	0,08	0,04	0,00	0,00	0,00
E.7		50	10	1,00	0,26	0,21	0,15	0,10	0,06	0,05
E.8			20	1,00	0,17	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00
E.9			40	1,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

5.2.1.1. Comportamento geral do processo e influência de diferentes dosagens de CAP na remoção de MIB

A partir dos resultados experimentais, pode-se confirmar dois aspectos significativos do processo de adsorção para remoção de MIB da água: a eficiência do processo é nitidamente afetada pelo tempo de contato e pela dosagem de CAP aplicada. Com o aumento do tempo de contato e da dosagem de CAP, menor é a concentração de MIB remanescente na água, ou seja, maior é a eficiência de remoção de MIB pelo processo de adsorção (Figura 25).

Pode-se observar que a maior taxa de remoção de MIB ocorre nos primeiros 10 minutos de contato, quando comparada com o restante da extensão dos ensaios cinéticos, independente da dosagem de CAP, ou da dosagem de coagulante ou da turbidez na água bruta. Isto também foi destacado por Cho (2007). Observam-se remoções de no mínimo 60% nos primeiros 10 minutos, e um adicional de remoção da ordem de 20% ao longo dos 50 minutos restantes de ensaio.

Figura 25. Fração de concentração remanescente de MIB na fase líquida ao longo do tempo de ensaio.

Um diagrama box-plot é apresentado na Figura 26. Nele, compilam-se os valores de concentração de MIB remanescente ao longo do ensaio, agrupados segundo cada valor de

dosagem de CAP aplicado. Verifica-se nitidamente que quanto maior a dosagem de CAP aplicado, para um mesmo tempo de ensaio, menor é a concentração remanescente percentual de MIB na fase líquida, isto é, maior é a eficiência de remoção de MIB da água pelo processo de adsorção (Figura 27).

Figura 26. Fração de concentração remanescente de MIB ao longo do tempo de ensaio, agrupada para cada dosagem de CAP aplicada.

Figura 27. Eficiência de remoção de MIB ao longo do tempo de ensaio, agrupada para cada dosagem de CAP aplicada.

Na Figura 28 e na Figura 29 (dividida de “a” a “l”) é possível observar, para cada combinação de valores de turbidez da água bruta e de dosagem de coagulante, o efeito do aumento da dosagem de CAP e o consequente aumento de eficiência de remoção de MIB. A melhoria é em torno de mais 10% de MIB removido para cada incremento de dosagem de CAP (de 10 mg/L para 20 mg/L, e de 20 mg/L para 40 mg/L).

Figura 28. Fração de concentração remanescente de MIB ao longo do tempo de ensaio – variação da dosagem de CAP, com turbidez nula na água bruta e dosagem de coagulante nula.

Figura 29. Fração de concentração remanescente de MIB ao longo do tempo de ensaio, agrupada por dosagem de CAP aplicada, para as diferentes combinações de turbidez na água bruta e dosagem de coagulante aplicada.

A seguir analisam-se as concentrações remanescentes absolutas de MIB (em ng/L) e a influência das diferentes dosagens de CAP, através dos resultados apresentados na Figura 30 e na Figura 31 (dividida de “a” a “I”, para representação de cada combinação de valores de turbidez na água bruta e de dosagem de coagulante).

Conforme reportado, o limite de detecção de gosto e odor causado pelo MIB em águas de abastecimento corresponde a concentrações da ordem de 5 a 15 ng/L (COOK *et al.*, 2000; SUFFET *et al.*, 1996; WNOROWSKI, 1992). Adotando 15 ng/L como concentração limite neste estudo, pode-se analisar a eficiência da aplicação de CAP na remoção de gosto e odor da água:

- Para dosagem de CAP de 10 mg/L, observa-se que há casos em que a concentração final de MIB remanescente na água, mesmo após o tempo total de ensaio de 60 minutos de contato, ainda é maior que o limiar de 15 ng/L;
- Para dosagem de CAP de 20 mg/L, a concentração de MIB remanescente na fase líquida atingiu valores menores que 15 ng/L a partir de tempo de contato de 20 minutos;
- Para dosagem de CAP de 40 mg/L, a concentração de MIB remanescente na água atingiu valores menores que o limiar já nos primeiros 5 minutos, em todos os ensaios.

Ao se considerar a aplicação de carvão ativado no mesmo ponto de aplicação do coagulante, o tempo de permanência mínimo do carvão ativado em suspensão na fase líquida é da ordem de 20 a 30 minutos, para ETAs cujas unidades de floculação foram devidamente dimensionadas segundo recomendações de normas tais como a NBR 12.216/1992 (ABNT, 1992). Com este tempo de contato, e desconsiderando a interferência de outras substâncias (como outros compostos orgânicos naturais), pelos resultados obtidos neste estudo a remoção de gosto e odor causados pelo MIB é suficientemente eficiente para dosagens de CAP maiores que 20 mg/L.

Figura 30. Concentração remanescente absoluta de MIB ao longo do tempo de ensaio – variação da dosagem de CAP, com turbidez nula na água bruta e dosagem de coagulante nula.

Figura 31. Concentração remanescente absoluta de MIB ao longo do tempo de ensaio, agrupada por dosagem de CAP aplicada, para as diferentes combinações de turbidez na água bruta e dosagem de coagulante aplicada.

5.2.2. Evolução temporal das concentrações de MIB remanescentes na fase líquida para uma específica dosagem de CAP, sem presença de turbidez, mas com a presença de diferentes concentrações de coagulante

Uma vez verificado o impacto de diferentes dosagens de CAP na remoção de MIB da água, foca-se nesta seção na análise da interferência das diferentes dosagens de coagulante no processo de adsorção.

Pode-se dividir os ensaios realizados em dois tipos de situações simuladas: (i) a ausência de sólidos suspensos e turbidez na água, a fim de avaliar o efeito isolado do composto químico coagulante, constituindo floco apenas com as partículas de CAP; e (ii) a presença de material sólido em suspensão (caolinita), conferindo turbidez na água, e contribuindo para a constituição de flocos além do coagulante e do CAP.

Para investigar como a coagulação afeta a remoção da MIB pelo CAP, foi escolhido como coagulante o composto sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), aplicado em três diferentes dosagens: 10 mg/L, 20 mg/L e 50 mg/L, expressas em termos de massa do produto químico (não apenas do metal alumínio).

Para a situação (i), o impacto da aplicação de coagulante na adsorção de MIB pelo CAP foi avaliado comparando o comportamento cinético entre o CAP sozinho e o CAP com o coagulante. Os dados experimentais são representados pela plotagem da relação entre a concentração remanescente de MIB na água (C/C_0) e a cinética em diferentes dosagens de coagulante (Figura 32 a Figura 34):

Figura 32. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água sem turbidez e com dosagem de CAP de 10 mg/L.

Figura 33. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água sem turbidez e com dosagem de CAP de 20 mg/L.

Figura 34. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água sem turbidez e com dosagem de CAP de 40 mg/L.

A observação da Figura 32 permite aferir que, em um primeiro momento, na condição sem turbidez e com dosagem de CAP de 10 mg/L, a dosagem de coagulante interfere negativamente na eficiência de remoção de MIB, uma vez que as concentrações remanescentes de MIB são maiores para o ensaio B.1 (dosagem de coagulante de 10 mg/L) quando comparadas com as do ensaio A.1 (sem dosagem de coagulante), já a partir de 5 minutos de teste. A diferença observada é de um adicional de 10%, concordando com a faixa observada por Cho (2017) para carvões de origem betuminosa. Porém, com o aumento da dosagem de coagulante nos ensaios B.4 (20 mg/L) e B.7 (50 mg/L), o comportamento cinético da remoção de MIB volta a apresentar eficiências da mesma ordem que para a situação em que não há coagulante (A.1).

Situação semelhante é observada na Figura 33, na condição sem turbidez e com dosagem de CAP de 20 mg/L. Entretanto, a perda de eficiência na remoção de CAP com a dosagem de 10 mg/L de coagulante é menos expressiva quando comparada com os cenários com dosagem de 10 mg/L de CAP. O adicional de concentração observado do ensaio A.2 para o B.2 é da ordem de apenas 2%, após 20 minutos de teste. Estes resultados condizem com o observado por Graham e Summers (1996). Em termos de valores absolutos, devido à dosagem de 20 mg/L de CAP, as concentrações remanescentes de MIB são menores que o limite de detecção de gosto e odor de 15 ng/L para tempos de contato maiores que 10 minutos (verificar Tabela 12).

De acordo com os resultados dos ensaios apresentados na Figura 34 (dosagem de CAP de 40 mg/L), observa-se que no tempo 5 minutos a eficiência de remoção de MIB aumenta quando a dosagem de coagulante passa de zero para 10 mg/L, e depois de 10 mg/L para 20 mg/L. Porém, ao se aumentar a dosagem de coagulante de 20 mg/L para 50 mg/L, a eficiência sofre uma queda da ordem de menos 10%.

Ferreira Filho *et al.* (2013) inferiram que quanto maior a razão entre massa de hidróxido (no caso, férrico) formado e massa de CAP aplicada, maior a influência do precipitado no processo de adsorção. Pelos resultados obtidos nesta pesquisa, observa-se que esta relação não é necessariamente linear.

Nos casos analisados nesta seção, a aplicação de coagulante por si só não forma flocos com material coloidal, dado que este praticamente inexistente na água sintética sem turbidez. O floco é composto basicamente pelo hidróxido metálico e pelas partículas de CAP – semelhantes aos flocos tipo (b) e (c) apresentados na Figura 4 (HO e NEWCOMBE, 2005). Desta forma, para uma melhor avaliação da influência da coagulação e floculação no processo de adsorção em CAP, deve-se verificar o efeito conjunto das dosagens de carvão e coagulante e a existência de material sólido em suspensão na água, representado pela turbidez.

5.2.3. Evolução temporal das concentrações de MIB remanescentes na fase líquida para uma específica dosagem de CAP com a presença de diferentes níveis de turbidez e diferentes dosagens de coagulante.

Uma vez verificado o impacto de diferentes dosagens de CAP na remoção de MIB da água, e o efeito da aplicação simultânea de CAP e coagulante em água sem turbidez, foca-se nesta seção na análise da interferência adicional da presença de material sólido em suspensão (caolinita), conferindo turbidez na água, e contribuindo para a constituição de flocos além do coagulante e do CAP.

Para investigar como a presença de turbidez afeta a remoção da MIB pelo CAP, foi aplicada caolinita na água sintética, em três diferentes níveis: turbidez resultante baixa (da ordem de 5 UNT), média (20 UNT) e alta (100 UNT).

O impacto da aplicação de coagulante na adsorção de MIB pelo CAP, na presença de turbidez, foi avaliado comparando o comportamento cinético entre diferentes combinações de níveis de dosagens e de turbidez. Os dados experimentais são representados pela plotagem da

relação entre a concentração remanescente de MIB na água (C/C_0) e a cinética em diferentes níveis de turbidez (Figura 35 a Figura 43):

Figura 35. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água com turbidez baixa (5 UNT) e com dosagem de CAP de 10 mg/L.

Figura 36. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água com turbidez baixa (5 UNT) e com dosagem de CAP de 20 mg/L.

Figura 37. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água com turbidez baixa (5 UNT) e com dosagem de CAP de 40 mg/L.

Figura 38. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água com turbidez média (20 UNT) e com dosagem de CAP de 10 mg/L.

Figura 39. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água com turbidez média (20 UNT) e com dosagem de CAP de 20 mg/L.

Figura 40. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água com turbidez média (20 UNT) e com dosagem de CAP de 40 mg/L.

Figura 41. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água com turbidez alta (100 UNT) e com dosagem de CAP de 10 mg/L.

Figura 42. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água com turbidez alta (100 UNT) e com dosagem de CAP de 20 mg/L.

Figura 43. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes dosagens de coagulante, em água com turbidez alta (100 UNT) e com dosagem de CAP de 40 mg/L.

Na condição de baixa turbidez (Figura 35 a Figura 37), um primeiro aumento na dosagem de coagulante interfere negativamente na eficiência de remoção de MIB, uma vez que as concentrações remanescentes de MIB nos primeiros 30 minutos de teste são maiores para os ensaios 2, 5 e 8 (20 mg/L de coagulante), quando comparados com os ensaios 1, 4 e 7 (10 mg/L). As diferenças observadas são de adicionais da ordem de 5% a 10% na dosagem de 10 mg/L de coagulante. Porém, com um segundo aumento da dosagem de coagulante, de 20 mg/L para 50 mg/L, o comportamento cinético da remoção de MIB passa a apresentar eficiências maiores quando comparadas com a situação de menor dosagem (10 mg/L). Para as simulações com turbidez média (Figura 38 a Figura 40), observa-se comportamento semelhante aos casos de baixa turbidez.

Para os ensaios realizados com alta turbidez (Figura 41 a Figura 43), observa-se uma relação mais direta do aumento da dosagem de coagulante com o aumento da remoção de MIB.

Analisando isoladamente o efeito da turbidez (Figura 44), observam-se diferenças na velocidade inicial de remoção de MIB: a eficiência global de remoção pela adsorção no CAP pouco se altera com a variação de níveis de turbidez, mas verificam-se menores concentrações remanescentes nos primeiros 5 minutos de ensaio para as águas com baixa turbidez. Estes resultados estão de acordo com as conclusões relatadas por Cook *et al.* (2001) e Ho e Newcombe (2005), de que o aumento da turbidez na água gera um efeito negativo na remoção de MIB, dado a formação de flocos mais coesos, e que assim englobam a partícula de carvão, diminuindo sua disponibilidade de superfície para adsorção.

Figura 44. Concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes níveis de turbidez, em cada combinação de dosagens de CAP e coagulante.

5.3. Modelagem matemática das interferências no processo de adsorção

5.3.1. Análise de sensibilidade

Conforme apresentado na seção 4.2.3 da Metodologia, a fim de se determinar os valores iniciais para otimização dos parâmetros k_L e D_s , para sua posterior variação e verificação do ajuste da curva do HSDM com os dados experimentais (minização da somatória quadrática dos resíduos), e compreender a influência dos parâmetros no comportamento da curva gerada pelo modelo, realizou-se uma análise de sensibilidade.

Para isso, simulou-se o HSDM considerando as características físicas do carvão ativado (diâmetro e massa específica), uma concentração inicial de MIB de 100 ng/L, e os parâmetros da isoterma de Freundlich, para as três dosagens de CAP avaliadas (10 mg/L, 20 mg/L e 40 mg/L). Em cada simulação, um dos fatores do HSDM era mantido fixo, enquanto variava-se o outro fator em diversos níveis de ordem de grandeza, conforme valores característicos encontrados na literatura (WORCH, 2012).

Nos gráficos da Figura 45 e Figura 46, representam-se respectivamente as curvas geradas para cada dosagem de CAP e as diversas combinações de valores para os parâmetros k_L e D_s .

Pode-se observar que, para as mesmas condições de estado e valor fixo de D_s (colunas na Figura 45), valores maiores de k_L significam uma maior inclinação do trecho inicial descendente da curva. Essa diferença é mais evidente para k_L aumentando de $5 \cdot 10^{-4}$ m/s para $5 \cdot 10^{-3}$ m/s. Para o aumento de k_L de $5 \cdot 10^{-3}$ m/s a $5 \cdot 10^{-2}$ m/s, o impacto na inclinação da curva é menos perceptível, indicando que mesmo com a mudança de ordem de grandeza, o processo de transferência de massa já se mostra rápido o suficiente.

Para as mesmas condições de estado e valor fixo de k_L (colunas da Figura 46), valores maiores de D_s significam uma mudança mais rápida da inclinação da curva, de descendente vertical para assintótica horizontal, rumo ao equilíbrio do processo de transferência de massa entre as fases líquida e sólida. Essa diferença é mais evidente para D_s aumentando de $1 \cdot 10^{-15}$ m²/s a $1 \cdot 10^{-14}$ m²/s, e passa a ser menos perceptível ou insignificante (muda-se uma ordem de grandeza, mas não se observa mudança na curva) para valores maiores de $1 \cdot 10^{-14}$ m²/s até $1 \cdot 10^{-12}$ m²/s, para valores de k_L menores que $1 \cdot 10^{-3}$ m/s; e de $1 \cdot 10^{-13}$ m²/s até $1 \cdot 10^{-12}$ m²/s para valores de k_L maiores.

Comparando o comportamento das curvas do HSDM com os dados experimentais, estes situam-se ao redor das curvas referentes a k_L de 1.10^{-3} m/s, e D_s de 1.10^{-14} m²/s, daí sua escolha como valores iniciais empregados na otimização dos ajustes do modelo.

Figura 45. Curvas do HSDM – diferenças devido variação do valor do parâmetro k_L , mantendo-se o valor de D_s constante, para cada dosagem de CAP.

Figura 46. Curvas do HSDM – diferenças devido variação do valor do parâmetro D_s , mantendo-se o valor de k_L constante, para cada dosagem de CAP.

5.3.2. Resultados iniciais – otimização sem restrição

Uma vez selecionados os valores iniciais para os parâmetros k_L e D_s , foram realizadas as simulações do HSDM e a otimização do ajuste deste aos dados experimentais. Os resultados obtidos para os parâmetros que retornaram o mínimo valor da somatória quadrática dos resíduos de ajuste do modelo estão reunidos na Tabela 14. Nela apresentam-se também os valores calculados para o adimensional característico do processo de adsorção, o número de Biot.

Tabela 14. Resultados da simulação do HSDM e otimização dos parâmetros k_L e D_s visando o melhor ajuste da curva aos pontos experimentais.

Ensaio	Turbidez (UNT)	Dosagem Coagulante (mg/L)	Dosagem CAP (mg/L)	k_L ($10^{-3} \cdot m/s$)	D_s ($10^{-14} \cdot m^2/s$)	Biot (-)	ΣRes^2
A.1	0	0	10	3,0	2,1	6,20	2,94%
A.2	0	0	20	2,0	1,0	7,35	0,94%
A.3	0	0	40	1,9	0,6	11,69	0,27%
B.1	0	10	10	2,0	0,5	13,11	8,58%
B.2	0	10	20	2,2	1,0	8,37	2,83%
B.3	0	10	40	1,9	1,0	6,46	0,06%
B.4	0	20	10	2,8	2,0	4,76	3,29%
B.5	0	20	20	2,4	1,0	8,33	0,45%
B.6	0	20	40	3,1	28,0	0,38	0,09%
B.7	0	50	10	2,5	2,0	4,85	3,30%
B.8	0	50	20	2,3	1,1	7,65	1,14%
B.9	0	50	40	2,1	19,0	0,40	0,01%
C.1	5	10	10	2,0	0,8	9,20	8,74%
C.2	5	10	20	2,4	1,1	8,33	4,12%
C.3	5	10	40	2,1	11,5	0,66	0,09%
C.4	5	20	10	1,8	0,4	14,16	5,13%
C.5	5	20	20	1,5	0,3	18,14	1,59%
C.6	5	20	40	1,9	0,5	12,07	0,44%
C.7	5	50	10	3,3	1,6	6,54	2,69%
C.8	5	50	20	4,1	3,0	5,36	0,93%
C.9	5	50	40	2,1	8,5	0,95	0,13%
D.1	20	10	10	3,7	2,0	7,25	4,73%
D.2	20	10	20	1,7	0,3	23,83	5,16%
D.3	20	10	40	2,0	0,6	11,83	0,94%
D.4	20	20	10	1,9	1,0	7,41	5,24%
D.5	20	20	20	2,0	0,5	14,71	3,30%
D.6	20	20	40	1,7	0,5	12,15	0,54%
D.7	20	50	10	2,3	1,8	4,78	1,79%
D.8	20	50	20	3,1	2,5	4,49	0,43%

Tabela 14. Resultados da simulação do HSDM e otimização dos parâmetros k_L e D_s visando o melhor ajuste da curva aos pontos experimentais.

Ensaio	Turbidez (UNT)	Dosagem Coagulante (mg/L)	Dosagem CAP (mg/L)	k_L ($10^{-3} \cdot \text{m/s}$)	D_s ($10^{-14} \cdot \text{m}^2/\text{s}$)	Biot (-)	ΣRes^2
D.9	20	50	40	2,1	11,5	0,66	0,09%
E.1	100	10	10	2,0	0,6	13,27	7,07%
E.2	100	10	20	2,0	0,5	15,89	3,83%
E.3	100	10	40	2,0	0,5	15,89	1,47%
E.4	100	20	10	1,9	1,0	7,76	7,23%
E.5	100	20	20	1,6	0,5	12,37	1,32%
E.6	100	20	40	2,0	0,5	15,94	0,22%
E.7	100	50	10	4,2	2,5	6,62	1,62%
E.8	100	50	20	2,9	13,5	0,84	0,12%
E.9	100	50	40	2,3	20,5	0,44	0,02%

Pelos valores das somatórias quadráticas dos resíduos serem baixos (maioria menor que 4%), como apresentado no gráfico box-plot da Figura 47, observa-se que, de um modo geral, o ajuste do modelo aos dados experimentais foi bastante satisfatório.

Figura 47. Diagramas box-plot para a somatória quadrática de resíduos do ajuste do HSDM aos dados experimentais – simulações com variação livre dos parâmetros k_L e D_s .

Os valores de k_L apresentaram variação dentro de uma mesma ordem de grandeza ($1 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$). Esta variação pode ser observada nos gráficos box-plot da Figura 48, agrupados por cada um dos fatores variáveis estudados. Para uma análise mais precisa do impacto das diferentes dosagens de CAP e de coagulante, e dos níveis de turbidez no processo de adsorção de MIB, foi realizada uma análise estatística (ANOVA), apresentada no capítulo 5.6.

Figura 48. Diagramas box-plot do parâmetro k_L , agrupado para cada um dos fatores variáveis estudados (a. dosagem de CAP; b. dosagem de coagulante; c. nível de turbidez na água).

Antes disso, porém, convém analisar a variação dos resultados para o parâmetro D_s (Figura 49). Conforme hipóteses levantadas na seção 3.4, a influência da aplicação de

coagulante e da presença da turbidez traduz-se como uma resistência adicional à transferência do adsorvato da fase líquida para a fase sólida (partícula de CAP). Assim, como o parâmetro D_s representa o coeficiente de difusão pela superfície da partícula, ou seja, o processo de transferência interna de massa, seu valor não deve ser impactado pelos interferentes considerados (coagulante e turbidez).

Para os ensaios com dosagem de CAP de 10 mg/L e de 20 mg/L, de fato, não se observa uma variação expressiva dos valores de D_s . Para a dosagem de CAP de 40 mg/L, por outro lado, observa-se uma grande variação dos valores, inclusive com aumento de uma ordem de grandeza, de 1.10^{-14} m²/s para 1.10^{-13} m²/s.

Como observado na análise de sensibilidade, quanto maior o valor de D_s , mais brusca é a mudança da curva do modelo de descendente vertical para assintótica horizontal. Os dados experimentais para a dosagem de CAP de 40 mg/L indicam uma queda brusca da concentração de MIB já no início dos ensaios (5 minutos) para níveis próximos do limite de detecção do composto. Entende-se, então, que o processo de otimização dos parâmetros tentou ao máximo ajustar a curva à essa queda brusca dos dados experimentais, minimizando $\sum \text{Res}^2$ e, pelo método de busca direta utilizado, procurou-se valores cada vez maiores de D_s para tal. Estes valores, entretanto, não possuem significado físico, de modo que optou-se por adotar um valor constante de D_s e repetir as simulações e otimizações apenas variando o parâmetro k_L .

O valor considerado para D_s é a média dos valores obtidos para as dosagens de CAP de 10 mg/L e 20 mg/L, igual a $1,7.10^{-14}$ m²/s. Os resultados das novas simulações são apresentados na próxima seção.

(a)

(b)

(c)

Figura 49. Diagramas box-plot do parâmetro D_s , agrupado para cada um dos fatores variáveis estudados (a. dosagem de CAP; b. dosagem de coagulante; c. nível de turbidez na água).

Por fim, analisa-se a variação do número de Biot para os cenários ensaiados (Figura 50). Os valores obtidos para este adimensional encontram-se, em sua maioria, na faixa intermediária ($1,0 < Bi < 30$), indicando que tanto a transferência externa quanto intraparticular limitam a adsorção. Porém, os valores estão concentrados na faixa entre 0 e 15, de modo que estão mais próximos do limite inferior, indicando a maior sensibilidade a variações de k_L (TRAEGNER e SUIDAN, 1989; CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Figura 50. Diagramas box-plot do adimensional número de Biot, agrupado para cada um dos fatores variáveis estudados (a. dosagem de CAP; b. dosagem de coagulante; c. nível de turbidez na água).

5.3.3. Resultados refinados – otimização com restrição

Realizando novamente as simulações e otimização do ajuste do HSDM aos dados experimentais, considerando um valor fixo para o parâmetro D_s igual a $1,7 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, foram obtidos novos valores do parâmetro k_L e consequentemente para o número de Biot. Os resultados estão reunidos na Tabela 15. As curvas obtidas para cada ensaio são apresentadas no Apêndice C.

Na Figura 51, observa-se que os valores das somatórias quadráticas dos resíduos do ajuste mantiveram-se ainda bastante baixos e satisfatórios, com boa parte dos valores abaixo de 5%. Assim, o fato de o valor de D_s ser constante em todos os ensaios não prejudicou o ajuste do HSDM aos dados experimentais, demonstrando uma menor sensibilidade do modelo a variações deste parâmetro para a aplicação estudada.

Figura 51. Diagramas box-plot para a somatória quadrática de resíduos do ajuste do HSDM aos dados experimentais – simulações com valor de D_s constante.

Tabela 15. Resultados da Simulação do HSDM e otimização do parâmetro k_L , visando o melhor ajuste da curva aos pontos experimentais, com valor constante para o parâmetro D_s

Ensaio	Turbidez (UNT)	Dosagem Coagulante (mg/L)	Dosagem CAP (mg/L)	k_L ($10^{-3} \cdot \text{m/s}$)	Biot	ΣRes^2
A.1	0	0	10	2.90	7.5	3,18%
A.2	0	0	20	1.75	3.9	1,32%
A.3	0	0	40	1.40	2.9	0,61%
B.1	0	10	10	1.90	4.0	11,58%
B.2	0	10	20	2.10	4.6	3,11%
B.3	0	10	40	1.50	3.0	0,31%
B.4	0	20	10	2.30	5.0	3,22%
B.5	0	20	20	2.25	4.9	0,75%
B.6	0	20	40	1.65	3.6	1,22%
B.7	0	50	10	3.20	7.4	3,02%
B.8	0	50	20	1.45	3.2	1,49%
B.9	0	50	40	1.50	3.3	0,54%
C.1	5	10	10	1.80	4.3	9,15%
C.2	5	10	20	1.75	4.2	4,47%
C.3	5	10	40	1.45	3.5	0,48%
C.4	5	20	10	2.80	5.6	9,25%
C.5	5	20	20	2.05	4.2	3,67%
C.6	5	20	40	2.05	4.2	0,77%
C.7	5	50	10	1.50	2.9	3,09%
C.8	5	50	20	1.35	2.6	2,12%
C.9	5	50	40	1.45	2.8	0,47%
D.1	20	10	10	2.10	4.7	5,37%
D.2	20	10	20	1.70	3.8	8,20%
D.3	20	10	40	1.35	2.9	1,34%
D.4	20	20	10	2.20	5.3	5,49%
D.5	20	20	20	1.40	3.3	4,69%
D.6	20	20	40	1.45	3.4	0,86%
D.7	20	50	10	2.60	6.0	1,73%
D.8	20	50	20	2.05	4.5	1,06%
D.9	20	50	40	1.70	3.6	0,47%
E.1	100	10	10	3.00	5.8	10,34%
E.2	100	10	20	2.80	6.5	5,08%
E.3	100	10	40	1.65	3.8	1,99%
E.4	100	20	10	2.30	5.0	7,27%
E.5	100	20	20	2.40	5.2	2,53%
E.6	100	20	40	1.65	3.6	0,51%
E.7	100	50	10	3.50	8.2	3,02%
E.8	100	50	20	2.50	5.9	0,89%
E.9	100	50	40	1.80	4.2	0,64%

Os diagramas box-plot da Figura 52 apresentam os valores de k_L compilados por variável, com o intuito de se observar as tendências isoladas de cada uma delas sobre o valor do parâmetro do HSDM, uma vez que se agrupam os resultados para os outros dois fatores.

(a)

(b)

(c)

Figura 52. Diagramas box-plot para o parâmetro k_L em função de um dos fatores: (a) dosagem de CAP, (b) dosagem de coagulante e (c) turbidez da água.

Com o aumento da dosagem de CAP, observa-se uma diminuição nítida no valor de k_L , mesmo com as curvas apresentando maior inclinação no ramo inicial descendente (Figura 52 e Figura 54). A taxa de transferência da fase líquida para a fase sólida então diminui com o aumento da dosagem de CAP, mas ainda o processo como um todo é mais rápido, pelo fato de se distribuir mais o adsorvato pelo adsorvente (há mais superfície disponível), diminuindo-se então o valor da concentração de MIB na superfície externa do carvão ativado em pó (C^*) e consequentemente aumentando-se o gradiente de concentração entre fases (C menos C^*). Isso pode ser observado nos gráficos apresentados no Apêndice C, através das curvas das concentrações adimensionais X e X^* .

Para a dosagem de coagulante, observam-se efeitos diversos, a depender da faixa de variação dos valores de dosagem aplicada (Figura 55).

Com o aumento da dosagem de coagulante de 10 mg/L para 20 mg/L, quando há turbidez presente (independente do nível desta), percebe-se uma diminuição no valor de k_L , e uma consequente queda na inclinação do trecho inicial descendente da curva. Este comportamento é mais evidente combinado com baixa e média dosagem de CAP (10 mg/L e 20 mg/L). Para dosagem alta de CAP (40 mg/L), percebe-se também a diminuição no valor de k_L , mas as curvas se mantêm mais próximas, dada a rápida remoção causada pela maior disponibilidade de superfície para adsorção. Assim, neste caso o aumento de dosagem de coagulante tem um efeito negativo para a remoção de MIB pelo CAP, o que foi observado também na análise qualitativa para as situações de baixa e média turbidez.

Na ausência de turbidez, porém, percebe-se o efeito contrário: com o aumento da dosagem de coagulante de 10 mg/L para 20 mg/L, o valor de k_L aumenta (no caso de CAP de 20 mg/L, se mantém), com um consequente aumento na inclinação do trecho inicial descendente da curva, ou seja, um efeito positivo para a remoção de MIB pelo CAP. Na análise qualitativa o que se observou com este aumento de dosagem de coagulante sem turbidez presente, foi um comportamento semelhante tanto para o cenário com 10 mg/L e 20 mg/L de CAP, e uma melhora no cenário com 40 mg/L de CAP.

Verifica-se então um efeito interativo entre os fatores dosagem de coagulante e presença de turbidez na água. Presume-se assim que, na ausência de turbidez, o coagulante desestabiliza apenas as partículas suspensas de CAP, o que facilitaria a ligação do MIB em sua superfície. Pode ocorrer agregação destas partículas de carvão durante a etapa de floculação (entre si e com o hidróxido metálico), mas isto não impacta negativamente a disponibilidade de superfície de interface líquido-sólido a ponto de prejudicar o processo de adsorção. O floco formado pelo hidróxido metálico, por sua vez, não tem tamanho e estrutura suficientes para

englobar as partículas de CAP. Conforme apresentado por Decrey *et al.* (2020), a cinética de adsorção é mais rápida que a de agregação das partículas, o que justificaria essa ausência de impacto negativo. Por outro lado, a combinação de coagulante e turbidez resulta na formação de flocos mais coesos, já que o coagulante desestabiliza tanto a suspensão coloidal quanto de CAP, permitindo assim que as partículas sólidas se agreguem. Com isso, o carvão ativado em pó é envolto pelo floco formado, tendo sua capacidade de adsorção blindada, ao se diminuir a disponibilidade de superfície de interface líquido-sólido, conforme apresentado por Ho e Newcombe (2005).

Com o aumento da dosagem de coagulante de 20 mg/L para 50 mg/L, para o cenário sem turbidez, observou-se na análise qualitativa uma manutenção ou piora da eficiência de remoção de MIB. Analisando os resultados quantitativos da modelagem, observa-se uma diminuição do valor de k_L , porém menos evidente na inclinação da curva – entende-se que com mais coagulante, mesmo sem turbidez, já começa a formação de flocos com o CAP e um bloqueio parcial da superfície de interface para adsorção (flocos grandes porém dispersos, não coesos), diferença que fica mais evidente quanto maior a relação massa/massa entre coagulante e CAP.

Já na presença de turbidez, independente do nível desta, na análise qualitativa observou-se sempre uma melhora na eficiência de remoção de MIB pelo CAP com o aumento da dosagem de coagulante de 20 mg/L para 50 mg/L. Pelos resultados da modelagem, verifica-se para esta situação, de fato, um aumento no valor de k_L e na inclinação do trecho inicial descendente da curva, diferença esta também mais expressiva quanto maior a relação massa/massa entre coagulante e CAP. Para dosagens menores de CAP (maior relação massa coagulante/massa CAP), presume-se que há maior desestabilização das partículas em suspensão na água, mas com maior dificuldade de encontro do CAP com os flocos; a adsorção do MIB no CAP, nestas condições, ocorre em maior velocidade que a sua incorporação nos flocos formados pelos sólidos suspensos e hidróxido metálico. Para dosagens maiores de carvão (menor relação massa/massa), pode haver apenas o efeito do arraste com os flocos dispersos formados, sem englobar totalmente as partículas de carvão.

Em resumo, o efeito interativo entre coagulante e turbidez na adsorção de MIB em CAP traduz-se em:

- na ausência de turbidez:
  - aumenta-se o valor de k_L com o aumento da dosagem de coagulante de 10 mg/L para 20 mg/L, dada a desestabilização das partículas pelo sal metálico e

facilitação da ligação MIB-CAP, com floco pequeno incapaz de envolver o carvão;

- diminui-se o valor de k_L com o aumento da dosagem de 20 mg/L para 50 mg/L, devido à formação de floco disperso, que engloba parcialmente o CAP (embora na análise qualitativa não serem observadas mudanças significativas de comportamento nas eficiências de remoção, salvo para a dosagem mais alta de CAP).
- na presença de turbidez:
  - com o aumento da dosagem de coagulante de 10 mg/L para 20 mg/L, diminui-se o valor de k_L , devido à incorporação de CAP no floco coeso formado por coagulante e sólidos suspensos; e
  - com o aumento da dosagem de 20 mg/L para 50 mg/L, aumenta-se o valor de k_L , dada a maior desestabilização das partículas e facilitação da ligação MIB-CAP, com cinética mais rápida que a formação de floco, os quais são maiores e dispersos, e não englobam a partícula de carvão totalmente.

Pelo gráfico de box-plot na Figura 52, observa-se que, de modo geral, ocorre uma diminuição dos valores de k_L quando se aumenta a dosagem de coagulante de 10 mg/L para 20 mg/L, com posterior aumento nestes valores com a passagem da dosagem de coagulante de 20 mg/L para 50 mg/L. Com 10 mg/L de coagulante, a relação massa/massa deste com CAP é menor ou igual a 1,0, assim há algum efeito de desestabilização de partículas, mas não o suficiente para agregação em flocos coesos que englobem o CAP. Com 20 mg/L, há maior efeito interativo, dado que a relação massa/massa entre coagulante e CAP oscila próxima de 1,0. Com dosagem de 50 mg/L de coagulante, a relação é sempre maior que 1,0, evidenciando um forte efeito de desestabilização de partículas aliada à manutenção parcial da disponibilidade de área para adsorção em CAP, apenas acoplado (não completamente envolto) a grandes flocos irregulares.

Na Figura 53, pode-se observar a tendência de aumento no valor de k_L com o aumento da relação massa de coagulante / massa de CAP (a equação de regressão é apresentada apenas como indicativo desta tendência crescente).

Figura 53. Parâmetro k_L em função da relação entre massas aplicadas de coagulante e CAP .

O efeito isolado da turbidez sobre os valores de k_L e variações na inclinação do trecho inicial descendente da curva é muito pouco evidente pelos gráficos box-plot da Figura 52 e pelas curvas da Figura 56. Fixando-se as dosagens de coagulante e CAP, o valor de k_L pouco varia com a variação de turbidez. Sua maior expressão, de fato, encontra-se na interação com o coagulante e o impacto na formação de flocos, conforme já explicado – assim, seu efeito maior encontra-se mais na ausência ou presença, do que nos diversos níveis quando presente.

Por fim, novamente, os valores obtidos para adimensional Biot encontram-se agora todos na faixa intermediária ($1,0 < Bi < 30$), indicando que tanto a transferência externa quanto intraparticular limitam a adsorção. Porém, os valores estão concentrados na faixa entre 2,6 e 8,2, de modo que estão mais próximos do limite inferior, confirmando a maior sensibilidade a variações de k_L , quando comparado com D_s (TRAEGNER e SUIDAN, 1989; CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Na Figura 57 apresenta-se um resumo global da análise dos resultados para k_L desenvolvida nesta seção, considerando os impactos causados no valor do parâmetro pela variação da dosagem de coagulante, e pela presença de turbidez na água bruta.

Figura 54. Curvas do HSDM para concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, agrupada por dosagem de CAP aplicada, para as diferentes combinações de turbidez na água bruta e dosagem de coagulante aplicada.

Figura 55. Curvas do HSDM para concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, agrupada por dosagem de coagulante aplicada, para as diferentes combinações de turbidez na água bruta e dosagem de CAP aplicada.

Figura 56. Curvas do HSDM para concentração remanescente relativa de MIB ao longo do tempo de ensaio, para diferentes níveis de turbidez, em cada combinação de dosagens aplicadas de CAP e coagulante.

Figura 57. Resumo da análise de impacto da dosagem de coagulante e da presença de turbidez no valor do parâmetro k_L do HSDM.

5.4. Verificação do modelo proposto

Na seção 4.3, foi proposto um modelo conceitual para o mecanismo de transferência externa de massa, da fase líquida para a fase sólida, com a presença de coagulante. Admitiu-se que a precipitação de hidróxido metálico e demais partículas presentes na água bruta ocorra de forma homogênea no entorno das partículas de CAP, e assumiu-se uma resistência adicional no processo de transferência externa de massa conforme apresentado na Figura 22.

Assim, considerou-se a ocorrência de dois mecanismos de transferência em série, representados em conjunto pela Equação 74, onde k_g ($L.T^{-1}$) é coeficiente global de transferência externa de massa, que incorpora ambos os processos de transferência de massa na fase líquida e na fase sólida (pelo floco que envolve a partícula de CAP):

$$J = \frac{k_L \cdot k_S \cdot (C - C^*)}{(k_L + k_S)} = k_g \cdot (C - C^*) \quad (74)$$

Ferreira Filho *et al.* (2013) propuseram que quanto maior o tamanho do floco, menor o valor de k_S , e maior será sua influência em k_g e na cinética de adsorção. Assim, a hipótese estudada é: se porventura o processo de transferência de massa no floco sólido for muito menor do que quando comparado com a fase líquida ($k_S \ll k_L$), o processo de transferência de massa deverá ser controlado pela camada sólida envolvendo a partícula de CAP, indicando maior influência da coagulação e floculação no processo de adsorção. Se os valores de k_L e k_S apresentarem mesma ordem de magnitude, ambos se tornam significantes no processo de transferência. Um exemplo disto pode ser observado nos valores da Tabela 16:

Tabela 16. Comparação da ordem de magnitude dos parâmetros k_L e k_S e sua influência no valor de k_g .

k_L ($\times 10^{-3}$ m/s)	k_S ($\times 10^{-3}$ m/s)	k_g ($\times 10^{-3}$ m/s)
1.0	0.1	0.09
1.0	1.0	0.50
1.0	10	0.91

Considerou-se primeiramente os valores de k_L para cada dosagem de CAP, obtidos nas simulações do HSDM para ajuste aos dados experimentais dos ensaios sem qualquer dosagem de coagulante (A.1, A.2 e A.3). Para os demais ensaios, o valor do parâmetro obtido foi considerado como k_g , e desta forma foi possível calcular o valor de k_S para os demais ensaios utilizando-se o k_L para a dosagem de CAP correspondente. Os resultados para os valores de k_S são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Resultados da Simulação do HSDM – parâmetros k_G , k_L e k_S

Ensaio	Turbidez (UNT)	Dosagem Coagulante (mg/L)	Dosagem CAP (mg/L)	k_L ($10^{-3} \cdot m/s$)	k_G ($10^{-3} \cdot m/s$)	k_S ($10^{-3} \cdot m/s$)
A.1	0	0	10	2,90	-	-
A.2	0	0	20	1,75	-	-
A.3	0	0	40	1,40	-	-
B.1	0	10	10	-	1,90	5,51
B.2	0	10	20	-	2,10	-10,50
B.3	0	10	40	-	1,50	-21,00
B.4	0	20	10	-	2,30	11,12
B.5	0	20	20	-	2,25	-7,87
B.6	0	20	40	-	1,65	-9,24
B.7	0	50	10	-	3,20	-30,93
B.8	0	50	20	-	1,45	8,46
B.9	0	50	40	-	1,50	-21,00
C.1	5	10	10	-	1,80	4,75
C.2	5	10	20	-	1,75	(*)
C.3	5	10	40	-	1,45	-40,60
C.4	5	20	10	-	2,80	81,20
C.5	5	20	20	-	2,05	-11,96
C.6	5	20	40	-	2,05	-4,42
C.7	5	50	10	-	1,50	3,11
C.8	5	50	20	-	1,35	5,91
C.9	5	50	40	-	1,45	-40,60
D.1	20	10	10	-	2,10	7,61
D.2	20	10	20	-	1,70	59,50
D.3	20	10	40	-	1,35	37,80
D.4	20	20	10	-	2,20	9,11
D.5	20	20	20	-	1,40	7,00
D.6	20	20	40	-	1,45	-40,60
D.7	20	50	10	-	2,60	25,13
D.8	20	50	20	-	2,05	-11,96
D.9	20	50	40	-	1,70	-7,93
E.1	100	10	10	-	3,00	-87,00
E.2	100	10	20	-	2,80	-4,67
E.3	100	10	40	-	1,65	-9,24
E.4	100	20	10	-	2,30	11,12
E.5	100	20	20	-	2,40	-6,46
E.6	100	20	40	-	1,65	-9,24
E.7	100	50	10	-	3,50	-16,92
E.8	100	50	20	-	2,50	-5,83
E.9	100	50	40	-	1,80	-6,30

(*) não foi possível calcular pois $k_G = k_L$.

Dois aspectos são imediatamente observados para os valores de k_s . Primeiro, a ordem de magnitude dos valores (dezenas) é maior que dos valores de k_L (unidades), o que era matematicamente esperado, dado que os valores de k_G são da mesma ordem de grandeza dos de k_L . Isto reforça a hipótese de que quanto menor o valor de k_s em relação a k_L , maior a influência da resistência adicional gerada pelo floco formado pela adição de coagulante e pela presença de turbidez – valores altos de k_s refletem a pequena influência observada nas análises qualitativas apresentadas. De fato, uma influência grande só seria válida se os valores de k_G obtidos nas simulações do HSDM resultassem em uma ordem de grandeza muito menor do que os de k_L , o que não ocorreu (são valores diferentes, porém ainda de mesma magnitude).

Além disso, observa-se que há mais valores negativos de k_s (21 no total, destacados em vermelho na Tabela 17) do que positivos (14 valores, destacados em azul). A princípio, poder-se-ia afirmar que estes valores negativos não tem significado físico, dado que são esperados sempre valores positivos para estes parâmetros – significaria, de fato, um fluxo contrário ao gradiente de concentração, indo do menos concentrado para o mais concentrado. Entretanto, pode-se explicar esse comportamento da seguinte forma:

- **Valores positivos de k_s :** ocorrem quando **k_G é menor que k_L** . Neste caso, observou-se, para uma mesma dosagem de CAP, uma diminuição na inclinação da curva, e, logo, uma menor remoção de MIB pela adsorção em CAP. Fica nítida então a **resistência à transferência de massa entre fases**, gerada pela camada de coagulante e turbidez envolvendo a partícula de CAP, ou seja, o floco formado.
- **Valores negativos de k_s :** ocorrem quando **k_G é maior que k_L** . Nesta situação, observou-se, para uma mesma dosagem de CAP, aumento da inclinação do trecho inicial descendente da curva obtido do HSDM dos ensaios sem coagulante e turbidez para os que contavam com a presença destes fatores, indicando maiores remoções de MIB. Não se observou, neste casos, uma resistência adicional à transferência de massa causada pela dosagem de coagulante ou pela presença de turbidez (ou ambas em conjunto, dado seu efeito interativo) – pelo contrário, houve **contribuição** do coagulante (maior desestabilização das partículas) e da turbidez (efeito interativo com coagulante na formação do floco), mesmo que pouco expressiva na prática.

Pode-se ainda notar, pelos gráficos apresentados na Figura 58 e na Figura 59, que a maioria dos valores positivos e maiores de k_s estão relacionados a baixas dosagens de CAP (principalmente 10 mg/L), e quando se observam as maiores relações entre massa de coagulante e massa de carvão (dosagem de 20 mg/L de coagulante, contra 10 mg/L).

(a)

(b)

(c)

Figura 58. Diagramas box-plot para o parâmetro k_s em função de um dos fatores: (a) dosagem de CAP, (b) dosagem de coagulante e (c) turbidez da água.

Figura 59. Parâmetro k_s em função da relação entre massa de coagulante e massa de CAP aplicadas.

Assim, os valores obtidos para k_s condizem com o comportamento geral da cinética de transferência de massa observada, porém, dado que fisicamente não faz sentido se ter valores negativos para este parâmetro, deve-se propor uma nova alternativa a ser considerada na modelagem matemática do processo.

5.5. Proposição de modelo alternativo

Dado que o efeito da dosagem de coagulante e da presença de turbidez na água sobre o processo de adsorção de MIB em CAP resulta da interação entre os dois fatores, variáveis estas que definem as características do meio em que ocorre a transferência de massa, foi proposta então uma nova abordagem para o modelo conceitual do fenômeno em questão.

Admitiu-se nesta nova configuração que a coagulação e floculação ocasionadas pela adição de coagulante, desestabilização das partículas coloidais, formação de flocos e precipitação de hidróxido metálico e demais partículas presentes na água bruta não mais causam uma resistência adicional no processo de transferência externa de massa, mas sim provocam uma modificação no meio, que pode tanto prejudicar quanto contribuir para o processo de adsorção.

Assim, considerou-se o seguinte equacionamento para o fluxo de transferência de massa no processo de adsorção:

$$J = k_M \cdot k_L \cdot (C - C^*) = k_g \cdot (C - C^*) \quad (75)$$

$$k_g = k_M \cdot k_L \quad (76)$$

Na Equação 76, o coeficiente k_M (adimensional) passa a representar as modificações causadas no meio pela dosagem de coagulante e presença de turbidez na água. Combinado com o processo de transferência de massa da fase líquida para fase sólida (k_L), resulta-se o coeficiente global de transferência externa de massa k_g obtido nas simulações do HSDM. Os resultados para os valores de k_M são apresentados na Tabela 18 e nos gráficos box-plot da Figura 60.

Considera-se que as modificações no meio causadas pela adição de coagulante e pela presença de turbidez interferem positivamente no processo de adsorção de MIB em CAP quando o valor de k_M é maior que 1,0 ($k_g > k_L$). Se o valor de k_M é menor do 1,0 há indícios que as modificações causadas no meio interferem negativamente no processo de transferência de massa entre as fases líquida e sólida ($k_g < k_L$).

Na dosagem de CAP de 10 mg/L, observa-se maior interferência negativa das modificações no meio. Para a dosagem de 20 mg/L, observa-se valores de k_M tanto maiores quanto menores do que 1,0. Para 40 mg/L de CAP, observa-se prioritariamente interferência positiva das modificações ($k_M > 1,0$). Para as dosagens de coagulante, também se observam três comportamentos diferentes: para 10 mg/L, há valores de k_M tanto maiores quanto menores que 1,0; para 20 mg/L, prioritariamente os valores de k_M são menores que 1,0; e para 50 mg/L, os valores de k_M são em sua maioria maiores que 1,0.

Tabela 18. Resultados da Simulação do HSDM – parâmetros k_g , k_L e k_M

Ensaio	Dosagem Coagulante (mg/L)	Turbidez (UNT)	Dosagem CAP (mg/L)	k_L (10^{-3} m/s)	k_g (10^{-3} m/s)	k_M (-)
A.1	0	0	10	2,90	-	-
A.2	0	0	20	1,75	-	-
A.3	0	0	40	1,40	-	-
B.1	10	0	10	-	1,90	0,66
B.2	10	0	20	-	2,10	1,20
B.3	10	0	40	-	1,50	1,07
C.1	10	5	10	-	2,30	0,79
C.2	10	5	20	-	2,25	1,29
C.3	10	5	40	-	1,65	1,18
D.1	10	20	10	-	3,20	1,10
D.2	10	20	20	-	1,45	0,83
D.3	10	20	40	-	1,50	1,07
E.1	10	100	10	-	1,80	0,62
E.2	10	100	20	-	1,75	1,00
E.3	10	100	40	-	1,45	1,04
B.4	20	0	10	-	2,80	0,97
B.5	20	0	20	-	2,05	1,17
B.6	20	0	40	-	2,05	1,46
C.4	20	5	10	-	1,50	0,52
C.5	20	5	20	-	1,35	0,77
C.6	20	5	40	-	1,45	1,04
D.4	20	20	10	-	2,10	0,72
D.5	20	20	20	-	1,70	0,97
D.6	20	20	40	-	1,35	0,96
E.4	20	100	10	-	2,20	0,76
E.5	20	100	20	-	1,40	0,80
E.6	20	100	40	-	1,45	1,04
B.7	50	0	10	-	2,60	0,90
B.8	50	0	20	-	2,05	1,17
B.9	50	0	40	-	1,70	1,21
C.7	50	5	10	-	3,00	1,03
C.8	50	5	20	-	2,80	1,60
C.9	50	5	40	-	1,65	1,18
D.7	50	20	10	-	2,30	0,79
D.8	50	20	20	-	2,40	1,37
D.9	50	20	40	-	1,65	1,18
E.7	50	100	10	-	3,50	1,21
E.8	50	100	20	-	2,50	1,43
E.9	50	100	40	-	1,80	1,29

Figura 60. Diagramas box-plot para o parâmetro k_M em função de um dos fatores: (a) dosagem de CAP, (b) dosagem de coagulante e (c) turbidez da água.

A partir disso, convém-se analisar o comportamento de k_M em função da relação de massa de coagulante / massa de carvão ativado. Pela Figura 61, pode-se observar que quanto maior a relação entre massas, que ocorrem para as menores dosagens de CAP, os valores de k_M são menores que 1,0, indicando assim interferência prejudicial no processo de adsorção. Para

valores menores da relação entre massas, conforme se aumenta a dosagem de CAP em relação à de coagulante, a tendência é de melhorias no processo de adsorção devido às modificações causadas no meio pela adição de coagulante.

Figura 61. Parâmetro k_M em função da relação entre massa de coagulante e massa de CAP aplicadas.

Em relação à turbidez, observa-se que na ausência desta, há maior tendência de melhorias no processo de adsorção (valores de k_M mais concentrados acima de 1,0), enquanto na presença de turbidez não se observa um comportamento único, dado que os valores de k_M de fato se distribuem em torno de 1,0.

5.6. Análise estatística e influência dos fatores na variável resposta

A fim de se verificar os impactos observados na análise qualitativa dos dados experimentais, das curvas do HSDM e dos valores dos parâmetros do modelo, e dado que estes são bastante próximos, sem variações expressivas (de ordem de grandeza), realizou-se uma avaliação estatística destas variáveis resposta: k_L , k_S e k_M .

Dada a existência de três fatores (dosagem de CAP, dosagem de coagulante e turbidez na água), buscou-se analisar a influência de cada um deles e de suas interações nos valores obtidos para cada um dos parâmetros, utilizando-se primeiramente de um modelo de regressão generalizado, em que cada fator foi considerado como variável quantitativa. Em seguida, considerando apenas as variáveis estatisticamente significantes para cada resposta, ajustou-se

um modelo de ANOVA, considerando os fatores de forma qualitativa (apenas os níveis ensaiados).

Os resultados obtidos para o modelo de regressão para k_L são apresentados na Tabela 19:

Tabela 19. Resultados do modelo de regressão generalizado para k_L .³

Termo	Coef	EP	Valor-T	Valor-P
Constante	2,540	0,275	9,22	0,000
T (UNT)	-0,0113	0,0061	-1,85	0,075
Coag (mg/L)	0,0050	0,0093	0,54	0,591
CAP (mg/L)	-0,0278	0,0104	-2,67	0,012
T (UNT)*Coag (mg/L)	0,0004	0,0002	2,12	0,042
T (UNT)*CAP (mg/L)	0,0002	0,0002	1,03	0,313
Coag (mg/L)*CAP (mg/L)	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,0004	0,05	0,959
T (UNT)*Coag (mg/L)*CAP (mg/L)	$-1,0 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	-1,31	0,201

Pelos resultados de valor-p apresentados na Tabela 19, constata-se que, para um nível de significância de 5%, a interação de terceiro grau (envolvendo as três variáveis ao mesmo tempo), bem como as interações entre as dosagens de coagulante e CAP, e turbidez e dosagem de CAP não são estatisticamente significantes (valor-p maior que o nível de significância). O mesmo vale para as variáveis turbidez e dosagem de coagulante de forma isolada. Confirma-se, então, para um nível de significância de 5%, que há impacto no valor do parâmetro k_L devido às variações de dosagem de CAP e da interação entre turbidez e coagulante, conforme observado na análise qualitativa nas seções 5.2 e 5.3.

Entretanto, analisando os valores dos respectivos coeficientes de regressão, tem-se que, ainda que seja observada esta interferência da presença de turbidez na água bruta e da dosagem de coagulante, cuja interação resulta na formação de flocos que podem englobar e blindar as partículas de CAP, esta é muito pequena se comparada com a interferência causada pela variação da dosagem de CAP (0,0004 contra -0,0278 – o sinal negativo significa que quanto maior a dosagem de carvão, menor o valor da variável resposta k_L).

No ajuste de modelo de ANOVA, como a interação entre turbidez e dosagem de coagulante se mostrou significativa, as variáveis isoladas também foram incluídas nesta análise. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 20, e a partir deles confirma-se o impacto na

³ Coef: coeficientes de regressão, representam a mudança média na variável resposta para uma unidade de mudança na variável preditora, mantendo as outras preditoras na constante do modelo. EP: o erro padrão do coeficiente estima a incerteza de estimar os coeficientes a partir de dados amostrais, medindo assim a precisão da estimativa do coeficiente (quanto menor o EP, mais precisa é a estimativa). Valor-T: mede a razão entre o coeficiente e seu erro padrão, sendo utilizado para calcular o Valor-P, que por sua vez é usado para testar se o coeficiente é significativamente diferente de 0.

variação do parâmetro k_L devido aos diferentes níveis de dosagem de CAP e da interação entre dosagem de coagulante e de turbidez. Observa-se ainda que, desconsiderando as interações sem significância estatística, a variável dosagem de coagulante isoladamente impacta os valores de k_L , porém não se pode considerar tal impacto, dado o efeito combinado com a turbidez ser significativo.

Tabela 20. Resultados do modelo de ANOVA para k_L .⁴

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-F	Valor-P
T (UNT)	3	0,0778	0,02593	0,21	0,886
Coag (mg/L)	2	1,9726	0,98632	8,14	0,002
CAP (mg/L)	2	4,1756	2,08778	17,24	< 0,001
T (UNT)*Coag (mg/L)	6	2,0235	0,33725	2,78	0,036
Erro	22	2,6644	0,12111		
Total	35	10,9139			

O valor do erro padrão de regressão S foi de $0,348 \times 10^{-3}$ m/s). S representa a distância média em que os valores observados caem da linha de regressão. Convenientemente, ele informa como o modelo de regressão está errado usando as unidades da variável de resposta. Valores menores são melhores porque indicam que as observações estão mais próximas da linha ajustada (MINITAB, 2017).

O valor do coeficiente de determinação R^2 é calculado da seguinte forma:

$$R^2 = 1 - \frac{SQE}{SQT} = 1 - \frac{2,6644}{10,9139} = 0,756$$

Pelo valor obtido de 75,6%, pode-se considerar que o modelo de ANOVA explica bem a variação da variável resposta.

Na Figura 62, apresentam-se os gráficos resultantes da análise de resíduos do modelo de ANOVA, a partir dos quais é possível verificar as suposições fundamentais de normalidade, homocedasticidade e independência destes resíduos.

⁴ GL: graus de liberdade, indica o número de elementos independentes da soma dos quadrados. SQ: soma das distâncias ao quadrado, sendo SQ de cada fator o desvio da média do nível de fator estimado em torno da média global (soma dos quadrados entre tratamentos), SQ Erro o desvio de uma observação a partir de sua média de nível de fator correspondente (erro dentro de tratamentos) e SQ total a variação total nos dados. QM: quadrados médios, razão entre SQ do fator e GL do fator. Valor-F: estatística utilizada para o cálculo de Valor-P, sendo a razão entre QM fator e QM erro.

Figura 62. Gráficos da análise de resíduos do ajuste de modelo ANOVA para k_L .

Para o parâmetro k_S , os resultados do modelo de regressão generalizados são apresentados na Tabela 21:

Tabela 21. Resultados do modelo de regressão generalizado para k_S .

Termo	Coef	EP de Coef	Valor-T	Valor-P
Constante	42,2	23,4	1,80	0,083
T (UNT)	-0,993	0,453	-2,19	0,037
Coag (mg/L)	-0,550	0,734	-0,75	0,460
CAP (mg/L)	-1,314	0,871	-1,51	0,143
T (UNT)*Coag (mg/L)	0,0168	0,0143	1,18	0,250
T (UNT)*CAP (mg/L)	0,0283	0,0170	1,66	0,108
Coag (mg/L)*CAP (mg/L)	0,0067	0,0275	0,24	0,808
T (UNT)*Coag (mg/L)*CAP (mg/L)	-0,000406	0,000538	-0,76	0,457

Pelos resultados de valor-p apresentados na Tabela 21, constata-se que, para um nível de significância de 5%, as interações entre as variáveis não são estatisticamente significantes para o valor de k_S . A única variável que parece impactar nos valores do parâmetro k_S é a turbidez, fato que não foi verificado apenas pela observação dos valores e gráficos box-plot na seção 5.4.

No modelo de ANOVA para k_s , procurou-se ajustar qualitativamente aos três fatores principais e apenas às interações em que está presente o fator turbidez, dado que esta foi significativa na análise de regressão. Porém, os resultados obtidos indicam que, para um nível de significância de 5%, não há impacto no valor do parâmetro k_s devido às variações dos fatores isolados e nem da interação entre turbidez e coagulante. Porém, dado que o valor do coeficiente de determinação R^2 foi menor que 70% (64,31%), assume-se que o modelo ANOVA ajustado não explica bem a variação da variável resposta, mesmo estando satisfeitas as suposições fundamentais de normalidade, homocedasticidade e independência dos resíduos do modelo (Figura 63).

Tabela 22. Resultados do modelo de ANOVA para k_s .

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
T (UNT)	3	2891,4	963,8	1,45	0,268
Coag (mg/L)	2	833,7	416,8	0,63	0,547
CAP (mg/L)	2	1812,9	906,5	1,36	0,285
T (UNT)*Coag (mg/L)	6	6812,6	1135,4	1,71	0,187
T (UNT)*CAP (mg/L)	6	5635,0	939,2	1,41	0,273
Erro	15	9963,0	664,2		
Total	34	27913,1			

Figura 63. Gráficos da análise de resíduos do ajuste de modelo ANOVA para k_s .

Finalmente, para o parâmetro k_M , pelos resultados de valor-p apresentados na Tabela 23, constata-se que, para um nível de significância de 5%, nenhuma das variáveis ou as interações entre as variáveis são estatisticamente (e quantitativamente) significantes.

Tabela 23. Resultados do modelo de regressão generalizado para k_M .

Termo	Coef	EP de Coef	Valor-T	Valor-P
Constante	0,683	0,177	3,86	0,001
T (UNT)	0,00337	0,00347	0,97	0,339
Coag (mg/L)	0,00073	0,00560	0,13	0,898
CAP (mg/L)	0,01231	0,00669	1,84	0,076
T (UNT)*Coag (mg/L)	0,000031	0,000110	0,29	0,777
T (UNT)*CAP (mg/L)	-0,000073	0,000131	-0,56	0,580
Coag (mg/L)*CAP (mg/L)	-0,000053	0,000212	-0,25	0,803
T (UNT)*Coag (mg/L)*CAP (mg/L)	0,000000	0,000004	0,04	0,966

Para a análise qualitativa (dos níveis ensaiados) do modelo de ANOVA para k_M , procurou-se ajustar aos três fatores principais e apenas à interação entre turbidez e coagulante, a qual se mostrou significativa na análise de k_L . O modelo apresentou bom ajuste, dado R^2 igual a 76,62% e S igual a 0,15, e satisfaz as suposições fundamentais de normalidade, homocedasticidade e independência dos resíduos (Figura 64). Os resultados obtidos (Tabela 24) indicam que, para um nível de significância de 5%, há impacto no valor do parâmetro k_M devido às variações dos fatores isolados turbidez e dosagem de coagulante, e também da interação entre turbidez e coagulante.

Tabela 24. Resultados do modelo de ANOVA para k_M .

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
T (UNT)	3	0,47352	0,15784	6,85	0,002
Coag (mg/L)	2	0,02344	0,01172	0,51	0,608
CAP (mg/L)	2	0,71582	0,35791	15,54	0,000
T (UNT)*Coag (mg/L)	6	0,44820	0,07470	3,24	0,019
Erro	22	0,50684	0,02304		
Total	35	2,16782			

Figura 64. Gráficos da análise de resíduos do ajuste de modelo ANOVA para kM.

6. CONCLUSÕES

O objetivo geral desta pesquisa foi avaliar a interferência da dosagem de coagulante, e da presença de turbidez na água bruta, no comportamento do processo de adsorção em carvão ativado em pó para remoção de compostos causadores de gosto e odor em águas, através da modelagem matemática deste processo.

Assim, a partir dos resultados obtidos dos ensaios cinéticos e das análises qualitativas realizadas, pode-se concluir que:

- A eficiência do processo de adsorção para remoção de MIB da água é diretamente proporcional ao tempo de contato e à dosagem de CAP aplicada. Aplicações de CAP igual ou acima de 20 mg/L se mostraram mais suficientes para remoção do MIB a níveis menores que o limiar de detecção de gosto e odor (15 ng/L). A maior taxa de remoção de MIB, da ordem de 60%, ocorre nos primeiros 10 minutos de contato.
- A interferência da dosagem de coagulante na eficiência do processo de adsorção de MIB em CAP está ligada à presença ou ausência de turbidez, mas não relacionada ao nível da turbidez presente. Assume-se que o nível de interferência da aplicação de coagulante simultaneamente à aplicação de CAP é impactado pela relação entre massas de sal metálico e de carvão aplicadas, porém não necessariamente de forma linear.
- Analisando isoladamente o efeito da turbidez, pode-se distinguir apenas diferenças na velocidade inicial de remoção de MIB. Conclui-se que o aumento da turbidez na água tende a um impacto negativo na remoção de MIB, dado a formação de flocos mais coesos com o coagulante, e que assim englobam melhor a partícula de carvão, diminuindo sua disponibilidade de superfície para adsorção.

Em relação aos resultados obtidos dos ensaios cinéticos e análise quantitativa dos parâmetros do *homogenous surface diffusion model* (HSDM), pode-se concluir que:

- Pela análise de sensibilidade a curva gerada pelo HSDM às variações dos parâmetros coeficiente de transferência externa de massa (k_L) e coeficiente de difusão superficial (D_s), definiram-se os valores iniciais para k_L ($1 \cdot 10^{-3}$ m/s) e D_s ($1 \cdot 10^{-14}$ m²/s) a serem utilizados como ponto de partida da otimização do ajuste do HSDM aos dados experimentais obtidos.

- As simulações do HSDM, para os 39 ensaios cinéticos realizados, resultaram em um ajuste bastante satisfatório do modelo aos dados experimentais, com somatória quadrática dos resíduos média da ordem de 2%. Como a interferência da presença de turbidez e da dosagem de coagulante se dá externamente à partícula de CAP, ou seja, apenas a parcela de transferência externa de massa, optou-se então por adotar um valor constante de D_s de $1,7 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ (valor médio obtido nas simulações sem restrições), e repetiram-se as simulações e otimizações apenas variando o parâmetro k_L . Os valores resultantes para k_L apresentaram variação dentro de uma mesma ordem de grandeza (10^{-3} m/s). Os valores obtidos para o número de Biot se mostraram na faixa intermediária (entre 1 e 30), de modo que tanto a transferência externa quanto intraparticular limitam o processo de adsorção de MIB em CAP.
- Foram observadas variações nos valores de k_L em função principalmente da variação da dosagem de CAP (quanto maior a dosagem, menor k_L , balanceando com o maior gradiente de concentrações de MIB entre fases); e da interação entre presença de turbidez na água bruta e dosagem de coagulante, com a consequente desestabilização de partículas e formação de flocos de hidróxido metálico, os quais, supõe-se, englobam parcial (flocos pequenos ou flocos dispersos – a depender da relação entre massas de coagulante e de CAP dosadas) ou totalmente a partícula de CAP (flocos coesos). A análise estatística comprovou que tanto a dosagem de CAP quanto a interação entre coagulante e turbidez são as variáveis mais significativas para o parâmetro k_L , sendo o impacto da dosagem do CAP no processo de adsorção, avaliado pelo coeficiente de regressão, muito maior que o da interação (floco).

Por fim, em relação aos resultados obtidos da proposição de alternativas para a modelagem matemática do processo de adsorção quando combinado com os processos de coagulação e floculação, pode-se concluir que:

- Analisando os valores do parâmetro alternativo k_s , coeficiente de transferência pela fase sólida (floco ao redor da partícula de CAP), a ordem de magnitude dos valores (dezenas de mm/s) é maior que dos valores de k_L (unidades), o que era matematicamente esperado, dado que os valores do coeficiente global de transferência, k_G , são da mesma ordem de grandeza de k_L . Isto reforça a hipótese de que quanto menor o valor de k_s em relação a k_L , maior a influência da resistência adicional gerada pelo floco formado pela adição de coagulante e pela presença de turbidez. Os valores obtidos para k_s , então,

refletem a já verificada pequena influência da presença de turbidez e dosagem de coagulante no processo de adsorção, mostrando assim a validade do modelo proposto, porém com algumas limitações, relacionadas à interpretação de valores positivos e negativos do parâmetro k_s . A análise estatística, porém, não indicou como significativo às variações de k_s qualquer fator dentre os avaliados.

- Considerando o modelo alternativo proposto, no qual se avalia o parâmetro k_M , representante das modificações causadas no meio pela dosagem de coagulante e presença de turbidez na água, pode-se observar que quanto maior a relação entre massas de coagulante e de CAP aplicadas, que ocorrem para as menores dosagens de CAP, os valores de k_M são menores que 1,0, indicando assim interferência prejudicial no processo de adsorção. Conforme se aumenta a dosagem de CAP em relação à de coagulante, a tendência é de melhorias no processo de adsorção devido às modificações causadas no meio pela adição de coagulante. Em relação à turbidez, observa-se que na ausência desta, há maior tendência de melhorias no processo de adsorção (valores de k_M mais concentrados acima de 1,0), não havendo tendência identificável na sua ausência – de fato, a análise estatística demonstrou ser significativa, além da dosagem de CAP, a interação entre presença de turbidez e dosagem de coagulante, semelhante ao ocorrido para o parâmetro k_L do HSDM sem modificações.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12.216**: Projeto de Estação de Tratamento de Água para Abastecimento Público. Rio de Janeiro, 1992.

AGÊNCIA BRASIL. Cedaé inicia tratamento de água contaminada com carvão ativado. **Meio Hora de Notícias**, 2020. Disponível em: < <http://upx1.meiahora.com/geral/2020/01/5857039-cedaé-inicia-tratamento-de-agua-contaminada-com-carvao-ativado.html>>. Acesso em: 07 de setembro de 2020.

ALTMANN, J.; ZIETZSCHMANN, F.; GEILING, E.; RUHL, A. S.; SPERLICH, A.; JEKEL, M. **Impacts of coagulation on the adsorption of organic micropollutants onto powdered activated carbon in treated domestic wastewater**. Chemosphere, n. 125, p. 198-204, 2015.

BRUCE, D.; WESTERHOFF, P.; BRAWLEY-CHESWORTH, A. **Removal of 2-methylisoborneol and geosmin in surface water treatment plants in Arizona**. Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua, n. 51, p. 183-197, 2002.

CALGON CARBON. **Powdered Activated Carbon - Municipal Water Treatment - WPH®**. Disponível em <<http://www.calgoncarbon.com/products/wph/>>. Acesso em 05 dez. 2017.

CHO, H. **2-methylisoborneol and natural organic matter adsorption by powdered activated carbon**. 2007. 212 f. Dissertação (Mestrado) – University of Colorado, EUA, 2007.

CHONG, E. K. P; ZAK, S. H. **An Introduction to Optimization**, 4^a ed. Wiley, EUA, 2013.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. Editora da USP, 1981.

COOK, D.; NEWCOMBE, G.; SZTAJNBOK, P. **The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: predicting PAC doses in four raw waters**. Water Research, n. 35, p. 1325-1333, 2001.

CRITTENDEN, J.C. **Mathematical Modeling of Adsorber Dynamics: Single Components and Multicomponents**. Tese (Doutorado). University of Michigan, Ann Arbor, 1976.

CRITTENDEN, J.C.; WEBER, W.J. **A Predictive Model for Design of Fixed-Bed Adsorbers: Model Development and Parameter Estimation**. Journal of Environmental Engineering, v. 104, n. 2, p. 185-197, 1978a.

CRITTENDEN, J.C.; WEBER, W.J. **A Predictive Model for Design of Fixed-Bed Adsorbers: Single Component Model Verification.** Journal of Environmental Engineering, v. 104, n. 3, p. 433-443, 1978b.

CRITTENDEN, J.; BERRIGAN, J.; HAND, D. **Design of rapid small-scale adsorption tests for a constant diffusivity.** Journal Water Pollution Control Federation, n. 58, p. 312-319, 1986.

CRITTENDEN, J.; BERRIGAN, J.; HAND, D.; LYKINS, B. **Design of rapid fixed-bed adsorption tests for nonconstant diffusivities.** Journal of Environmental Engineering-Asce, n. 113, p. 243-259, 1987.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLOUS, G. **MWH's Water Treatment: Principles and Design**, 3^a ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, EUA, 2012.

DECREY, L; BONVIN, F.; BONVIN, C.; BONVIN, E.; KOHN, T. **Removal of trace organic contaminants from wastewater by superfine powdered activated carbon (SPAC) is neither affected by SPAC dispersal nor coagulation.** Water Research, n. 185, p. 1-10, 2020.

FERREIRA FILHO, S. S. **Otimização da aplicação do carvão ativado em pó no tratamento de água visando a redução de compostos orgânicos causadores de odor e sabor em águas de abastecimento.** Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 1, n.4, p. 131-143, 1996.

FERREIRA FILHO, S. S.; MARCHETTO, M.; ALVES, R. **Interference of iron as a coagulant on MIB removal by powdered activated carbon adsorption for low turbidity waters.** Journal of Environmental Sciences (China), v. 25, p. 1575-1582, 2013.

FREUNDLICH, H. **Über die Adsorption in Lösungen**, Z. Phys. Chem., n. 57, p. 385-470, 1906.

GAUNLETT, R. B.; PACKHAM, R. F. **The use of activated carbon in water treatment. Proc. Conf. on Activated Carbon in Water Treatment.** Univ. of Reading, Medmenham, Reino Unido, 1973.

GERBER N.N. **A Volatile Metabolite of Actinomycetes, 2-Methylisoborneol.** Jour. Antibiot., n. 22, p. 508-509, 1969.

GILLOGLY, T.; SNOEYINK, V.; HOLTHOUSE, A.; WILSON, C.; ROYAL, E. **Effect of chlorine on PAC's ability to adsorb MIB**. Journal American Water Works Association, n. 90, p. 107-114, 1998.

GRAESE, S. L.; SNOEYINK, V. L.; LEE, R. G. **Granular activated carbon filter- adsorber systems**, Journal AWWA, n. 79, p. 64-73, 1987.

GRAHAM, M.; SUMMERS, R. S. **The role of floc formation and presence on adsorption by powdered activated carbon**. American Waters Works Association Annual Conference. Ontario, 1996.

GRAHAM, M.; NAJM, I.; SIMPSON, M.; MACLEOD, B.; SUMMERS, S.; CUMMINGS, L. **Optimization of powdered activated carbon application for geosmin and MIB removal**, Denver, American Water Works Association RF, 2000a.

GRAHAM, M. R.; SUMMERS, R. S.; SIMPSON, M. R.; MACLEOD, B. W. **Modeling equilibrium adsorption of 2-methylisoborneol and geosmin in natural waters**. Water Research, n. 34, p. 2291-2300, 2000b.

GREENE, E.; SNOEYINK, V.; POGGE, F. **Adsorption of pesticides by powdered activated carbon**. AWWARF report, Denver, CO, 1994.

GUT, J. A. W.; PINTO, J. M. **Otimização de Processos Químicos**. PQI-EPUSP, São Paulo, Brasil, 2016.

HAND, D.; CRITTENDEN, J.; THACKER, W. **Simplified models for design of fixed-bed adsorption systems**. Journal of Environmental Engineering-Asce, n. 110, p. 440-456, 1984.

HAWKING, S. **Uma breve história do tempo**. 1ª ed., Rio de Janeiro: Intrínseca, 2015.

HERZING, D. R.; SNOEYINK, V. L.; WOOD, N. F. **Activated carbon adsorption of the odorous compounds 2-methylisoborneol and geosmin**. Journal AWWA, n. 69, p. 223-238, 1977.

HO, L.; NEWCOMBE, G. **Effect of NOM, turbidity and floc size on the PAC adsorption of MIB during alum coagulation**. Water Research, n. 39, p. 3668-3674, 2005.

HUANG, C.; VAN BENSCHOTEN, J.E.; JENSEN, J.N. **Removal of 2-Methylisoborneol and Geosmin With Powdered Activated Carbon**. AWWA Ann. Conf., San Antonio, Texas, 1993.

HUANG, C.; VAN BENSCHOTEN, J. E.; JENSEN, J. N. **Adsorption kinetics of MIB and geosmin**. Journal AWWA, n. 88 (44), p. 116-128, 1996.

HUNG, H. W.; LIN, T. F. **Predicting the Adsorption Capacity and Isotherm Curvature of Organic Compounds onto Activated Carbons in Natural Waters**, Environmental Technology, 27:3, p. 255-267, 2006.

JUNG, S.; BAEK, K.; YU, M. **Treatment of taste and odor material by oxidation and adsorption**. Water Science and Technology, n. 49, p. 289-295, 2004.

JUTTNER, F. **Physiology and biochemistry of odorous compounds from fresh-water cyanobacteria and algae**. Water Science and Technology, n. 31, p. 69-78, 1995.

KUTNER, M.; NACHTSHEIN, C.; NETER, J.; LI, W. **Applied Linear Statistical Models**. 5^a ed. Irwin, 2004.

LALEZARY, S.; PIRBAZARI, M.; DALE, M.; TANAKA, T.; MCGUIRE, M. **Optimizing the removal of geosmin and 2-methylisoborneol by powdered activated carbon**. Journal AWWA, n. 80, p. 73-80, 1988.

LALEZARY, S.; PIRBAZARI, M.; MCGUIRE, M. **Evaluating activated carbons for removing low concentrations of taste-producing and odor-producing organics**. Journal AWWA, n. 78, p. 76-82, 1986.

LANGMUIR, I. **Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum**. Journal of American Chemical Society, n. 40, p. 1361-1403, 1918.

LO I.M.C., ALOK P.A. **Computer Simulation of Activated Carbon Adsorption for Multi-component Systems**. Environmental International, n. 22 (2), p 239-252, 1996.

MAILLER, R.; GASPERI, J.; COQUET, Y.; DEROME, C.; BULETÉ, A.; VULLIET, E.; BRESSY, A.; VARRAULT, G.; CHEBBO, G.; ROCHER, V. **Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater**. Journal of Environmental Chemical Engineering, n. 4, p. 1102–1109, 2016.

MARCHETTO, M.; FERREIRA FILHO, S. S. **Interferência do processo de coagulação na remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento mediante a aplicação de carvão ativado em pó**. Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 10, n.3, p. 243-252, 2005.

MATLAB and Statistics Toolbox Release 2016, The MathWorks, Inc., Natick, Massachusetts, EUA.

MEDSKER, L.L.; JENKINS, D.; THOMAS, J. **Odorous Compounds in Natural Waters: 2-Exohydroxy-2-methylbornane, The Major Odorous Compound Produced by Several Actinomycetes**. Environmental Science Technology, n. 3 (3), p. 476-477, 1969.

MINITAB Inc. Statistical Software Data Analysis Software. Versão 18.1, 2017.

NAJM, I. N.*et al.* **PAC in Floc Blanket Reactors**. Proc. AWWA Ann. Conf., Los Angeles, CA, EUA, 1989.

NAJM, I.N.; SNOEYINK, V.L.; SUIDAN, M.T.; LEE C.H.; RICHARD, Y. **Effect of Particle Size and Background Organics on the Adsorption Efficiency of PAC**. Journal AWWA, v. 82, n. 1, p. 65-72, 1990.

NAJM, I.; SNOEYINK, V.; LYKINS, B.; ADAMS, J. **Using powdered activated carbon - a critical review**. Journal AWWA, n. 83, p. 65-76, 1991a.

NAJM, I.N.; SNOEYINK, V.L.; GALVIN, T.L. **Control of Organic Compounds with Powdered Activated Carbon**. American Water Works Association Research Foundation and American Water Works Association, Denver, Colorado, 1991b.

NEWCOMBE, G.; COOK, D. **Influences on the removal of tastes and odours by PAC**. Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua, n. 51, p. 463-474, 2002.

NEWCOMBE, G.; MORRISON, J.; HEPPLWHITE, C. **Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon. I. Characterisation of the system and NOM adsorption**. Carbon 40 (12), p. 2135-2146, 2002.

NEWCOMBE, G.; DRIKAS, M.; HAYES, R. **Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption .2. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol**. Water Research, n. 31, p. 1065-1073, 1997.

PAN, L.; MATSUI, Y; MATSUSHITA, T; SHIRASAKI, N. **Superiority of wet-milled over dry-milled superfine powdered activated carbon for adsorptive 2-methylisoborneol removal**. Water Research, n. 102, p. 516-523, 2016.

PENDLETON, P.; WONG, S.H.; SCHUMANN, R.; LEVAY, G.; DENOYEL, R.; ROUQUEROL, J. **Properties of Activated Carbon Controlling 2-methylisoborneol Adsorption**. Carbon, n. 35 (8), p. 1141-1149, 1997.

PERSSON, F.; HEINICKE, G.; HEDBERG, T.; HERMANSSON, M.; UHL, W. **Removal of geosmin and MIB by biofiltration - An investigation discriminating between adsorption and biodegradation.** Environmental Technology, n. 28, p. 95-104, 2007.

PIRBAZARI, M.; RAVINDRAN, V.; BADRIYHA, B.N.; CRAIG, S.; MCGUIRE, M.J. **GAC Adsorber Design Protocol for the Removal of Off-flavors.** Water Research, n. 27 (7), p. 1153-1166, 1993.

PUBCHEM. **Compound Summary for CID 16913 - 2-methylisoborneol.** Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-methylisoborneol>>. Acesso em 02 jul. 2016.

SAMPAIO, J. Carvão ativado começa a ser usado nesta quinta (23) no Rio, diz Cedae. **VEJA**, 2020. Disponível em: < <https://veja.abril.com.br/brasil/carvao-ativado-comeca-a-ser-usado-nesta-quinta-23-no-rio-diz-cedae/>>. Acesso em: 07 de setembro de 2020.

SHIMABUKU, K. K.; CHO, H.; TOWNSEND, E. B.; ROSARIO-ORTIZ, F. L.; SUMMERS, R. S. **Modeling Nonequilibrium Adsorption of MIB and Sulfamethoxazole by Powdered Activated Carbon and the Role of Dissolved Organic Matter Competition.** Environmental Science & Technology, v. 48, n. 23, p. 13735-13742, 2014.

SLEIKO, F.L. **Adsorption Technology.** Marcel Decker, New York, 1985.

SONTHEIMER, H. **The use of powdered activated carbon.** Translation of Reports of Special Problems of Water Technology, v. 9 - Adsorption, USEPA, 1976.

SONTHEIMER, H.; CRITTENDEN, J.; SUMMERS, R. S. **Activated Carbon for Water Treatment.** DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 1988.

SPERLICH, A.; SCHIMMELPFENNIG, S.; BAUMGARTEN, B.; GENZ, A.; AMY, G.; WORCH, E.; JEKEL, M. **Predicting anion breakthrough in granular ferric hydroxide (GFH) adsorption filters.** Water Research, n. 42 (8-9), p. 2073-2082, 2008.

SRINIVASAN, R.; SORIAL, G. A. **Treatment of taste and odor causing compounds 2-methyl isoborneol and geosmin in drinking water: A critical review.** Journal of Environmental Sciences, n. 23, p. 1-13, 2011.

STACHIW, R. **Modelagem e simulação do processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó.** 2008. 207 f. Tese (Doutorado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

STRIKWERDA, J. C. **Finite Difference Schemes and Partial Differential Equations**. 2a ed., SIAM, 2007.

SUFFET, I.; CORADO, A.; CHOU, D.; MCGUIRE, M.; BUTTERWORTH, S. **AWWA taste and odor survey**. Journal AWWA, n. 88, p. 168-180, 1996.

SUMMERS, R. S.; KNAPPE, D. R. U; SNOEYINK, V. L. Adsorption of Organic Compounds by Activated Carbon, Capítulo 14, in J. K. Edzwald (ed.) **Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water**, 6^a ed., American Water Works Association, McGraw-Hill, New York, 2011.

TOWNSEND, E. B. **Evaluation of DOM Coagulation Kinetics and Potential Process Impacts**. 2015. 130 f. Dissertação (Mestrado) – University of Colorado at Boulder, EUA, 2015.

TRAEGNER, U. K.; SUIDAN, M. T. **Parameter Evaluation for Carbon Adsorption**. **Journal of Environmental Engineering**, v. 115, n. 1, p. 109-128, 1989.

WATSON, S. B.; RIDAL, J.; BOYER, G. L. **Taste and odour and cyanobacterial toxins: impairment, prediction, and management in the Great Lakes**. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, n. 65, p. 1779–1796, 2008.

WESTERHOFF, P.; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, M.; BAKER, L.; SOMMERFELD, M. **Seasonal occurrence and degradation of 2-methylisoborneol in water supply reservoirs**. Water Research, n. 39, p. 4899–4912, 2005.

WNOROWSKI, A. **Tastes and odors in the aquatic environment - a review**. Water Sa, n. 18, p. 203-214, 1992.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling**, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston, Alemanha, 2012.

YOUNKER, J. M.; WALSH, M. E. **Effect of adsorbent addition on floc formation and clarification**. Water Research, n. 98. p. 1-8, 2016.

YU, J.; YANG, F. C.; HUNG, W. N.; LIU, C. L.; YANG, M.; LIN, T. F. **Prediction of powdered activated carbon doses for 2-MIB removal in drinking water treatment using a simplified HSDM approach**. Chemosphere, n. 156, p. 374-382, 2016.

ZAITLEN, B.; WATSON, S. B. **Actinomycetes in relation to taste and odour in drinking water: Myths, tenets and truths.** Water Research, n. 40. p. 1741-1753, 2006.

ZOSCHKE, K.; ENGEL, C.; BÖRNICK, H.; WORCH, E. **Adsorption of geosmin and 2-methylisoborneol onto powdered activated carbon at non-equilibrium conditions: Influence of NOM and process modelling.** Water Research, n. 45. p. 4544-4550, 2011.

APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO DO CAP UTILIZADO

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo
Laboratório de Caracterização Tecnológica
 Av. Prof. Mello Moraes, 2373 CEP 05508-030 São Paulo - SP www.lct.poli.usp.br
 Tel: 11 3091-5151 e-mail: lct@lct.poli.usp.br

RESULTADOS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

Relatório: MAL 048-2019	POP:	Data da medida: segunda-feira, 18 de março de 2019 11:58:08
Cliente: SIDNEY SECKLER F. FILHO	Analista: Igor	Data da análise: segunda-feira, 18 de março de 2019 11:58:09
Amostra: Calgon Carbon CAS # 7440-44-000 Product WPH (A)	Fonte de resultados: Edited	
Notas: Vel. Bomba: 2500 rpm Meio de dispersão: água deionizada Ultrassom: 1 min		

Código I.R.: 2.42_0.1	Amostrador: Hydro 2000MU (A)	Tipo de análise: General purpose	Sensitividade: Normal
I.R. da partícula: 2.420	Absorção: 0.1	Faixa de tamanho: 0.020 to 2000.000 um	Obscurecência: 8.11 %
Dispersante: Water	I.R. do dispersante: 1.330	Resíduo: 0.456 %	Result Emulation: Off
Concentração: 0.0070 %Vol	Span : 2.998	Uniformidade: 0.933	Tipo de distribuição: Volume
Área superf. espec.: 0.896 m²/g	D[3,2]: 6.695 µm	D[4,3]: 18.166 µm	
d(0.1): 2.864 µm	d(0.5): 12.803 µm	d(0.9): 41.243 µm	

Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	1.10	7.096	30.22	50.238	93.97	355.656	100.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	1.50	7.962	33.70	56.368	95.76	399.052	100.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	2.00	8.934	37.37	63.246	97.19	447.744	100.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	2.63	10.024	41.24	70.963	98.30	502.377	100.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	3.39	11.247	45.28	79.621	99.13	563.677	100.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	4.32	12.619	49.47	89.337	99.72	632.456	100.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	5.41	14.159	53.77	100.237	99.96	709.627	100.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	6.68	15.887	58.15	112.468	100.00	796.214	100.00
0.050	0.00	0.356	0.00	2.518	8.14	17.825	62.56	126.191	100.00	893.367	100.00
0.056	0.00	0.399	0.00	2.825	9.79	20.000	66.94	141.589	100.00	1002.374	100.00
0.063	0.00	0.448	0.03	3.170	11.64	22.440	71.23	158.866	100.00	1124.683	100.00
0.071	0.00	0.502	0.10	3.557	13.68	25.179	75.37	178.250	100.00	1261.915	100.00
0.080	0.00	0.564	0.17	3.991	15.93	28.251	79.29	200.000	100.00	1415.892	100.00
0.089	0.00	0.632	0.27	4.477	18.36	31.698	82.94	224.404	100.00	1588.656	100.00
0.100	0.00	0.710	0.40	5.024	21.04	35.566	86.26	251.785	100.00	1782.502	100.00
0.112	0.00	0.796	0.57	5.637	23.89	39.905	89.22	282.508	100.00	2000.000	100.00
0.126	0.00	0.893	0.80	6.325	26.95	44.774	91.79	316.979	100.00		

Profa. Dra. Carina Ulsen
Coordenadora do LCT

Dra. Maria Manuela Tassinari
Pesquisadora do LCT

M.Sc. Guilherme Nery
Pesquisador do LCT

Verifique a autenticidade deste documento em www.lct.poli.usp.br utilizando o código **UDQA-BCIA-DEGA-CHCB**

APÊNDICE B – CÓDIGO DO HSDM EM MATLAB

%FUNÇÃO QUE SIMULA O HSDM E CALCULA O RESÍDUO DO AJUSTE DA CURVA AOS DADOS

```
function [Residuo0] = calcula_residuo (kL,Ds,rp,rop,C0,q0,Db,n,texp,Xexp,dT,dR, Nj)
```

```
Bi=(kL*rp*C0)/(Ds*rop*q0);
```

```
convT=Ds/(rp*rp);
```

```
Tfinal=convT*texp(length(texp))*60;
```

```
Ni=ceil(Tfinal/dT)+1;
```

```
%matriz de solução para Y - concentracao adim. na fase solida - onde cada
```

```
%linha indica um passo no espaço R, e cada coluna, um passo no tempo T.
```

```
Y=zeros(Nj,Ni);
```

```
R=zeros(Nj,1);
```

```
for i=2:Nj
```

```
    R(i,1)=R(i-1,1)+dR;
```

```
end
```

```
T=zeros(1,Ni);
```

```
for i=2:Ni+1
```

```
    T(1,i)=T(1,i-1)+dT;
```

```
end
```

```
%vetor de solução para X - concentracao adim. na fase liquida - onde cada
```

```
%cada coluna indica um passo no tempo T. XX é o vetor de X* - concentracao
```

```
%na fase liquida imediatamente proxima a superficie da particula solida
```

```
X=zeros(1,Ni+1);
```

```
XX=zeros(1,Ni+1);
```

```
%condicoes iniciais
```

```
% Y(T=0;qualquer R)=0
```

```
% X(1,1)=1 e nas demais colunas igual a 0;
```

```

for i=1:Nj
    Y(i,1)=0;
end
X(1,1)=1;
XX(1,1)=1e-15;

%Escrevendo as demais colunas das matrizes:
for i=1:Ni
    Y(1,i+1)=(1-(2*dT/(dR^2)))*Y(1,i)+(2*dT/(dR^2))*Y(2,i);
    for j=2:Nj-1
        Y(j,i+1)=Y(j,i)+(dT/(dR^2))*((1+dR/R(j,1))*Y(j+1,i)-2*Y(j,i)+(1-dR/R(j,1))*Y(j-1,i));
    end
    SomaY=0;
    for j=1:Nj-2
        SomaY=SomaY+(Y(j,i+1)*(R(j,1)^2))+(Y(j+1,i+1)*(R(j+1,1)^2));
    end
    SomaY=SomaY+(Y(Nj-1,i+1)*(R(Nj-1,1)^2));
    SomaY=3*dR*SomaY/2;

    x0=XX(1,i);
    gama=Bi*dR;
    XXest=zeros(5);
    for k=1:5
        fx=(1+3*gama*Db*dR/2)*(x0^n) + gama*x0 - Y(Nj-1,i+1) - gama*(1-Db*SomaY);
        dfx=n*(1+3*gama*Db*dR/2)*(x0^(n-1))+gama;
        XXest(k)=x0-fx/dfx;
        x0=XXest(k);
    end
    XX(1,i+1)=XXest(k);
    Y(Nj,i+1)=XX(1,i+1)^n;
    X(1,i+1)=1-Db*(SomaY+3*dR*Y(Nj,i+1)/2);
end

%calculando o resíduo

```

```

LT = length(texp);
Texp = zeros(1,LT);

for i=1:LT
Texp(1,i)=convT*(texp(1,i)*60);
end

I = zeros(1, LT); %índices correspondentes aos tempos experimentais
Xmod = zeros(1,LT); %resultados do modelo para cada tempo experimental
Res = zeros(1,LT); %resíduos ao quadrado (Xmod - Xexp)^2
Residuo0 = 0; % valor inicial da soma quad de resíduos

```

```

for i = 1:LT
    I(1,i)=ceil(Texp(1,i)/dT)+1;
    Xmod(1,i)=X(1,I(1,i));
    Res(1,i)=(Xmod(1,i) - Xexp(1,i))^2;
    Residuo0 = Residuo0 + Res(1,i);
end

```

%OTIMIZAÇÃO O AJUSTE DAS CURVAS AOS DADOS EXPERIMENTAIS

```

clc

%Entrando com dados experimentais (importando do Excel)
arquivo = 'Dados3.xlsx';
entrada = xlsread(arquivo);
curva = entrada(:,1);
curva = curva';
turbidez = entrada(:,2);
turbidez = turbidez';
coagulante = entrada(:,3);
coagulante = coagulante';
dos = entrada(:,4);
dos = dos';
c0 = entrada(:,5);

```

```

c0=c0';
texp=[0 5 10 20 30 45 60];
X_exp=entrada(:,6:12);
k0 = entrada(:,13);
D0 = entrada(:,14);
resultado=zeros(length(curva),4); %para armazenar o n.curva, kL, Ds e resíduo.min

%coeficientes da isoterma de Freundlich. com [Kf]=((mg.m^3n)/(kg.mg^n))
Kf=96.9421;
n=0.4072;

%dados gerais do carvão
rop=1450; %Massa especifica do CAP(kg/m3)
din=0.041243; %diametro da particula, em mm
din=din/1000; %conversao para metro
rp=din/2; %raio da particula

for ncurva=1:length(curva) %iniciando o looping para calcular todas as curvas

C0=c0(ncurva); %concentração inicial de MIB em ng/L
Dos=dos(ncurva); %Dosagem de CAP (mg/L)
coag=coagulante(ncurva); %dosagem de coagulante (mg/L)
turb=turbidez(ncurva); %$turbidez (UNT)
Xexp=X_exp(ncurva,:);

C0=C0/1000; %conversao para mg/m3
Dos=Dos/1000; %conversao para kg/m3
eb=rop/(Dos+rop); %eb = porosidade (adimensional)
q0=Kf*(C0^n); %concentracao de equilibrio na fase solida para C0 (em mg/kg)
Db=Dos*q0/C0;

%Definindo os passos de tempo e espaço
Nj=25; %numero de pontos no espaco R

```

```

dR=1/(Nj-1); % R varia de 0 a 1
dT=((dR^2)/(1+sqrt(2)))/10; % dT/(dR^2) <= 1/(1+sqrt(2))

% valores iniciais dos parametros kL e Ds, do passo, da diferença máxima entre resíduos dif.max
kL=k0(ncurva);
Ds=D0(ncurva);
deltak = 5e-5;
deltaD = 1e-17;% valor fixo
dif.max = 1e-3;
npassosmax = 1000; % numero maximo de tentativas de otimizacao
npasso = 1;
alfa=0; % fator de aceleração (se necessário)
difer=1;

while (difer > dif.max && npasso < npassosmax)

kmais=kL+deltak;
Dmais=Ds+deltaD;
kmenos=kL-deltak;
Dmenos=Ds-deltaD;

%calculando para cada par kL-Ds
%Inicio no ponto central: k0 e D0
[Residuo0] = calcula_residuo (kL,Ds,rp,rop,C0,q0,Db,n,texp,Xexp,dT,dR,Nj);
fprintf('Curva %d : iteração %d, kL = %.4e, Ds = %.4e , residuo = %.3f.
\n',ncurva,npasso,kL,Ds,Residuo0);

%Ponto k+ e D+
[Residuomais] = calcula_residuo(kmais,Dmais,rp,rop,C0,q0,Db,n,texp,Xexp,dT,dR,Nj);

%Ponto k+ e D-
[Residuomais2] =
calcula_residuo (kmais,Dmenos,rp,rop,C0,q0,Db,n,texp,Xexp,dT,dR,Nj);

```

```

%Ponto k- e D-
[Residuomenos] =
calcula_residuo (kmenos,Dmenos,rp,rop,C0,q0,Db,n,texp,Xexp,dT,dR,Nj);

%Ponto k- e D+
[Residuomenos2] =
calcula_residuo (kmenos,Dmais,rp,rop,C0,q0,Db,n,texp,Xexp,dT,dR,Nj);

%comparando os residuos
RES=[Residuomais;Residuomais2;Residuomenos;Residuomenos2];
val=min(RES);
ind=find(val==RES);
if (val < Residuo0)
    difer = abs(Residuo0-val);
    Residuo0 = val;
    if(ind==1)
        kL = kmais + alfa*deltak;
        Ds = Dmais + alfa*deltaD;
    elseif(ind==2)
        kL = kmais + alfa*deltak;
        Ds = Dmenos - alfa*deltaD;
    elseif(ind==3)
        kL = kmenos - alfa*deltak;
        Ds = Dmenos - alfa*deltaD;
    elseif(ind==4)
        kL = kmenos - alfa*deltak;
        Ds = Dmais + alfa*deltaD;
    end
else
    deltak=deltak/2;
    deltaD=deltaD/2;
end

npasso = npasso + 1;

```



```
end %final do while
```

```
fprintf('Curva %d FINAL: foram necessarias %d iterações. kL = %.2e, Ds = %.2e , residuo =
%.2f %%. \n',ncurva,npasso,kL,Ds,100*Residuo0);
```

```
%separando os resultados do ajuste
```

```
resultado(ncurva,1)=ncurva;
```

```
resultado(ncurva,2)=kL;
```

```
resultado(ncurva,3)=Ds;
```

```
resultado(ncurva,4)=Residuo0;
```

```
%Calculando para o resultado otimizado
```

```
Bi=(kL*rp*C0)/(Ds*rop*q0);
```

```
convT=Ds/(rp*rp);
```

```
Tfinal=convT*texp(length(texp))*60;
```

```
Ni=ceil(Tfinal/dT)+1;
```

```
%matriz de solução para Y - concentracao adim. na fase solida - onde cada
```

```
%linha indica um passo no espaço R, e cada coluna, um passo no tempo T.
```

```
Y=zeros(Nj,Ni);
```

```
R=zeros(Nj,1);
```

```
for i=2:Nj
```

```
    R(i,1)=R(i-1,1)+dR;
```

```
end
```

```
T=zeros(1,Ni);
```

```
for i=2:Ni+1
```

```
    T(1,i)=T(1,i-1)+dT;
```

```
end
```

```
%vetor de solução para X - concentracao adim. na fase liquida - onde cada
```

```
%cada coluna indica um passo no tempo T. XX é o vetor de X* - concentracao
```

```
%na fase liquida imediatamente proxima a superficie da particula solida
```

```
X=zeros(1,Ni+1);
```

```

XX=zeros(1,Ni+1);

%condicoes iniciais
% Y(T=0;qualquer R)=0
%X(1,1)=1 e nas demais colunas igual a 0;

for i=1:Nj
    Y(i,1)=0;
end
X(1,1)=1;
XX(1,1)=1e-15;

%Escrevendo as demais colunas das matrizes:
for i=1:Ni
    Y(1,i+1)=(1-(2*dT/(dR^2)))*Y(1,i)+(2*dT/(dR^2))*Y(2,i);
    for j=2:Nj-1
        Y(j,i+1)=Y(j,i)+(dT/(dR^2))*((1+dR/R(j,1))*Y(j+1,i)-2*Y(j,i)+(1-dR/R(j,1))*Y(j-1,i));
    end
    SomaY=0;
    for j=1:Nj-2
        SomaY=SomaY+(Y(j,i+1)*(R(j,1)^2))+(Y(j+1,i+1)*(R(j+1,1)^2));
    end
    SomaY=SomaY+(Y(Nj-1,i+1)*(R(Nj-1,1)^2));
    SomaY=3*dR*SomaY/2;

    x0=XX(1,i);
    gama=Bi*dR;
    XXest=zeros(5);
    for k=1:5
        fx=(1+3*gama*Db*dR/2)*(x0^n) + gama*x0 - Y(Nj-1,i+1) - gama*(1-Db*SomaY);
        dfx=n*(1+3*gama*Db*dR/2)*(x0^(n-1))+gama;
        XXest(k)=x0-fx/dfx;
        x0=XXest(k);
    end
end

```

```

XX(1,i+1)=XXest(k);
Y(Nj,i+1)=XX(1,i+1)^n;
X(1,i+1)=1-Db*(SomaY+3*dR*Y(Nj,i+1)/2);
end

%Salvando o arquivo com os resultados
xlswrite('C:\\Users\\User\\Desktop\\Resultados\\Resultado.xlsx', resultado);

%Plotando a solucao
figure(ncurva);
subplot(1,2,1);
plot(T,X,'-b',T,XX,'-.c',T,Y(1,:),'r',T,Y(10,:),'--y');%se amarelo ficar ruim, trocar y por m
(magenta)
hold on;
ylabel('X e Y (-)');
xlabel('T (-)');
legend('X','X*','Y|_{R=0}','Y|_{R=1}');
title(['Adim.HSDM - Curva ',num2str(ncurva),' - T = ',num2str(turb),' UNT, coag. = ',num2str(coag),' mg/L, CAP =',num2str(1000*Dos),' mg/L']);
hold off;

t=zeros(1,Ni+1);
for i=1:Ni+1
    t(1,i)=T(1,i)/convT/60;
end

subplot(1,2,2);
plot(t,X,'-b');
hold on;
plot(texp,Xexp,'*r');
xlabel('tempo (min)');
ylabel('X = C/C_{0} (-)');
legend('Ajuste HSDM','Dados experimentais');

```

```
title(['Ajuste HSDM - Curva ',num2str(ncurva),' - T = ',num2str(turb),' UNT, Coag. =',num2str(coag),' mg/L, CAP =',num2str(1000*Dos),' mg/L']);  
hold off;
```

```
filename=sprintf('C:\\Users\\User\\Desktop\\Resultados\\Curva%d.png',ncurva);  
set(gcf,'Position',get(0,'ScreenSize'));  
saveas(gcf,filename);  
close(gcf);
```

```
end %fim do calculo de uma curva
```

APÊNDICE C – CURVAS AJUSTADAS PELO HSDM – MATLAB

Curva 1 FINAL: foram necessarias 39 iterações. $kL = 2.90e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 3.18 %.

Curva 2 FINAL: foram necessarias 16 iterações. $kL = 1.75e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 1.32 %.

Curva 3 FINAL: foram necessarias 9 iterações. $kL = 1.40e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 0.61 %.

Curva 4 FINAL: foram necessarias 19 iterações. $kL = 1.90e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 11.58 %.

Curva 5 FINAL: foram necessarias 23 iterações. $kL = 2.10e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 3.11 %.

Curva 6 FINAL: foram necessarias 11 iterações. $kL = 1.50e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 0.31 %.

Curva 7 FINAL: foram necessarias 37 iterações. $kL = 2.80e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 3.22 %.

Curva 8 FINAL: foram necessarias 22 iterações. $kL = 2.05e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 0.75 %.

Curva 9 FINAL: foram necessarias 22 iterações. $kL = 2.05e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 1.22 %.

Curva 10 FINAL: foram necessarias 33 iterações. $kL = 2.60e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 3.02 %.

Curva 11 FINAL: foram necessarias 22 iterações. $kL = 2.05e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 1.49 %.

Curva 12 FINAL: foram necessarias 15 iterações. $kL = 1.70e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 0.54 %.

Curva 13 FINAL: foram necessarias 27 iterações. $kL = 2.30e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 9.15 %.

Curva 14 FINAL: foram necessarias 26 iterações. $kL = 2.25e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 4.47 %.

Curva 15 FINAL: foram necessarias 14 iterações. $kL = 1.65e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 0.48 %.

Curva 16 FINAL: foram necessarias 11 iterações. $kL = 1.50e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 9.25 %.

Curva 17 FINAL: foram necessarias 8 iterações. $kL = 1.35e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 3.67 %.

Curva 18 FINAL: foram necessarias 10 iterações. $kL = 1.45e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 0.77 %.

Curva 19 FINAL: foram necessarias 41 iterações. $kL = 3.00e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 3.09 %.

Curva 20 FINAL: foram necessarias 37 iterações. $kL = 2.80e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 2.12 %.

Curva 21 FINAL: foram necessarias 14 iterações. $kL = 1.65e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 0.47 %.

Curva 22 FINAL: foram necessarias 45 iterações. $kL = 3.20e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 5.37 %.

Curva 23 FINAL: foram necessarias 10 iterações. $kL = 1.45e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 8.20 %.

Curva 24 FINAL: foram necessarias 11 iterações. $kL = 1.50e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 1.34 %.

Curva 25 FINAL: foram necessarias 23 iterações. $kL = 2.10e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 5.49 %.

Curva 26 FINAL: foram necessarias 15 iterações. $kL = 1.70e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 4.69 %.

Curva 27 FINAL: foram necessarias 8 iterações. $kL = 1.35e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 0.86 %.

Curva 28 FINAL: foram necessarias 27 iterações. $kL = 2.30e-03$, $Ds = 1.70e-14$, residuo = 1.73 %.

Curva 29 FINAL: foram necessarias 29 iterações. $kL = 2.40e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 1.06 %.

Curva 30 FINAL: foram necessarias 14 iterações. $kL = 1.65e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 0.47 %.

Curva 31 FINAL: foram necessarias 17 iterações. $kL = 1.80e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 10.34 %.

Curva 32 FINAL: foram necessarias 16 iterações. $kL = 1.75e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 5.08 %.

Curva 33 FINAL: foram necessarias 10 iterações. $kL = 1.45e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 1.99 %.

Curva 34 FINAL: foram necessarias 25 iterações. $kL = 2.20e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 7.27 %.

Curva 35 FINAL: foram necessarias 9 iterações. $kL = 1.40e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 2.53 %.

Curva 36 FINAL: foram necessarias 10 iterações. $kL = 1.45e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 0.51 %.

Curva 37 FINAL: foram necessarias 51 iterações. $kL = 3.50e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 3.02 %.

Curva 38 FINAL: foram necessarias 31 iterações. $kL = 2.50e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 0.89 %.

Curva 39 FINAL: foram necessarias 17 iterações. $kL = 1.80e-03$, $Ds = 1.69e-14$, residuo = 0.64 %.

>>