

86 - PRÉ-OXIDAÇÃO COM PERMANGANATO DE POTÁSSIO E USO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NO TRATAMENTO DE ÁGUA POTÁVEL.

Andreney dos Santos de Souza⁽¹⁾

Bacharel Químico (UFBA) e mestre em Engenharia Ambiental (UFT). Atua como Supervisor de Tratamento de Água na Superintendência Norte na Empresa Baiana de Água – EMBASA.

Giulliano Guimarães Silva

Engenheiro Ambiental (UFT), mestre em Ciências do Ambiente (UFT) e Doutor em Tecnologia Ambiental (UNAERP). Atua como Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins (IFTO).

Julia Maiana Amorim Brito

Técnica Química (IFBA), graduando em Química (UFBA). Atua como técnico operacional da Gerência de Tratamento de Água da RMS na Empresa Baiana de Água – EMBASA.

Endereço⁽¹⁾: 4ª Avenida, 420, Centro Administrativo da Bahia - CAB, 41745-002, Salvador, Bahia, Brasil. Tel: +55 (71) 33724784 e-mail: andreney.souza@embasa.ba.gov.br

RESUMO

As estações de tratamento de água (ETA) convencionais são limitadas para remoção de compostos orgânicos. A concepção de uma ETA convencional é a remoção de partículas coloidais permitindo a clarificação adequada e garantindo a segurança microbiológica. O carvão ativado em pó tem uma aplicação muito versátil nas ETA, podendo ser utilizado em diferentes concentrações e locais sendo diretamente relacionado ao contaminante que se deseja remover. Neste contexto, este trabalho teve o objetivo de avaliar as condições de uso do carvão ativado pulverizado (CAP) na eficiência de remoção do carbono orgânico total da água bruta de um manancial de abastecimento. A pesquisa utilizou o software Protimiza para planejamento dos experimentos e adotou o método estatístico de delineamento de faces centradas. Foi avaliado um carvão comercial e medido a interferência da pré-oxidação com permanganato de potássio nos resultados de adsorção de matéria orgânica pelos parâmetros UV-254nm e carbono orgânico total. Ao total foram realizados 22 ensaios variando as dosagens de CAP e tempo de contato. A pré-oxidação com permanganato de potássio demonstrou melhorar a remoção de matéria orgânica em tempos intermediários e longos, especialmente em dosagens mais altas de CAP.

PALAVRAS-CHAVE: CAP, carbono orgânico total, tratabilidade, oxidação, superfície de resposta.

INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural vital para o ser humano, sendo também indispensável para todos os ecossistemas. O crescente número de atividades antrópicas e o numeroso aumento da produção e descarte de produtos químicos normalmente empregados na medicina, indústria, agricultura e higiene pessoal levam a ocorrência de poluentes orgânicos. O despejo descontrolado dessas substâncias contribui para acumulação nos meios aquáticos com efeitos potencialmente prejudiciais para a saúde (SOUZA et al., 2018).

O carbono orgânico total (COT) é um dos mais importantes indicadores de contaminação de águas naturais. Ele representa uma medida indireta da presença de átomos de carbono orgânico na água sem qualquer informação sobre a natureza e a estrutura da matéria orgânica (YANG et al., 2021). Em mananciais livres de poluição, o COT é originado de substâncias húmicas devido à degradação de matéria orgânica de vegetais e animais. Ácidos fúlvicos e taninos são os principais compostos encontrados. Em águas poluídas, o COT é originado de contribuições antrópicas como fertilizantes, pesticidas, surfactantes, despejos de esgotos domésticos e efluentes de estações de tratamento de esgoto ineficientes (FERREIRA FILHO, 2017).

A matéria orgânica frequentemente pode causar problemas na água potável tais como, sabor, odor e cor, tornando assim indesejável para os usuários. A presença na água tratada pode resultar no crescimento microbiano nos sistemas de distribuição de água. Outro problema relacionado a matéria orgânica é que ele pode reagir com produtos químicos como o cloro da água, o que resulta na formação de subprodutos da desinfecção que são geralmente formados durante o processo de desinfecção em ETA podendo assim aumentar seus valores na rede de distribuição com a presença de cloro residual. Os subprodutos da desinfecção são mutagênicos e cancerígenos. Sendo assim, representam um potencial perigo para a saúde humana (YUKSEKDAG et al., 2023).

A remoção de compostos orgânicos presentes na fase líquida por ETA convencionais é limitada, pois, elas são concebidas para assegurar a remoção de partículas coloidais e possibilitar a clarificação adequada da água garantindo a segurança microbiológica. Para remoção do carbono orgânico total, as estações convencionais devem ser dotadas de processos unitários adicionais a exemplo de adsorção de carvão ativado, arraste com ar, oxidação química ou processos de membrana como é o caso da osmose reversa e nanofiltração (SANG et al., 2022).

No Brasil, a utilização de carvão ativado em pó tem sido utilizada frequentemente para remover os compostos orgânicos responsáveis pela contaminação das águas superficiais. A facilidade de aplicação e uma estrutura simplificada são as principais vantagens que justificam sua utilização.

Segundo Di Bernardo et al. (2017), há uma variedade de materiais que podem ser utilizados na fabricação de carvão ativado. Os materiais mais empregados no Brasil são: madeira, carvão betuminoso e sub-betuminoso, osso e casca de coco. O processo de produção, após preparada a granulometria, consiste em carbonização e ativação para desenvolvimento dos vazios internos.

O carvão ativado em pó tem uma aplicação muito versátil nas ETA podendo ser utilizado em diferentes concentrações e locais, sendo diretamente relacionado ao contaminante que se deseja remover. Apesar de haver modelos matemáticos que indicam a remoção de um determinado contaminante por tipo de carvão a exemplo das isotermas de Freundlich, Di Bernardo et al. (2017), salientam que principalmente quando se utiliza água bruta cuja composição e concentração são, muitas vezes, desconhecidas, não é possível utilizar os valores de isotermas. Recomenda-se a execução de ensaios de tratabilidade em instalações piloto e/ou bancada para determinação dos parâmetros a serem utilizados.

Diante disto, esse trabalho procura avaliar a capacidade de adsorção de COT de diferentes tipos de carvões ativados em pó na água bruta afluente à uma estação de tratamento convencional e analisar a influência da pré-oxidação com permanganato de potássio na eficiência de adsorção do carvão ativado em pó.

OBJETIVOS

Avaliar a eficiência de remoção de matéria orgânica da água bruta de um manancial de abastecimento utilizando a pré-oxidação com permanganato de potássio.

METODOLOGIA UTILIZADA

O estudo foi conduzido em escala de bancada, simulando condições típicas de pré-oxidação de uma estação de tratamento de água potável. A metodologia seguiu as seguintes etapas:

Coleta e caracterização da água bruta

A água bruta foi coletada de um manancial específico e caracterizada quanto o pH, turbidez, temperatura, cor aparente, alcalinidade, condutividade, absorvância UV-254nm, carbono orgânico total (COT), amônia e ferro, utilizando os procedimentos do *Standard Methods* (2017).



Figura 1: Localização dos pontos de coleta de água bruta.

Equipamentos e materiais

Os ensaios foram realizados no laboratório operacional da estação de tratamento de água (ETA), utilizando os seguintes equipamentos: *jarr test* (Milan 303-MG), analisador de COT (Shimadzu TOC-L-CSN), espectrofotômetro UV-VIS (Hach DR 6000), pHmetro (Metrohm 913), turbidímetro (Hach TL2300) e outros. Foram empregados também reagentes e materiais como filtros de fibra de vidro e pipetas automáticas.



Figura 2: Laboratório operacional de realização das análises físico-química de água.

Ensaio de pré-oxidação e adsorção

A pesquisa incluiu testes com pré-oxidação utilizando permanganato de potássio (KMnO_4) e adsorção com carvão ativado em pó. O CAP foi aplicado em diferentes dosagens (10-40 mg/L) e tempos de contato (15-240 minutos), com variação experimental configurada via ANOVA, utilizando o software *Protimiza Experimental Design*. Os testes foram realizados em jar test, simulando a adição de 2,0mg/L de KMnO_4 , seguida da aplicação de CAP e filtração por membrana de fibra de vidro (0,45 μm) para análise de COT e UV-254nm.



Figura 3: Amostras de carvões preparadas a 5% para adição no teste de jarro.

Análise dos resultados

Os resultados foram avaliados quanto à eficiência de remoção de COT e UV-254 nm. A significância estatística das variáveis foi analisada para identificar as condições ideais de pré-oxidação e adsorção, considerando os limites operacionais da ETA.



Figura 4: Aplicação de permanganato de potássio na água de estudo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da Água Bruta

A amostra de água bruta foi coletada no período marcado por aumento de precipitações na bacia do manancial. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos da caracterização.

Tabela 1: Características físico-químicas da amostra da água.

Parâmetros	Unidade	Resultado
Alcalinidade	mgCaCO ₃ /L	24,15
Cor aparente	uC	95
Cor verdadeira	uC	24
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	mg/L	3,904
UV-254nm	cm ⁻¹	0,236
Ferro dissolvido	mg/L	0,02
Nitrogênio amoniacal	mgN/L	0,339
pH(a 25°C)	-	6,85
Turbidez	uT	4,49

Avaliação do carvão ativado em pó

A Tabela 2 apresenta o planejamento de experimentos para avaliação do carvão e os resultados obtidos.

Tabela 2: Resultados UV-254nm (cm⁻¹) e COT.

Ensaio	Tempo	Dosagem de carvão	UV254nm (cm ⁻¹)	COT (mg/L)
1	15	10	0,112	2,611
2	240	10	0,107	3,382
3	15	40	0,056	1,397
4	240	40	0,060	2,003
5	15	25	0,078	2,135
6	240	25	0,079	2,423
7	127,5	10	0,112	3,871
8	127,5	40	0,067	2,825
9	127,5	25	0,081	3,089
10	127,5	25	0,082	2,949
11	127,5	25	0,083	3,126

A Tabela 3 apresenta os coeficientes de regressão e desvio padrão das respostas COT e UV-254nm.

Tabela 3: Coeficiente de regressão e desvio padrão das respostas observadas para COT e UV-254nm.

COT (mg/L)					UV-254nm (cm ⁻¹)				
	Coef de regressão	Desvio padrão	t _(calc)	p-valor		Coef de regressão	Desvio padrão	t _(calc)	p-valor
Média	3,10	0,08	38,47	0,0000	Média	0,08	0,00	80,32	0,0000
X1(L)	0,28	0,06	4,32	0,0075	X1(L)	0,00	0,00	0,00	1,0000
X1(Q)	-0,89	0,10	-9,05	0,0003	X1(Q)	0,00	0,00	-3,72	0,0136
X2(L)	-0,61	0,06	-9,45	0,0002	X2(L)	-0,02	0,00	-30,19	0,0000
X2(Q)	0,18	0,10	1,78	0,1359	X2(Q)	0,01	0,00	5,02	0,0040
X1 x X2	-0,04	0,08	-0,52	0,6221	X1 x X2	0,00	0,00	2,25	0,0744

Considerando-se os parâmetros significativos ($p \leq 0,10$), obteve-se as equações que representam o modelo quadrático do COT e UV-254nm em função das variáveis estudadas.

$$\text{COT (mg/L)} = 3,177 + 0,28x_1 - 0,85x_1^2 - 0,61x_2 \quad (\text{Equação 1})$$

$$\text{UV-254nm (cm}^{-1}\text{)} = 0,08 - 0,02x_2 + 0,01x_2^2 \quad (\text{Equação 2})$$

Os parâmetros não significativos foram incorporados aos resíduos para o cálculo da ANOVA, apresentada na Tabela 4.

Tabela 4: ANOVA do COT e UV-254nm

COT (mg/L)					
Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Fcal	p-valor
Regressão	4,6	3	1,5	51,81	0,00004
Resíduos	0,2	7	0,0		
Total	4,8	10			
%variação explicada (R^2) = 95,69%					

UV-254nm (cm ⁻¹)					
Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Fcal	p-valor
Regressão	0,0	4	0,0	284,3	0,00000
Resíduos	0,0	6	0,0		
Total	0,0	10			
%variação explicada (R^2) = 99,48%					

A Figura 5 apresenta os gráficos com as superfícies de resposta para os delineamentos.

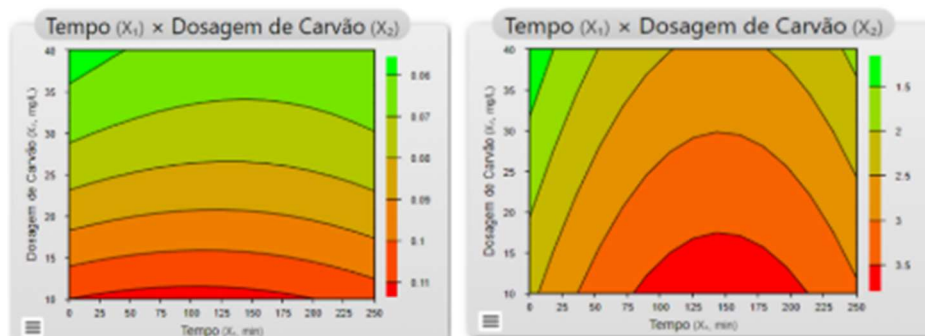


Figura 5: Superfície de resposta do UV-254nm e COT para o carvão.

Avaliação da pré-oxidação com permanganato de potássio mais carvão ativado em pó.

A Tabela 5 apresenta o planejamento de experimentos para avaliação do CAP após pré-oxidação da água bruta com KMnO_4 .

Tabela 5: Planejamento de experimentos do carvão CAP+ KMnO_4 .

Ensaio	Tempo	Dosagem de carvão	UV254nm (cm^{-1})	COT (mg/L)
1	15	10	0,109	4,625
2	240	10	0,113	5,668
3	15	40	0,061	3,32
4	240	40	0,08	4,232
5	15	25	0,076	3,551
6	240	25	0,092	5,014
7	127,5	10	0,106	5,179
8	127,5	40	0,066	4,854
9	127,5	25	0,077	4,128
10	127,5	25	0,079	4,104
11	127,5	25	0,076	4,22

A Tabela 6 apresenta os coeficientes de regressão e desvio padrão das respostas COT e UV-254nm.

Tabela 6: Coeficiente de regressão e desvio padrão das respostas observadas para o COT e UV-254nm.

COT (mg/L)					UV-254nm (cm ⁻¹)				
	Coef de regressão	Desvio padrão	t _(calc)	p-valor		Coef de regressão	Desvio padrão	t _(calc)	p-valor
Média	4,30	0,20	21,64	0,0000	Média	0,08	0,00	91,15	0,0000
X1(L)	0,57	0,16	3,61	0,0154	X1(L)	0,01	0,00	9,58	0,0002
X1(Q)	-0,23	0,24	-0,95	0,3879	X1(Q)	0,01	0,00	5,42	0,0029
X2(L)	-0,51	0,16	-3,23	0,0231	X2(L)	-0,02	0,00	-29,71	0,0000
X2(Q)	0,50	0,24	2,07	0,0928	X2(Q)	0,01	0,00	7,33	0,0007
X1 x X2	-0,03	0,19	-0,17	0,8722	X1 x X2	0,00	0,00	4,51	0,0063

Considerando-se os parâmetros significativos ($p \leq 0,10$), obteve-se as equações, que representam o modelo quadrático do COT e UV-254nm em função das variáveis estudadas.

$$\text{COT (mg/L)} = 4,20 + 0,57x_1 - 0,51x_2 + 0,44x_2^2 \quad (\text{Equação 3})$$

$$\text{UV-254nm (cm}^{-1}\text{)} = 0,08 + 0,01x_1 + 0,01x_1^2 - 0,02x_2 + 0,01x_2^2 \quad (\text{Equação 4})$$

Os parâmetros não significativos foram incorporados aos resíduos para o cálculo da ANOVA, apresentada na Tabela 7.

Tabela 7: ANOVA do COT e UV-254nm.

COT(mg/L)					
Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Fcal	p-valor
Regressão	4,0	3	1,3	10,7	0,00531
Resíduos	0,9	7	0,1		
Total	4,9	10			
%variação explicada (R^2) = 82,04%					

UV-254nm (cm ⁻¹)					
Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Fcal	p-valor
Regressão	0,0	5	0,0	221,4	0,00001
Resíduos	0,0	5	0,0		
Total	0,0	10			
%variação explicada (R^2) = 99,55%					

Os modelos estatísticos foram avaliados pela ANOVA, onde verificou a adequabilidade dos valores previstos com

os valores experimentais. Assim, os modelos estatísticos foram validados pela ANOVA através da geração de gráficos de superfície de resposta para cada variável resposta. A Figura 6 apresenta os gráficos com as superfícies de resposta para os delineamentos.

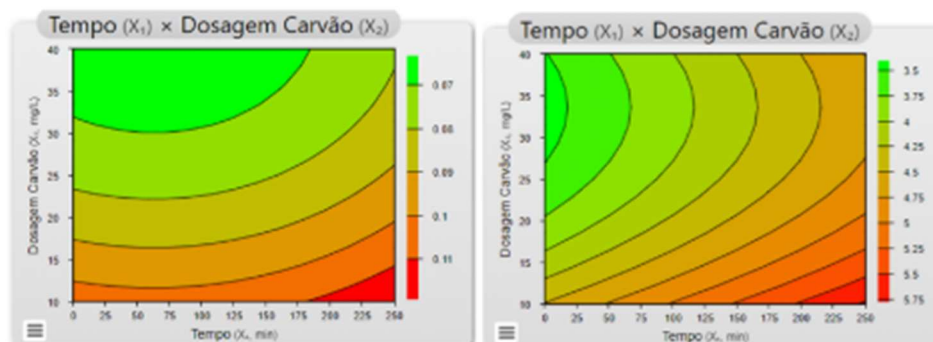


Figura 6: Superfície de resposta do UV-254nm e COT para o carvão+KMnO₄.

Os resultados apresentados avaliam a eficiência da adsorção de matéria orgânica, medida pelos parâmetros UV-254nm e COT, em carvão ativado, considerando os efeitos do tempo de contato e da dosagem de carvão em sistemas com e sem pré-oxidação com permanganato de potássio.

A pré-oxidação mostrou-se um fator decisivo para a eficiência do processo de adsorção em ambos os parâmetros. Nos gráficos de UV-254nm, observa-se que o sistema pré-oxidado apresenta valores residuais significativamente menores, especialmente em tempos e dosagens mais baixos, evidenciando maior eficiência na remoção de matéria orgânica. O mesmo comportamento é observado para o parâmetro COT, onde as áreas com menores concentrações residuais são mais predominantes no sistema pré-oxidado. A oxidação química parece atuar modificando a estrutura dos compostos orgânicos, tornando-os mais acessíveis à adsorção pelo carvão ativado. Já nos sistemas sem pré-oxidação, as concentrações residuais de UV-254nm e COT permanecem elevadas, mesmo em condições operacionais mais intensivas, indicando limitações na remoção de compostos mais recalcitrantes.

O aumento do tempo de contato promove melhorias na eficiência de remoção em ambos os sistemas e parâmetros analisados. No entanto, no sistema pré-oxidado, essa transição é mais acentuada, sugerindo uma cinética mais rápida e eficiente. O comportamento observado indica que a oxidação prévia facilita o processo de adsorção, reduzindo o tempo necessário para alcançar valores residuais mais baixos.

A dosagem de carvão ativado também desempenha um papel crucial na redução dos parâmetros UV-254nm e COT. No sistema pré-oxidado, observa-se uma eficiência considerável mesmo em doses menores, o que contribui para a redução de custos operacionais. No sistema sem pré-oxidação, a remoção de matéria orgânica depende de doses maiores para alcançar níveis comparáveis de eficiência, o que pode representar um aumento nos custos e dificuldades operacionais.

Os resultados reforçam a superioridade do sistema pré-oxidado, que não apenas melhora a remoção de matéria orgânica, mas também reduz a necessidade de altas dosagens de carvão e longos tempos de contato. No sistema sem pré-oxidação, há uma clara dependência de condições operacionais mais severas para atingir resultados similares. Isso evidencia o papel essencial da pré-oxidação com permanganato de potássio na potencialização da eficiência do processo de adsorção.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A pré-oxidação com permanganato de potássio demonstrou melhorar a remoção de matéria orgânica em tempos intermediários e longos, especialmente em dosagens mais altas de CAP. No entanto, os ganhos foram mais evidentes no UV-254nm do que no COT, reforçando que a oxidação inicial complementa a adsorção, mas não substitui a necessidade de ajuste fino das condições de tempo e dosagem. Esses resultados indicam que a combinação de pré-oxidação e CAP é promissora para tratar águas com alto teor de matéria orgânica, mas deve ser otimizada conforme os requisitos específicos da estação de tratamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D.; VOLTAN, P. E. N. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 3ª edição. São Carlos-SP: LDIBE, 2017.
- FERREIRA FILHO, S.S.; **Tratamento de água: concepção, projeto e operação de estações de tratamento**. 1ª edição. Rio de Janeiro-RJ: Elsevier, 2017.
- LIBÂNIO, M.; **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3ª edição. Campinas-SP: Átomo, 2010.
- LIMA, E.C., S. Carmalin, **Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption**, Ecotoxicol. Environ. Saf. 150 1–17, 2018.
- MESTRE, A.S. M.L. Pinto, J. Pires, J.M.F. Nogueira, A.P. Carvalho, **Effect of solution pH on the removal of clofibric acid by cork-based activated carbons**, Carbon 48 972–980, 2010.
- NAM, S., D. Choi, S. Kim, N. Her, K. Zoh, **Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon**, J. Hazard. Mater. V.270, p144–152, 2014.
- PARK, K. Y. et al. **Natural organic matter removal from algal-rich water and disinfection by-products formation potential reduction by powdered activated carbon adsorption**. Journal of Environmental Management, v. 235, p. 310–318, 1 SOUSA, J.C.G; Ribeiro, A.R; Barbosa, M.O; Pereira, M.F.R; Silva, A.M.T. **A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines**. Journal of Hazardous Materials, v. 344, p. 146-162, 2018.
- YANG, H.; Graham, N.J.D.; Wang. W.; Liu, M.; Yu, W. **Evaluating and improving the reliability of the UV-persulfate method for the determination of TOC/DOC in surface waters**. Water Research, v. 196, 2021.
- YANG, X., Guo, W., Shen, Q. **Formation of disinfection byproducts from chlor(am)ination of algal organic matter**. J. Hazard. Mater. 197, 378–388, 2011.
- YAO, Z.; Wang, M.; Jia. R.; Zhao, Q.; Liu, L.; Sun, S. **Comparison of UV-based advanced oxidation processes for the removal of different fractions of NOM from drinking water**. Journal of Environmental Sciences, v. 126, p. 387-395, 2023.
- YUKSEKDAG, A.; Korkut, S.; Kaya, R.; Pasaoglu, M.E.; Turken, T.; **Upgrading of conventional water treatment plant by nanofiltration for enhanced organic matter removal**. Separation and Purification Technology, v. 325, 2023

