



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

ANDRENEY DOS SANTOS DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA DE UM
MANANCIAL DE ABASTECIMENTO UTILIZANDO DIFERENTES TIPOS DE
CARVÃO ATIVADO EM PÓ.**

**Palmas/TO
2023**

ANDRENEY DOS SANTOS DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA DE UM
MANANCIAL DE ABASTECIMENTO UTILIZANDO DIFERENTES TIPOS DE
CARVÃO ATIVADO EM PÓ.**

Dissertação apresentada à UFT –
Universidade Federal do Tocantins –
Campus Universitário de Palmas Curso de
Mestrado Profissional em Engenharia
Ambiental, como requisito para obtenção
do título de mestre em Engenharia
Ambiental.

Orientador: Prof Dr Giulliano Guimarães
Silva

**Palmas/TO
2023**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins

S729a Souza, Andreney dos Santos.

Avaliação da eficiência de remoção de matéria orgânica de um manancial de abastecimento utilizando diferentes tipos de carvão ativado em pó. / Andreney dos Santos Souza. – Palmas, TO, 2023.
81 f.

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade Federal do Tocantins – Câmpus Universitário de Palmas - Curso de Pós-Graduação (Mestrado) Profissional em Engenharia Ambiental, 2023.

Orientador: Giulliano Guimarães Silva

1. tratamento de água. 2. carbono orgânico. 3. carvão ativado em pó. 4. superfície de resposta. I. Título

CDD 628

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizada desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

FOLHA DE APROVAÇÃO

ANDRENEY DOS SANTOS DE SOUZA

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA DE UM MANANCIAL DE ABASTECIMENTO UTILIZANDO DIFERENTES TIPOS DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Nível Mestrado Profissional, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental. A presente dissertação foi aprovada pela Banca Examinadora composta pelos membros abaixo relacionados:

BANCA EXAMINADORA

Dr. Giulliano Guimarães Silva (Presidente)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins

Dr. Marcelo Mendes Pedroza (Membro Titular Interno)
Universidade Federal do Tocantins

Dra.Rejane Freitas Benevides (Membro Titular Externo)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins

Aprovada em: 31.10.2023

*Á Deus por permitir a vitória e a minha
família pelo apoio incondicional.*

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Ao Programa de Mestrado Profissional em Engenharia Ambiental, da Universidade Federal do Tocantins (UFT), especialmente, ao Prof. Giulliano Guimarães pela orientação e ensinamento durante a realização desse trabalho.

À minha mãe e meu pai por acreditar que a educação é o segredo para o sucesso.

À minha família e meus amores, Priscila Coelho, Gabriel e Gustavo pela compreensão durante os finais de semana de ausência.

Às minhas irmãs Andrea e Neyandra pelo exemplo de persistência, dedicação e disciplina.

Aos Engenheiros Mário Sergio Soares May, Angela Di Bernard, pela orientação, ideias, ensinamentos e ajuda.

À excelente profissional Julia Maiana pela realização dos ensaios e ajuda nos entendimentos dos desvios analíticos.

À Empresa Baiana de Saneamento e Águas – EMBASA pelo investimento na capacitação de seus profissionais.

À Marisa Melo, pela parceria durante as aulas e todo processo para obtenção do título e a todos amigos e colegas de trabalho que contribuíram de alguma forma pela realização dessa pesquisa.

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. Ao total foram avaliados 11 carvões comerciais de origem vegetal e índice de iodo superior a 600 mgI/g. Na primeira etapa dos ensaios todos os carvões foram analisados sendo selecionados os carvões com maior eficiência na remoção de matéria orgânica. Os testes de adsorção foram realizados no *Jar test* dosando 20mg/L de uma solução 5% de CAP e o tempo de contato de 30 minutos. Com os carvões selecionados, mais o utilizado na ETA avaliou-se o NPOC(mg/L) e UV-254nm dos ensaios planejados pelo delineamento de faces centradas. Numa segunda etapa dos testes, avaliou-se a influência da pré-oxidação com permanganato de potássio. Os ensaios de tratabilidade permitiram concluir que o carvão ativado em pó utilizado na estação de tratamento tem a menor eficiência de remoção de matéria orgânica quando se avalia os parâmetros NPOC e UV-254nm e que a pré-oxidação com permanganato de potássio altera a superfície de resposta dos carvões avaliados.

Palavras-chaves: CAP, carbono orgânico total, tratabilidade, oxidação, superfície de resposta.

ABSTRACT

Conventional water treatment plants are limited in removing organic compounds. The design of a conventional ETA is the removal of colloidal particles allowing adequate clarification and ensuring microbiological safety. Powdered activated carbon has a very versatile application in water treatment plants and can be used in different concentrations and locations and is directly related to the contaminant to be removed. In this context, this work aimed to evaluate the conditions of use of pulverized activated carbon in terms of the efficiency of removing total organic carbon from raw water from a supply source. The research used the Protimiza software to plan the experiments and adopted the statistical method of delineating centered faces. In total, 11 commercial PAC of vegetable origin were evaluated with an iodine index greater than 600 mgI/g. In the first stage of the tests, all PAC were analyzed. The PAC with the highest efficiency in removing organic matter were selected. The adsorption tests were carried out in the Jar test dosing 20mg/L of a 5% CAP solution and a contact time of 30 minutes. With the selected PAC plus the one used in the ETA, the NPOC (mg/L) and UV-254nm of the tests planned by delineating centered faces were evaluated. In a second stage of the tests, the influence of pre-oxidation with potassium permanganate was evaluated. The treatability tests allowed us to conclude that the powdered activated carbon used in the treatment plant has the lowest organic matter removal efficiency when evaluating the NPOC and UV-254nm parameters and that pre-oxidation with potassium permanganate alters the surface of response of the evaluated PAC.

Key-words: PAC, total organic carbon, tractability, oxidation, response of surface.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Contaminantes presentes em águas naturais.....	16
Figura 2: Tecnologias de tratamento para remoção de compostos orgânicos em função do seu peso molecular, polaridade e volatilidade.....	17
Figura 3: Fluxograma filtração lenta.....	21
Figura 4: Fluxograma de filtração direta.....	21
Figura 5: Fluxograma de tratamento convencional.....	22
Figura 6: Principais tecnologias de tratamento de água para consumo humano.....	23
Figura 7: Estrutura porosa do grão de carvão.....	31
Figura 8: Distribuição da porosidade inteira do material carbonáceo.....	32
Figura 9: Fluxograma do processo de tratamento de água da estação de estudo....	37
Figura 10: Fluxograma das etapas da pesquisa.....	38
Figura 11: Localização dos pontos de coleta de água bruta nos dois mananciais de estudo.....	38
Figura 12: Amostras coletadas nos pontos de captação dos mananciais de estudo.	39
Figura 13: Laboratório operacional de realização das análises físico-química de água.....	39
Figura 14: Amostras coletadas e misturadas no reservatório dentro do laboratório para ensaios.....	41
Figura 15: Realização de análises para caracterização da amostra.....	42
Figura 16: Amostras de carvões preparadas a 5% para adição no teste de jarro.....	43
Figura 17: Aplicação de permanganato de potássio na água de estudo.....	45
Figura 18: Precipitação diária do manancial A em estudo no ano de 2022.....	47
Figura 19: Precipitação diária do manancial A em estudo no ano de 2022.....	47
Figura 20: Gráfico de acompanhamento de UV-254nm em 2022.....	48
Figura 21: Gráfico de regressão linear entre UV-254nm e NPOC.....	49
Figura 22: Gráfico de eficiência na remoção de NPOC e UV-254nm.....	50
Figura 23: Gráfico de regressão linear do nº de iodo versus remoção de NPOC.....	51
Figura 24: Superfície de resposta do UV-254nm e NPOC para o carvão CA-09.....	54
Figura 25: Superfície de resposta do UV-254nm e NPOC para o carvão CA-10.....	57
Figura 26: Superfície de resposta do UV-254nm e NPOC para o carvão CA-11.....	60
Figura 27: Superfície de resposta do UV-254nm e NPOC para o carvão CA-9+KMnO ₄	62
Figura 28: Superfície de resposta do UV-254nm e NPOC para o carvão CA-10+KMnO ₄	65
Figura 29: Superfície de resposta do UV-254nm e NPOC para o carvão CA-11+KMnO ₄	68
Figura 30: Superfície de resposta dos carvões CA-9, 10 e 11.....	69
Figura 31: Superfície de resposta dos carvões CA-9, 10 e 11.....	69
Figura 32: Superfície de resposta dos carvões CA-9,10 e 11.....	70
Figura 33: Superfície de resposta dos carvões CA-9,10 e 11.....	71
Figura 34: Superfície de resposta UV-254nm do carvão CA-9 sem e com KMnO ₄ ... 71	
Figura 35: Superfície de resposta NPOC do carvão CA-09 com e sem KMnO ₄	72
Figura 36: Superfície de resposta UV-254nm do carvão CA-10 sem e com KMnO ₄ .73	
Figura 37: Superfície de resposta NPOC do carvão CA-10 sem e com KMnO ₄	73
Figura 38: Superfície de resposta UV-254nm do carvão CA-11 sem e com KMnO ₄ .74	
Figura 39: Superfície de resposta NPOC do carvão CA-11 sem e com KMnO ₄	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais tecnologias empregadas na remoção de matéria orgânica natural.	35
Tabela 2: Equipamentos utilizados na pesquisa	40
Tabela 3: Metodologia utilizada para análises dos parâmetros.....	40
Tabela 4: Número de iodo dos carvões avaliados.....	42
Tabela 5: Condições adotadas em ensaios com CAP.	44
Tabela 6: Variáveis do DFC para o estudo das condições de aplicação do carvão ativado pulverizado.	45
Tabela 7: Características físico-químicas da amostra da água de estudo	46
Tabela 8: Eficiência na remoção de NPOC e UV-254nm.....	50
Tabela 9: Planejamento de experimentos do CA-9.....	52
Tabela 10: Coeficiente de regressão e desvio padrão das respostas observadas para NPOC e UV-254nm.....	52
Tabela 11: Análise da variância (ANOVA) do NPOC e UV-254nm.	53
Tabela 12: Planejamento de experimentos do carvão CA-10	55
Tabela 13: Coeficiente de regressão e desvio padrão das respostas observadas para NPOC e UV-254nm.....	55
Tabela 14: Análise da variância (ANOVA) do NPOC e UV-254nm.	56
Tabela 15: Planejamento de experimentos do carvão CA-11.	57
Tabela 16: Coeficiente de regressão e desvio padrão das respostas observadas para o NPOC e UV-254nm.....	58
Tabela 17: Análise da variância (ANOVA) do NPOC e UV-254nm	59
Tabela 18: Planejamento de experimentos do carvão CA-9+KMnO ₄	60
Tabela 19: Coeficiente de regressão e desvio padrão das respostas observadas para o NPOC e UV-254nm.....	61
Tabela 20: Análise da variância (ANOVA) do NPOC e UV-254nm.	62
Tabela 21: Planejamento de experimentos do carvão CA-10+KMnO ₄	63
Tabela 22: Coeficiente de regressão e desvio padrão das respostas observadas para o NPOC e UV-254nm.....	64
Tabela 23: Análise da variância (ANOVA) do NPOC e UV-254nm.	65
Tabela 24: Planejamento de experimentos do carvão CA-11+KMnO ₄	66
Tabela 25: Coeficiente de regressão e desvio padrão das respostas observadas para o NPOC e UV-254nm.....	67
Tabela 26: Análise da variância (ANOVA) do NPOC e UV-254nm.	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AZM – Azul de Metileno
CA – Carvão Ativado
CAG - Carvão Ativado Granular
CAP – Carvão Ativado Pulverizado
COD - Carbono Orgânico Dissolvido
COT – Carbono Orgânico Total
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio
DFC – Delineamento face centrada
DQO – Demanda Química de Oxigênio
ETA – Estação de Tratamento de Água
IAM – Índice de Azul de Metileno
IF – Índice de Fenol
IFTO – Instituto Técnico Federal do Tocantins
MO – Matéria Orgânica
MOD – Matéria Orgânica Dissolvida
MON – Matéria Orgânica Natural
NI – Número de Iodo
NM – Número de melaço
SH – Substâncias húmicas
UF - Ultrafiltração
UFT – Universidade Federal do Tocantins
UV – Ultravioleta
UV – Ultravioleta específica
VIS – Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo Geral	14
2.2	Objetivos Específicos	14
3	REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1	Qualidade de água	15
3.2	Matéria orgânica natural (MON)	18
3.3	Tecnologias de tratamento de água	20
3.4	Tecnologias de tratamento de água com matéria orgânica natural dissolvida	23
3.5	Metabólicos de algas e cianotoxinas	27
3.6	Carvão ativado	28
3.7	Produção de carvão ativado	29
3.7.1	Características físicas do carvão ativado	30
3.7.2	Características adsorvativas do carvão ativado	32
3.7.3	Cinética de adsorção	33
3.7.4	Utilização de CAP no tratamento de água	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1	Considerações Iniciais sobre a ETA	36
4.2	Amostragem	38
4.3	Equipamentos, insumos e materiais laboratoriais	39
4.4	Coleta e armazenamento da água de estudo	41
4.5	Carvões ativado em pó	42
4.6	Testes para pré-seleção de CAP	43
4.7	Ensaio para avaliação do tempo de contato e dosagem dos CAP selecionados	43
4.8	Ensaio para avaliação da eficiência da adsorção com etapa de pré- oxidação	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	Água bruta	46
5.2	Carvões de estudo	49
5.3	Avaliação do tempo de contato e dosagem de carvão ativado em pó.	51
5.3.1	Avaliação do CA-9	52
5.3.2	Avaliação do CA-10	54
5.3.3	Avaliação do CA-11	57

5.4	Avaliação com pré-oxidação.	60
5.4.1	Avaliação da pré-oxidação com permanganato de potássio mais CA-9 60	
5.4.2	Pré-oxidação com permanganato de potássio mais CA-10	63
5.4.3	Pré-oxidação com permanganato de potássio mais CA-11	66
5.5	Eficiência entre os carvões CA-9, CA-10 e CA-11	69
5.5.1	Comparação entre os CA-9, CA-10 e CA-11	69
5.5.2	Comparação entre os CA-9, CA10 e CA11 com permanganato de potássio 70	
5.6	Comparação entre os mesmos carvões sem e com permanganato de potássio	71
5.5.3	Carvão CA-9	71
5.5.4	Carvão CA-10	72
5.5.5	Carvão CA-11	73
6	CONCLUSÕES	75
7	REFERÊNCIAS.....	76

1 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 de vazão média de 2.000L/s.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência de remoção de matéria orgânica da água bruta de um manancial de abastecimento utilizando diferentes tipos de carvão ativado em pó.

2.2 Objetivos Específicos

- Comparar a eficiência de remoção de matéria orgânica pelos parâmetros COT e UV-254nm;
- Avaliar o desempenho dos diferentes carvões ativados em escala de bancada;
- Avaliar a influência da pré-oxidação com permanganato de potássio no desempenho da adsorção.

3 REFERENCIAL TÉORICO

3.1 Qualidade de água

Com o desenvolvimento da química analítica a exemplo da cromatografia gasosa e líquida e a utilização de detectores de espectrometria de massas foi possível identificar inúmeros compostos presentes nas águas naturais e tratadas com potenciais riscos à saúde humana, dentre eles os chamados micropoluentes orgânicos (FERREIRA FILHO,2017).

O aumento da quantidade de micro poluentes orgânicos sintéticos e naturais com alta diversidade de características físico-químicas (massa molar, hidrofobicidade e carga) e com uma variedade de efeitos deletérios são os grandes desafios para as ETA convencionais. Esses micropoluentes orgânicos incluem produtos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal (CAMPINAS et al., 2021)

Segundo Campinas et al.,(2021), o tratamento convencional de água incluindo coagulação, floculação, sedimentação, filtração rápida em areia e desinfecção é ineficiente na remoção de micro poluentes (menor que 30%) de baixo e intermediário peso molecular. Sua remoção por coagulação-floculação-sedimentação depende da sua adsorção nos flocos formados e o mecanismo é altamente condicionado aos compostos hidrofóbicos e a turbidez da água.

Um dos maiores problemas do tratamento de água potável é a presença de carbono orgânico dissolvido em águas naturais o que provoca o incremento de coagulantes, além de potencial formação de subprodutos e o reaparecimento de bactérias na rede de distribuição (CALTRAN et al., 2020).

A concepção original do tratamento de água convencional é a remoção de partículas suspensas e coloidais e garantia da segurança microbiológica. A remoção de compostos orgânicos não é objetivo dessa tecnologia de tratamento, sendo necessária a inclusão de processos unitários e/ou as condições de operação do tratamento para que se possam remover os contaminantes orgânicos (SANG et al., 2022). A Figura 1 apresenta o fluxograma dos grupos de contaminantes presentes nas águas naturais.

Figura 1: Contaminantes presentes em águas naturais.



Fonte: FERREIRA FILHO (2017).

O tratamento convencional atua efetivamente nos sólidos em suspensão total e parcialmente nos sólidos dissolvidos orgânicos naturais ou sintéticos.

As concentrações de compostos orgânicos na água podem estar em concentrações de ng/L até mg/L e sua origem são de processos antropogênicos e biogênicos e podem ser classificados em: (a) Substâncias húmicas que tem como base a degradação de matéria orgânica de origem vegetal; (b) Subprodutos metabólitos de algas e demais microrganismos responsáveis por causar odor e gosto na água; (c) Compostos orgânicos sintéticos, interferentes endócrinos, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal; (d) Subprodutos de desinfecção formados durante o processo de tratamento (YAO et al., 2023).

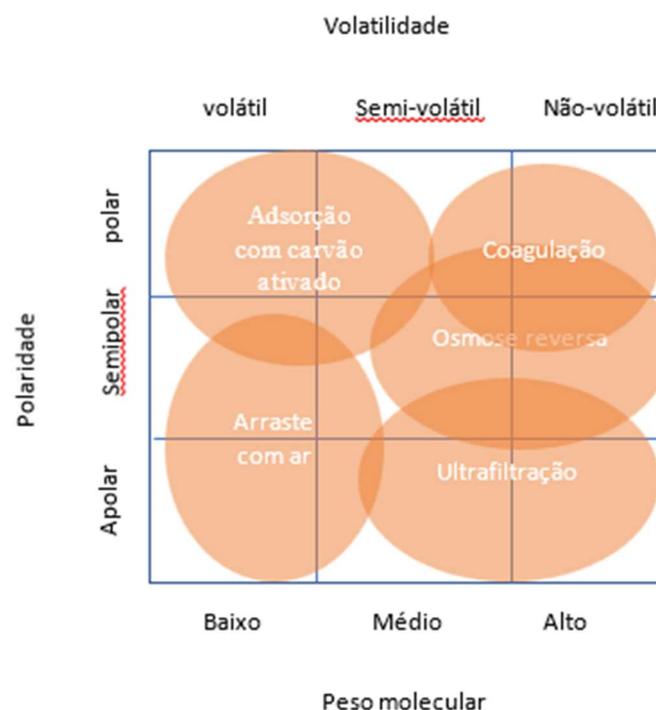
De acordo com Zhao et al.,(2022), os principais inconvenientes produzidos pela presença de matéria orgânica na água são :

- Presença de cor real na água;
- Aumento da formação de subprodutos;
- Aumento de dosagens de coagulantes;
- Interferência nos processos de oxidação química de ferro e manganês;
- Problemas de sabor e odor;

- Aumento da dosagem de oxidantes;
- Aumento da concentração de compostos orgânicos biodegradáveis na água tratada;
- Conferir toxicidade aguda na água.

Devido à grande variedade de características físico-química dos compostos orgânicos, a remoção na fase líquida deve ser específica para a substância/classe de compostos que se deseja eliminar. A Figura 2 apresenta diagrama com as tecnologias de tratamento que devem ser empregadas para remover compostos orgânicos fundamentados em seu peso molecular, volatilidade e polaridade.

Figura 2: Tecnologias de tratamento para remoção de compostos orgânicos em função do seu peso molecular, polaridade e volatilidade.



Fonte: FERREIRA FILHO (2017).

A Figura 2 demonstra que nenhuma tecnologia empregada abrange a remoção de todos os compostos orgânicos. A solução encontrada deve ser escolhida conhecendo os valores de peso molecular, volatilidade e polaridade dos compostos orgânicos a serem removidos.

3.2 Matéria orgânica natural (MON)

A matéria orgânica natural presente nas águas naturais são divididas em duas frações: húmica e não húmica. A parte húmica, pela difícil caracterização, são chamadas de substâncias húmicas e divide-se em ácidos fúlvicos e húmicos. Com peso molecular acima de 2.000Da, os ácidos húmicos tendem a ter uma estrutura molecular mais complexa e com maior grau de aromaticidade quando comparado com os ácidos fúlvicos que possuem peso molecular entre 200 e 1000 Da. O menor peso molecular dos ácidos fúlvicos reduz a eficiência de remoção pelo processo de coagulação. Outra característica da fração húmica é a possibilidade de redução do pH em solução aquosa. Como eles possuem grupos funcionais ionizáveis pode haver a liberação de H⁺ para a fase líquida (PARK, 2018).

A fração não húmica é formada por compostos orgânicos alifáticos (hidrofóbicos e hidrofílicos) e de baixo peso molecular, o que reduz sua remoção pelo processo de coagulação (CALTRAN et al., 2020).

Segundo Li et al (2023), a quantificação do carbono orgânico natural é realizada por parâmetros indiretos devido à dificuldade de quantificação individual. As análises de carbono orgânico total (COT), carbono orgânico dissolvido (COD) e a absorção da radiação ultravioleta no comprimento de onda 254nm (UV-254nm) são utilizadas para avaliação. A porção da MON que passa pelo filtro de 0.45µm é denominada de sua parte dissolvida e sua remoção é o maior desafio para ETA convencionais.

Uma relação muito utilizada para avaliar a remoção de COD pelo processo de coagulação é o quociente entre o UV-254nm e COD, denominada por UVS.

$$UVS = UV-254nm/COD \times 100$$

$$UVS = \text{absorbância específica em L/mg.m}$$

$$UV-254nm = \text{absorbância no comprimento de onda igual a 254nm (cm}^{-1}\text{)}$$

$$COD = \text{carbono orgânico dissolvido (mg/L)}$$

Águas que possuem UVS superior a 4 são compostas por MON com uma fração maior da parte húmica, alcançando remoção de COT pela coagulação em torno de 60 a 80%. Valores de UVS entre 2 e 4 há uma composição entre húmica e não húmica com potencial de remoção de COT entre 40 e 60%. Para valores de UVS inferiores a 2, a fração não húmica predomina na fase líquida e a remoção de COT pela coagulação não é superior a 20%.

A presença de matéria orgânica natural (MON) é a principal responsável por conferir cor verdadeira à água. Define-se cor verdadeira ou real aquela que não sofre interferência de partículas suspensas, sendo obtida após centrifugação ou filtração da amostra. As substâncias húmicas (SH) são os principais componentes da MON presente no solo, em sedimentos e na água, e são formadas pela degradação química e biológica de resíduos de vegetais e animais, e de atividades de síntese de microrganismos. Elas consistem em macromoléculas ácidas, amorfas, predominantemente aromáticas e quimicamente complexas (KAARELA et al., 2021).

As substâncias húmicas, além de serem um precursor para a formação de subprodutos orgânicos halogenados quando compostos clorados são aplicados no tratamento da água, suas moléculas se associam facilmente com metais presentes na água, como o ferro e o manganês, formando complexos. Quando complexados com à MON, a remoção destes metais em ciclo completo não é eficiente, podendo ser necessária etapa adicional de oxidação e/ou adsorção em carvão ativado, e/ou filtração em membranas (OKORO et al., 2021).

Vale mencionar ainda, que a presença de MON na água bruta pode prejudicar as etapas de tratamento convencional, isto porque, os flocos formados na etapa de floculação têm baixa velocidade de sedimentação e tendem a flotar, o que impacta no desempenho da sedimentação e, conseqüentemente, da filtração (OKORO et al., 2021).

No que concerne ao monitoramento da matéria orgânica natural (MON), suas moléculas absorvem a luz em diversos comprimentos de onda (λ), enquanto outras substâncias inorgânicas não absorvem luz de maneira significativa em $\lambda > \sim 230$ nm (CHEN et al., 2021).

Algumas substâncias comumente encontradas em águas naturais e efluentes, tais como taninos, ligninas, substâncias húmicas e vários outros compostos aromáticos, têm alta capacidade de absorver luz ultravioleta. Desta forma, a absorvância de luz em águas naturais é um indicador semiquantitativo da concentração de matéria orgânica em um corpo d'água, de modo que podem ser estabelecidas correlações entre a absorvância na região do ultravioleta e visível (UV/Vis) e o conteúdo de carbono orgânico, cor verdadeira, e substâncias húmicas ou outros subprodutos da desinfecção da água (CHEN et al., 2021).

Usualmente, a absorvância é medida no comprimento de onda 253,7 nm (254 nm), o qual tem sido muito utilizado no monitoramento de concentrações de carbono

orgânico dissolvido (COD) por apresentarem correlação significativa (CHEN et al., 2021).

Outro parâmetro que pode ser indicativo da presença de MON é o carbono orgânico total (COT), que expressa a concentração total de compostos orgânicos na água, especialmente de matéria orgânica dissolvida e de praguicidas em geral (CHEN et al., 2021).

O COT é um parâmetro bastante útil a ser considerado na determinação da necessidade de pré-oxidação e de adsorção em carvão ativado. Vale destacar que o carbono orgânico total não volátil (NPOC) representa uma parcela importante do COT e, portanto, também é um parâmetro de monitoramento que fornece um bom indicativo em relação à concentração de matéria orgânica (DI BERNARD et al., 2017).

Embora a legislação brasileira não disponha de valores limites para o COT na água bruta, estudos indicam que concentrações de COT superiores a 2,0 mg/L podem potencializar a formação de subprodutos da desinfecção com cloro (trihalometanos, ácidos haloacéticos) em concentrações superiores às permitidas pelo padrão de potabilidade vigente (BRASIL, 2021). A Columbia Britânica (CANADA, 1998), por exemplo, estabelece o limite máximo de 4,0 mg/L de COT na água bruta e de 2,0 mg/L na água tratada.

3.3 Tecnologias de tratamento de água

A potabilização da água é composta por três etapas contendo os processos unitários de clarificação, filtração e desinfecção. A utilização desses processos é dependente do tipo de água do manancial escolhido. Para mananciais protegidos, a exemplo de mananciais subterrâneos, pode ser utilizada apenas a desinfecção para potabilização (LIBÂNIO, 2010).

Quanto pior a qualidade do manancial escolhido para abastecimento, maior será a quantidade de processos para adequação da água às especificações de potabilidade. Para águas de manancial superficial a Portaria de Consolidação nº05/2017, Anexo XX, alterada pela Portaria GM/MS nº 888/2021 exige a utilização de filtração independente da qualidade da água efluente.

Os filtros são importantes barreiras para remoção de sólidos dissolvidos e microrganismos como bactérias e protozoários (FRANCO, 2009).

Os sistemas que utilizam apenas a filtração para tratamento de água, sem a utilização da coagulação química, empregam a tecnologia denominada filtração lenta, usualmente pode-se adicionar uma unidade de pré-filtração a montante dos filtros. Na Figura 3 apresenta-se um fluxograma desse processo (LIBÂNIO, 2010).

Figura 3: Fluxograma filtração lenta.



Fonte: (LIBÂNIO, 2010)

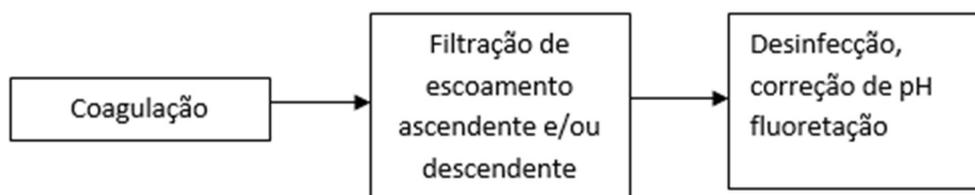
A etapa de clarificação tem como objetivo principal reduzir o aporte de partículas às unidades filtrantes e engloba os processos de coagulação, floculação, sedimentação/flotação. Esses processos são responsáveis pela remoção de sólidos suspensos e parte de sólidos dissolvidos. A etapa de clarificação está associada aos filtros rápidos (LIBÂNIO, 2010).

A configuração de coagulação e filtração é denominada de filtração direta. Estas se subdividem na presença e ausência de uma unidade de floculação construída. Quando não há essa unidade, a tecnologia é denominada de filtração direta em linha. Há possibilidade de contar com duas unidades filtrantes em série cuja denominação é dupla filtração (LIBÂNIO, 2010).

Segundo Di Bernardo et al. (2017) as principais vantagens da dupla filtração em relação à filtração direta são: o tratamento de água de pior qualidade, o uso de taxas de filtração mais elevadas, maior confiabilidade operacional em relação a variações bruscas da qualidade de água, uma maior remoção de microrganismos e a não necessidade de descarte do efluente do filtro ascendente no início da carreira.

A Figura 4 mostra o fluxograma da filtração direta.

Figura 4: Fluxograma de filtração direta



Fonte:(LIBÂNIO, 2010)

A configuração mais utilizada no Brasil é o tratamento convencional, empregado em maior proporção no Sul e Sudeste. É recomendado para águas de pior qualidade. A água bruta geralmente é coagulada por um sal de alumínio ou ferro e ocorre a formação de precipitados que serão removidos na etapa de decantação.

Em comparação com as tecnologias apresentadas anteriormente é adicionado uma unidade de decantação ou flotação a montante dos filtros (BERNARDO, 2003).

Na Figura 5 é apresentado o fluxograma dessa tecnologia.

Figura 5: Fluxograma de tratamento convencional

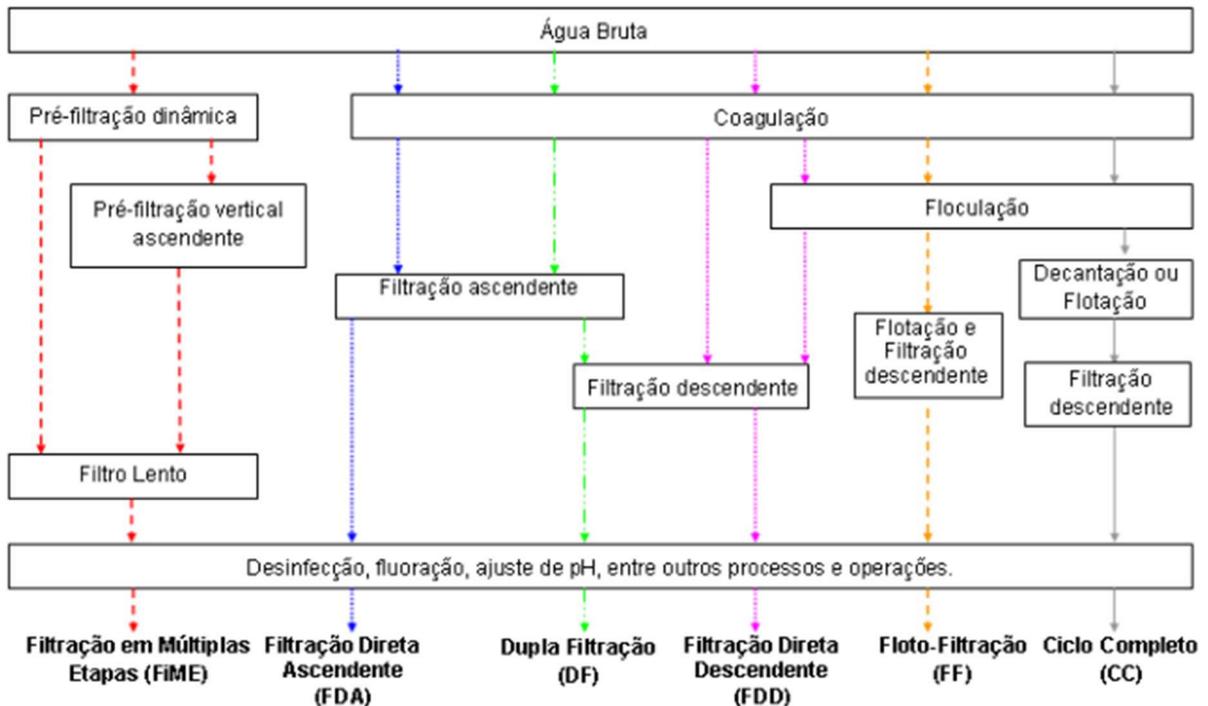


Fonte:(LIBÂNIO, 2010)

As características da água bruta devem ser sempre avaliadas na escolha da tecnologia de tratamento de água. Os parâmetros de turbidez, cor aparente, escherichia coli e algas devem ser conhecidos para tomada de decisão (BERNARDO, 2003).

A Figura 6 mostra fluxograma com as principais possibilidades de tratamento de água para abastecimento humano.

Figura 6: Principais tecnologias de tratamento de água para consumo humano.



Fonte:(DANTAS, 2008)

3.4 Tecnologias de tratamento de água com matéria orgânica natural dissolvida.

Encontradas em solos, sedimentos, águas e em toda a superfície terrestre, as substâncias húmicas (SH) são caracterizadas por uma mistura complexa de moléculas de altas massas moleculares semelhantes entre si, essas substâncias são formadas por alterações bióticas e abióticas de plantas e animais. Elas podem ser transportadas para as águas naturais por lixiviação, escoamento e, podem ser formadas durante a decomposição de plantas e organismos, correspondendo entre 50 e 70% de toda matéria orgânica natural, a qual é a principal responsável pela cor verdadeira nas águas superficiais (CAMPOS, 2004).

As substâncias húmicas podem interagir com uma diversidade de oxidantes e desinfetantes, comumente utilizados para purificar a água que se destina ao consumo humano. Quando essas substâncias reagem com o cloro, por exemplo, podem produzir, dentre outros subprodutos, os trihalometanos (THMs) e os ácidos haloacéticos (HAAs) (CAMPOS, 2004). Acredita-se que o tamanho das moléculas das substâncias húmicas está diretamente relacionado ao tipo de subprodutos formados

quando há aplicação de oxidantes, como cloro, ozônio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio e radiação UV (WEICHETECK, 2005).

A tecnologia de ciclo completo com decantação apresenta dificuldades em tratar águas superficiais que apresentam cor verdadeira relativamente elevada e baixa turbidez, pois estas têm menor probabilidade de ocorrência do número de choques entre as partículas, dificultando a formação de flocos, conseqüentemente reduzindo a eficiência dos floculadores e das unidades posteriores (JULIO, 2006).

O sulfato de alumínio foi empregado em alguns lagos da Europa visando à precipitação do fosfato, obtendo-se, como consequência, remoção das algas. O uso da insuflação de ar no local de captação tem demonstrado bons resultados no Estado de Minas Gerais e em lagos usados como fontes de abastecimento na Venezuela, evitando, com isso, que a água captada contenha elevada densidade de algas. Torres de captação em lagos com tomadas em diferentes profundidades podem também contribuir significativamente para reduzir a concentração de algas na água que é bombeada para a ETA (DI BERNARDO et al., 2017).

Já na Estação de Tratamento, os coagulantes de sais de alumínio ou de ferro podem agregar as substâncias húmicas, que posteriormente podem ser removidas por adsorção no precipitado, o que demanda pH básico e dosagens mais elevadas de coagulante, ou pela formação de complexos insolúveis, que exige um pH mais ácido e dosagem menos elevadas de coagulante (KONRADT-MORAES, 2009). Um outro complicador é que, em águas com a mesma coloração, podem ser requeridos diferentes valores de pH para coagulação satisfatória, além de tipos e concentrações diferentes do mesmo, essas variações se dão em função das propriedades estruturais das substâncias húmicas presentes no meio (KONRADT-MORAES, 2009).

Com o objetivo de reduzir a concentração de MON, a coagulação melhorada (*Enhanced coagulation*) é efetuada com excesso de coagulante e de alcalinizante, resultando em maior produção de lodo. Observa-se que ocorre inversão da ordem de adição dos produtos químicos (alcalinizante, acidificante e coagulante), em alguns casos, e uso de coagulante alternativos ao sulfato de alumínio (sulfato férrico, cloreto férrico, sais de ferro e alumínio pré-hidrolisados, cloreto de polialumínio, polissilicatos de alumínio e de ferro, polímeros orgânicos, sais de ferro e alumínio, sílica ativada, etc.) (DI BERNARDO et al., 2017). Uma alternativa é a utilização de processos adsortivos, como o carvão ativado, que possui afinidade com grandes quantidades de substâncias húmicas, provocando adsorção irreversível, porém representa custo

significativo no tratamento. Desta forma, sugere-se uma mudança das características dos compostos orgânicos em fase de pré-tratamento, como oxidação química ou outro método que aumente a capacidade de adsorção do carvão ativado (CAMPOS, 2004).

A filtração lenta, uma das tecnologias de tratamento sem coagulação, evoluiu consideravelmente até o final do século passado, o uso de mantas sintéticas em conjunto com areia fina e o emprego de carvão ativado granular em conjunto com areia fina favorece a remoção de matéria orgânica dissolvida. Apesar dos avanços tecnológicos, a filtração lenta é geralmente precedida de unidades de pré-tratamento (pré-filtração dinâmica e pré-filtração com escoamento ascendente ou horizontal, utilizando pedregulho como material filtrante), configurando a tecnologia conhecida como Filtração em Múltiplas Etapas (DI BERNARDO et al., 2017).

Um estudo concluiu que a utilização de resinas de trocas iônicas para remoção de substâncias húmicas presentes em águas naturais pode produzir água de boa qualidade, devido ao processo de troca iônica ser altamente seletivo e estável, porém restrito para águas que apresentem cor verdadeira máxima entre 60 e 70 mgPtCo/L. No processo de troca estão envolvidos basicamente três tipos de ânions: cloreto como um íon inicial contida na resina, o sulfato e substâncias orgânicas. Foi observado também que a adsorção na superfície da resina contribuiu somente para a remoção das substâncias húmicas de menor tamanho. A troca iônica ocorrida entre a resina e as substâncias húmicas foi o mecanismo majoritariamente responsável pelo desempenho desta tecnologia (CAMPOS, 2004).

Uma outra tecnologia disponível no mercado é a ultrafiltração, que possui membranas poliméricas assimétricas com uma camada ativa muito fina na parte superior que realiza a separação ativa, enquanto uma camada suporte mais expressa funciona como suporte mecânico, permitindo um fácil manuseio da membrana. As membranas são operadas sob pressão, condições que permitem pequenas moléculas de atravessar a camada ativa, ao passo que as maiores moléculas ficam retidas, a depender do tamanho da partícula a ser filtrada pode-se escolher o tipo de membrana, sendo que a Osmose Reversa é a mais restritiva, retendo partículas menores que 0,7 nm, a nanofiltração retém partículas com tamanho entre 0,7 e 1,5 nm, a UF acima de 1,5 nm e a MF acima de 100 nm, a remoção de substâncias húmicas apresenta maior eficiência quanto utilizadas membranas de tamanho de poros entre 1 e 5 nm (CAMPOS,2004).

A utilização de membranas de ultrafiltração podem ser uma alternativa eficiente, porém, a presença de grandes quantidades de MON diminui a capacidade efetiva do processo e causa perdas irreversíveis no fluxo de permeado, como as incrustações das membranas, também chamado de *fouling* (BONGIOVANI, 2013; KONRADT-MORAES, 2009). Apesar de ser uma alternativa de elevado custo quando comparado aos sistemas convencionais de tratamento, o investimento pode compensar quando se considera a facilidade de recuperação de partículas e solutos de alto valor, a reciclagem do permeado e o controle da poluição (CAMPOS, 2004). Em estudo, as análises estatísticas revelaram que a utilização de coagulação/floculação com *M. oleífera* (sementes utilizadas como biopolímeros) como pré-tratamento da filtração em membranas, aumentou a remoção de MON, principalmente quando os parâmetros de UV-254nm e carbono orgânico dissolvido (COD) foram avaliados. Apesar dos resultados com e sem pré-tratamento terem sido semelhantes, a utilização do pré-tratamento reduz a ocorrência de *fouling* nas membranas (BONGIOVANI,2013).

As membranas de nanofiltração são mais restritivas do que as membranas de ultrafiltração, com diâmetros dos poros chegando à ordem de 0,001 μm , sendo capazes de remover, não só grande parte da matéria orgânica, como também vírus e sais (BRANDÃO, 2022). Seu uso limita-se pela geração de rejeitos com altas concentrações de sais (HILLEBRAND, 2018).

Julio (2006) estudou o desempenho do reagente de Fenton como coagulante para remoção de substâncias húmicas por meio de flotação por ar dissolvido e filtração, este processo pode ser denominado como um Processo Oxidativo Avançado (POA). Os Processos Oxidativos Avançados são tecnologias emergentes de tratamento capazes de mineralizar vários compostos orgânicos, produzindo água, dióxido de carbono e outros compostos inorgânicos mais simples, caracterizando-se principalmente pela formação de espécies altamente reativas do oxigênio (SILVA, 2012).

Foi observado que a aplicação de íons de Fe^{+2} e peróxido de hidrogênio em meio ácido permitem a pré-oxidação e coagulação das substâncias húmicas. Além disso, foi identificado que não há possibilidade de formação dos compostos halogenados durante o processo de pré-oxidação, ao contrário, de quando utiliza-se cloro como agente oxidante (JULIO, 2006). Os flocos formados neste processo de coagulação geralmente possuem baixa massa específica, dificultando o processo de

sedimentação. Entretanto, se tornam ideal quando se trata de flotação por ar dissolvida, que em estudos de bancada apresentaram remoção de substâncias húmicas em torno de 60% (JULIO, 2006).

Um outro método de POA com alto potencial no que diz respeito a oxidação de substâncias húmicas é a utilização da cavitação hidrodinâmica, gerado pela passagem de um líquido através de uma constricção física. Quando a pressão na constricção cai abaixo da pressão de vapor do líquido, microbolhas são geradas e, posteriormente, implodidas quando a pressão do líquido é recuperada, a jusante da constricção. A cavitação hidrodinâmica e peróxido de hidrogênio são capazes de romper estruturas moleculares suspensas no meio líquido que favorecem a decantação, podendo ser utilizado juntamente com os processos unitários convencionais, além de promover a remoção de aproximadamente 35% das substâncias húmicas, entretanto, esse método carece de mais estudos científicos para validação (SOEIRA et al., 2020).

3.5 Metabólicos de algas e cianotoxinas

Os subprodutos de metabólicos de algas e as cianotoxinas são as duas classes de compostos orgânicos de maior importância para o tratamento de água de abastecimento. Devido ao elevado grau de eutrofização de mananciais, a presença de cianobactérias com a possibilidade de liberação de toxinas é alta. Dentre essas existem cianotoxinas que formam um grupo de substâncias que são classificadas de acordo com o seu meio de atuação: Sistema nervoso (neurotoxinas - anatoxina-a, anatoxina-a(s) e saxitoxinas); Fígado(hepatoxinas – microcistinas, nodularina e cilindrospermopsinas). Devido à dificuldade de quantificação analítica, a legislação da maioria dos países adota como padrão a concentração da microcistina.(PARK et al., 2019)

A remoção de cianotoxinas em ETA pode ser efetuado eficazmente pela adsorção de carvão ativado em pó ou carvão ativado granular, sendo o carvão ativado em pó normalmente mais viável economicamente devido ao aparecimento sazonal das cianotoxinas nos mananciais de abastecimento público(LI et al., 2022).

Independente do ponto de aplicação do CAP, deve ser mantido o tempo mínimo de contato de 20 minutos para garantir a remoção. A dosagem aplicada interfere

diretamente na remoção. Estudos sugerem dosagem mínima de 20mg/L para uma boa eficiência (FERREIRA FILHO,2017).

As águas de mananciais superficiais podem conter uma grande variedade de compostos orgânicos antropogênicos, dentre eles compostos orgânicos sintéticos, interferentes endócrinos, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PARSA et al., 2020).

As estações de tratamento de água não conseguem remover compostos orgânicos com peso molecular inferior a 200Da (BHATNAGAR & SILLANPÄÄ, 2017).

Atualmente, há uma grande preocupação pela presença de interferentes endócrinos, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, compostos orgânicos emergentes em águas de abastecimento público por lançamento de efluentes tratado e não tratado em corpos receptores, pois suas concentrações estão na faixa de ng/L difíceis de serem detectados pelos métodos analíticos atuais (LI et al., 2022).

O carvão ativado vem sendo utilizado como uma solução viável para remoção dos compostos orgânicos emergentes. A sua eficiência pode ser correlacionada ao tempo de contato e a concentração de um determinado tipo de carvão para remoção de um contaminante (FERREIRA FILHO,2017).

A realização de testes de bancadas é essencial para definição de dosagens e tempo de contato do carvão ativado, podendo avaliar diversos tipos e possíveis interferentes. Uma estimativa da dosagem de carvão ativado pode ser obtida com a utilização da isoterma de Freundlich. Devido a grande quantidade de contaminantes na água bruta, o cálculo teórico fornece uma base para confirmação dos dados na prática (DI BERNARDO et al., 2017).

3.6 Carvão ativado

A adsorção consiste em uma série de etapas em que ocorre o contato de um fluido e um sólido, com a transferência de massa da fase fluida (adsorvato), para a superfície sólida (adsorvente). Ela pode ser de natureza química ou física. Na natureza química, ocorre a ligação entre o adsorvato e adsorvente pela troca ou compartilhamento de elétrons com elementos químicos ligados à superfície do material sólido e física quando envolve apenas uma camada de interação regida pelas forças de van der Waals. A adsorção é um fenômeno exotérmico e irreversível (CERMAKOVA et al., 2017).

O mecanismo de transporte de remoção de compostos orgânicos por adsorção física nos poros do adsorvente é composto pelas seguintes etapas (DI BERNARDO et al., 2017):

1. Transporte do adsorvato da solução para a camada estacionária da água;
2. Transporte do adsorvato através da camada estacionária da água;
3. Transporte do adsorvato através dos poros internos do carvão (difusão interna)
4. Adsorção

Os adsorventes podem ser de diferentes materiais, carvão ativado, resinas de troca iônica, zeólitas, óxidos de metais e alumina ativada. Todos esses materiais são partículas sólidas porosas, com grande área superficial específica e dotada de sítios ativos. A utilização do carvão ativado (CA) como material adsorvente para remoção de compostos orgânicos é o processo mais utilizado em estações de tratamento de água do Brasil (DI BERNARDO et al., 2017).

O carvão ativado pode remover uma grande quantidade de compostos responsáveis por alterações no sabor, odor, cor, mutagenicidade e toxicidade da água incluindo agroquímicos, disruptores endócrinos, fármacos, geosmina, MIB, e cianotoxinas em geral. A remoção de substâncias orgânicas na água pelo CA está relacionada diretamente à massa molecular das substâncias orgânicas e ao tamanho dos poros do carvão ativado. Na seleção do carvão como removedor de substâncias orgânicas, o conhecimento das principais propriedades dos diferentes tipos de CA e a realização de ensaios em laboratório são essenciais para a escolha apropriada (ZHAO et al., 2022).

O carvão ativado pode ser utilizado de duas formas: Pulverizado ou granulado. Sua aplicação da forma pulverizada é realizada com a preparação de uma solução que é adicionada na água bruta ou pré-oxidada. O carvão ativado granular (CAG) é utilizado como material filtrante em colunas (filtros). O CAG é superior ao carvão ativado em pó (CAP) na eficiência de adsorção e gera uma maior quantidade de lodo, entretanto, a utilização do CAG é menos flexível e a sua instalação mais onerosa (COOK et al., 2001; ZHUET al., 2016).

3.7 Produção de carvão ativado

Da grande variedade de materiais que podem ser utilizados na fabricação de CA a madeira, carvão betuminoso e sub-betuminoso, osso e casca de coco são os

que se destacam no Brasil. Com a granulometria já definida, a produção envolve as etapas de carbonização e ativação para desenvolvimento dos vazios internos. A carbonização é realizada na ausência de ar em temperaturas compreendidas entre 500 e 800°C e tem finalidade de remover material volátil da matéria prima e criar uma estrutura porosa inicial. A temperatura fixada, o tempo de carbonização, taxa de aquecimento, fluxo do gás inerte e a temperatura final de aquecimento influenciam diretamente na eficiência dessa etapa. Quanto maior o conteúdo de carbono do material utilizado maior a reatividade do material carbonizado. A ativação é realizada com gases oxidantes em temperatura de 800 a 900°C. A ativação pode ser física, química ou assistida a plasma. Nessa etapa são formados novos poros e os obtidos na carbonização são abertos pela reação entre o agente oxidante com o carbono e dióxido de carbono formado que se difundem através dos grãos de carvão (NAJM et al., 1991).

3.7.1 Características físicas do carvão ativado

A origem do carvão ativado (vegetal, animal ou mineral) e o tipo de ativação (física, química ou plasma) interferem nas suas características. Fatores como, superfície específica, tamanho e estrutura dos poros, reatividade dos diferentes componentes do material, características do adsorvato (tamanho, massa molar e grupos funcionais das moléculas) e características da água (condutividade, pH, temperatura, carbono orgânico dissolvido, turbidez, metais dissolvidos etc.) estão relacionados diretamente com a eficiência da adsorção (NAJM et al., 1991).

3.7.1.1 Tamanho dos grãos e coeficiente de desuniformidade

Os grãos do carvão ativado granular (CAG) possuem tamanho mínimo de 0,3mm e máximo de 2,40mm e o coeficiente de desuniformidade varia de 1,5 a 2,0 favorecendo a estratificação durante a lavagem de água. O carvão ativado em pó tem grãos entre 0,01 e 0,10mm, com tamanho correspondente a 90% que passa (em massa), na curva de distribuição granulométrica, menor que 0,044mm (DI BERNARDO et al., 2017).

3.7.1.2 *Massa específica aparente, massa específica dos grãos e superfície específica.*

A massa da amostra de CA dividida pelo volume total (grãos mais ar entre os vazios intragranulares) é a massa específica aparente (MEA). Para o CAP a MEA varia entre 350 a 750 Kg/m³ o MEA para o CAG está situado entre 350 e 600 Kg/m³. O MEA está relacionado com o tipo de material utilizado para produção do carvão. Incluindo os volumes dos grãos e o volume de vazios com água entre os mesmos, a massa específica dos grãos molhados varia entre 1300 a 1500Kg/m³. A massa dos grãos dividida pelo volume dos grãos (sem o volume de vazios entre os grãos) é a massa específica dos grãos (MEG) e normalmente varia entre 600 e 800Kg/m³ (DI BERNARDO et al., 2017).

Segundo Di Bernardo et al (2017), para o CAP a superfície específica está situada entre 1.200 a 1.800m²/g, enquanto o CAG situa-se entre 900 e 1400m²/g.

A Figura 7 mostra a distribuição de poros existentes em um grão de carvão.

Figura 7: Estrutura porosa do grão de carvão



Fonte: REIS NETO (2020)

3.7.1.3 *Análise dos poros nos grãos de carvão ativado*

Segundo NAJM et al (1991), os poros de um carvão ativado podem ser classificados como: (a) possibilidade de acesso de um fluido externo fechado ou aberto e (b) formato cilíndrico, garrafa ou funil.

Em função do diâmetro, os poros podem ser classificados em:

Macroporos: maior que 50nm;

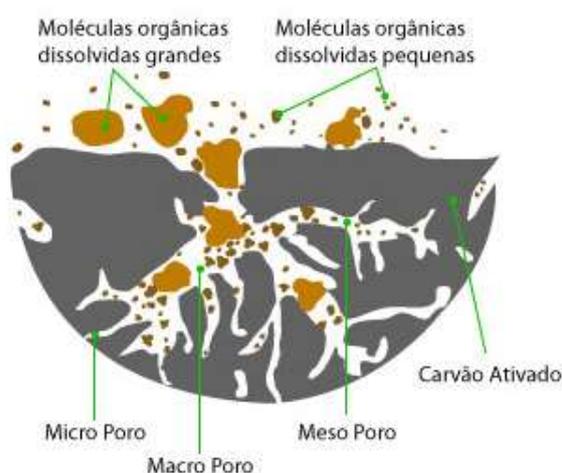
Mesoporos: entre 2 e 50nm;

Microporos secundários: entre 0,8 e 2nm

Microporos primários: menor que 0,8nm.

A Figura 8 mostra como esses poros são distribuídos.

Figura 8: Distribuição da porosidade inteira do material carbonáceo



Fonte: REIS NETO (2020)

3.7.2 Características adsorvativas do carvão ativado.

Os principais parâmetros para descrever a capacidade adsorvativa de um carvão são (FERREIRA FILHO,2017):

- Número de melaço ou Índice de descoloração (NM) – relacionado com a capacidade do CA em adsorver moléculas de grande massa molar.
- Índice de fenol (IF) – quantidade de CA necessária para reduzir a quantidade de fenol de 100 para 10mg em solução aquosa.
- Índice de azul de metileno (IAM) – indicação da capacidade do CA em adsorver moléculas com dimensões similares à do azul de metileno com área superficial dos poros superior a 1,5nm
- Número de iodo(NI) – quantidade de iodo adsorvida pelo CA. Relacionada a adsorção de moléculas de pequena massa molecular. A NBR11.834 (ABNT, 1991) define o valor mínimo de 600mg/g para carvão ativado em pó utilizado no Brasil.

O IAM, NI e superfície específica são os parâmetros mais importantes para avaliar a capacidade adsorvativa de um tipo de carvão. O primeiro está relacionado com microporos de abertura até 2nm e o segundo com microporos de abertura inferior a 1nm. Entretanto, para adsorção de um composto específico é recomendável a utilização de uma isoterma (VALÊNCIA, 2007).

3.7.3 Cinética de adsorção

Uma reação química pode representar a adsorção de moléculas no grão de um carvão ativado em pó. As forças químicas do tipo, ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de van der waals mantém os compostos adsorvidos na superfície do adsorvente (DI BERNARDO et al., 2017).

Vários modelos matemáticos procuram explicar a relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente e a concentração de adsorvato na água, dentre esses modelos destacam-se o de Freundlich e o de Langmuir. Os trabalhos com carvão ativado têm se utilizado do modelo de Freundlich por se adequar melhor aos dados experimentais. Sua equação é expressa por (FERREIRA FILHO,2017):

$$q_e = K_{ad} C_e^{1/n}$$

q_e : quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L ou mol/L)

K_{ad} , n : coeficientes a serem determinados empiricamente.

A capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente é representada pelo parâmetro K_{ad} e n depende das características da adsorção. A área superficial dos poros, a distribuição de tamanho dos poros e as características químicas da superfície do carvão ativado são os principais parâmetros que interferem nas isotermas de adsorção.

Pode-se determinar a capacidade adsorvativa necessária para remover uma determinada substância da água conhecendo os coeficientes das isotermas de Freundlich para qualquer composto orgânico de um determinado carvão. Com isso, é possível determinar a dosagem de aplicação do carvão ativado em pó e o tempo de contato de adsorção de um filtro de carvão ativado granular. Di Bernardo et al (2017) salientam, entretanto, que o uso de carvão ativado deve ser fundamentado em ensaios para avaliar a adsorvidade do CA utilizado, não tendo como referência apenas dados da literatura. Em águas naturais com a presença de matéria orgânica

natural pode haver competição pelos sítios ativos do CA entre a MON e a substância com interesse de remoção, reduzindo a eficiência. Quando há diversos contaminantes além da MON, a competição pelos sítios ativos do carvão pode levar a dessorção.

3.7.4 Utilização de CAP no tratamento de água

No Brasil, o carvão ativado em pó vem sendo utilizado para remoção de compostos responsáveis pela contaminação de águas superficiais. A possibilidade de utilização sazonal e uma estrutura reduzida para aplicação são suas principais vantagens (DI BERNARDO et al., 2017).

O CAP deve ser removido nas etapas de sedimentação e/ou filtração ascendente após ser adicionado na água bruta. O CAP reage rapidamente com diversos oxidantes e essa reação reduz a eficiência de remoção do carvão. Quando se utiliza o cloro residual livre, a reação com o CA pode formar subprodutos da oxidação que podem ser adsorvidos pelo próprio carvão reduzindo ainda mais sua capacidade adsorvativa (FERREIRA FILHO, 2017).

A adsorção em carvão ativado é considerada uma das mais efetivas tecnologias aplicadas para remover matéria orgânica natural, turbidez e subprodutos da desinfecção. Usado em uma etapa única, o CAP é o mais utilizado em plantas de tratamento de água (ZHAO; SUN; RAY, 2022).

De acordo com Di Bernardo et al. (2017), quanto maior o tempo de contato, maior a eficiência do CAP e melhor o aproveitamento do carvão adicionado na água.

A escolha do local de aplicação do CAP deve: (a) ter agitação eficiente para promover a adsorção dos contaminantes; (b) não ter interferentes de outros produtos químicos utilizados na estação; (c) ter tempo de contato suficiente antes da coagulação. Normalmente o CAP é fornecido em sacos de 25, 250 e 500Kg ou transportados em caminhões tanques e armazenados em silos. Mudança na quantidade e tipo da MON pode influenciar significativamente na seleção, desenho e operação das ETAs.

A eficiência do processo de tratamento de água é reduzida quando há incremento da MON na água bruta. Geralmente há dificuldade de tratar a MON por um único método devido sua grande variedade (CAMPINAS et al., 2021).

O desenvolvimento rápido de métodos para caracterização da MON permitiu a seleção de tecnologias apropriadas para remoção. A caracterização da MON e sua

remoção durante o processo de tratamento estão estritamente conectadas (CAMPINAS et al., 2021).

Uma variedade de métodos é empregada para remoção de MON, podendo-se destacar: coagulação, filtração por membranas, processos oxidativos avançados e adsorção. Entretanto, esses métodos têm suas limitações. Por exemplo, a utilização de coagulantes inorgânicos, como sais de alumínio e ferro, remove uma parte de MON metálicos. As membranas possuem um custo elevado (BHATNAGAR & SILLANPÄÄ, 2017). A Tabela 1 apresenta um quadro comparativo com as vantagens e desvantagens das principais tecnologias empregadas na remoção de matéria orgânica natural.

Tabela 1: Principais tecnologias empregadas na remoção de matéria orgânica natural.

Método de tratamento	Vantagens	Desvantagens
Adsorção	Elevado remoção de matéria orgânica natural	Eficiência depende de parâmetros operacionais
	Remove parcela hidrofóbica da matéria orgânica natural	Disposição do adsorvente utilizado, problemas ambientais
	Fácil operação	
Processo oxidativos avançados	Reações rápidas	Processo é dependente do pH
	Baixo consumo de produtos químicos	residual de peróxido de hidrogênio
	Podem ser instalados em estações já existentes	Custo elevado
Coagulação	Custo eficiente	produção de lodo
	Processo convencional com elevados níveis de remoção de matéria orgânica natural	

Fonte: (BHATNAGAR & SILLANPÄÄ, 2017).

A adsorção é considerada uma das melhores tecnologias empregadas para remoção de MON em tratamento de água, sua facilidade de operação e simplicidade faz dessa tecnologia a mais empregada.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Considerações Iniciais sobre a ETA

A estação de tratamento de água a jusante do manancial em estudo foi inaugurada em 1963, sendo reformada e ampliada na década de 90. Sua capacidade nominal de tratamento é de 2.500 L/s e é operada com vazão média de 2.100 L/s. A concepção inicial foi de tratamento convencional com os processos unitários de coagulação, floculação, sedimentação convencional, filtração, fluoretação, correção final de pH e desinfecção.

A captação é composta por dois mananciais de diferentes qualidades. O manancial A tem a água aduzida para estação através de duas adutoras: uma de concreto de 1500 mm, operando por gravidade e outra de aço de 1500 mm que opera com uma vazão média de 2000 L/s. Essas duas adutoras têm cotas diferentes de captação, o que interfere na qualidade da água aduzida. O manancial B é aduzido para estação de tratamento através de uma adutora de aço de 500 mm com uma vazão média de 500L/s. Na chegada da estação, essas três tomadas de água são misturadas e destinadas ao canal de água bruta da ETA.

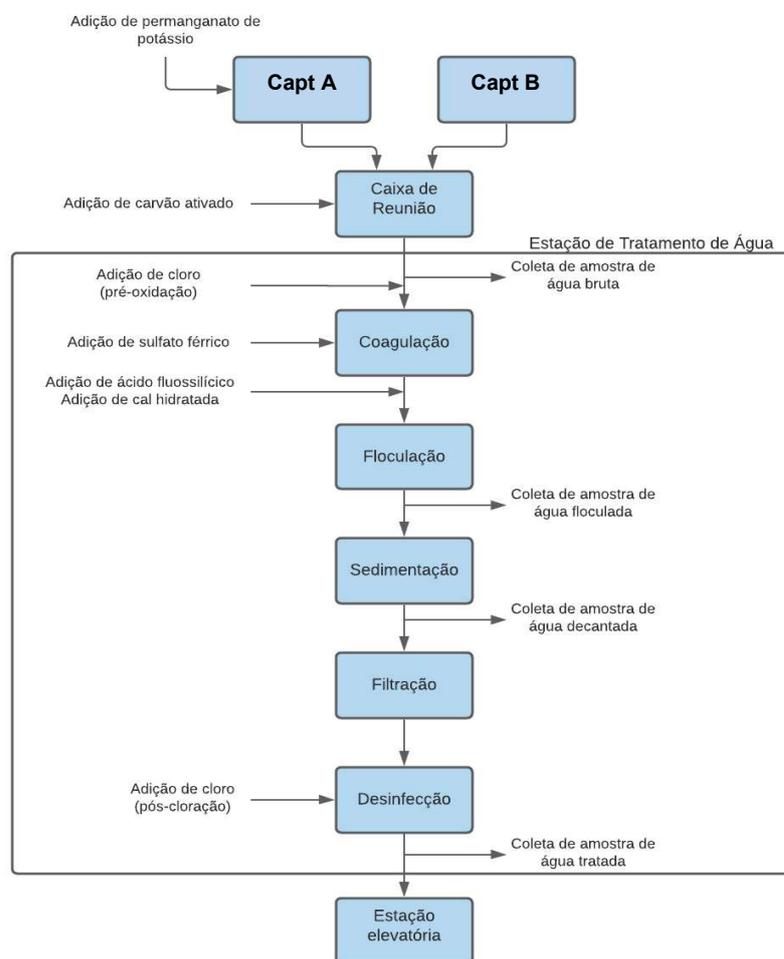
A estação utiliza como coagulante o sulfato férrico e sua unidade de mistura rápida é do tipo hidráulica. A aplicação de produtos químicos é realizada nas caixas de chegada de água bruta.

O sistema de floculação é do tipo mecanizado, apresentando quatro conjuntos de floculação, sendo cada unidade dotada de seis câmaras de floculação em série. Da mesma forma que as unidades de floculação, também cada ETA possui quatro unidades de sedimentação. Todos os decantadores são do tipo laminares, tendo sido adaptados em relação ao seu projeto original.

A estação foi concebida tendo um total de 10 unidades de filtração, sendo estes filtros rápidos por gravidade, dupla camada areia e antracito e trabalhando hidraulicamente como taxa constante.

A Figura 9 apresenta o fluxograma da estação de tratamento de água:

Figura 9: Fluxograma do processo de tratamento de água da estação de estudo.



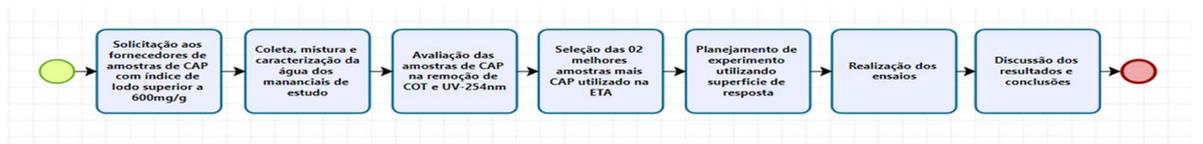
Fonte: Autor (2023)

A estação utiliza carvão ativado em pó para evitar possíveis problemas de sabor, odor e cianotoxinas. Recentemente, vem aplicando CAP em outros pontos, com objetivo de reduzir a formação de subprodutos da desinfecção. Por isso, foram instalados mais dois (02) pontos de aplicação de carvão ativado em pó no canal de água coagulada após pré-oxidação.

Neste capítulo são apresentados os métodos, equipamentos, materiais e insumos utilizados no desenvolvimento da pesquisa. A metodologia forneceu as etapas e os parâmetros para a execução de ensaios em reatores estáticos para avaliação da adsorção em CAP e a influência da pré-oxidação no seu desempenho.

A Figura 10 apresenta o fluxograma que contém todas as etapas da realização da pesquisa.

Figura 10: Fluxograma das etapas da pesquisa.



Fonte: Autor (2023)

4.2 Amostragem

A amostra foi coletada em dois mananciais. No manancial B foi coletado 50L e no manancial A coletou-se 300L, sendo 100L no ponto da adutora de concreto e 200L na adutora de aço. A Figura 11 apresenta imagens do ponto de captação dos dois mananciais dessa pesquisa.

Figura 11: Localização dos pontos de coleta de água bruta nos dois mananciais de estudo.



Fonte: Autor (2023)

As amostras foram coletadas em bombonas de 50L limpas e ambientadas com a amostra coletada. A Figura 12 apresenta o momento da coleta da amostra.

Figura 12: Amostras coletadas nos pontos de captação dos mananciais de estudo.



Fonte: Autor (2023)

4.3 Equipamentos, insumos e materiais laboratoriais

As análises foram realizadas no laboratório de operação da estação de tratamento de água que potabiliza a água bruta dos mananciais A e B. A Figura 13 apresenta imagem do local onde foram realizadas as análises.

Figura 13: Laboratório operacional de realização das análises físico-química de água.



Fonte: Autor (2023)

Os equipamentos que foram utilizados na pesquisa são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Equipamentos utilizados na pesquisa

EQUIPAMENTOS	PARÂMETROS AVALIADOS
Jarteste, Milan – Modelo 303-MG	Reator para adsorção
Analisador de Carbono Orgânico Total TOC-L-CSN – marca SHIMADZU	Carbono orgânico não purgável
Balança eletrônica AR2140 – marca OHAUS	Massa do carvão ativado em pó
Analisador de amônia mod 350M marca: ANALYSER	Amônia
Espectrofotômetro UV-VIS, modelo DR 6000 - marca Hach	UV-254nm, cor aparente, cor real, ferro dissolvido, ferro total.
pHmetro (potenciômetro), modelo 913pHmeter – marca Metrohm	pH, temperatura.
Turbidímetro nefelométrico, modelo TL2300 – marca Hach	Turbidez.
Bureta digital	Alcalinidade
Bomba de vácuo mod 121 prismatech	-
Condutivímetro DM32 marca Digimed	Condutividade

Fonte: Autor (2023)

Além dos equipamentos listados acima, foram utilizados os materiais e reagentes abaixo:

- Microfiltro fibra de vidro GF-3 MAHOREY-NAGEL
- Balões volumétricos de 100mL
- Pipetas graduadas
- Pipetas automáticas

As metodologias analíticas utilizadas seguiram como referência o *Standard Methods*. A Tabela 3 mostra os números dos principais parâmetros.

Tabela 3: Metodologia utilizada para análises dos parâmetros.

Parâmetro	Unidades	Metodologia	Referências	Limite Quantificação
Carbono orgânico total	mg/L (NPOC)	Oxidação por combustão catalítica a 680 °C	5310-B. Standard Methods, 2017	0,001 mg/L (NPOC)
Turbidez	uT	Nefelometria	180.1, EPA, 1993	0,14 uT
Cloro	mg/L (OCI- + OHCl)	Colorimetria	4500-Cl G. Standard Methods, 2017	0,02 mg/L (OCI- + OHCl)
Cor aparente	uC	Espectrofotometria	2120 C. Standard Methods, 2017	5 uC
pH	-	Eletrometria	4500-H+ B, Standard Methods, 2017	-

4.4 Coleta e armazenamento da água de estudo

A água de estudo representou a água afluyente a ETA, portanto, levou em consideração a proporção de mistura entre as águas dos dois mananciais, sendo necessário preparar uma amostra composta seguindo a proporção atual de contribuição de cada manancial.

A coleta foi realizada antes da aplicação de qualquer produto químico, então o ponto de coleta na captação teve a dosagem de permanganato de potássio suspensa.

Foram coletados 100 litros de água da adutora de concreto, 200 litros da adutora de aço e 50 litros no manancial B, sendo misturadas em um recipiente de 500 litros. A Figura 14 apresenta a amostra coletada dentro do laboratório.

Figura 14: Amostras coletadas e misturadas no reservatório dentro do laboratório para ensaios.



Fonte: Autor (2023)

A água de estudo foi agitada vigorosamente para sua homogeneização e para evitar que houvesse partículas depositadas no fundo do tanque antes da execução dos ensaios.

Os parâmetros pH, turbidez, temperatura, cor aparente, alcalinidade, condutividade, absorvância UV no comprimento de onda de 254nm, COT, amônia, ferro dissolvido e ferro total foram avaliados da mistura para obtenção da caracterização físico-química da água. Na Figura 15 há imagens da realização da análise de alcalinidade e ferro dissolvido.

Figura 15: Realização de análises para caracterização da amostra.



Fonte: Autor (2023)

4.5 Carvões ativado em pó

Em contato com os principais fornecedores de carvão ativado em pó no Brasil solicitou-se amostras de CAP com o objetivo de redução de carbono orgânico total. Os fornecedores enviaram 10 amostras com diferentes números de iodo. O carvão utilizado na estação de tratamento também foi avaliado para efeito de comparação.

Todos os carvões avaliados são de origem vegetal. As amostras de CAP foram identificadas como CA e uma numeração sequencial por não ter sido autorizado a divulgação das marcas dos produtos fornecidos.

A Tabela 4 apresenta os carvões que foram utilizados na pesquisa e o número de iodo para avaliação.

Tabela 4: Número de iodo dos carvões avaliados.

CAP	Número de iodo (mg I ₂ /g)
CA-1	854
CA-2	804
CA-3	672
CA-4	809
CA-5	866
CA-6	970
CA-7	804,88
CA- 8	670,6
CA-9	991,83
CA-10	1118,66
CA-11	676

Fonte: Autor, 2023.

4.6 Testes para pré-seleção de CAP

Inicialmente realizou-se testes preliminares nos reatores estáticos para a seleção de CAPs com maior eficiência na remoção de COT. Para tanto, adicionou-se a água de estudo nos recipientes de 2L e uma suspensão de CAP a 5% em cada um deles, considerando uma dosagem de 20mg/L.

Figura 16: Amostras de carvões preparadas a 5% para adição no teste de jarro.



Fonte: Autor (2023)

Os recipientes foram mantidos sob agitação durante 30 minutos, em seguida, as amostras foram filtradas em membrana de fibra de vidro de 0,45 μ m com auxílio de bomba de vácuo.

Após filtração, realizou-se as leituras de NPOC e UV-254nm da água filtrada nas membranas. Os três (03) carvões com melhor eficiência na remoção de COD foram selecionados para a etapa 4.6.

4.7 Ensaios para avaliação do tempo de contato e dosagem dos CAP selecionados

Para avaliar a influência da dosagem e do tempo de contato dos CAP selecionados anteriormente, foram realizados ensaios nos reatores estáticos, seguida de filtração em membrana de fibra de vidro de 0,45 μ m com auxílio de bomba de vácuo.

As dosagens e tempos de contato foram determinados de modo que os resultados possibilitem o estudo estatístico ANOVA, no software Protimiza Experimental Design, para a análise da influência dessas variáveis na remoção de NPOC e UV-254nm. O planejamento estatístico dos testes realizados é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5: Condições adotadas em ensaios com CAP.

Frasco	Tempo de contato (min)	Dosagem de CAP (mg/L)
1	15	10
2	240	10
3	15	40
4	240	40
5	15	25
6	240	25
7	127,50	10
8	127,50	40
9	127,50	25
10	127,50	25
11	127,50	25

Fonte: Autor (2023)

Após realização dos ensaios, os resultados dos estudos estatísticos, conforme o método estatístico de superfície de resposta (estudo estatístico ANOVA; software Protimiza Experimental Design), foram avaliados a significância da dosagem e do tempo de contato na remoção de COD.

As variáveis de controle foram definidas de acordo com as configurações atuais da estação de tratamento de água. O tempo de residência da água bruta do ponto de captação para a ETA são de 6 horas e o tempo da caixa de mistura para o canal de coagulação é de 15 minutos. Esses valores foram utilizados como níveis -1 e +1 no tempo de contato. Na dosagem de carvão ativado em pó utilizou-se a dosagem máxima permitida pelos equipamentos e a dosagem mínima histórica da estação de tratamento. A dosagem máxima de aplicação de carvão é de 40mg/L e a mínima de 10mg/L. Esses foram os níveis -1 e +1 para dosagem de carvão ativado em pó.

A Tabela 6 abaixo apresenta as condições de estudo que foram realizadas para dosagem de CAP e o tempo de contato.

Tabela 6: Variáveis do DFC para o estudo das condições de aplicação do carvão ativado pulverizado.

Nome da Variável	Código	Nível		
		-1	0	+1
Tempo de Contato (min)	X ₁	15	127,50	240
Dosagem de CAP(mg/L)	X ₂	10	25	40

Fonte: Autor, 2023.

4.8 Ensaios para avaliação da eficiência da adsorção com etapa de pré-oxidação

Os testes com CAP precedidos de pré-oxidação foram realizados nos recipientes do teste de jarro, a partir da dosagem de permanganato de potássio com amostras da água bruta. Aguardou-se 30 minutos em agitação de 30 rpm e adicionou a suspensão de CAP, com diferentes dosagens e tempos de contato para cada frasco, a fim de avaliar a remoção de COD, analogamente ao que foi descrito no item 4.5. A Figura 17 apresenta o teste de jarro no momento da aplicação de permanganato de potássio na água bruta.

Figura 17: Aplicação de permanganato de potássio na água de estudo.



Fonte: Autor, 2023.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo são apresentados os resultados e discussões dos testes realizados com onze (11) tipos de carvão ativado em pó para remoção de carbono orgânico dissolvido.

5.1 Água bruta

A água bruta foi caracterizada e segue Tabela 7 com os parâmetros encontrados.

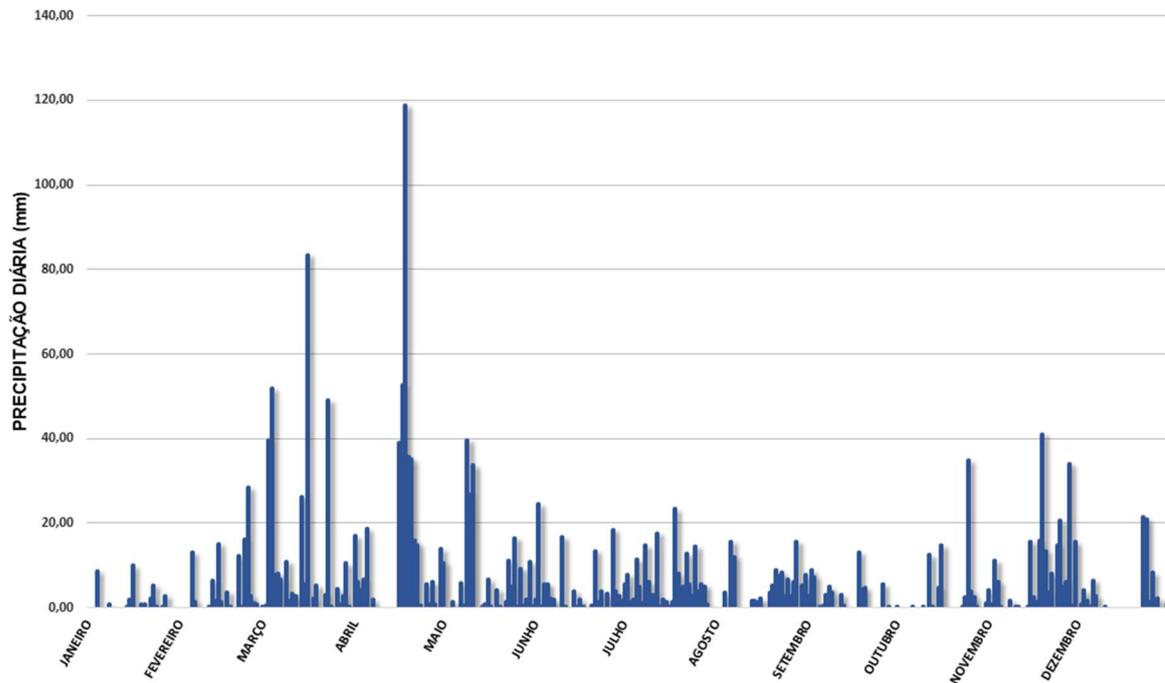
Tabela 7: Características físico-químicas da amostra da água de estudo

Parâmetro	Unidade	Resultado
Alcalinidade	mgCaCO ₃ /L	24,15
Cor aparente	uC	95
Cor verdadeira	uC	24
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

Fonte: Autor, 2023.

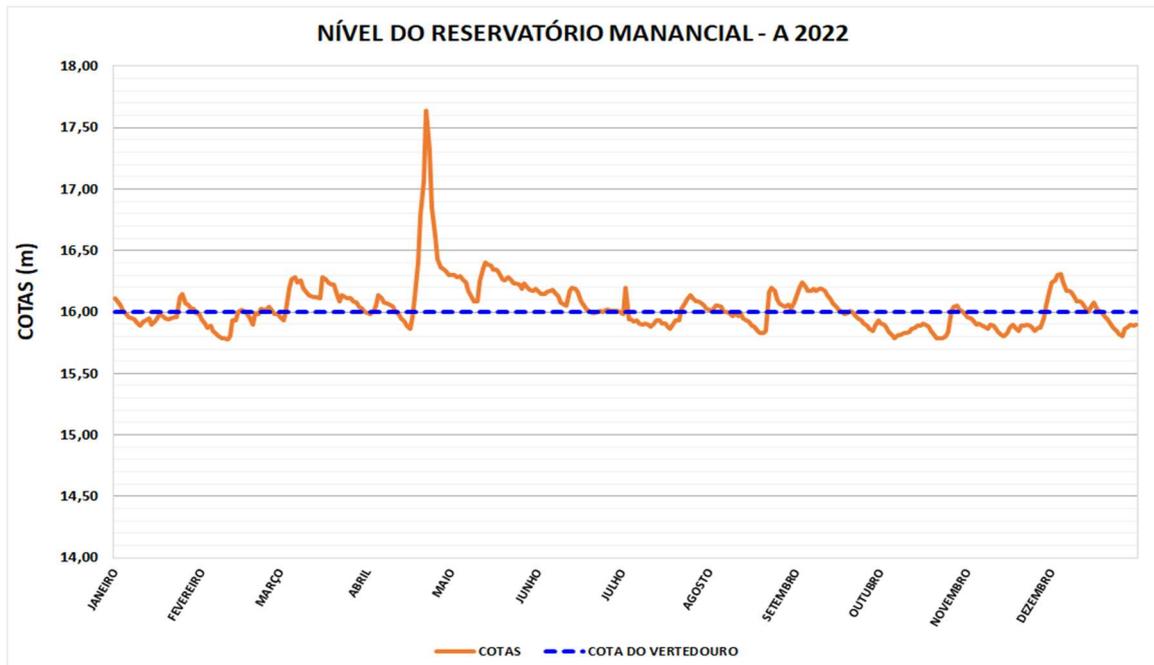
A amostra foi coletada no mês de junho, período que há aumento de precipitações na bacia do manancial. Os valores de cor verdadeira e aparente demonstram uma diferença de 71 unidades, indicando a presença de sólidos suspensos devido ao aumento das chuvas. O ferro dissolvido e o nitrogênio amoniacal estão dentro da faixa preconizada para águas doces Classe II conforme Resolução CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais. A concentração de ferro dissolvido e nitrogênio amoniacal em baixas concentrações é explicada pelo aumento do nível da barragem de acumulação devido a elevação de precipitações diárias. As Figuras 18 e 19 apresentam os dados pluviométricos e o nível da barragem de acumulação no ano de 2022.

Figura 18: Precipitação diária do manancial A em estudo no ano de 2022.



Fonte: Autor, 2023.

Figura 19: Precipitação diária do manancial A em estudo no ano de 2022.

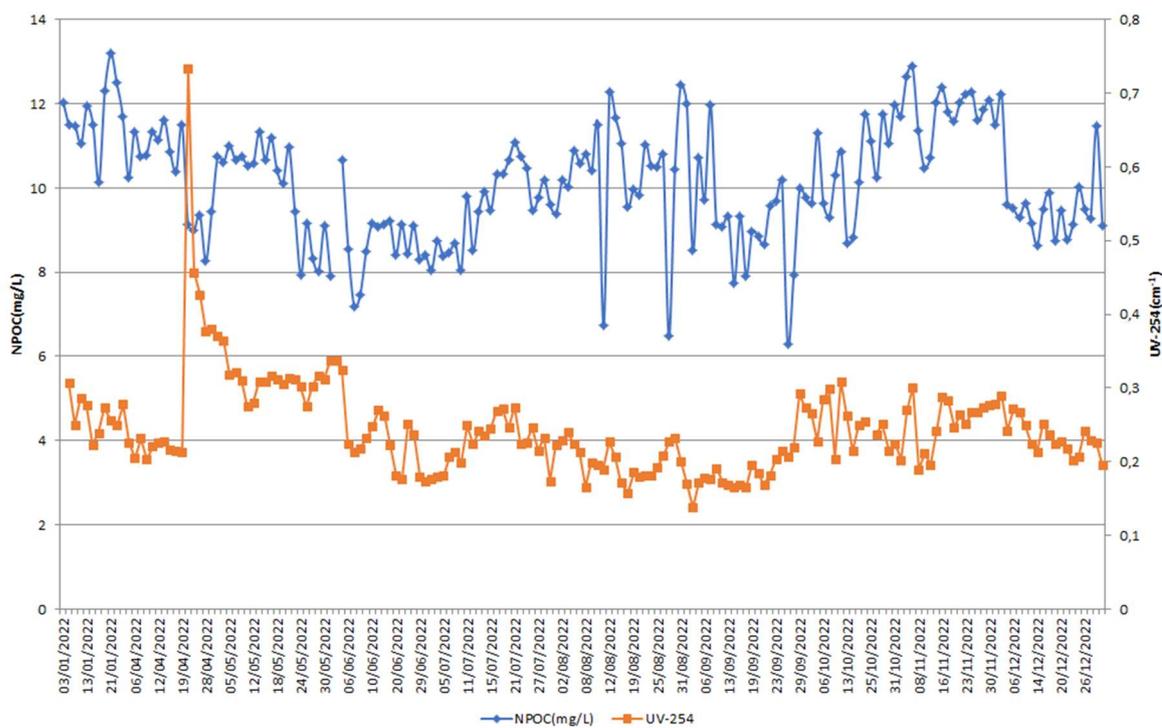


Fonte: Autor, 2023.

Observa-se nas Figuras 18 e 19 que os meses de abril, maio e junho são considerados meses chuvosos e que o nível de cota da barragem encontra-se nos

maiores valores. Durante o período chuvoso os valores de UV-254nm elevou-se devido ao maior aporte de matéria orgânica natural levado pelas chuvas para o rio. A Figura 20 apresenta esse pico no mês de abril de 2022. No mesmo período ocorreu uma redução do indicador de carbono orgânico total, NPOC.

Figura 20: Gráfico de acompanhamento de UV-254nm em 2022



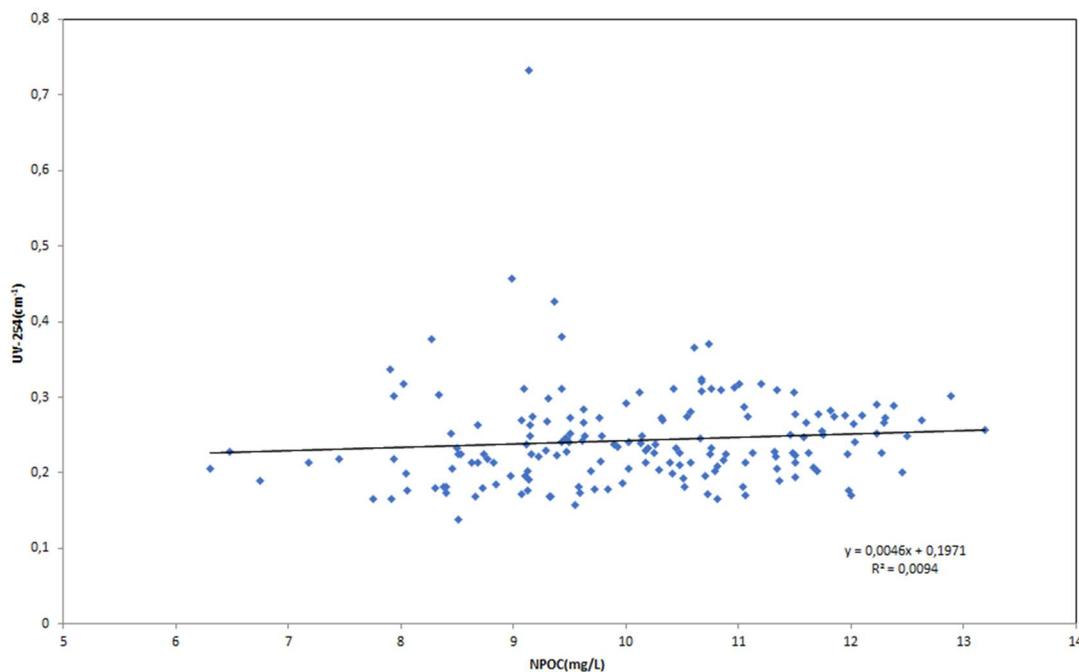
Fonte: Autor, 2023.

O NPOC em 2022 variou entre 6,3 e 13,19 mg/L e o UV-254nm teve uma variação entre 0,138 e 0,733cm⁻¹.

Westerhoff et al., (1999) avaliou 13 amostras de águas de diferentes mananciais e os valores de DOC e absorvância específica variaram de 2 a 5,4mg/L e de 1,9 a 6,0Lm⁻¹mg⁻¹. Os resultados estão próximos ao encontrado neste trabalho.

Para a água analisada, a regressão linear entre os parâmetros UV-254nm e NPOC é pouco aderente, considerando um R² de 0,0094. O período avaliado foi 2022. A Figura 21 apresenta o gráfico e a regressão linear entre os dois parâmetros.

Figura 21: Gráfico de regressão linear entre UV-254nm e NPOC.



Fonte: Autor, 2023.

Uma redução dos valores de NPOC e UV-254nm é observada nos meses de maio e junho de 2022. A amostra coletada para os experimentos foi coletada no mês de junho de 2023. Nesse período, há uma elevação da qualidade da água bruta do manancial. Isso ocorre devido ao aumento das chuvas e elevação da cota da barragem de acumulação permitindo a diluição de contaminantes que adentram o manancial via drenagem pluvial dos municípios que utilizam a bacia hidrográfica do manancial.

5.2 Carvões de estudo

Foram selecionados dez (10) tipos de CAP mais um (01) carvão utilizado na estação de tratamento de água.

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos após adsorção de 20mg/L de amostra de carvão na água de estudo com agitação de 30rpm e tempo de 30 minutos simulando a etapa de floculação do sistema avaliado.

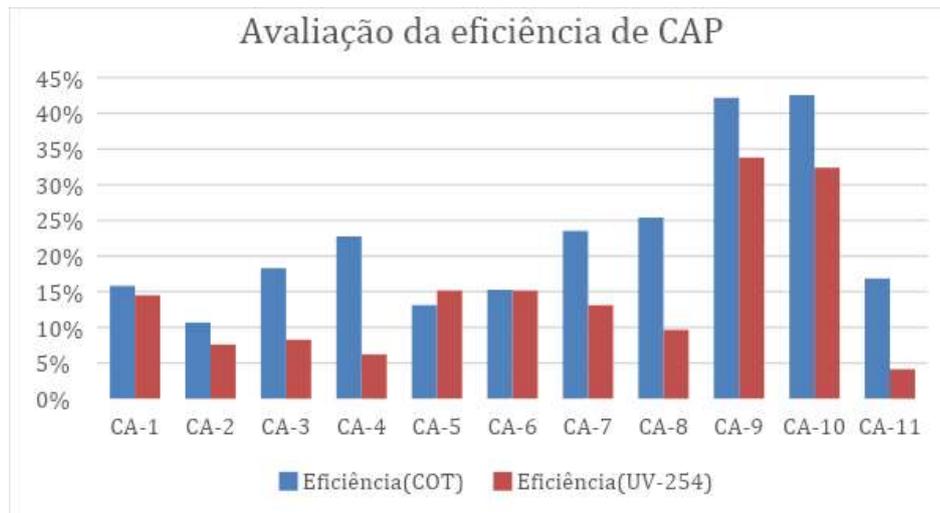
Tabela 8: Eficiência na remoção de NPOC e UV-254nm

Código	NPOC(mg/L)	Eficiência(%)	UV-254nm(cm ⁻¹)	Eficiência(%)
CA-1	2,877	16	0,124	14
CA-2	3,053	11	0,134	8
CA-3	2,793	18	0,133	8
CA-4	2,641	23	0,136	6
CA-5	2,969	13	0,123	15
CA-6	2,897	15	0,123	15
CA-7	2,613	24	0,126	13
CA-8	2,549	25	0,131	10
CA-9	1,976	42	0,096	34
CA-10	1,963	43	0,098	32
CA-11	2,841	17	0,139	4

Fonte: Autor, 2023.

Com os dados obtidos foi gerado um gráfico adicionando as duas variáveis de avaliação por eficiência de remoção. A Figura 22 apresenta os resultados de eficiência em relação ao UV-254nm e NPOC das amostras de carvão avaliadas.

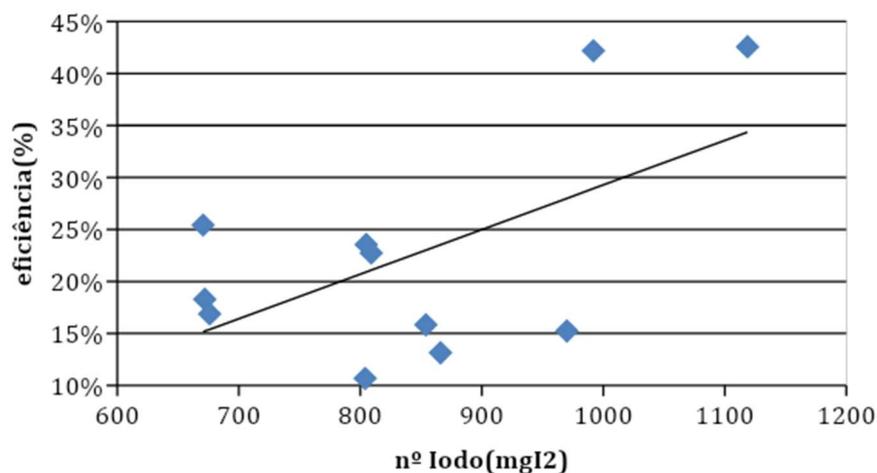
Figura 22: Gráfico de eficiência na remoção de NPOC e UV-254nm.



Fonte: Autor, 2023.

Os resultados demonstram que os maiores percentuais de adsorção foram para os carvões que possuem número de iodo elevado. Independente do parâmetro avaliado, NPOC ou UV-254nm, as maiores eficiências de remoção foram para os carvões CA-10 e CA-9, ambos têm número de iodo superior a 900 mg I₂/g. A Figura 23 apresenta o gráfico de regressão linear entre a remoção de NPOC com número de iodo. O R² encontrado foi de 32%, indicando pouca aderência entre os parâmetros para a regressão linear.

Figura 23: Gráfico de regressão linear do nº de iodo versus remoção de NPOC.



Fonte: Autor, 2023.

O carvão CA-11 utilizado na estação de tratamento tem uma menor eficiência na remoção de NPOC e UV-254nm. No CA-6, a diferença entre os dois parâmetros foi a menor entre todos os carvões avaliados. A maior diferença de remoção entre os dois parâmetros foi no carvão CA-8. Os carvões CA-9 e CA-10 removeram NPOC suficiente para alcançar um teor abaixo de 2,0mg/L, valor máximo permitido pela norma americana de qualidade de água (USEPA, 2017). Os carvões CA-9 e CA-10 apresentaram maior eficiência na remoção de matéria orgânica. Então, realizou-se avaliação utilizando o modelo estatístico de delineamento de faces centradas (DFC). Para efeito de comparação, o carvão CA-11 que é utilizado na estação de tratamento de água foi avaliado.

5.3 Avaliação do tempo de contato e dosagem de carvão ativado em pó.

As variáveis de entrada utilizadas no DFC foram dosagem de carvão(mg/L) e tempo de contato (min). Os valores máximos foram estipulados de acordo com o limite utilizado na estação de tratamento de água. Na ETA, os equipamentos operacionais permitem a dosagem máxima de 40mg/L e o tempo de adução da captação para estação de tratamento é de aproximadamente 240 minutos. Adicionamos essas informações no *software* Protimiza que gerou o planejamento de experimentos para avaliar os carvões nas variáveis dosagem de carvão e tempo de contato.

5.3.1 Avaliação do CA-9

A Tabela 9 apresenta o planejamento de experimentos para avaliação do carvão CA-9 e os resultados obtidos para UV-254nm e NPOC.

Tabela 9: Planejamento de experimentos do CA-9.

Ensaio	Tempo	Dosagem de carvão	UV-254nm(cm ⁻¹)	NPOC (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	0,06	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

Fonte: Autor, 2023.

A dosagem de carvão ativado em pó variou de 10 a 40 mg/L e o tempo de contato foi de 15 a 240 minutos.

Os pontos centrais do experimento tiveram excelente reprodutibilidade para as duas variáveis, fortalecendo o cuidado na execução dos experimentos. A Tabela 10 apresenta os coeficientes de regressão e desvio padrão das respostas NPOC e UV-254nm.

Tabela 10: Coeficiente de regressão e desvio padrão das respostas observadas para NPOC e UV-254nm.

	NPOC (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

L- termos lineares; Q- termos quadráticos

Fonte: Autor, 2023.

Na Tabela 10 observa-se que o termo quadrático para dosagem de carvão ativado e a interação entre as variáveis (X1 x X2) para o NPOC não foram estatisticamente significativos ($p > 0,10$). Para o UV-254nm o termo linear (X1) não foi estatisticamente significativo ($p > 0,10$). Considerando um nível de confiança superior a 90%, as variáveis lineares X1 e X2 e quadrática X1 são estatisticamente significativos ($p \leq 0,10$) para o NPOC e as variáveis X1(Q), X2(L) e X2(Q) são estatisticamente significativas ($p \leq 0,10$) para o UV-254nm.

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

$$\text{NPOC (mg/L)} = 3,17 + 0,28 x_1 - 0,85 x_1^2 - 0,61 x_2 \quad \text{Equação 1}$$

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

Os parâmetros não significativos foram incorporados aos resíduos para o cálculo da análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 11.

A Tabela 11 apresenta os dados da ANOVA dos parâmetros NPOC e UV-254nm.

Tabela 11: Análise da variância (ANOVA) do NPOC e UV-254nm.

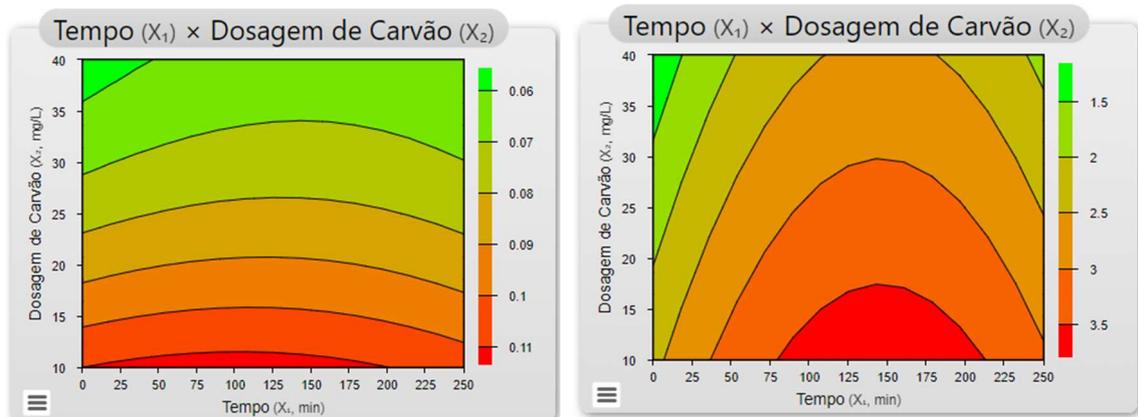
NPOC (mg/L)					
Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{cal}	p-valor
Regressão	4,6	3	1,5	51,81	0,00004
Resíduos	0,2	7	0,0		
Total	4,8	10			
% variação explicada (R^2) = 95,69 %					
UV-254nm(cm⁻¹)					
Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{cal}	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 %					

Fonte: Autor, 2023.

Os modelos estatísticos foram avaliados pela análise de variância (ANOVA), onde verificou-se 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 24 apresenta os gráficos com as superfícies de resposta para os delineamentos.

Figura 24: Superfície de resposta do UV-254nm e NPOC para o carvão CA-09.



Fonte: Autor, 2023.

A maior redução de UV-254nm ocorre para concentrações de CAP superiores a 35 mg/L e tempo de até 50 minutos. Para o NPOC, maiores valores de tempo não representam maior eficiência na remoção. Os melhores valores foram encontrados quando a dosagem de carvão ativado em pó aplicada é superior a 30mg/L.

5.3.2 Avaliação do CA-10

A Tabela 12 apresenta o planejamento de experimentos para avaliação do carvão CA-10.

Tabela 12: Planejamento de experimentos do carvão CA-10

Ensaio	Tempo	Dosagem de carvão	UV-254nm(cm ⁻¹)	NPOC (mg/L)
1	15	10	0,159	3,049
2	240	10	0,171	3,707
3	15	40	0,125	2,295
4	240	40	0,134	2,909
5	15	25	0,144	2,507
6	240	25	0,147	3,238
7	127,5	10	0,155	5,403
8	127,5	40	0,125	4,152
9	127,5	25	0,135	4,072
10	127,5	25	0,137	4,284
11	127,5	25	0,135	4,220

Fonte: Autor, 2023.

Após a execução dos ensaios, obteve-se os resultados apresentados na Tabela 12. A dosagem de carvão ativado variou de 10 a 40 mg/L e o tempo de contato dos ensaios foi de 15 a 240 minutos.

Os pontos centrais do experimento tiveram excelente reprodutibilidade para as duas variáveis, fortalecendo o cuidado na execução dos experimentos. A Tabela 13 apresenta os coeficientes de regressão e desvio padrão das respostas NPOC e UV-254nm.

Tabela 13: Coeficiente de regressão e desvio padrão das respostas observadas para NPOC e UV-254nm.

	NPOC (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	4,29	0,11	38,16	0,0000	Média	1,36	0,01	99,35	0,0000
X1 (L)	0,33	0,09	3,73	0,0136	X1 (L)	0,04	0,01	3,67	0,0145
X1 (Q)	-1,57	0,14	-11,37	0,0001	X1 (Q)	0,08	0,02	5,05	0,0039
X2 (L)	-0,47	0,09	-5,22	0,0034	X2 (L)	-0,17	0,01	-15,43	0,0000
X2 (Q)	0,34	0,14	2,46	0,0570	X2 (Q)	0,03	0,02	1,77	0,1368
X1 x X2	-0,01	0,11	-0,10	0,9239	X1 x X2	-0,01	0,01	-0,56	0,5989

L- termos lineares; Q- termos quadráticos

Fonte: Autor, 2023.

Na Tabela 13 observa-se que a interação entre as variáveis (X1 x X2) para o NPOC e o termo quadrático X2 e a interação X1xX2 para o UV-254nm não foram estatisticamente significativas(p>0,10). Considerando um nível de confiança superior

a 90% as variáveis lineares X1 e X2 e quadrática X1 e X2 para o NPOC e as variáveis X1(Q), X2(L) e X2(L) para o UV-254nm são estatisticamente significativas ($p \leq 0,10$).

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

$$\text{NPOC (mg/L)} = 4,29 + 0,33 x_1 - 1,57 x_1^2 - 0,47 x_2 + 0,34 x_2^2 \quad \text{Equação 3}$$

$$\text{UV-254nm (cm}^{-1}\text{)} = 0,14 + 0 x_1 + 0,01 x_1^2 - 0,02 x_2 \quad \text{Equação 4}$$

Os parâmetros não significativos foram incorporados aos resíduos para o cálculo da análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 14.

A Tabela 14 apresenta os dados da ANOVA dos parâmetros NPOC e UV-254nm.

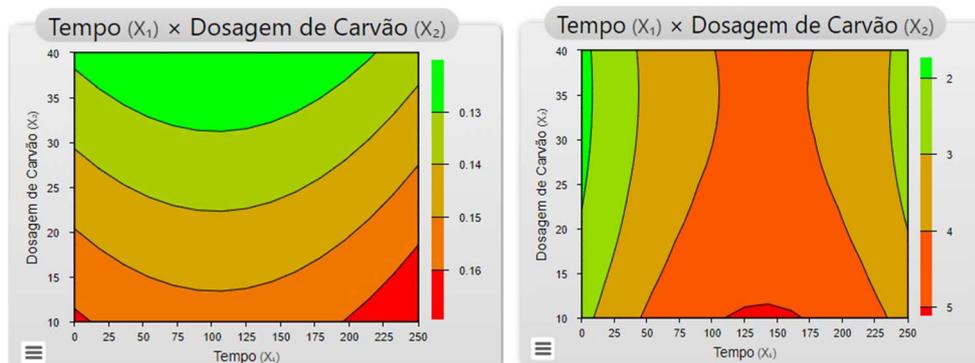
Tabela 14: Análise da variância (ANOVA) do NPOC e UV-254nm.

NPOC (mg/L)					
Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{cal}	p-valor
Regressão	8,2	4	2,1	51,1	0,00009
Resíduos	0,2	6	0,04		
Total	8,4	10			
% variação explicada (R^2) = 97,15					
UV-254nm(cm⁻¹)					
Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{cal}	p-valor
Regressão	0	3	0	78,5	0,00001
Resíduos	0	7	0		
Total	0	10			
% variação explicada (R^2) = 97,11					

Fonte: Autor, 2023.

Os modelos estatísticos foram avaliados pela análise de variância (ANOVA), onde verificou-se 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 25 apresenta os gráficos com as superfícies de resposta para os delineamentos.

Figura 25: Superfície de resposta do UV-254nm e NPOC para o carvão CA-10



Fonte: Autor, 2023.

A redução de UV-254nm ocorre numa região de tempo médio e de dosagem de carvão superior a 35mg/L. Para o NPOC, maiores valores de tempo não representam maior eficiência na remoção de matéria orgânica. Os melhores valores foram encontrados quando a dosagem de carvão ativado em pó aplicada é superior a 25mg/L.

5.3.3 Avaliação do CA-11

A Tabela 15 apresenta o planejamento de experimentos para avaliação do carvão CA-11.

Tabela 15: Planejamento de experimentos do carvão CA-11.

Ensaio	Tempo	Dosagem de carvão	UV-254nm(cm ⁻¹)	NPOC (mg/L)
1	15	10	0,186	3,069
2	240	10	0,170	3,506
3	15	40	0,170	2,744
4	240	40	0,165	3,166
5	15	25	0,178	3,278
6	240	25	0,168	3,354
7	127,5	10	0,173	3,410
8	127,5	40	0,162	2,989
9	127,5	25	0,166	3,178
10	127,5	25	0,167	3,045
11	127,5	25	0,165	3,234

Fonte: Autor, 2023.

Após a execução dos ensaios, obteve-se os resultados apresentados na Tabela 15. A dosagem de carvão ativado variou de 10 a 40 mg/L e o tempo de contato foi de 15 a 240 minutos.

Os pontos centrais do experimento tiveram excelente reprodutibilidade para as duas variáveis, fortalecendo o cuidado na execução dos experimentos. A Tabela 16 apresenta os coeficientes de regressão e desvio padrão das respostas NPOC e UV-254nm.

Tabela 16: Coeficiente de regressão e desvio padrão das respostas observadas para o NPOC e UV-254nm.

NPOC (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	3,20	0,07	44,14	0,0000	Média	0,17	0,00	358,10	0,0000
X1 (L)	0,16	0,06	2,70	0,0429	X1 (L)	-0,01	0,00	-13,97	0,0000
X1 (Q)	0,04	0,09	0,41	0,6996	X1 (Q)	0,01	0,00	10,68	0,0001
X2 (L)	-0,18	0,06	-3,13	0,0258	X2 (L)	-0,01	0,00	-14,43	0,0000
X2 (Q)	-0,08	0,09	-0,90	0,4085	X2 (Q)	0,00	0,00	1,02	0,3556
X1 x X2	0,00	0,07	-0,05	0,9598	X1 x X2	0,00	0,00	6,07	0,0017

L- termos lineares; Q- termos quadráticos

Fonte: Autor, 2020.

Na Tabela 16 observa-se que a interação entre as variáveis (X1 x X2) e os termos quadráticos X1 e X2 para o NPOC não foram estatisticamente significativas ($p > 0,10$). Para o UV-254nm o termo quadrático X2 não foi estatisticamente significativo ($p > 0,10$). Considerando um nível de confiança superior a 90%, as variáveis lineares X1 e X2 são estatisticamente significativas ($p \leq 0,10$) para o NPOC e as variáveis X1(L), X1(Q), X2(L) e a interação X1xX2 são estatisticamente significativas ($p \leq 0,10$) para o UV-254nm.

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

$$\text{NPOC (mg/L)} = 3,18 + 0,16 x_1 - 0,18 x_2$$

Equação 5

$$\text{UV-254nm (cm}^{-1}\text{)} = 0,17 - 0,01 x_1 + 0,01 x_1^2 - 0,01 x_2$$

Equação 6

Os parâmetros não significativos foram incorporados aos resíduos para o cálculo da análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 17.

A Tabela 17 apresenta os dados da ANOVA dos parâmetros NPOC e UV-254nm.

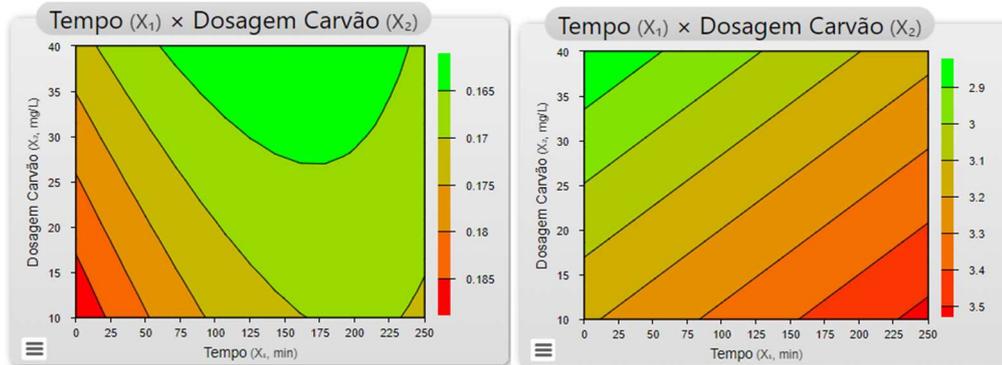
Tabela 17: Análise da variância (ANOVA) do NPOC e UV-254nm

NPOC (mg/L)						
Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{cal}	p-valor	
Regressão	0,3	2	0,2	11,7	0,00421	
Resíduos	0,1	8	0,0			
Total	0,4	10				
% variação explicada (R ²) = 74,52						
UV-254nm(cm⁻¹)						
Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{cal}	p-valor	
Regressão	0,0	4	0,0	141,5	0,00000	
Resíduos	0,0	6	0,0			
Total	0,0	10				
% variação explicada (R ²) = 98,95						

Fonte: Autor, 2023.

Os modelos estatísticos foram avaliados pela análise de variância (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 26 apresenta os gráficos com as superfícies de resposta para os delineamentos.

Figura 26: Superfície de resposta do UV-254nm e NPOC para o carvão CA-11.



Fonte: Autor, 2023.

A redução de UV-254nm ocorre numa região onde o tempo médio é superior a 75 minutos e a dosagem de carvão superior a 35mg/L.

Para o NPOC, maiores valores de tempo representam uma menor eficiência na remoção de matéria orgânica. Os melhores valores foram encontrados quando a dosagem de carvão ativado em pó aplicada é superior a 35mg/L.

5.4 Avaliação com pré-oxidação.

5.4.1 Avaliação da pré-oxidação com permanganato de potássio mais CA-9

A Tabela 18 apresenta o planejamento de experimentos para avaliação do carvão CA-9 com pré-oxidação do permanganato de potássio.

Tabela 18: Planejamento de experimentos do carvão CA-9+KMnO₄.

Ensaio	Tempo	Dosagem de carvão	UV-254nm	NPOC(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

Fonte: Autor, 2023.

Após a execução dos ensaios obteve-se os resultados apresentados na Tabela 18. A dosagem de carvão ativado variou de 10 a 40 mg/L e o tempo de contato dos ensaios de 15 a 240 minutos.

Os pontos centrais do experimento tiveram excelente reprodutibilidade para as duas variáveis, fortalecendo o cuidado na execução dos experimentos. A Tabela 19 apresenta os coeficientes de regressão e desvio padrão das respostas NPOC e UV-254nm.

Tabela 19: Coeficiente de regressão e desvio padrão das respostas observadas para o NPOC e UV-254nm.

NPOC (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

L- termos lineares; Q- termos quadráticos

Fonte: Autor, 2023.

Na Tabela 19 observa-se que a interação entre as variáveis (X1 x X2) e o termo quadrático X1 para o NPOC não foram estatisticamente significativas ($p > 0,10$). Para o UV-254nm, todos os termos foram estatisticamente significativo ($p \leq 0,10$). Considerando um nível de confiança superior a 90% as variáveis lineares X1 e X2 e X2(Q) são estatisticamente significativas ($p \leq 0,10$) para o NPOC.

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

$$\text{NPOC (mg/L)} = 4,20 + 0,57 x_1 - 0,51 x_2 + 0,44 x_2^2 \quad \text{Equação 7}$$

$$\text{UV-254 (cm}^{-1}\text{)} = 0,08 + 0,01 x_1 + 0,01 x_1^2 - 0,02 x_2 + 0,01 x_2^2 \quad \text{Equação 8}$$

Os parâmetros não significativos foram incorporados aos resíduos para o cálculo da análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 20.

A Tabela 20 apresenta os dados da ANOVA dos parâmetros NPOC e UV-254nm.

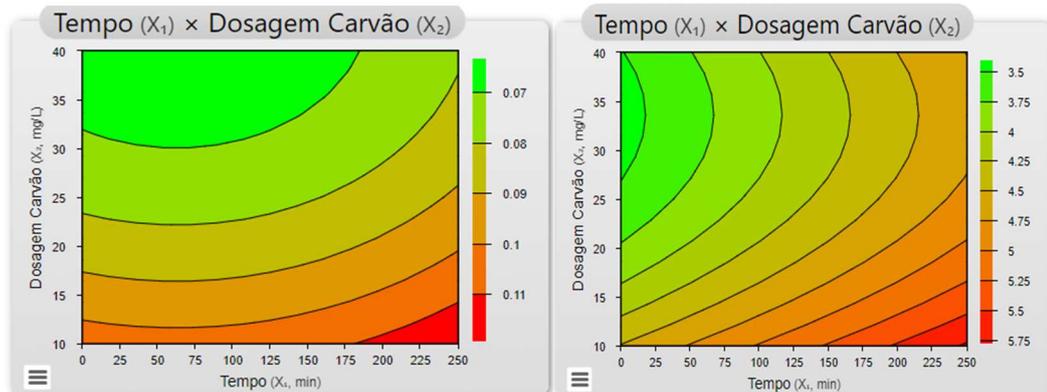
Tabela 20: Análise da variância (ANOVA) do NPOC e UV-254nm.

NPOC (mg/L)					
Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{cal}	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	F _{cal}	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					

Fonte: Autor, 2023.

Os modelos estatísticos foram avaliados pela análise de variância (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 27 apresenta os gráficos com as superfícies de resposta para os delineamentos.

Figura 27: Superfície de resposta do UV-254nm e NPOC para o carvão CA-9+KMnO₄.



Fonte: Autor, 2023.

A redução de UV-254nm ocorre numa região onde o tempo médio é até 175 minutos e a dosagem de carvão superior a 30mg/L.

Para o NPOC, maiores valores de tempo representam uma menor eficiência na redução de NPOC. Os melhores valores foram encontrados quando a dosagem de carvão ativado em pó aplicada é superior a 20mg/L.

5.4.2 Pré-oxidação com permanganato de potássio mais CA-10

A Tabela 21 apresenta o planejamento de experimentos para avaliação do carvão CA-10 com pré-oxidação do permanganato de potássio.

Tabela 21: Planejamento de experimentos do carvão CA-10+KMnO₄.

Ensaio	Tempo	Dosagem de carvão	UV-254nm	NPOC(mg/L)
1	15	10	0,105	4,184
2	240	10	0,112	5,287
3	15	40	0,065	3,138
4	240	40	0,082	4,417
5	15	25	0,083	3,831
6	240	25	0,1	4,874
7	127,5	10	0,131	5,411
8	127,5	40	0,078	3,599
9	127,5	25	0,085	3,779
10	127,5	25	0,086	3,667
11	127,5	25	0,093	4,04

Fonte: Autor, 2023.

Após a execução dos ensaios obteve-se os resultados apresentados na Tabela 21. A dosagem de carvão ativado variou de 10 a 40 mg/L e o tempo de contato dos ensaios foi de 15 a 240 minutos.

Os pontos centrais do experimento tiveram excelente reprodutibilidade para as duas variáveis, fortalecendo o cuidado na execução dos experimentos. A Tabela 22 apresenta os coeficientes de regressão e desvio padrão das respostas NPOC e UV-254nm.

Tabela 22: Coeficiente de regressão e desvio padrão das respostas observadas para o NPOC e UV-254nm.

NPOC (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	3,99	0,19	20,79	0,0000	Média	0,09	0,00	21,75	0,0000
X1 (L)	0,57	0,15	3,74	0,0135	X1 (L)	0,01	0,00	2,04	0,0970
X1 (Q)	0,12	0,24	0,50	0,6389	X1 (Q)	-0,01	0,01	-1,06	0,3392
X2 (L)	-0,62	0,15	-4,07	0,0097	X2 (L)	-0,02	0,00	-6,12	0,0017
X2 (Q)	0,27	0,24	1,15	0,3031	X2 (Q)	0,01	0,01	1,46	0,2029
X1 x X2	0,04	0,19	0,24	0,8234	X1 x X2	0,00	0,00	0,61	0,5690

L- termos lineares; Q- termos quadráticos

Fonte: Autor, 2023.

Na Tabela 22 observa-se que as variáveis quadráticas X1 e X2 e a interação entre as variáveis (X1 x X2) para o NPOC e UV-254nm não foram estatisticamente significativas ($p > 0,10$). Considerando um nível de confiança superior a 90% as variáveis lineares X1 e X2 são estatisticamente significativas ($p \leq 0,10$) para o NPOC e UV-254nm.

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

$$\text{NPOC (mg/L)} = 4,20 + 0,57 x_1 - 0,62 x_2 \quad \text{Equação 9}$$

$$\text{UV-254nm (cm}^{-1}\text{)} = 0,09 + 0,01 x_1 - 0,02 x_2 \quad \text{Equação 10}$$

Os parâmetros não significativos foram incorporados aos resíduos para o cálculo da análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 23.

A Tabela 23 apresenta os dados da ANOVA dos parâmetros NPOC e UV-254nm.

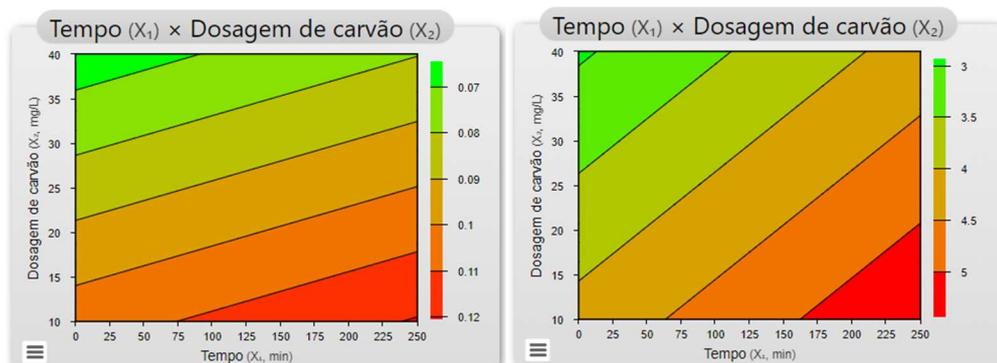
Tabela 23: Análise da variância (ANOVA) do NPOC e UV-254nm.

NPOC (mg/L)					
Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{cal}	p-valor
Regressão	4,3	2	2,1	17,3	0,001255
Resíduos	1,0	8	0,1		
Total	5,3	10			
% variação explicada (R ²) = 81,18					
UV-254nm(cm ⁻¹)					
Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{cal}	p-valor
Regressão	0,0	2	0,0	20,8	0,00068
Resíduos	0,0	8	0,0		
Total	0,0	10			
% variação explicada (R ²) = 83,88					

Fonte: Autor, 2023.

Os modelos estatísticos foram avaliados pela análise de variância (ANOVA), onde verificou-se 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 28 apresenta os gráficos com as superfícies de resposta para os delineamentos.

Figura 28: Superfície de resposta do UV-254nm e NPOC para o carvão CA-10+KMnO₄.



Fonte: Autor, 2023.

A redução de UV-254nm ocorre numa região onde a dosagem de carvão superior a 30mg/L.

Para o NPOC, maiores valores de tempo representam uma menor eficiência na redução de NPOC. Os melhores valores foram encontrados quando a dosagem de carvão ativado em pó aplicada é superior a 25mg/L.

5.4.3 Pré-oxidação com permanganato de potássio mais CA-11

A Tabela 24 apresenta o planejamento de experimentos por delineamento de faces centradas para avaliação do carvão CA-11 com pré-oxidação do permanganato de potássio.

Tabela 24: Planejamento de experimentos do carvão CA-11+KMnO₄.

Ensaio	Tempo	Dosagem de carvão	UV-254nm	NPOC(mg/L)
1	15	10	0,134	8,692
2	240	10	0,13	8,940
3	15	40	0,12	7,725
4	240	40	0,119	8,636
5	15	25	0,129	8,535
6	240	25	0,128	8,848
7	127,5	10	0,137	8,299
8	127,5	40	0,12	8,138
9	127,5	25	0,131	8,331
10	127,5	25	0,134	7,898
11	127,5	25	0,131	8,010

Fonte: Autor, 2023.

Após a execução dos ensaios obteve-se os resultados apresentados na Tabela 24. A dosagem de carvão ativado variou de 10 a 40 mg/L e o tempo de contato dos ensaios foi de 15 a 240 minutos.

Os pontos centrais do experimento tiveram excelente reprodutibilidade para as duas variáveis, fortalecendo o cuidado na execução dos experimentos. A Tabela 25 apresenta os coeficientes de regressão e desvio padrão das respostas NPOC e UV-254nm.

Tabela 25: Coeficiente de regressão e desvio padrão das respostas observadas para o NPOC e UV-254nm.

NPOC (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	8,15	0,12	68,44	0,0000	Média	0,13	0,00	154,39	0,0000
X1 (L)	0,25	0,09	2,59	0,0489	X1 (L)	0,00	0,00	-1,47	0,2011
X1 (Q)	0,44	0,15	3,00	0,0302	X1 (Q)	0,00	0,00	-2,97	0,0312
X2 (L)	-0,24	0,09	-2,52	0,0533	X2 (L)	-0,01	0,00	-10,30	0,0001
X2 (Q)	-0,04	0,15	-0,25	0,8151	X2 (Q)	0,00	0,00	-2,97	0,0312
X1 x X2	0,17	0,12	1,43	0,2126	X1 x X2	0,00	0,00	0,90	0,4088

L- termos lineares; Q- termos quadráticos

Fonte: Autor, 2023.

Na Tabela 25 observa-se que a variável quadrática X2 e a interação entre as variáveis (X1 x X2) para o NPOC não foram estatisticamente significativas ($p > 0,10$). Para o UV-254nm, a variável linear X1 e a interação entre X1 x X2 não foram estatisticamente significativas ($p > 0,10$). Considerando um nível de confiança superior a 90%, as variáveis lineares X1 e X2 e quadrática X1 são estatisticamente significativas ($p \leq 0,10$) para o NPOC. As variáveis quadráticas X1 e X2 e linear X2 são estatisticamente significativas ($p \leq 0,10$) para o UV-254nm.

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

$$\text{NPOC (mg/L)} = 8,14 + 0,25 x_1 + 0,43 x_1^2 - 0,24 x_2 \quad \text{Equação 11}$$

$$\text{UV-254nm (cm}^{-1}\text{)} = 0,13 - 0,01 x_2 \quad \text{Equação 12}$$

Os parâmetros não significativos foram incorporados aos resíduos para o cálculo da análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 26.

A Tabela 26 apresenta os dados da ANOVA dos parâmetros NPOC e UV-254nm.

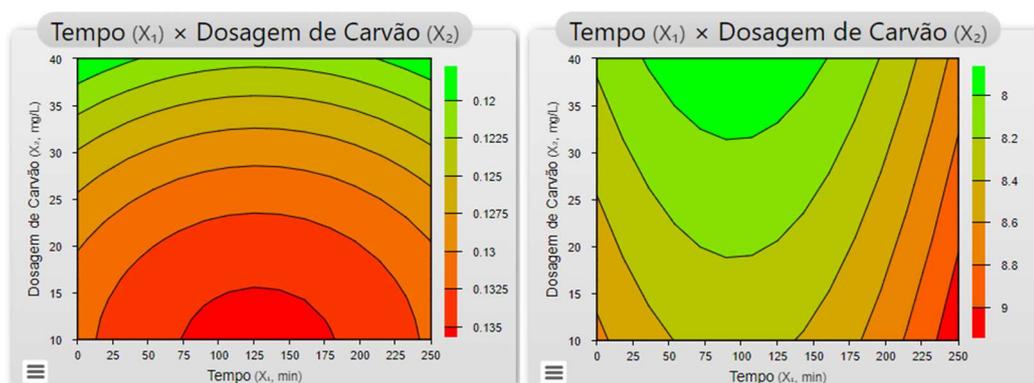
Tabela 26: Análise da variância (ANOVA) do NPOC e UV-254nm.

NPOC (mg/L)					
Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{cal}	p-valor
Regressão	1,2	3	0,4	7,3	0,01453
Resíduos	0,4	7	0,1		
Total	1,6	10			
% variação explicada (R ²) = 75,85					
UV-254nm(cm⁻¹)					
Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{cal}	p-valor
Regressão	0,0	3	0,0	38,1	0,00011
Resíduos	0,0	7	0,0		
Total	0,0	10			
% variação explicada (R ²) = 94,22					

Fonte: Autor, 2023.

Os modelos estatísticos foram avaliados pela análise de variância (ANOVA), onde verificou-se 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 29 apresenta os gráficos com as superfícies de resposta para os delineamentos.

Figura 29: Superfície de resposta do UV-254nm e NPOC para o carvão CA-11+KMnO₄.



Fonte: Autor, 2023.

Dosagens acima de 35mg/L e tempos de até 25 minutos ou superior a 225 minutos foram as regiões com os melhores resultados na remoção de matéria orgânica.

Para o NPOC, maiores valores de tempo representam uma menor eficiência na redução de NPOC. Os melhores valores foram encontrados quando a dosagem de carvão ativado em pó aplicada é superior a 35mg/L e tempo de 100 minutos

5.5 Eficiência entre os carvões CA-9, CA-10 e CA-11

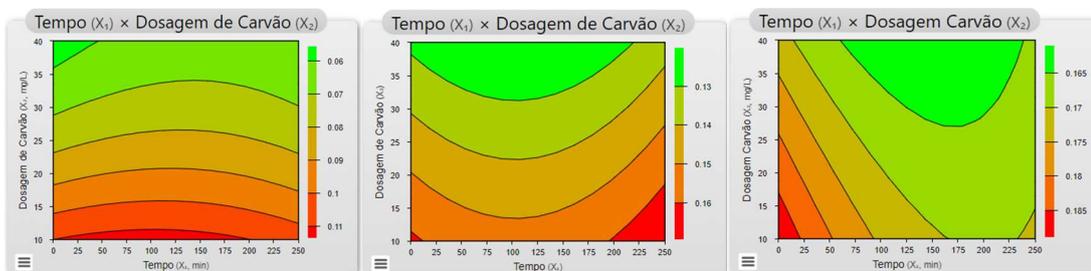
5.5.1 Comparação entre os CA-9, CA-10 e CA-11

5.5.1.1 Comparação UV-254nm

O carvão utilizado na planta teve um comportamento diferente quando comparado com os dois melhores carvões. No CA-11 os melhores resultados encontram-se numa região em que as dosagens de carvão são superiores a 30mg/L e o tempo de contato de 200 minutos.

Os carvões CA-9 e CA-10 apresentaram comportamentos semelhantes. Entretanto, o carvão CA-9 possui uma região ótima menor, sendo restritivo a variação de tempo de contato. O melhor resultado é para valores de tempo inferiores a 50 minutos. A Figura 30 apresenta as superfícies de respostas dos três carvões.

Figura 30: Superfície de resposta dos carvões CA-9, 10 e 11.

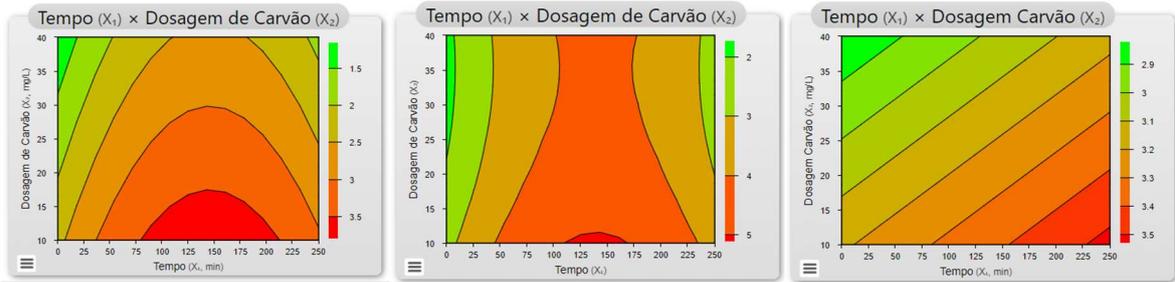


Fonte: Autor, 2023.

5.5.1.2 Comparação NPOC

O CA-9 e o CA-10 tiveram comportamentos semelhantes. Ambos no tempo médio de contato entre 125 e 150 minutos tiveram baixa adsorção independente da dosagem aplicada. A melhor faixa de remoção do CA-11 ocorreu com tempo de contato inferior a 25 minutos e dosagem de carvão superior a 35 mg/L.

Figura 31: Superfície de resposta dos carvões CA-9, 10 e 11.



Fonte: Autor, 2023.

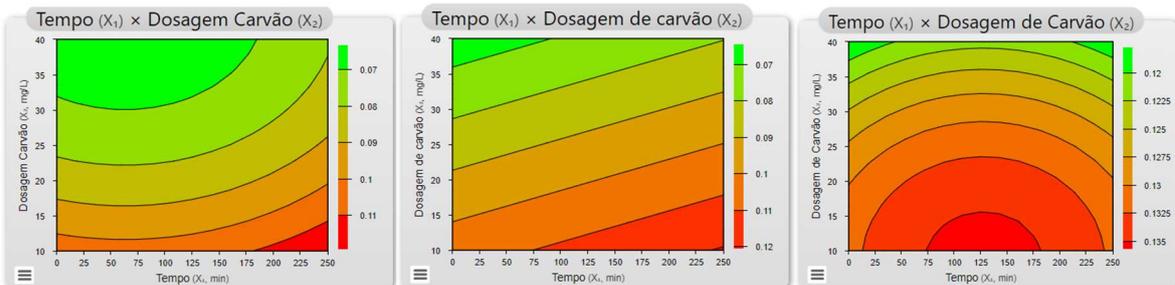
5.5.2 Comparação entre os CA-9, CA10 e CA11 com permanganato de potássio

5.5.2.1 Comparação UV-254nm

O carvão utilizado na planta teve um comportamento diferente quando comparado com os dois melhores carvões. No CA-11, a melhor remoção de matéria orgânica ocorre para dosagens elevadas e tempo de contato até 50 minutos ou superior a 225 minutos.

Os carvões CA-9 e CA-10 apresentaram comportamentos semelhantes. Entretanto, o carvão CA-9 possui uma região ótima maior, permitindo variar dosagem e tempo para consecução de bons resultados. A Figura 32 apresenta as superfícies de respostas dos três carvões.

Figura 32: Superfície de resposta dos carvões CA-9,10 e 11.



Fonte: Autor, 2023.

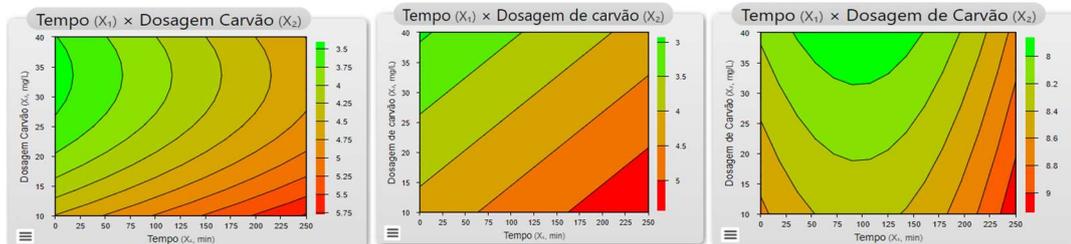
5.5.2.2 Comparação NPOC

O carvão utilizado na planta teve um comportamento diferente quando comparado com os dois melhores carvões. No CA-11 a região ótima foi para a faixa de tempo entre 50 e 100 minutos com dosagens superiores a 35mg/L.

Os carvões CA-9 e CA-10 apresentaram comportamentos semelhantes. Entretanto, o carvão CA-9 possui uma região ótima maior, permitindo variar dosagem

e tempo para consecução de bons resultados. A Figura 33 apresenta as superfícies de respostas dos três carvões.

Figura 33: Superfície de resposta dos carvões CA-9,10 e 11.



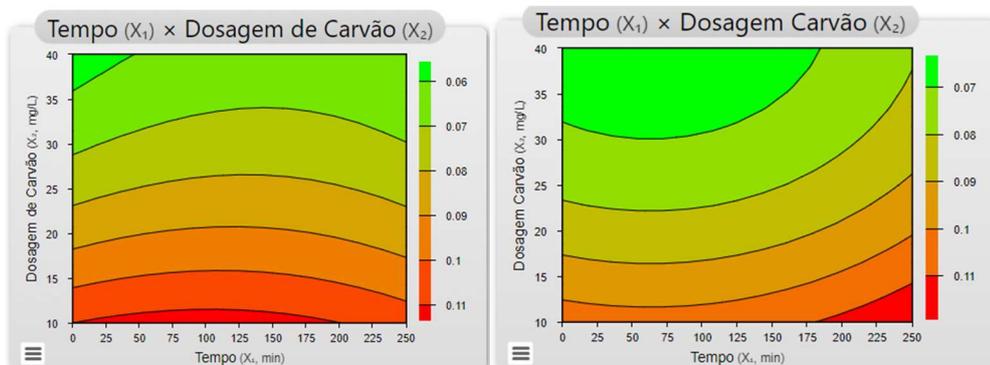
Fonte: Autor, 2023.

5.6 Comparação entre os mesmos carvões sem e com permanganato de potássio

5.6.1 Carvão CA-9

O carvão CA-9 apresentou alterações de valores com a adição de 1,0mg/L de permanganato de potássio sob agitação de 30 minutos. Após adição do oxidante, a região ótima de melhor remoção de matéria orgânica aumentou. O tempo de contato que estava limitado a 50 minutos, após a adição do oxidante passou para 175 minutos. Maiores dosagens de carvão geram menores valores de UV-254nm. Para dosagem de 40mg/L, o valor do UV-254nm foi de aproximadamente $0,06\text{cm}^{-1}$. A dosagem de carvão após adição de permanganato de potássio alterou a superfície de resposta do carvão como apresentado na Figura 34.

Figura 34: Superfície de resposta UV-254nm do carvão CA-9 sem e com KMnO_4 .

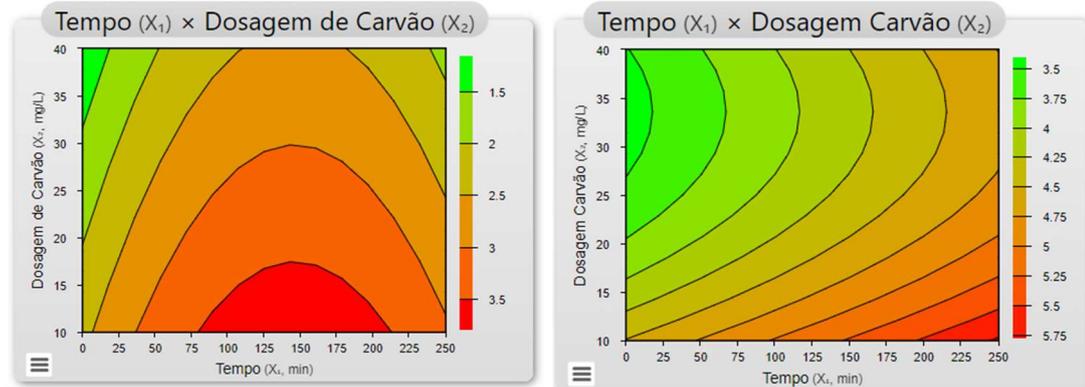


Fonte: Autor, 2023.

A região de menores valores de UV-254nm concentra-se para dosagens superiores a 30mg/L e tempo de até 175 minutos.

Quando o parâmetro a ser avaliado é o NPOC, o permanganato também alterou o gráfico da superfície de resposta. Sem a adição de permanganato, a faixa dos melhores resultados estava restrita para dosagens superiores a 30mg/L, conforme pode ser observado na Figura 35.

Figura 35: Superfície de resposta NPOC do carvão CA-09 com e sem KMnO_4 .



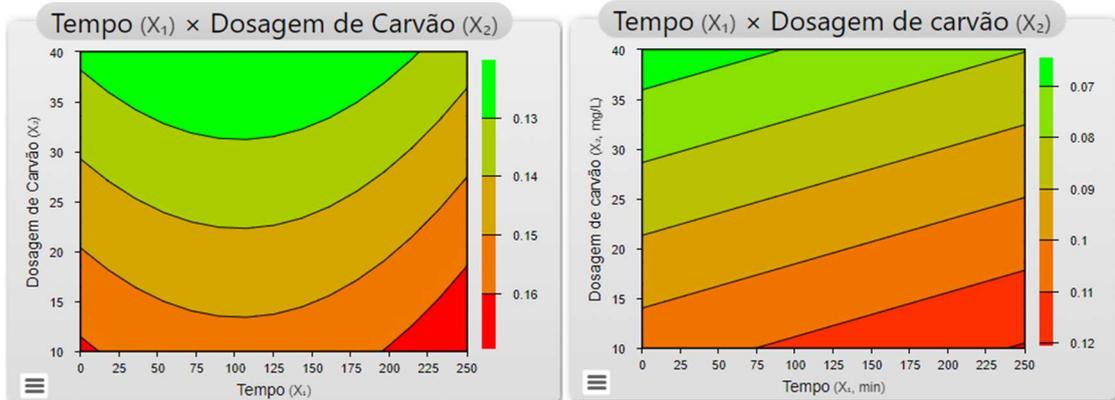
Fonte: Autor, 2023.

Com a adição de permanganato de potássio, a região ótima inicia com valores de 20mg/L. Segundo Gifford(1989), o uso combinado de PAC e permanganato de potássio traz alguns benefícios. A oxidação com permanganato antes da adição de PAC quebra as moléculas grandes de substâncias húmicas em partes menores. Isso serve para aumentar a cinética de capacidade de adsorção por redução do peso molecular.

5.6.2 Carvão CA-10

O carvão CA-10 que na primeira etapa do experimento apresentou os melhores resultados para tempos até 200 minutos com a dosagem de carvão superior a 35mg/L. Após adição de permanganato, os melhores resultados foram para dosagens acima de 35mg/L com tempo de até 100 minutos. A Figura 36 apresenta as superfícies de respostas dos dois ensaios.

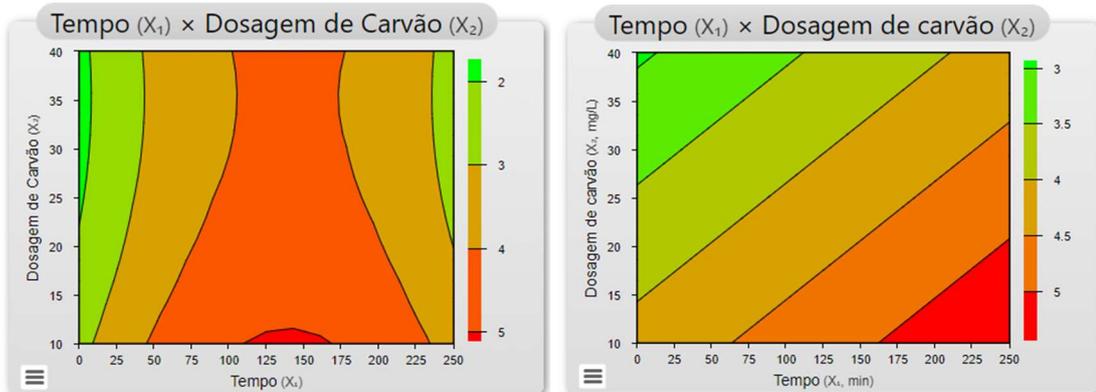
Figura 36: Superfície de resposta UV-254nm do carvão CA-10 sem e com KMnO_4 .



Fonte: Autor, 2023.

Na avaliação do parâmetro NPOC a adição de permanganato modificou a adsorção de matéria orgânica. A faixa ótima de redução de matéria orgânica que era restrita aos tempos menores que 10 minutos e dosagens de carvão superior a 25 mg/L passou a ter valores mais amplos para alcance de uma concentração de matéria orgânica menor. A Figura 37 apresenta os resultados.

Figura 37: Superfície de resposta NPOC do carvão CA-10 sem e com KMnO_4 .



Fonte: Autor, 2023.

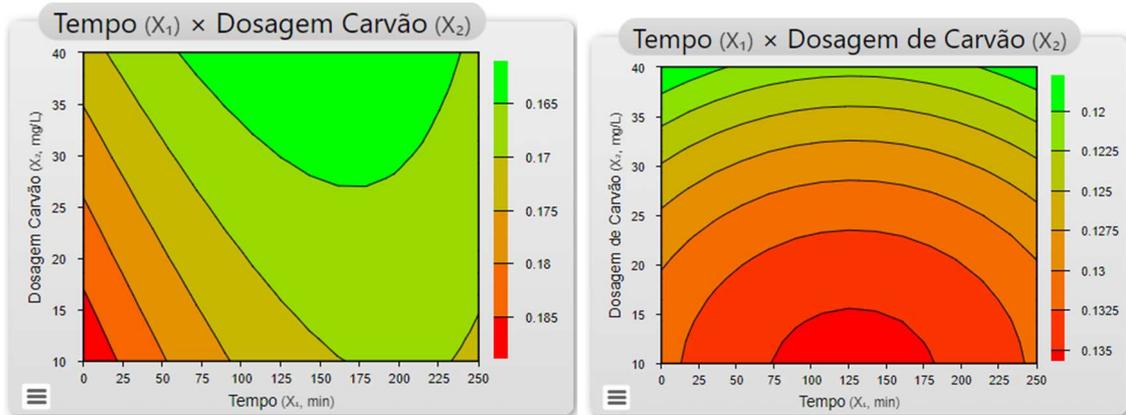
Nota-se que os valores maiores de matéria orgânica que ficavam concentrados no tempo médio de 125 minutos foram alterados para valores maiores que 175 minutos com concentração inferior a 20mg/L.

5.6.3 Carvão CA-11

O carvão CA-11, com a adição de permanganato de potássio, restringiu a região ótima para dosagens de carvão próxima a 40mg/L e tempo inferior a 25 minutos

ou superior a 225 minutos. A Figura 38 apresenta a superfície de resposta para UV-254nm.

Figura 38: Superfície de resposta UV-254nm do carvão CA-11 sem e com KMnO_4 .

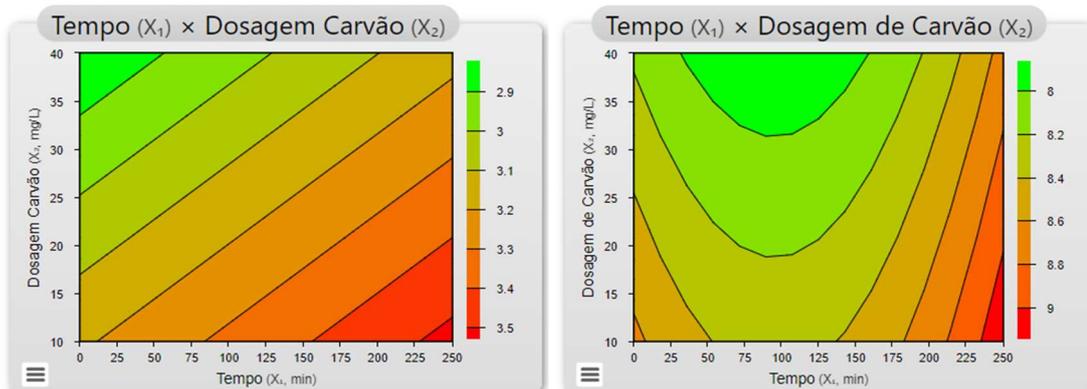


Fonte: Autor, 2023.

Na avaliação do NPOC, a adição do oxidante ampliou a região ótima de melhor redução de matéria orgânica. Enquanto, a superfície de resposta sem adição do permanganato tem a região ótima com tempo até 50 minutos e dosagem superior a 35 mg/L. Após adição do oxidante, essa região foi ampliada permitindo uma variação maior de tempo entre 50 e 150 minutos e dosagem superior a 30mg/L.

A Figura 39 apresenta a superfície de resposta para o parâmetro NPOC.

Figura 39: Superfície de resposta NPOC do carvão CA-11 sem e com KMnO_4 .



Fonte: Autor, 2023.

6 CONCLUSÕES

Os ensaios de adsorção com diferentes tipos de carvão ativado em pó permitiram concluir que o carvão ativado em pó CA-11 utilizado na estação de tratamento tem a menor eficiência de remoção de matéria orgânica quando se avalia os parâmetros NPOC e UV-254nm.

A metodologia de superfície de resposta por delineamento face centrada (DFC) se mostrou uma ferramenta eficiente no auxílio do planejamento experimental e da validação estatística dos resultados obtidos através dos ensaios de bancada.

Não há aderência por regressão linear entre o número de Iodo e a eficiência de remoção de matéria orgânica. Entretanto, carvões ativados avaliados com número de Iodo superior a 900mg/g tiveram excelentes resultados.

O carvão CA-10 apresentou o melhor resultado de remoção de NPOC enquanto o CA-09 foi o melhor na remoção do UV-254nm. Entretanto, os dois carvões tiveram resultados próximos.

A pré-oxidação com permanganato de potássio alterou a superfície de respostas dos carvões avaliados. No CA-9, a adição de permanganato de potássio ampliou a região ótima para os dois parâmetros avaliados. No CA-10 e CA-11 para o parâmetro UV-254nm, a utilização do permanganato reduziu a melhor região de remoção de matéria orgânica. Enquanto, para o NPOC, a região foi ampliada.

7 REFERÊNCIAS

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. **Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption – A review**. *Chemosphere*, v. 166, p. 497–510, 1 jan. 2017.

BOLTO, B., Dixon, D., Eldridge, R., King, S., **Removal of THM precursors by coagulation or ion exchange**. *Water Res.* 36 (20), 5066–5073, 2002.

CALTRAN, I. et al. **Impact of removal of natural organic matter from surface water by ion exchange: A case study of pilots in Belgium, United Kingdom and the Netherlands**. *Separation and Purification Technology*, v. 247, p. 116974, 15 set. 2020.

CAMPINAS, M. et al. **To what extent may pharmaceuticals and pesticides be removed by PAC conventional addition to low-turbidity surface waters and what are the potential bottlenecks?** *Journal of Water Process Engineering*, v. 40, p. 101833, 1 abr. 2021.

CERMAKOVA, L., Kopecka, I., Pivokonsy, M., Pivokonska, L., Janda, V., **Removal of cyanobacterial amino acids in water treatment by activated carbon adsorption**. *Separ. Purif. Technol.* V. 173, p. 330–338, 2017.

CHEN, W.; Yu, H. **Advances in the characterization and monitoring of natural organic matter using spectroscopic approaches**. *Water Research*, v. 190, 2021.

COOK, D., Newcombe, G., Sztajn bok, P., 2001. **The application of powdered activated carbon for 2-MIB and geosmin removal: predicting PAC doses in four raw waters**. *Water Res.* 35 (5), 1325–1333, 2001.

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.

KAARELA, O.; Koppanen, M.; Kesti, T.; Kettunem, R.; Palmroth, M.; Rintala, J. **Natural organic matter removal in a full-scale drinking water treatment plant using ClO₂ oxidation: Performance of two virgin granular activated carbons**. *Journal of Water Process Engineering*, v. 41, 2021.

KATSIGIANNIS, A. C. Noutsopoulos, J. Mantziaras, M. Gioldasi, **Removal of emerging pollutants through granular activated carbon**, *Chem. Eng. J.* 280 49-57, 2015.

KRASNER, S.W., Amy, G., **Jar tests evaluations of enhanced coagulations**. *J. Am. Water Works Assoc.* 87 (10), 93–107, 1995.

LEFEBVRE, E., Legube, B., **Coagulation–flocculation by ferric chloride of some organic compounds in aqueous solution (Coagulation–flocculation par le**

chlorure ferrique de Quelques acides organiques et phenols en solution aqueuse). Water Res.27 (3), 433–447,1993.

LI, H. et al. **Different drinking water production schemes to treat authentic algae-laden source water: Removal of 2-methylisoborneol in different forms.** Chemical Engineering Journal, v. 440, p. 135962, 15 jul. 2022.

LI, J.; Song, Y.; Jiang. J.; Yang, T.; Cao, Y. **Oxidative treatment of NOM by selective oxidants in drinking water treatment and its impact on DBP formation in postchlorination.** Science of the Environment, v. 858, 2023.

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 abr. 2019.

PARSA, M. M.; POURFAKHAR, H.; BAGHDADI, M. **Application of graphene oxide nanosheets in the coagulation-flocculation process for removal of Total Organic Carbon (TOC) from surface water.** Journal of Water Process Engineering, v. 37, p. 101367, 1 out. 2020.

PIAI, L., Jouke E. Dykstra, Mahesa G. Adishakti, Marco Blokland, Alette A. M. Langenhoff, Albert van der Wal, **Diffusion of hydrophilic organic micropollutants in granular activated carbon with different pore sizes,** Water Res.162 518–527, 2019.

QUINLIVAN, P.A. L. Li, D.R.U. Knappe, **Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter,** Water Res. 39 (8) (2005) 1663–1673.

REIS NETO, A.F. **Influência das condições de aplicação do carvão ativado pulverizado na eficiência de remoção de matéria orgânica no tratamento de água em ciclo completo.** 2020. 106p. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Tocantins, 2020.

SANG, D.; Cimetiere, N.; Giraudet. S.; Tan, R.; Wolbert, D.; Cloirec, P.L. **Adsorption-desorption of organic micropollutants by powdered activated carbon and**

coagulant in drinking water treatment. Journal of Water Process Engineering, v. 49, 2022.

SHER, F., K. Hanif, A. Rafey, U. Khalid, A. Zafar, M. Ameen, E.C. Lima, **Removal of micropollutants from municipal wastewater using different types of activated carbons,** J. Environ. Manag. 111–302, 2021.

SINGER, P.C., **Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products.** Pergamon 40 (9), 25–30, 1999.

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.

VALÊNCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola.** 2007. 116p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

WEISHAAR, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R., Mopper, K., **Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon.** Environ. Sci. Technol. 37, 4702–4708, 2003.

WESTERHOFF, P., Aiken, G., Amy, G., Debroux, J., **Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals.** Water Research 33 (10), 2265-2276, 1999.

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

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.

ZHANG, S., T. Shao, E. Lorenc-Grabowska, **Effect of micropore size distribution on phenol adsorption on steam activated carbons,** Adsorption 22 599–607, 2016.

ZHAO, Z.; SUN, W.; RAY, M. B. **Adsorption isotherms and kinetics for the removal of algal organic matter by granular activated carbon.** Science of The Total Environment, v. 806, p. 150885, 1 fev. 2022.