TÁSSIA BRITO ANDRADE

Interferência da aplicação do permanganato de potássio conjuntamente
ao carvão ativado em pó para a remoção de MIB e Geosmina em águas
de abastecimento

São Paulo
2018

TÁSSIA BRITO ANDRADE

Interferência da aplicação do permanganato de potássio conjuntamente
ao carvão ativado em pó para a remoção de MIB e Geosmina em águas
de abastecimento

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao Departamento de
Engenharia Civil da Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Engenharia Hidráulica e
Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Sidney Seckler Ferreira
Filho

São Paulo
2018

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

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

São Paulo, 31 de Outubro de 2018

Assinatura do autor:

Tassia B.L.

Assinatura do orientador:

[Assinatura]

Catálogo-na-publicação

Andrade, Tássia

Interferência da aplicação do permanganato de potássio conjuntamente ao carvão ativado em pó para a remoção de MIB e Geosmina em águas de abastecimento / T. Andrade -- versão corr. -- São Paulo, 2018.

88 p.

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

1.Oxidação Química 2.Adsorção 3.Gosto e Odor 4.Carvão Ativado em Pó (CAP) 5.Permanganato de Potássio I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental II.t.

Nome: ANDRADE, Tássia Brito

Título: Interferência da aplicação do permanganato de potássio conjuntamente ao carvão ativado em pó para a remoção de MIB e Geosmina em águas de abastecimento

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Civil da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Aprovado em: 17/08/2018

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Dedico este trabalho aos meus pais e ao meu amor, Uilian.

AGRADECIMENTOS

Sou muito grata ao meu orientador Prof. Dr. Sidney Seckler Ferreira Filho por confiar a mim o desenvolvimento deste trabalho e por toda a experiência e ensinamentos trocados durante todo o processo, não apenas no âmbito acadêmico e profissional, mas também no pessoal.

Agradeço ao meu pai e minha mãe pelo amor e torcida dedicados para a conclusão deste projeto.

Ao meu amor, Uilian da Rocha Albino, por toda a paciência, todo o carinho, todos os conselhos dados e todos os sorrisos trocados durante esse caminho.

À secretária super eficiente do departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (PHA), Wandréa Dantas, por toda sua prontidão e “jogo de cintura” em resolver os “pepinos”, sempre bem motivada, disposta e com sorriso lindo no rosto.

Ao técnico de laboratório, Fábio Campos, pela paciência em me ensinar sobre as análises, os reagentes, equipamentos e materiais no laboratório para que eu pudesse desenvolver esta pesquisa de mestrado.

À Companhia de Saneamento de Saneamento do Estado de São Paulo (SABESP), em especial à funcionária Rosemeire Alves Laganaro e sua equipe técnica por todo empenho na realização das análises das concentrações residuais de MIB, Geosmina e ferro dissolvido na água. Sem sua colaboração, este trabalho não seria desenvolvido.

Aos professores do PHA, como os quais tive o prazer de aprender seja em sala de aula, como sua aluna, ou no Programa de Aperfeiçoamento e Ensino, como estagiária.

Aos amigos que a pós-graduação me trouxe, tanto do PHA, quanto dos outros departamentos. Todos contribuíram de alguma forma para que eu chegasse até aqui.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nivel Superior pela concessão da bolsa de mestrado.

*“Nenhuma atividade no bem é
insignificante... As mais altas árvores são
oriundas de minúsculas sementes.”*

(Chico Xavier)

RESUMO

ANDRADE, Tássia Brito. **Interferência da aplicação do permanganato de potássio conjuntamente ao carvão ativado em pó para a remoção de MIB e Geosmina em águas de abastecimento**. 2018. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Ambiental) – Departamento de Engenharia Civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

MIB e Geosmina são os principais agentes causadores de gosto e odor em águas de abastecimento. O carvão ativado em pó (CAP) desempenha um ótimo papel na remoção de MIB e Geosmina, entretanto, estudos tem comprovado que sua capacidade de adsorção é consideravelmente prejudicada quando em contato com concentrações residuais de agentes oxidantes empregados na etapa de pré-oxidação. Com o objetivo de avaliar o efeito da presença de permanganato de potássio na fase líquida no processo de adsorção de MIB e Geosmina pelo CAP, este estudo foi desenvolvido combinando diferentes dosagens do agente oxidante (zero, 1 e 2 mg L⁻¹) e CAP (20 e 40 mg L⁻¹) visando a remoção de MIB e Geosmina. Observou-se uma redução nas concentrações residuais do permanganato de potássio na água, o que evidencia a existência de uma interação entre o agente oxidante e o CAP. A utilização do permanganato de potássio conjuntamente ao CAP mostrou-se prejudicial à remoção de MIB e Geosmina sendo que para a aplicação de 20 mg L⁻¹ de CAP, a presença de 2 mg L⁻¹ de agente oxidante na fase líquida provocou uma redução na remoção de MIB e Geosmina de cerca de 50%. A presença do permanganato de potássio na água, no entanto, não provocou alteração no tempo de contato necessário para a adsorção dos micropoluentes estudados no CAP. Fica evidente, portanto, a necessidade do controle da dosagem do agente oxidante a ser aplicado a fim de se evitar concentrações residuais que possam interagir com o CAP reduzindo sua capacidade de remoção de MIB e Geosmina.

Palavras-chave: Permanganato de potássio; PAC; MIB; Geosmina; gosto e odor

ABSTRACT

ANDRADE, Tássia Brito. **Effect of potassium permanganate on the removal of MIB and Geosmin from drinking water by powdered activated carbon.** 2018. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Ambiental) – Departamento de Engenharia Civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

MIB and Geosmin are the main agents causing taste and odor in domestic water supply. Powdered activated carbon (PAC) plays an important role in the removal of MIB and Geosmin, however, studies have shown that its adsorption capacity is considerably impaired when in contact with residual concentrations of oxidizing agents used in the pre-oxidation stage. This study evaluated the effect of adding potassium permanganate in the liquid phase during the adsorption of MIB and Geosmin to PAC. The removal of MIB and Geosmin was evaluated with different dosages of the oxidizing agent, potassium permanganate (zero, 1 and 2 mg L⁻¹) and PAC (20 and 40 mg L⁻¹). The results showed a reduction in the residual concentrations of potassium permanganate in water, indicating an interaction between the oxidizing agent and the PAC. The use of potassium permanganate together with PAC reduced the MIB and Geosmin removal. The addition of 20 mg L⁻¹ of PAC, in the presence of 2 mg L⁻¹ of oxidizing agent in the liquid phase reduced the removal of MIB and Geosmin by 50%. The contact time required for the adsorption of the micropollutants to PAC, however, was not affected by the presence of potassium permanganate in the water. Therefore, the need to control the oxidizing agent's dosage is evident. Dosage control of the oxidizing agent can reduce its residual concentrations, which may interact with the PAC reducing its ability to remove MIB and Geosmin.

Palavras-chave: Potassium permanganate, PAC, MIB, Geosmin, taste and odor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química dos compostos Geosmina (A) e MIB (B).....	22
Figura 2 - Roda de gosto e odor utilizada na pesquisa para a análise do Painel Sensorial	29
Figura 3 - Imagens de MEV da superfície de um carvão ativado na forma em pó	35
Figura 4 – Shell Adsorption	37
Figura 5 - Pontos de aplicação de carvão ativado em pó no tratamento de águas de abastecimento.....	38
Figura 6 - Ensaio da fase 1 em aparelho de “jar-teste”, com diferentes dosagens de CAP	49
Figura 7 - Ensaio da fase 1 em aparelho de "jar-test", com diferentes dosagens de CAP e adição de KMnO_4	50
Figura 8 - Membranas utilizadas para filtração das amostras tratadas com carvão apenas (A) e com CAP e 2 mg/L de KMnO_4 (B)	51
Figura 9 - Análise da concentração residual de permanganato de potássio.....	51
Figura 10– Aplicação de 40 mg L^{-1} de CAP e 1 mg L^{-1} de KMnO_4 nos tempos 0, 30, 60 e 120 minutos respectivamente.	52
Figura 11 – Aplicação de de 20 mg L^{-1} de CAP e 2 mg L^{-1} de permanganato de potássio para remoção de cerca de 200 ng L^{-1} de MIB e 200 ng L^{-1} de Geosmina.....	54
Figura 12 - Remoção de MIB em porcentagem para os cenários estudados.....	57
Figura 13 - Remoção de Geosmina em porcentagem para os cenários estudados.	58
Figura 14 - Residual de KMnO_4 em porcentagem para os cenários estudados.	59
Figura 15 - Comportamento cinético da remoção do permanganato de potássio para dosagem de 1 mg L^{-1} de oxidante na fase líquida.....	60
Figura 16 - Comportamento cinético da remoção do permanganato de potássio para dosagem de 2 mg L^{-1} de oxidante na fase líquida.....	61
Figura 17 - Comportamento cinético da remoção do permanganato de potássio para dosagem de 4 mg L^{-1} de oxidante na fase líquida.....	61
Figura 18. Residual de MIB em função do tempo para diferentes dosagens de permanganato de potássio e 20 mg L^{-1} de CAP na fase líquida.....	65

Figura 19. Residual de MIB em função do tempo para diferentes dosagens de permanganato de potássio e 40 mg L ⁻¹ de CAP na fase líquida.....	66
Figura 20. Residual de Geosmina em função do tempo para diferentes dosagens de permanganato de potássio e 20 mg L ⁻¹ de CAP na fase líquida...	66
Figura 21. Residual de Geosmina em função do tempo para diferentes dosagens de permanganato de potássio e 40 mg L ⁻¹ de CAP na fase líquida...	67
Figura 22. Redução da concentração inicial de permanganato de potássio de 1 mg L ⁻¹ com a aplicação de 20 mg L ⁻¹ (A) e 40 mg L ⁻¹ (B) de CAP ao longo do tempo em água contendo MIB e Geosmina	68
Figura 23. Redução da concentração inicial de permanganato de potássio de 2 mg L ⁻¹ com a aplicação de 20 mg L ⁻¹ (A) e 40 mg L ⁻¹ (B) de CAP ao longo do tempo em água contendo MIB e Geosmina	68
Figura 24 - Imagens de MEV da superfície do CAP sem (A) e com (B) a aplicação de permanganato de potássio e suas respectivas análises de EDX (C e D).	70
Figura 25 - Imagens de MEV da superfície do CAP (A e B) com indicação de pontos a serem analisados por EDX (C e D); e espectros de EDX dos pontos (C) e (D) com mangans.	71
Figura 26 - Imagens de MEV para 45 minutos de tratamento com adição de apenas CAP (A e B), CAP e 1 mg L ⁻¹ de permanganato de potássio (C e D) e CAP e 2 mg L ⁻¹ do agente oxidante (E e F).....	72
Figura 27 - Imagens de MEV para 60 minutos de tratamento com adição de apenas CAP (A e B), CAP e 1 mg L ⁻¹ de permanganato de potássio (C e D) e CAP e 2 mg L ⁻¹ de permanganato de potássio (E e F).....	73
Figura 28. Residual de MIB em função do tempo para diferentes dosagens de permanganato de potássio e 40 mg L ⁻¹ de CAP em água contendo ferro.....	75
Figura 29. Concentração residual de Geosmina em função do tempo para diferentes dosagens de permanganato de potássio e 40 mg/L de CAP em água contendo ferro.	76
Figura 30 - Comportamento cinético do KMnO ₄ em água contendo MIB, Geosmina e Ferro.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Espécies produtoras de MIB e Geosmina detectadas através de SPME GC-MS e PCR.....	23
Tabela 2 - Resultados obtidos em termos de remoção de precursores para os três cenários de pré-tratamento propostos.....	43
Tabela 3 - Parâmetros alfa (α) e beta (β).....	63
Tabela 4. Ferro dissolvido residual em função do tempo.....	77

SUMÁRIO

RESUMO.....	8
ABSTRACT.....	9
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	18
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	19
3.1 GOSTO E ODOR EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO.....	19
3.1.1 Causas de gosto e odor em águas de abastecimento	20
3.1.2 MIB e Geosmina em águas de abastecimento	22
3.1.3 Análises de gosto e odor em águas de abastecimento	27
3.1.4 Remoção de compostos causadores de gosto e odor.....	29
3.2 PROCESSO DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ.....	33
3.3 PERMANGANATO DE POTÁSSIO COMO AGENTE OXIDANTE	40
4. METODOLOGIA.....	47
4.1 MATERIAIS	47
4.1.1 Água Sintética e padrões de MIB e Geosmina	47
4.1.2 CAP, Permanganato de potássio e Ferro	47
4.2 ENSAIOS.....	48
4.2.1 Ensaios preliminares	48
4.2.2 Fase 1: Avaliação da interação entre permanganato de potássio e CAP	52
4.2.3 Fase 2: Interferência do permanganato de potássio no processo de	
adsorção com CAP	53
4.2.4 Ensaios complementares	54
5. RESULTADOS OBTIDOS.....	56
5.1 ENSAIOS PRELIMINARES	56
5.2 FASE 1: AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO ENTRE PERMANGANATO DE	
POTÁSSIO E CAP.....	59

5.3	FASE 2: INTERFERÊNCIA DO PERMANGANATO DE POTÁSSIO NO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE MIB E GEOSMINA PELO CAP	64
5.4	ENSAIOS COMPLEMENTARES.....	74
6.	CONCLUSÕES	78
7.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	80
	REFERÊNCIAS.....	81

1. INTRODUÇÃO

Dentre os critérios necessários para a classificação de uma água como própria para o consumo humano, existem padrões estéticos, como gosto e odor, que, apesar de não interferirem na potabilidade da água, afetam a aceitação do consumidor (DIETRICH, 2006; SRINIVASAN; SORIAL, 2011). Entre os problemas de gosto e odor mais observados pelos consumidores, os de maior dificuldade de controle estão normalmente associados a compostos orgânicos originários a partir de fontes biogênicas (ORTENBERG; TELSCH, 2003; SMITH, K., 2011; ZAMYADI et al., 2015).

Os compostos MIB (2-metil-isoborneol - $C_{11}H_{20}O$) e Geosmina ($trans^{-1}$, 10-dimetil-trans-9 decalol - $C_{12}H_{22}O$) são os compostos mais comumente identificados em águas de abastecimento e conferem um gosto de terra, gramíneo ou mofo à água (ORTENBERG; TELSCH, 2003; EDZWALD, 2011; CRITTENDEN et al., 2012; SU, MING et al., 2015; ZAMYADI et al., 2015). Apesar de não serem tóxicos aos seres humanos, como outros compostos orgânicos (DIONIGI et al., 1993; HO et al., 2012), a presença de MIB e Geosmina deve ser controlada, porque são perceptíveis pelos consumidores em baixas concentrações (LLOYD et al., 1998; SRINIVASAN; SORIAL, 2011).

Estudos antigos e recentes foram realizados com o objetivo de identificar organismos que liberam MIB e Geosmina, notadamente certas algas, especialmente as cianobactérias (algas azuis), bem como os actinomicetos (GERBER; LECHEVALIER, 1965; SAFFERMAN et al., 1967; TSAO et al., 2014; SU, MING et al., 2015). A proliferação excessiva de algas azuis é estimulada principalmente pelo acúmulo de nutrientes em excesso nos corpos hídricos devido ao processo de eutrofização da água (WATSON et al., 2008; ZHANG et al., 2010; BROOKES; CAREY, 2011), problemática muito comum em grandes centros urbanos como a cidade de São Paulo, Brasil (ANJOS et al., 2006).

Devido à elevada sazonalidade apresentada pelos compostos MIB e Geosmina, a adoção de processos de adsorção com carvão ativado em pó (CAP) é uma opção adequada para controle de gosto e odor em águas de abastecimento. A sua aplicação permite a variação da dosagem na fase líquida de acordo com a concentração dos compostos causadores de gosto e odor, o que faz com que seja

uma alternativa de tratamento muito versátil (NAJM, ISSAM N et al., 1991; KNAPPE et al., 1998; COOK et al., 2001).

A adição do CAP nas estações de tratamento é comumente efetuada no ponto de chegada da água bruta à estação de tratamento, onde também costuma-se realizar a aplicação de agentes oxidantes (pré-oxidação) (CRITTENDEN et al., 2012; ZHANG, Y. et al., 2013). Inúmeros estudos foram efetuados com o objetivo de estudar a interferência do cloro livre e combinado nos processos de adsorção (GLAZE, WILLIAM H. et al., 1990; GILLOGLY et al., 1998). Os resultados indicaram que os residuais dos agentes oxidantes aplicados, no entanto, interferem na capacidade de adsorção do carvão ativado, pois oxidam sua superfície (GLAZE, WILLIAM H. et al., 1990; GILLOGLY et al., 1998; NEWCOMBE; COOK, 2002). Dessa forma, a busca por um agente oxidante que possa substituir o cloro nessa etapa se justifica a fim de se otimizar a aplicação do CAP, evitando-se assim, dosagens excessivas para compensar a perda da capacidade de adsorção promovida pela pré-cloração.

Alternativamente ao uso do cloro, o permanganato de potássio pode também ser empregado como agente pré-oxidante, apresentando inúmeras vantagens, podendo citar: elevada capacidade de oxidação de ferro e manganês (ROCCARO et al., 2007), redução na formação de sub-produtos da desinfecção (CHU et al., 2015; ZHANG et al., 2015), além do menor poder de lise da estrutura celular de determinados microrganismos, o que reduz a possibilidade de liberação de compostos intracelulares para o meio aquoso (XIE et al., 2013; WERT et al., 2014). O permanganato de potássio também traz benefícios na etapa de coagulação quando aplicado em dosagens adequadas, inclusive para a remoção de algas e matéria orgânica (USEPA, 1999; XIE et al., 2013; WANG, H. Q. et al., 2015; NACERADSKA et al., 2017).

Apesar de ter conhecimento de que o permanganato de potássio apresenta eficiência insatisfatória na oxidação de MIB e Geosmina (POSSELT; REIDIES, 1965; LALEZARY et al., 1986; GLAZE, W. H. et al., 1990), do ponto de vista operacional, tem sido muito comum a sua utilização conjunta à adsorção com carvão ativado em pó para fins de controle de gosto e odor em águas de abastecimento como alternativa ao cloro; no entanto, não são até o momento conhecidas as interferências de concentrações residuais de permanganato de potássio na fase líquida no processo de adsorção de CAP. Portanto, pretendeu-se neste estudo, analisar a interação entre as

diferentes dosagens de permanganato de potássio e de CAP e entender de que forma isso interfere na remoção dos compostos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a aplicação do permanganato de potássio (KMnO_4) conjuntamente com carvão ativado em pó (CAP) na remoção de compostos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento. Para realizar essa avaliação do efeito causado pelo permanganato de potássio foram propostos três objetivos específicos:

- Verificar a interação existente entre o permanganato de potássio e o CAP, através da avaliação das concentrações residuais do agente oxidante na fase líquida em presença de carvão ativado.
- Analisar quantitativamente a interferência do permanganato de potássio sobre a capacidade de adsorção do carvão ativado em pó na remoção dos compostos orgânicos causadores de gosto e odor de terra/mofo (MIB e Geosmina).
- Estudar a cinética da adsorção de MIB e Geosmina em CAP em presença de diferentes concentrações de permanganato de potássio na fase líquida.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 GOSTO E ODOR EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO

Afim de se atender aos padrões de potabilidade exigidos pelo Ministério da saúde (BRASIL, 2011), o tratamento de águas para abastecimento humano atualmente dispõe de inúmeras tecnologias ou operações cuja adoção depende da qualidade e características do manancial (SRINIVASAN; SORIAL, 2011).

Os primeiros sistemas de tratamento de água criados, até início do século XX, contavam apenas com filtração; com o passar do tempo, o aumento populacional e os avanços tecnológicos, outras etapas se fizeram necessárias para alcançar uma água própria para o consumo humano ao final do tratamento adotado. Atualmente, operações como filtração, desinfecção, oxidação química, adsorção, arraste com ar, micro, ultra e nanofiltração compõem conjuntamente ou não um sistema de tratamento da água para abastecimento (EDZWALD, 2011; CRITTENDEN et al., 2012).

Além de garantir a potabilidade da água, o sistema de tratamento deve levar em consideração os padrões estéticos da água a ser distribuída. A população espera por uma água inodora, insípida e incolor, quando a água está muito turva ou com uma coloração um pouco diferente, os consumidores concluem que a água não está “limpa” ou própria para o consumo, mesmo não oferecendo nenhum risco à saúde de fato (DIETRICH, 2006). Para controle de cor e turbidez, existem alguns valores limites recomendados pela portaria 2914/2011 (BRASIL, 2011).

Com relação ao gosto e o cheiro da água, não existe uma portaria que delimite a aprovação ou não do efluente de uma estação de tratamento de água para o seu consumo baseado nesse critério. No entanto, é recomendada uma avaliação da água tratada ainda nas estações de tratamento de forma a constatar a ausência de gosto e cheiro desagradáveis para impedir que o seu efluente chegue nas casas dos consumidores apresentando gosto e odor. A falta desse controle é refletida em reclamações por parte dos usuários do sistema de abastecimento.

Tais reclamações funcionam, portanto, como um termômetro para avaliar a qualidade da água que está sendo distribuída em relação a esses padrões estéticos; até porque, um dos maiores desafios no tratamento de águas de abastecimento ainda é a minimização de problemas de gosto e odor, visto que estes apresentam tipos e causas variadas e elevada sazonalidade (LALEZARY-CRAIG et al., 1988; ZAMYADI

et al., 2015). Fato que dificulta o seu controle e o estabelecimento de padrões regulatórios para gosto e odor, além de motivar estudos para conhecimento das causas de cada tipo de cheiro e gosto detectados na água que chega à população.

3.1.1 Causas de gosto e odor em águas de abastecimento

O tratamento de gosto e odor na água é dificultado principalmente pelo fato de tal problemática se expressar de forma bastante sazonal, dificultando sua previsão na maioria dos casos (WESTERHOFF et al., 2005). Além disso, existem diversos tipos e causas de gostos e cheiros indesejados na água (LALEZARY-CRAIG et al., 1988; ZAMYADI et al., 2015). Sendo, portanto, primordial a identificação das origens desse problema.

O estado de conservação da estrutura do sistema de distribuição de água (ZHOU et al., 2017), os tipos de agentes oxidantes/desinfetantes aplicados no tratamento e a presença de compostos orgânicos oriundos das atividades de algas e microrganismos na água são as principais causas de gosto e odor em águas de abastecimento (SUFFET et al., 1996).

Sistemas de distribuição antigos e sem terem recebido a devida manutenção, podem apresentar gosto e odor indesejados devido a diversos fatores (ZHOU et al., 2017). A formação de uma camada de biofilme nas paredes internas das tubulações que compõem a rede de distribuição, por exemplo, pode conter microrganismos capazes de, em condições favoráveis, produzir e liberar compostos causadores de gosto e odor desagradáveis em águas de abastecimento (SKJEVRAC et al., 2005; ZHOU et al., 2017).

Segundo Zhou *et al.* (2017), evitar a formação da camada de biofilme nas paredes internas dos condutos é, no entanto, muito difícil, visto que diversos fatores, como o residual de desinfetante disponível no sistema de distribuição, o tempo de detenção e a temperatura da água no interior da tubulação influenciam o processo de desenvolvimento de microrganismos. O que reafirma a importância do controle e manutenção do estado de conservação dos condutos.

O material que compõe a rede de distribuição também pode interferir no gosto da água que chega para os consumidores (LUND et al., 2011; SORLINI et al., 2014). No caso das tubulações de plástico, o próprio material pode liberar alguns compostos que conferem gosto à água (HEIM; DIETRICH, 2007; LUND et al., 2011). Já para as

tubulações metálicas, a falta de manutenção ou a má qualidade do material que compõe os condutos pode ocasionar a corrosão das paredes internas dos condutos, liberando íons metálicos para a água (DIETRICH et al., 2004; SORLINI et al., 2014). Em alguns casos, mesmo para sistemas de distribuição novos, Sorlini, Gialdini e Collivignarelli (2014) verificaram que o fato de a água permanecer parada por um longo período de tempo no interior dos condutos, como durante a noite e madrugada por exemplo, pode também interferir na qualidade da água.

Além dos fatores gerados no sistema de distribuição, as dosagens dos agentes oxidantes/desinfetantes adotados no tratamento também podem causar gosto e odor desagradáveis na água de abastecimento. É muito comum os consumidores reclamarem de gosto e odor forte de cloro na água que chega às suas casas, este, inclusive, é o problema relacionado a gosto e odor campeão de reclamações para água potáveis oriundas de mananciais superficiais (SUFFET et al., 1996).

Nesse caso, o gosto e odor de cloro pode ser causado pela aplicação de tal agente oxidante e desinfetante em excesso, ou seja, a concentração residual de cloro no efluente da ETA é muito superior ao mínimo de residual exigido para desinfecção na rede de distribuição. Ou ainda, pode se tratar de uma rede bastante abrangente (longa) e os usuários que consomem a água nas proximidades da estação de tratamento são os que reclamam do gosto forte de cloro, pois acabam por consumir a água com uma concentração residual de cloro maior do que a população encontrada nas áreas mais distantes (SUFFET et al., 1996).

A dosagem de aplicação de agentes oxidantes quando realizada de forma equivocada pode também fazer com que estes reajam com compostos presentes na água gerando outros compostos que também conferem cheiro e gosto indesejados à água de abastecimento (ZHANG et al., 2015). Alguns trihalometanos iodados, por exemplo, podem causar problemas de gosto e odor na água (Richardson e Postigo, 2012).

Pensando nisso ZHANG et al. (2015) avaliaram e compararam as capacidades de formação de trihalometanos iodados a partir da aplicação de cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio como agentes oxidantes no tratamento de água de abastecimento. Ao final de seus estudos ZHANG et al. (2015) concluíram que dentre os três agente oxidantes empregados, para as condições normais das estações de

tratamento de água, o cloro foi o responsável pela maior produção dos trialometanos estudados, seguido pelo dióxido de cloro, enquanto que o permanganato de potássio apresentou a menor capacidade.

Ainda assim, dentre os problemas de gosto e odor mais observados pelos consumidores, os de maior dificuldade de remoção estão normalmente associados a compostos orgânicos originários a partir de fontes biogênicas (SMITH, K., 2011; ZAMYADI et al., 2015). Sendo os compostos mais comumente identificados em águas de abastecimento: MIB (2-metil-isoborneol - $C_{11}H_{20}O$) e Geosmina (*trans*-¹, 10-dimetil-*trans*-9 decalol - $C_{12}H_{22}O$), que conferem um gosto de terra, gramíneo ou mofo à água e não apresentam toxicidade à saúde humana (EDZWALD, 2011; CRITTENDEN et al., 2012; SU, MING et al., 2015; ZAMYADI et al., 2015). Gosto de terra/mofo inclusive é o vice-campeão de reclamações dos consumidores para água de abastecimento oriundas de mananciais superficiais (SUFFET et al., 1996).

Para tentar controlar a ocorrência de concentrações indesejadas de MIB e Geosmina nos mananciais à montante das estações de tratamento de água é preciso primeiramente conhecer os microrganismos que os produzem e que condições estimulam sua produção, pois a ocorrência de problemas de gosto e odor de terra/mofo devido à presença de MIB e Geosmina em águas de abastecimento é sazonal, dificultando sua previsão e controle (JUTTNER; WATSON, 2007; WATSON et al., 2008; ZAMYADI et al., 2015).

Figura 1 - Estrutura química dos compostos Geosmina (A) e MIB (B)

Fonte: (MAIA, 2012).

3.1.2 MIB e Geosmina em águas de abastecimento

Estudos recentes e antigos foram realizados com o objetivo de monitorar a produção de MIB e Geosmina nos mananciais e identificar organismos que liberam

tais poluentes, notadamente certas algas, especialmente as cianobactérias (algas azuis) filamentosas (JUTTNER; WATSON, 2007; TSAO et al., 2014; SU, M. et al., 2015; SUURNÄKKI et al., 2015), bem como os actinomicetos (JENSEN et al., 1994; ZAITLIN; WATSON, 2006) e ainda, alguns fungos que liberam MIB e Geosmina no solo que podem ser transportados aos mananciais através do escoamento de água da chuva (BÖRJESSON et al., 1993; ZAITLIN; WATSON, 2006).

Jensen et al. (1994), por exemplo, estudaram a presença de certos actinomicetos no Rio North Sakatchewan, Canadá, durante o período de chuvas de primavera a fim de associar a presença de tais microrganismos na água ao gosto e odor de terra/mofo constatado na água do rio estudado nessa época do ano, bem como avaliar a capacidade do sistema de tratamento de água de abastecimento local de controlar o problema gerado pela presença dos actinomicetos. Os resultados constataram que a maioria das amostras de actinomicetos coletadas do rio e cultivadas em laboratório produziram tanto MIB quanto Geosmina.

Recentemente, SUURNÄKKI et al. (2015) utilizaram as técnicas de SPME GC-MS e PCR para identificar espécies de cianobactérias capazes de produzir MIB e Geosmina. Tais técnicas demonstraram ser eficiente para tal propósito, pois os pesquisadores detectaram a existência de 21 produtores de Geosmina dentro de seis gêneros de cianobactérias, sendo dois deles também capazes de produzir MIB, como pode ser verificado na Tabela 1. SUURNÄKKI et al. (2015) verificaram ainda que algumas das cianobactérias produtoras de Geosmina também são capazes de produzir toxinas prejudiciais à saúde humana, como a microcistina.

Tabela 1 – Espécies produtoras de MIB e Geosmina detectadas através de SPME GC-MS e PCR.

Espécie Nome	GC-MS		PCR	
	Geosmina	MIB	geoA	Mib
Aphanizomenon PMC9501	+	-	+	-
Cylindrospermum stagnale PCC7417	+	-	+	-
Planktothrix sp. 328	+	+	+	+
Planktothrix sp. 18	+	-	+	-
Oscillatoria sp. 193	+	-	+	-
Oscillatoria sp. 327/2	+	+	+	+
Oscillatoria sp. PCC 6505	+	-	+	-
Calothrix sp. PCC 7507	+	-	+	-
Nostoc punctiforme PCC 73102	+	-	+	-

Nostoc sp. 268	+	-	+	-
Nostoc sp. ATCC 53789	+	-	+	-
Nostoc sp. UK1	+	-	+	-
Nostoc sp. UK3	+	-	+	-
Nostoc sp. UK4	+	-	+	-
Nostoc sp. UK7	+	-	+	-
Nostoc sp. UK21	+	-	+	-
Nostoc sp. UK18al*	+	-	+	-
Nostoc sp. UK24	+	-	+	-
Nostoc sp. UK 104	+	-		-
Nostoc sp. UK222II_C*	+	-		-
Nostoc sp. UKK_S60*	+	-	+	-
Nostoc sp. PCC 6719	-	-	-	-
Nostoc sp. PCC 7120	-	-	-	-
Nostoc sp. 159	-	-	-	-
Anabaena sp. PCC 7379	-	-	-	-
Anabaena sp. 90	-	-	-	-
Oscillatoria sp. PCC 9029	-	-	-	-

*Também produzem microcistina

(-) significa não detectado e (+), detectado

geoA e mib são os genes da produção de Geomsina e MIB, respectivamente

Fonte: Adaptado de SUURNÄKKI et al. (2015).

Anteriormente, Tsao et al. (2014) havia utilizado a técnica de quantificação em tempo real de PCR (qPCR) para detectar a quantidade de seres produtores de Geosmina existente em mananciais superficiais na Austrália e Taiwan. A quantificação dessa técnica é realizada através da detecção do gene responsável pela sintase da Geosmina nos organismos produtores. O objetivo do estudo era tentar prever episódios de problemas de gosto e odor causados pela presença de Geosmina no manancial através da contagem do número de organismos produtores identificados por meio de qPCR e comparar a eficácia de tal técnica a de outros dois métodos tradicionais (cromatografia gasosa acoplada a um detector seletivo de massa (CG-MSD) e contagem de células por microscopia).

Foi verificado que o qPCR é tão eficiente quanto os métodos tradicionais, que necessitam de muito mais tempo para análise de uma quantidade grande de amostras. A partir disso, Tsao et al. (2014) afirmaram que essa técnica poderia ser de grande valia para aplicação em estações de tratamento para avaliar a qualidade da

água bruta à montante da ETA de forma a prever a quantidade potencial de Geosmina que seria produzida e liberada nessa água e melhor administrar as tecnologias de tratamento que devem ser empregadas na ETA para controlar o problema de gosto e odor gerado.

Entretanto, apesar de já ter conhecimento de diversas cianobactérias, actinomicetos e fungos capazes de produzir e liberar MIB e Geosmina, é muito difícil associar a presença de tais organismos à quantidade de MIB e Geosmina presente em um manancial, pois em alguns casos é verificado um incremento considerável na concentração de MIB e Geosmina no manancial, mesmo quando não há um crescimento no número dos organismos conhecidos por produzi-los. Segundo Zaitlin e Watson (2006) uma das razões para a ocorrência desse fenômeno é o fato de tais compostos (MIB e Geosmina) serem produzidos também por outros organismos que foram poucos estudados ou ainda nem são conhecidos.

Pode ocorrer também um crescimento na quantidade dos organismos produtores de MIB e Geosmina na água sem que haja um aumento da concentração de tais compostos no manancial, tal fenômeno também dificulta uma possível previsão da ocorrência de problemas de gosto e odor causados pela presença de MIB e Geosmina (ZAITLIN; WATSON, 2006; KEHOE et al., 2015). Ou seja, além da dificuldade na identificação de todos os microrganismos produtores de tais compostos, outro desafio está em desvendar que condições estimulam a produção e a liberação de MIB e Geosmina por tais microrganismos na fase líquida (KEHOE et al., 2015).

Pensando nisso, vários pesquisadores desenvolveram estudos objetivando avaliar a interferência provocada por diversos fatores, como temperatura da água e presença de agentes oxidantes na fase líquida, na liberação de MIB e Geosmina por alguns microrganismos produtores. LI et al. (2012) e WANG e LI (2015) avaliaram o efeito da variação da intensidade da luz e da temperatura na produção e liberação de MIB e Geosmina por alguns microrganismos produtores. Tanto LI et al. (2012) quanto WANG e LI (2015), em seus estudos, constataram que condições de maior intensidade de luz e de temperatura resultaram em maior produção de MIB e Geosmina.

WANG e LI (2015) constataram ainda que as maiores concentrações extracelulares de MIB e Geosmina foram encontradas para as condições de maior

temperatura e intensidade de luz, quando houve o menor crescimento celular dos microrganismos estudados, contabilizado pela síntese de clorofila a, além das menores taxas de metabolismo celular. Segundo WANG e LI (2015), o crescimento inversamente proporcional da produção de MIB e Geosmina em relação à concentração de clorofila a nos organismos estudados indica que existe uma concorrência entre a produção de clorofila a e dos compostos causadores de gosto e odor nos microrganismos. Baseados nisso e em estudos anteriores, WANG e LI (2015) também sugeriram que os organismos produtores de MIB e Geosmina, em condições desfavoráveis de crescimento populacional, produzem e liberam maior quantidade de tais compostos a fim de impedir o domínio populacional de outras espécies no ecossistema.

Já WERT et al. (2014) avaliaram o efeito causado pela aplicação de quatro diferentes agentes oxidantes (ozônio, cloro, dióxido de cloro e cloramina) na fase líquida na liberação dos compostos causadores de gosto e odor de terra (MIB e Geosmina) e também de Microcistina (micropoluente tóxico) por algumas espécies de cianobactérias.

As taxas de liberação de MIB e Geosmina intracelular excederam os valores limites para se detectar gosto e odor na água após oxidação com cloro, dióxido de cloro e cloramina. Enquanto que, durante exposição ao ozônio, verificou-se um aumento na concentração de MIB apenas quando em situações de baixa exposição a este agente oxidante (WERT et al., 2014).

Adicionalmente, neste estudo, WERT et al. (2014) compararam análises de fluorescência (UV₂₅₄) às de carbono orgânico dissolvido para contabilizar a liberação de compostos tóxicos e causadores de gosto e odor por cianobactérias. Os ensaios experimentais demonstraram que a análise das concentrações de carbono orgânico dissolvido é menos sensível às variações na concentração de MIB e Geosmina que as análises de fluorescência, o que indica que, para compostos com elevados valores de absorvância específica a 254 nm, as análises ópticas resultam em melhores resultados.

Os estudos citados realizados por Li et al. (2012), Wang e Li (2015) e Wert et al. (2014) são três exemplos de pesquisas realizadas com espécies de microrganismos específicos, com o objetivo de tentar compreender mais amplamente

a produção e liberação de MIB e Geosmina por tais microrganismos, e demonstram a atual dificuldade em prever a ocorrência de problemas de gosto e odor relacionados a presença de MIB e Geosmina na água de abastecimento principalmente devido à elevada sazonalidade deste problema, confirmando a necessidade de mais estudos sobre essa questão (WESTERHOFF et al., 2005; JUTTNER; WATSON, 2007; WATSON et al., 2008; ZAMYADI et al., 2015).

Objetivando a previsão de episódios de gosto e odor causados pela presença de MIB e Geosmina na água de abastecimento, Kehoe, Chun e Baulch (2015) desenvolveram um modelo de regressão linear utilizando dados, como: concentração de clorofila a, turbidez, fósforo total e temperatura de uma série histórica de 24 anos do reservatório eutrofizado Buffalo Pound Lake, em Saskatchewan, Canadá. O modelo desenvolvido foi capaz de prever níveis de gosto e odor que necessitam de tratamento com 12 semanas de antecedência, o que significa uma excelente ferramenta para as estações de tratamento poderem adequar o tratamento adotado para controlar o mau cheiro e gosto caso seja possível, ou em caso de adequação impossível no prazo disponível, pelo menos a concessionária tem tempo de alertar os consumidores sobre a qualidade da água que irá chegar às suas residências (KEHOE et al., 2015).

3.1.3 Análises de gosto e odor em águas de abastecimento

Para se avaliar a presença de gosto e odor indesejáveis na água de abastecimento, existem métodos qualitativos ou sensoriais: o Número Limiar de Odor (Threshold Odor Number - TON) e o Painel Sensorial (2170 Flavor Profile Analysis - FPA) e métodos quantitativos, ou análises químicas (APHA, 2005).

Para o caso de gosto e odor de terra/mofo, que é um dos motivos das maiores queixas dos consumidores, como os principais responsáveis são os compostos MIB e Geosmina, é possível avaliar o cheiro e gosto desagradáveis quantitativamente, através dos métodos 6040 C Purge and Trap Technique e 6040 D Solid-Phase Microextraction (SPME) (APHA, 2005). Sendo a última, a técnica mais utilizada atualmente.

Infelizmente, as análises de SPME-GC-MS são custosas e demoradas, dificultando sua aplicação de forma extensiva. Por isso, pesquisadores tem estudado e desenvolvido novos equipamentos e análises na tentativa de substituir tal análise

em locais ou situações em que esse método é inviável, seja por questão de custo ou tempo de análise (JI et al., 1999, 2000; BRAGA et al., 2012).

BRAGA et al. (2012) desenvolveram um equipamento baseado em sensores poliméricos e lógica difusa para detecção de MIB e Geosmina, em concentrações de no mínimo 25 ng L⁻¹ na fase líquida, seus testes foram realizados com água de torneira e destilada com concentrações iniciais de MIB e Geosmina comumente encontradas em reservatórios de água. Os resultados obtidos por BRAGA et al. (2012) apontaram para a eficácia do equipamento, pois este facilmente detectou e quantificou MIB e Geosmina nas amostras analisadas, não apresentando resultado de falso negativo para presença de tais compostos na fase líquida tanto para água destilada quanto para de torneira. BRAGA et al. (2012) ainda afirmaram que o equipamento pode ser programado para realizar a conversão dos dados de concentração detectados em outro tipo de variável, como uma mensagem escrito “próprio” ou “impróprio” a fim de classificar e monitorar a qualidade da água do reservatório.

Os métodos qualitativos também são aplicáveis para detecção da presença de MIB e Geosmina na água, principalmente nas próprias estações de tratamento, no final do tratamento a fim de verificar se a água, que será distribuída para população não contem gosto e odor desagradáveis. É importante ressaltar que MIB e Geosmina são compostos cuja presença na fase líquida é identificada pelos seres humanos em baixíssimas concentrações, entre 5 e 10 ng L⁻¹, facilitando a sua identificação através dos métodos qualitativos (NEWCOMBE; COOK, 2002).

Devido aos problemas de gosto e odor que eram comumente detectados na Região Metropolitana de São Paulo no início dos anos 2000, FERREIRA FILHO & ALVES (2006) realizaram uma análise comparativa entre as reclamações dos consumidores, os resultados do painel sensorial (FPA) e os valores de concentração obtidos pelo método de extração Gás-Líquido (Purge and Trap - PAT)). O objetivo do estudo era avaliar a confiabilidade dos métodos do Painel Sensorial no que diz respeito à detecção da presença de MIB e Geosmina na água a fim de aplicá-lo nas estações de tratamento para prevenir reclamações dos consumidores.

Para tanto, foram utilizados dados reais obtidos em dois sistemas produtores da região metropolitana de São Paulo (Guarapiranga e Alto do Tietê). A Figura 2 corresponde à roda de gosto e odor utilizada na pesquisa para a análise do Painel

Sensorial aplicado nas águas de abastecimento das estações de tratamento avaliadas (FERREIRA FILHO; ALVES, 2006).

Figura 2 - Roda de gosto e odor utilizada na pesquisa para a análise do Painel Sensorial

Fonte: FERREIRA FILHO e ALVES (2006).

Os resultados obtidos por FERREIRA FILHO & ALVES (2006) demonstraram que o painel sensorial retrata fielmente os dados obtidos pelo método quantitativo no que diz respeito a amostras de água contendo os compostos MIB e Geosmina. Isso porque, no estudo, as amostras que apresentavam o cheiro e gosto de terra mais forte segundo o painel sensorial coincidiam com as que apresentavam as maiores concentrações de MIB e Geosmina de acordo com o PAT.

Portanto, o FPA é uma opção apropriada e confiável para avaliar a qualidade da água na saída das estações de tratamento que possuem mananciais com problemas de gosto e odor quando não se objetiva ter conhecimento da quantidade dos poluentes presentes na água, mas apenas identificar a presença de MIB e Geosmina acima das concentrações perceptíveis pelo ser humano para prevenir reclamações por parte dos consumidores (FERREIRA FILHO; ALVES, 2006).

3.1.4 Remoção de compostos causadores de gosto e odor

Conhecendo-se as causas do gosto e odor indesejados em águas de abastecimento, diversas tecnologias podem e estão sendo aplicadas para controle desse problema, como processos de oxidação química, de oxidação avançada, tratamentos biológicos e processos de adsorção com carvão ativado em pó ou granular (SRINIVASAN; SORIAL, 2011).

De modo a investigar a eficiência no controle de gosto e odor em águas de abastecimento pelo processo de oxidação química, LALEZARY et al. (1986) avaliaram a eficácia de quatro diferentes agentes oxidantes: cloro, dióxido de cloro, permanganato de potássio e ozônio na remoção de MIB e Geosmina. Dentre os quatro agentes oxidantes estudados, o que apresentou melhores resultados foi o dióxido de cloro, que chegou a promover cerca de 30% de eficiência na remoção de MIB e Geosmina para dosagens de aplicação e tempos de contato usuais.

A aplicação de permanganato de potássio não se mostrou ser uma técnica ineficiente para a remoção de MIB e Geosmina, assim como o ozônio e o cloro (LALEZARY et al., 1986). É importante salientar que o cloro não apresentou grande eficiência na remoção de MIB e Geosmina, apesar de ser o agente oxidante mais comumente empregado nas estações de tratamento para oxidação química de outros compostos devido principalmente a sua alta capacidade de oxidação a diversos compostos e ao seu custo baixo quando comparado a outros agentes oxidantes. No entanto, a aplicação do cloro na etapa de pré-oxidação vem sendo evitada devido à formação de subprodutos tóxicos resultantes de sua aplicação (ARORA et al., 1997; ZHANG et al., 2015).

Apesar de LALEZARY et al. (1986) terem concluído que o ozônio não é eficiente na remoção de MIB e Geosmina, estudos posteriores comprovaram a capacidade de oxidação de tais compostos por este agente oxidante (GEERING, 1999; ADAMS; SUTHERLAND, 2000; GUNTEN, VON, 2003a; PETER; GUNTEN, VON, 2007; GUO et al., 2016).

Westerhoff, Nalinakumari e Pei (2006) e Peter e Gunten, Von (2007) analisaram a cinética do processo de oxidação de compostos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento pelo ozônio. Os dois grupos de pesquisadores puderam concluir que conhecendo-se as constantes cinéticas de segunda ordem para oxidação de MIB e Geosmina pelo ozônio, é possível prever a eficiência de suas remoções.

Westerhoff, Nalinakumari e Pei (2006) e Peter e Gunten, Von (2007) ressaltaram ainda que a aplicação do ozônio foi eficaz na remoção dos compostos causadores de gosto e odor na água estudados, apesar de ser uma reação relativamente lenta, principalmente devido à ação dos radicais de hidroxila (OH). Logo, o grau de oxidação de tais compostos depende de suas respectivas reatividades à hidroxila. Isso significa que, caso o tempo de exposição ao ozônio não seja suficiente para alcançar as taxas de remoção desejadas, uma alternativa para acelerar o processo é aumentar a exposição aos radicais OH através dos processos oxidativos avançados (POA).

Processos oxidativos avançados consistem na aplicação de radiação ultravioleta (UV) ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a fim de acelerar a liberação de íons pelo ozônio, promovendo assim uma maior disponibilidade de OH para decomposição de compostos, como MIB e Geosmina (ROSENFELDT et al., 2005; WESTERHOFF et al., 2006; PETER; GUNTEN, VON, 2007). Estudos recentes tem desmonstrados que processos oxidativos avançados apresentam bons resultados para remoção de MIB e Geosmina (ROSENFELDT et al., 2005; WESTERHOFF et al., 2005; MIZUNO et al., 2011).

Com relação à aplicação de O_3/H_2O_2 , o maior limitante é a formação de íons bromato (BrO_3^-) durante a ozonização de águas que já contem brometo (Br^-), pois a concentração de íons bromato é limitada a $10 \mu g L^{-1}$ para águas de abastecimento devido ao seu potencial cancerígeno para seres humanos (GUNTEN, VON; HOIGNÉ, 1994; GUNTEN, VON; OLIVERAS, 1998; PETER; GUNTEN, VON, 2007; MIZUNO et al., 2011). Dessa forma, a aplicação de processos oxidativos avançados com ozônio deve ser bem estudada de modo a aplicar dosagens de ozônio cujo potencial de formação de íons bromato seja o menor possível. Além do que, outros parâmetros parâmetros, como pH e temperatura também influenciam na remoção de MIB e Geosmina e na formação de bromato e ozônio residual (GUNTEN, VON, 2003b).

Pensando nisso, Mizuno *et al.* (2011) estudaram a aplicação de O_3/H_2O_2 na remoção de compostos causadores de gosto e odor (MIB e Geosmina) em águas de abastecimento e a formação de íons bromato. Os pesquisadores testaram diferentes dosagens de ozônio e de peróxido de hidrogênio para tratar amostras de água com diferentes concentrações de brometo, MIB e Geosmina. Mizuno *et al.* (2011) concluíram que para as situações de maiores concentrações iniciais de brometo (em

torno de $500 \mu\text{g L}^{-1}$), maiores dosagens de peróxido de hidrogênio seriam necessárias para remoção de MIB e Geosmina de forma a manter a qualidade da água aceitável tanto para concentrações de bromato quanto com relação ao gosto e odor desagradáveis.

Outro processo de oxidação avançada utilizado para controle de gosto e odor em águas de abastecimento é a aplicação de luz ultravioleta (UV) e UV com peróxido de hidrogênio (UV/H₂O₂) ROSENFELDT et al. (2005) avaliaram o tratamento de água contendo MIB e Geosmina utilizando apenas luz ultravioleta e também aplicando UV/H₂O₂. Os pesquisadores concluíram que para remoção de MIB e Geosmina, seriam necessárias dosagens superiores de UV do que as comumente requeridas na etapa de desinfecção, o processo UV/H₂O₂ representou um tratamento mais eficaz do que apenas a aplicação de luz ultravioleta e fatores como turbidez influenciam na eficiência desse processo.

Entretanto, o processo de remoção de gosto e odor por aplicação de UV/H₂O₂ em estações de tratamento mesmo sendo eficaz não é simples. Operacionalmente o manuseio do H₂O₂ é complexo e, principalmente, existe uma preocupação com o residual de peróxido de hidrogênio gerado que, caso não seja eliminado, pode vir a consumir uma parte do cloro aplicado na água nas etapas seguintes e comprometer o restante do processo de tratamento da água, isso porque é difícil prever o residual de peróxido de hidrogênio gerado, uma vez que o problema de gosto e odor é sazonal (WANG, D. et al., 2015).

A fim de encontrar um agente oxidante alternativo ao peróxido de hidrogênio para atuar conjuntamente a luz ultravioleta, Wang, D. *et al.* (2015) comparam a eficiência na remoção de MIB e Geosmina pela aplicação de UV/H₂O₂ à utilização de UV/Cl₂ para três diferentes valores de pH da água. No estudo, observou-se que quanto menor o pH, maior é a remoção de tais compostos tanto para o tratamento com cloro quanto com peróxido de hidrogênio.

Com relação à eficiência na remoção de uma forma geral, os resultados indicam que os dois tratamentos propostos obtiveram resultados muito parecidos, apenas para o pH de 6,5 que a remoção de MIB e Geosmina por UV/Cl₂ foi superior à alcançada pelo sistema UV/H₂O₂. Tal estudo é importante pois mostra que a capacidade de remoção de MIB e Geosmina pelo cloro (oxidante mais comumente

utilizado em estações de tratamento) conjuntamente à foto catálise com UV é tão eficiente quanto o sistema UV/H₂O₂, cuja operação em estações de tratamento é mais complexa e custosa (WANG, D. et al., 2015).

Apesar de serem mais comumente empregado no tratamento de esgoto, tratamentos biológicos também podem ser uma opção para controle de gosto e odor em águas de abastecimento. Em estações de tratamento de água, sua aplicação é geralmente na etapa de filtração (SRINIVASAN; SORIAL, 2011; GUO et al., 2016).

Recentemente, Guo *et al.* (2016) avaliaram a remoção de gosto e odor em uma estação de tratamento de água, responsável pelo fornecimento de água para a cidade de Shanghai, na China, cujo tratamento era composto pelas etapas de coagulação, sedimentação, ozonização, filtração em carvão ativado biológico, filtração em areia e desinfecção com cloro. Ao final dos 13 meses de estudo, demonstrou-se que o processo de ozonização conjuntamente ao tratamento biológico é eficaz na remoção de gosto e odor devido à presença de MIB e Geosmina em água de abastecimento.

Por fim, dentre as tecnologias de tratamento para controle do problema de gosto e odor em água de abastecimento, as que tem sido mais comumente utilizadas, por serem menos custosas e de relativamente fácil aplicação, são as que envolvem processos de adsorção com carvão ativado, que pode ser na forma granular ou em pó (SRINIVASAN; SORIAL, 2011; MATSUI et al., 2015).

Normalmente, para o tratamento de gosto e odor devido à presença de MIB e Geosmina na águas dá-se preferência ao emprego do carvão ativado em pó (CAP) em relação ao granular principalmente devido à sazonalidade da ocorrência de tal problema, pois a forma em pó permite variações de dosagens em função da concentração do poluente, diferentemente do carvão ativado granular que é empregado em forma de meio filtrante (SRINIVASAN; SORIAL, 2011; MATSUI et al., 2015).

3.2 PROCESSO DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ

Para o tratamento de águas de abastecimento a partir de certos mananciais que possuem compostos muito pequenos, se faz necessário a adoção da etapa de adsorção devido à baixa capacidade de remoção por completo dos compostos menores durante as etapas de coagulação, sedimentação, filtração e oxidação química. Sendo assim, o composto adsorvente é capaz de formar partículas maiores

e mais fáceis de serem removidas nas etapas restantes do tratamento (NAJM, ISSAM N. et al., 1991; SUMMERS et al., 2011; MATSUI et al., 2015).

O material adsorvente mais comumente utilizado no tratamento de água é o carvão ativado, que pode ser fabricado a partir de carvão, madeira, coco, entre outros. A grande vantagem do carvão ativado é sua enorme área superficial interna (entre 800 e 1500 m²/ g), por ser um material altamente poroso, o que o torna capaz de adsorver compostos diversos a sua superfície. A Figura 3 mostra uma imagem de Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) da superfície de um carvão ativado na forma em pó.

Além da área superficial, outra característica importante a se levar em consideração para sua eficiência no tratamento de águas de abastecimento é a distribuição do tamanho de seus poros, que são classificados em microporos (< 2 nm), mesoporos (entre 2 e 50 nm) e macroporos (> 50nm). Compostos orgânicos presentes na água são adsorvidos por poros que possuem o tamanho adequado para isso, ou seja, micropoluentes como MIB e Geosmina são adsorvidos nos microporos enquanto que matéria orgânica é adsorvida geralmente nos meso e macroporos. Características como a quantidade de poros que o carvão ativado apresenta e sua homogeneidade afetam seu desempenho no processo de adsorção, e dependem de dois fatores: tipo da matéria-prima utilizada e seu processo de fabricação (SUMMERS et al., 2011; MATSUI et al., 2015).

Figura 3 - Imagens de MEV da superfície de um carvão ativado na forma em pó

Fonte: Autora e LCT.

A aplicação do carvão ativado como material adsorvedor no tratamento de águas de abastecimento é muito comum não apenas para remoção de compostos causadores de gosto e odor, mas também para remoção de matéria orgânica, que pode vir a reagir com o cloro utilizado como agente oxidante produzindo subprodutos cancerígenos, e de cianotoxinas (SUMMERS et al., 2011).

Existem no mercado diversos tipos de carvão ativado que apresentam diversas origens e características, a tomada de decisão para a escolha de um tipo de carvão ativado no tratamento de água deve se basear em que compostos se deseja separar e a qualidade da água que será tratada, pois alguns compostos presentes na fase líquida são mais facilmente adsorvidos pelos carvões de origem vegetal enquanto outros, de origem betuminosa, por exemplo (MATSUI et al., 2015).

A qualidade da água bruta interfere na adsorção do carvão ativado em pó pois existe uma competição pela capacidade de adsorção do material adsorvedor, ou seja, alguns compostos são adsorvidos à superfície do carvão ativado mais rapidamente que outros diminuindo a área superficial para adsorção dos compostos mais lentos (SUMMERS et al., 2011).

O carvão ativado é apresentado nas formas granular e em pó. O carvão ativado granular (CAG) é utilizado em estações de tratamento de água geralmente na forma de filtros fixos, enquanto que o carvão ativado em pó (CAP) é aplicado diretamente na água. Para remoção de compostos causadores de gosto e odor na água de abastecimento, é mais vantajosa a aplicação do carvão ativado em pó, pois o problema causado pela presença de MIB e Geosmina na água se apresenta de forma sazonal. Logo, do ponto de vista econômico, a depender de cada caso é mais viável poder variar a dosagem de aplicação do carvão ativado de acordo com a demanda e o carvão ativado granular não permite essa dosagem variável, já que seu volume está fixo na forma de filtros (SUMMERS et al., 2011).

Para o CAP, outra característica importante é o tamanho de suas partículas e sua distribuição, de uma forma geral, quanto menor o tamanho da partícula, maior a capacidade de adsorção do material (NAJM, ISSAM N. et al., 1991; MATSUI et al., 2014, 2015). Existem inclusive carvões ativado em pó chamados de superfinos (CAPS), cujas partículas apresentam diâmetros menores que 1 μm (MATSUI et al., 2015). Segundo Matsui *et al.* (2014), apesar de o carvão ativado em pó ser altamente eficiente na remoção de MIB e Geosmina, sua capacidade de adsorção ainda não é totalmente aproveitada porque o tempo de contato entre o mesmo e a água disponível na estações de tratamento é inferior ao necessário pela cinética da adsorção (ANDO et al., 2010).

Logo, com o carvão ativado em pó superfino isso não ocorreria, pois segundo Matsui *et al.* (2014) o aumento da capacidade de adsorção à medida que o tamanho da partícula do material adsorvedor poroso diminui se deve a um fenômeno chamado “adsorção de casca” (shell adsorption). “Shell adsorption” consiste em um tipo de adsorção em que o composto não é totalmente adsorvido nos poros do adsorvente, pois o adsorvato tem preferência por ser adsorvido próximo à superfície externa do material adsorvedor (Figura 4) (MATSUI et al., 2011). Entretanto, os estudos realizados até o momento para melhor compreender o processo de adsorção em

carvões ativados em pó superfino foram realizados apenas com água isenta de matéria orgânica e aplicação de carvão ativado superfino ainda precisa ser mais avaliada e compreendida (MATSUI et al., 2014).

Figura 4 – Shell Adsorption

Fonte: Adaptado de MATSUI et al. (2011).

NAJM et al. (1991) estudaram o desempenho de do carvão ativado em pó na remoção de diversos compostos a fim de identificar formar de utilizá-lo mais eficientemente. Dentre os fatores que afetam a capacidade de adsorção do CAP citados por NAJM et al. (1991), os principais estão relacionados a sua forma de aplicação nas estações de tratamento.

Para a utilização de carvão ativado em pó nas estações de tratamento de água, é essencial estudar principalmente a dosagem do CAP a ser aplicada, o momento de sua aplicação no sistema e o tempo de contato necessário entre o material adsorvedor e o composto que se deseja remover para que a adsorção ocorra facilitando a remoção dos compostos indesejados (NAJM et al., 1991; FERREIRA FILHO; FERNANDES, 2005).

Com relação à dosagem de aplicação, NAJM et al. (1991) concluíram que a eficiência do carvão ativado em pó na remoção de poluentes depende principalmente da concentração e do tipo do composto que se deseja remover. Sendo que, o CAP foi

muito eficiente na remoção da Geosmina e MIB mesmo com baixas dosagens de CAP ($10\text{-}25\text{ mg L}^{-1}$).

Para definir o momento de aplicação do carvão ativado em pó em uma estação de tratamento de água considera-se que é possível dosar o CAP em diferentes pontos, conforme apresentado na Figura 5. Segundo EDZWALD (2011), a escolha do ponto de aplicação deve levar em consideração as vantagens e desvantagens de cada opção, a qualidade da água bruta e a estrutura do sistema.

A adição do CAP na captação da água no manancial (ponto A), seria a mais vantajosa, ao se considerar apenas a cinética da adsorção, pois a aplicação neste ponto proporcionaria o maior tempo de contato possível entre o adsorvente e os poluentes a serem removidos. Entretanto, essa escolha é arriscada quando a água bruta for composta por outros compostos orgânicos que podem ser adsorvidos também, o que reduz, portanto, a capacidade adsorptiva do CAP para os compostos causadores de gosto e odor (NAJM, ISSAM N. et al., 1991; SUMMERS et al., 2011).

Alternativamente, pode-se dosar o adsorvente imediatamente antes da adição do coagulante, só que essa escolha também pode ser prejudicial, devido à precipitação do hidróxido metálico na superfície externa das partículas do carvão ativado em pó, reduzindo assim a capacidade de adsorção do mesmo (EDZWALD, 2011).

Figura 5 - Pontos de aplicação de carvão ativado em pó no tratamento de águas de abastecimento.

Fonte: FERREIRA FILHO (2001).

Para evitar a competição com outros compostos orgânicos (ponto A) e a precipitação de hidróxido metálico sobre a superfície do CAP (ponto B), a aplicação do carvão ativado em pó no ponto C, antes da filtração, seria a melhor alternativa segundo SONTHEIMER et al. (1988). Só que, a estrutura existente na maioria das

estações de tratamento de água já construídas impossibilita a adição de CAP neste ponto.

Dessa forma, a adição do CAP é efetuada mais comumente no ponto de chegada da água abruta à estação de tratamento, onde também costuma-se realizar a pré-oxidação (aplicação de agentes oxidantes). Os residuais dos agentes oxidantes aplicados, no entanto, podem vir a interferir na capacidade de adsorção do carvão ativado em pó (LALEZARY-CRAIG et al., 1988; GILLOGLY et al., 1998; NEWCOMBE; COOK, 2002; ZHANG, Y. et al., 2013). Um exemplo disso é o cloro livre, sabe-se que a capacidade de adsorção de MIB pelo CAP é significativamente reduzida pela presença de cloro livre na água (LALEZARY-CRAIG et al., 1988; GILLOGLY et al., 1998; NEWCOMBE; COOK, 2002; SRINIVASAN; SORIAL, 2011).

Apesar de o cloro ser o agente oxidante e desinfetante mais utilizado nas estações de tratamento de água e de ser necessário a existência de certa concentração residual deste agente desinfetante na água que é distribuída para população, sua aplicação tem suas desvantagens. O uso do cloro prejudica não somente a capacidade de adsorção do carvão ativado em pó (LALEZARY-CRAIG et al., 1988; GILLOGLY et al., 1998), como também é responsável pela formação de subprodutos prejudiciais à saúde humana, conhecidos como subprodutos da desinfecção, como os trihalometanos e ácidos haloacéticos (ARORA et al., 1997; WANG et al., 2016).

Gillogly *et al.* (1998) aplicaram diferentes concentrações de cloro ao mesmo tempo em que diferentes dosagens de CAP também eram aplicadas para remoção de MIB e Geosmina em águas de abastecimento, a fim de confirmar a interferência exercida pelo agente oxidante na capacidade de adsorção do CAP verificada por Lalezary-Craig *et al.* (1988) e melhor entender a cinética envolvida nesse processo. Também foram testados cenários em que se aplicava o CAP anteriormente ao agente oxidante (GILLOGLY et al., 1998).

Os resultados confirmaram a ação prejudicial do agente oxidante sobre a superfície do carvão ativado em pó e ainda foi constatado que o cloro, quando adicionado após o CAP ter tido um certo tempo de contato com a água, oxida regiões da superfície do carvão ativado em pó que já contem MIB adsorvido, promovendo o retorno do MIB à água. Logo, de modo otimizar a ação do CAP quando em presença

de cloro livre na água, a alternativa seria permitir o maior tempo de contato entre o CAP e a água antes da adição do agente oxidante, para que a quantidade máxima de MIB e Geosmina fosse adsorvida (GILLOGLY et al., 1998).

O efeito prejudicial do cloro sobre a capacidade de adsorção do CAP, além da problemática que envolve a formação de subprodutos cancerígenos devido a sua utilização como a gente oxidante, tem motivado estudos com o objetivo de testar a eficiência de agentes oxidantes alternativos, como o permanganato de potássio. De modo a avaliar sua viabilidade econômica e operacional e a sua capacidade de otimizar a aplicação do CAP, evitando-se assim, dosagens excessivas para suprir a perda da capacidade de adsorção promovida pela pré-cloração.

3.3 PERMANGANATO DE POTÁSSIO COMO AGENTE OXIDANTE

O permanganato de potássio (KMnO_4) é uma boa opção para substituição do cloro na etapa de pré-oxidação pois apresenta inúmeras vantagens, podendo citar: redução na formação de sub-produtos da desinfecção (CHU et al., 2015; ZHANG et al., 2015), elevada capacidade de oxidação de ferro e manganês (ROCCARO et al., 2007), traz benefícios na etapa de coagulação uma vez em que é adequadamente dosado, inclusive para a remoção de algas e matéria orgânica (USEPA, 1999; XIE et al., 2013; WANG, H. Q. et al., 2015; NACERADSKA et al., 2017); além do menor poder de lise da estrutura celular de determinados microrganismos, o que reduz a possibilidade de liberação de compostos intracelulares para o meio aquoso (XIE et al., 2013; WERT et al., 2014).

Em estações de tratamento de água, o permanganato de potássio geralmente é adicionado na fase líquida a partir de um tanque onde sua mistura concentrada fica estocada para ser bombeada na etapa desejada, mas também pode ser adicionado na forma cristalina (EDZWALD, 2011). Em meio aquoso o permanganato de potássio se dissocia como descrito na seguinte equação química:

Essa equação pode ser considerada irreversível pois possui uma constante de equilíbrio alta, sendo que o comportamento oxidante do permanganato de potássio depende do valor do pH da fase líquida. Se o pH é mais próximo do neutro, tem –se:

Já para valores de pH baixos, menores que 3, tem se:

Quando o pH é básico, a reação química é a seguinte:

Isso significa que para valores de pH próximo ao neutro ou básicos, ocorre a formação do dióxido de manganês que se precipita, consequentemente, deve-se atentar para a total remoção desse precipitado durante o restante do tratamento para evitar que a água final da ETA não apresente concentrações de dióxido de manganês (EDZWALD, 2011).

A aplicação mais comum do permanganato de potássio em estações de tratamento de água é na etapa de pré-oxidação em substituição ao cloro para a primeira fase do tratamento, principalmente quando a água do manancial apresenta grandes concentrações de ferro e manganês (ROCCARO et al., 2007; TOBIASON et al., 2016).

Adicionalmente, quando a água contém muitos compostos que ao reagirem com o cloro geram subprodutos prejudiciais à saúde humana, o permanganato de potássio também é uma alternativa vantajosa (CHU et al., 2015; ZHANG et al., 2015). No estudo citado anteriormente realizado por Zhang *et al.* (2015) em que os pesquisadores compararam a capacidade de formação de trialometanos iodados do cloro, do dióxido de cloro e do permanganato de potássio quando aplicados na etapa de pré-oxidação ficou evidente que, dentre os três agente oxidantes avaliados, o que apresenta menor potencial de formação de trialometanos é o permanganato de potássio.

Zhang *et al.* (2015) também observaram que os três agentes oxidantes foram capazes de formar CHI_3 (principal trialometano iodado), mas apenas o cloro foi responsável pela formação de outros trialometanos além deste. Além disso, com relação a velocidade em que ocorre a formação de CHI_3 , foi verificado que com a aplicação do cloro como pré-oxidante sob as condições normais do processo de

tratamento de água, os trialometanos foram formados em uma hora, enquanto que para os outros agentes oxidantes, a formação completa demorou 10 horas.

Já Chu *et al.* (2015) avaliaram a capacidade do permanganato de potássio conjuntamente ou não ao carvão ativado em pó na remoção de determinados compostos precursores da formação de trialometanos durante o pré-tratamento, ou seja, anteriormente às etapas de coagulação, sedimentação e filtração. Neste estudo foram testados três diferentes cenários: pré-tratamento com aplicação de CAP apenas, pré-tratamento com aplicação de apenas permanganato de potássio e pré-tratamento com aplicação tanto do agente oxidante quanto do material adsorvedor.

A Tabela 2 demonstra o esquema que resume os principais resultados obtidos. De uma forma geral, os pesquisadores observaram que todos os tratamentos propostos atuaram melhor em termos de remoção de precursores de subprodutos que o tratamento sem a adoção do pré-tratamento, ou seja, apenas com coagulação, sedimentação e filtração (CHU *et al.*, 2015).

Ficou evidente que as aplicações de permanganato de potássio apenas ou de carvão ativado apenas foram responsáveis por consideráveis taxas de remoção, cerca de 40% e entre 40 e 60%, respectivamente, para a maioria dos compostos testados. O tratamento que contemplava a aplicação dos dois agentes, no entanto, apresentou taxas de remoção dos compostos indesejáveis ainda melhores, o que justifica a adoção do pré-tratamento com aplicação de permanganato de potássio e carvão ativado em pó em estações de tratamento para controle de produção de trialometanos (CHU *et al.*, 2015).

Tabela 2 - Resultados obtidos em termos de remoção de precursores para os três cenários de pré-tratamento propostos

		Permanganato de Potássio	Carvão Ativado em Pó	Permanganato de Potássio + Carvão Ativado em Pó
C-DBPs	Halometanos (DCM, TCM)		X	X
	Haloácidos (DCAA, TCAA)	X		X
	Haloacetonas (DCAce, TCAce)	X	X	X
N-DBPs	Haloacetoneitrilos (DCAN, TCAN)			X
	Halonitrometanos (TCNM)	X	X	X
	Haloacetamidas (DCAcAm, TCAcAm)			X
	N-nitrosodimetilamina (NDMA)			X
Taxas de Redução		≤ 40%	40 - 60%	≥ 60%

Fonte: Adaptado de CHU et al. (2015)

Ainda a respeito da aplicação do permanganato de potássio na etapa de pré-oxidação, além da menor capacidade de formação de subprodutos de desinfecção que outros agentes oxidantes, este agente oxidante apresenta menor potencial de lise celular, ou seja, sua oxidação não permite a liberação de compostos orgânicos intracelulares para o meio aquoso (RODRÍGUEZ et al., 2007; XIE et al., 2013).

Segundo Xie et al. (2013), para o pré-tratamento de águas contendo quantidade considerável de algas, a aplicação de permanganato de potássio é mais benéfica que a adoção de ozonização. Os pesquisadores avaliaram os dois tipos de pré-tratamento considerando produção de matéria orgânica dissolvida e de subprodutos da seguinte desinfecção com cloro. A ozonização provocou maior geração de subprodutos de

desinfecção e também promoveu a lise celular de microrganismos, provocando a liberação de compostos orgânicos intracelulares na água. Já o permanganato de potássio não causou a quebra das barreiras celulares e ainda promoveu uma menor formação de subprodutos da desinfecção.

Ainda sobre os benefícios da aplicação do permanganato de potássio como agente pré-oxidante para a remoção de compostos orgânicos na água, apesar de ser uma agente oxidante eficaz, sua dosagem de aplicação deve ser bem administrada, pois dosagens muito baixas podem não inativar a atividade de organismos capazes de liberar toxinas na água, e dosagens acima da necessária para tal oxidação podem gerar residuais que prejudiquem as outras etapas do tratamento de água (OU et al., 2012).

Além da aplicação do permanganato de potássio no tratamento de água na etapa de pré-oxidação (XIE et al., 2013, 2016), também é possível aplicá-lo juntamente com o coagulante, como ocorre nas estações de tratamento mais convencionais ou após a etapa de coagulação. As vantagens de se aplicar esse composto antes da coagulação, além das que já foram citadas até o momento, estão na garantia de um tempo de contato maior até sua remoção, no caso de grandes linhas de tratamento (USEPA, 1999; EDZWALD, 2011; NACERADSKA et al., 2017) e nos benefícios na etapa de coagulação quando aplicado em dosagens adequadas (XIE et al., 2013, 2016; WANG, H. Q. et al., 2015; NACERADSKA et al., 2017).

Segundo Naceradska *et al.* (2017), a aplicação do permanganato de potássio como agente pré-oxidante foi responsável pela redução da demanda pelo agente coagulante utilizado no estudo (sulfato férrico), pela maior remoção de matéria orgânica e de microcistina (tóxica ao ser humano) através da coagulação. O estudo foi realizado a a partir da adoção de quatro diferentes dosagens de permanganato para a pré-oxidação, o que permitiu que os pesquisadores concluíssem que o estudo da dosagem de aplicação de tal agente oxidante é fundamental para otimização dos seus benefícios para o tratamento de água (WANG, H. Q. et al., 2015; NACERADSKA et al., 2017).

Com relação à eficiência do permanganato de potássio na remoção de compostos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento, através de seus estudos, GLAZE et al. (1990) observaram que para a remoção de MIB e Geosmina, a

oxidação é insatisfatória (13 e 15%). Logo, a adoção de permanganato de potássio por si só não reduz efetivamente os compostos causadores de gosto e odor (POSSELT; REIDIES, 1965; LALEZARY et al., 1986; GLAZE, W. H. et al., 1990).

Entretanto, esse fato não elimina a possibilidade da utilização desse agente oxidante conjuntamente a um processo que seja eficiente na remoção de tal problemática, como processo de adsorção em carvão ativado em pó. Inclusive, esse tipo de tratamento (pré-oxidação com permanganato de potássio conjuntamente à adsorção com CAP) tem sido aplicado em estações de tratamento convencionais na Região Metropolitana de São Paulo por causa dos constantes episódios de mau gosto e odor na água de abastecimento.

No entanto, não são até o momento conhecidas as interferências de concentrações residuais de permanganato de potássio na fase líquida no processo de remoção de MIB e Geosmina através adsorção de CAP. FERREIRA FILHO; FERNANDES (2005) conduziram uma série de experimentos a fim de verificar a influência da oxidação química no processo de adsorção de Geosmina e MIB e concluíram que a influência do permanganato de potássio é bem inferior à do cloro livre e que havendo-se um detalhado controle da concentração de permanganato aplicada, é possível evitar que essa influência ocorra. Para tanto, mais estudos a respeito dessa interação entre CAP e KMnO_4 devem ser realizados.

Existem estudos que avaliaram a interferência do permanganato de potássio na capacidade de adsorção do carvão ativado em pó para outras finalidades, como na remoção de matéria orgânica (ZHANG, Y. et al., 2013) e de manganês residual e microcistina (JEONG et al., 2017).

Afim de avaliar a interferência na capacidade de adsorção de matéria orgânica pelo CAP devido à presença de permanganato de potássio na fase líquida, ZHANG, Y. et al., (2013) realizaram experimentos considerando duas opções de tratamento de água. A primeira condição foi aplicação da pré-oxidação com o permanganato de potássio seguida da adsorção em CAP, enquanto que a segunda foi a aplicação de uma solução de CAP previamente oxidada pelo permanganato de potássio.

Os resultados encontrados implicaram que os dois processos apresentam taxas de remoção de matéria orgânica aceitáveis. No entanto, observaram-se algumas alterações em determinadas características do carvão ativado em pó ao ser

previamente oxidado pelo permanganato de potássio, como redução no volume total de poros e da área superficial específica. Também foi verificado que a pre-oxidação alterou a estrutura de determinadas matérias orgânicas. Entretanto, tais mudanças não alteraram significativamente sua capacidade de remoção de matéria orgânica (ZHANG, Y. et al., 2013).

JEONG et al. (2017) estudaram a eficácia na remoção de microcistina e manganês em águas de abastecimento de um sistema de tratamento composto pela aplicação do permanganato de potássio como agente pré-oxidante seguido de adsorção com carvão ativado em pó. Ao testar o tratamento em água de rio, os pesquisadores constataram que a matéria orgânica com baixa massa molar e aromaticidade competem pela oxidação do agente oxidante, reduzindo a oxidação da microcistina.

Para as condições testadas, JEONG et al. (2017) concluíram que tempo de contato de entre o permanganato de potássio e a água antes da adição de carvão ativado em pó e a dosagem de aplicação do material adsorvedor atuaram como fatores fundamentais na obtenção de valores de concentração de microcistina e manganês dentro dos limites permitidos. Logo, a aplicação do tratamento proposto é eficaz para a remoção de microcistina, se adequa à necessidade sazonal de sua aplicação e não gera muitos resíduos.

Semelhantemente aos estudos realizados por ZHANG, Y. et al., (2013) e JEONG et al. (2017), pretendeu-se neste estudo, analisar a interação entre as diferentes dosagens de permanganato de potássio e de carvão ativado em pó de forma a entender, neste caso, como isso interfere na remoção dos compostos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento.

4. METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

4.1.1 *Água Sintética e padrões de MIB e Geosmina*

A água utilizada nos ensaios foi uma água sintética, pois a água bruta contém muitos compostos (orgânicos e inorgânicos) que dificultariam a interpretação dos resultados para avaliação da interferência da concentração residual de permanganato de potássio na fase líquida na capacidade de adsorção do CAP.

Logo, a água sintética utilizada nos experimentos foi produzida no Laboratório de Saneamento “Lucas Nogueira Gracez” (LABSAN) do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (PHA) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP) a partir de água ultrapura (milli-Q, Millipore) mediante adição de cloreto de sódio (NaCl), cloreto de cálcio (CaCl_2) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3) (DINÂMICA Química Contemporânea Ltda, Brasil). A adição de tais sais foi suficiente para se atingir uma água sintética de pH entre 7,0 e 8,0, alcalinidade em torno de $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ e dureza entre 30 e $40 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$.

Para os ensaios com água contendo MIB e Geosmina, a preparação da água sintética foi efetuada de modo que as concentrações de MIB e Geosmina estivessem em torno de 200 ng L^{-1} a partir de soluções padrão de MIB (2371-42-8, Supelco) e Geosmina (19700-21-1, Supelco) de 100 ppm fornecidas pelo Laboratório de Análises Químicas da Companhia de Saneamento do Estado de São Paulo (SABESP) com auxílio de microseringa também fornecida pela SABESP.

4.1.2 *CAP, Permanganato de potássio e Ferro*

O carvão ativado em pó utilizado foi o da marca CALGON CARBON Corporation de origem betuminosa (WPH-M), recomendado para controle de gosto e odor em águas de abastecimento, com número de iodo mínimo de 500 mg/g e umidade por massa máxima de 8%. Para a etapa de oxidação, utilizou-se permanganato de potássio P. A. (DINÂMICA Química Contemporânea Ltda, Brasil).

Anteriormente à execução dos ensaios experimentais, no Laboratório de Saneamento “Lucas Nogueira Gracez” (LABSAN) do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (PHA) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), foram preparadas soluções estoque de CAP e permanganato de potássio com

concentrações iguais a $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, de forma a possibilitar suas dosagens na fase líquida.

Para alguns ensaios experimentais foi adicionado ferro na forma Fe (II) na água sintética, através da adição de sulfato de ferro heptahidratado P. A. ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Vetec) na forma sólida.

4.2 ENSAIOS

Os ensaios experimentais foram divididos em 4 etapas: ensaios preliminares, duas outras etapas tendo por objetivo avaliar a interação entre o permanganato de potássio e CAP (Fase 1) e a interferência do agente oxidante no processo de adsorção de MIB e Geosmina (Fase 2) e uma última etapa de ensaios complementares em água contendo ferro. Em todas as etapas, para ensaios com presença de MIB e Geosmina na fase líquida, adicionou-se $40 \mu\text{L}$ do padrão de tais micropoluentes na água sintética com uma micro-seringa de modo a atingir uma concentração em torno de 200 ng L^{-1} na fase líquida.

Para a caracterização físico-química da água sintética produzida no laboratório, foram utilizados os procedimentos experimentais definidos por APHA et al. (2005) (Métodos 4500-H⁺-B, 2320-B e 2340-C). Tais análises experimentais e a determinação das concentrações residuais de permanganato de potássio foram realizadas no Laboratório de Saneamento “Lucas Nogueira Gracez” (LABSAN) do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (PHA) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). Já as análises das concentrações residuais de MIB e Geosmina e de ferro dissolvido foram efetuadas no Laboratório de Análises Químicas da Companhia de Saneamento o Estado de São Paulo (SABESP).

4.2.1 Ensaios preliminares

Com o objetivo de definir quais dosagens de carvão ativado e permanganato de potássio seriam aplicadas na fase líquida para avaliar a interação entre esses compostos nas fases seguintes, foram realizados 4 (quatro) ensaios preliminares em equipamento de “jar test” com 6 jarros de 2 L cada (Mod. HX 218/LDB, Nova Ética). A água utilizada nessa fase continha MIB e Geosmina, logo, primeiramente, com propósito de obter as concentrações iniciais de MIB e Geosmina na fase líquida (cerca de 200 ng L^{-1} para cada composto), se efetuava a coleta de uma amostra controle da

água sintética antes da aplicação do tratamento proposto, em duplicata, em frascos de cromatografia de 40 mL cada.

Em seguida, ajustava-se o sistema de agitação do equipamento de “jar-test”, em torno de 125 rpm, de modo a garantir o gradiente de velocidade superior a 100 s^{-1} . Uma vez ajustada a rotação do equipamento, eram efetuadas as adições simultâneas dos volumes de solução do agente oxidante empregado e da suspensão de CAP, seguidas do acionamento imediato do cronômetro.

Cada ensaio foi realizado com adição de concentração fixa de permanganato de potássio ($0, 1, 2$ e 4 mg L^{-1}) em todos os jarros e variando-se a dosagem de aplicação de carvão ativado em pó na água em cada jarro ($0, 5, 10, 20, 30, 40 \text{ mg L}^{-1}$). As Figuras 6 e 7 demonstram o equipamento de “jar test” durante os ensaios com aplicação de 4 mg L^{-1} de permanganato de potássio na fase líquida e sem a adição do oxidante, respectivamente. As dosagens de CAP e do agente oxidante empregadas nesta fase foram definidas de modo a avaliar o efeito provocado pelas dosagens de tais compostos possivelmente aplicáveis na prática em estações de tratamento de água.

Figura 6 - Ensaio da fase 1 em aparelho de “jar-teste”, com diferentes dosagens de CAP

Fonte: Autora.

Figura 7 - Ensaio da fase 1 em aparelho de "jar-test", com diferentes dosagens de CAP e adição de KMnO_4

Fonte: Autora.

O tempo de duração dos ensaios desta fase foi mantido fixo e igual a 30 minutos, ao final do qual era coletada uma amostra de cerca de 200 mL de cada jarro para as análises das concentrações residuais de MIB e Geosmina e de permanganato de potássio.

Utilizava-se cerca de 100 mL da amostra coletada para as análises de MIB e Geosmina, volume no qual se adicionava 1 mL de uma solução estoque de Tiossulfato de Sódio P. A. ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,1N, Vetec) para precipitar o permanganato de potássio residual (na forma de dióxido de manganês (MnO_2), como exposto na Equação 5) e em seguida, procedia-se a sua filtração em membrana com abertura dos poros de $0,45 \mu\text{m}$ (Millipore, EUA) (Figura 8). As amostras filtradas foram coletadas em duplicata em frascos de 40 mL, encaminhadas para o Laboratório de Análises Químicas da SABESP e conservadas por até 14 dias em temperatura entre 4 e 10°C até suas análises fossem efetuadas. A determinação das concentrações de MIB e Geosmina na fase líquida foi realizada pelo método 6040 D - Solid-Phase Microextraction (SPME) (APHA et al., 2005) (GC/MS-Sampler120, Agilent Technologies).

O volume restante da amostra coletada de cada jarro (cerca 100 mL) era utilizado no mesmo momento da coleta para determinação da concentração residual

de permanganato de potássio, que foi realizada através do método 4500Cl F - DPD Ferrous Titrimetric Method (APHA et al., 2005) que é utilizado para detectar o cloro residual em água (Figura 9). Este método permite a aplicação de um fator de correção (0,893) para casos em que o oxidante contido na amostra não é o cloro e sim, o permanganato de potássio (CARUS CHEMICAL, 2004). Logo, o valor de concentração residual de oxidante obtido através das análises, que eram realizadas assim que as amostras eram coletadas, era multiplicado por 0,893.

Figura 8 - Membranas utilizadas para filtração das amostras tratadas com carvão apenas (A) e com CAP e 2 mg/L de KMnO_4 (B)

Fonte: Autora.

Figura 9 - Análise da concentração residual de permanganato de potássio

Fonte: Autora.

4.2.2 Fase 1: Avaliação da interação entre permanganato de potássio e CAP

Após os ensaios preliminares, experimentos foram realizados com o objetivo de compreender a cinética da interação entre o oxidante e o CAP aplicados na fase líquida. Para tanto, utilizou-se a água sintética produzida em laboratório sem adicionar MIB e Geosmina. Foram realizados nove ensaios ao combinar diferentes dosagens de permanganato de potássio (1, 2 e 4 mg L⁻¹) às dosagens de CAP (10, 20 e 40 mg L⁻¹) aplicadas na fase líquida e determinadas a partir dos resultados dos ensaios preliminares.

Para cada ensaio foi utilizado 1,5 L de água sintética em um béquer de 2 L, sob a ação do agitador magnético, volume do qual foram coletadas amostras de 100 mL cada, com uma pipeta volumétrica apropriadamente lavada, nos tempos 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90 e 120 minutos para análise da concentração residual do oxidante adotado. A Figura 10 mostra imagens obtidas durante o ensaio para os tempos de 0, 30, 60 e 120 minutos. Tal análise foi realizada em triplicata.

Figura 10— Aplicação de 40 mg L⁻¹ de CAP e 1 mg L⁻¹ de KMnO₄ nos tempos 0, 30, 60 e 120 minutos respectivamente.

Fonte: Autora.

4.2.3 Fase 2: Interferência do permanganato de potássio no processo de adsorção com CAP

Nesta fase, objetivou-se avaliar o processo de adsorção de MIB e Geosmina em CAP, quando em presença de permanganato de potássio ao longo do tempo. Logo, foram adotados 6 (seis) diferentes cenários ao combinar 20 e 40 mg L⁻¹ de CAP a 1, 2 e 4 mg L⁻¹ de permanganato de potássio. As dosagens de CAP e de permanganato de potássio adotadas nessa fase foram definidas por serem dosagens de aplicação usuais de tais compostos em estações de tratamento de água e ao considerar os resultados obtidos nas fases anteriores.

Assim como na fase de ensaios preliminares, a água utilizada nessa fase continha MIB e Geosmina, cerca de 200 ng L⁻¹ para cada composto, dessa forma inicialmente, se efetuava a coleta de uma amostra controle da água sintética antes da aplicação do tratamento proposto, em duplicata, em frascos de cromatografia de 40 mL cada, com propósito de obter as concentrações iniciais de MIB e Geosmina na fase líquida.

Cada cenário estudado correspondeu a um ensaio em equipamento de “jar-test” de onde foram coletadas uma amostra de aproximadamente 200 mL de cada jarro em tempos diferentes (5, 10, 15, 30, 45 e 60 min), totalizando 6 (seis) amostras por ensaio (cenário) para as análises das concentrações residuais de MIB e Geosmina e de permanganato de potássio, de forma semelhante aos ensaios preliminares. A Figura 11 mostra um dos cenários estudados, o ensaio com aplicação de 20 mg L⁻¹ de CAP e 2 mg L⁻¹ de permanganato de potássio.

Adicionalmente, com o propósito de analisar a presença de manganês aderido à superfície do carvão ativado em pó, nesta fase foi empregada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com análise de raios X de energia dispersiva (EDS). O objetivo era obter imagens da superfície do CAP e análises qualitativas de pontos da superfície analisada para saber sua composição química e assim verificar a presença de manganês.

Figura 11 – Aplicação de de 20 mg L⁻¹ de CAP e 2 mg L⁻¹ de permanganato de potássio para remoção de cerca de 200 ng L⁻¹ de MIB e 200 ng L⁻¹ de Geosmina.

Fonte: Autora.

Dessa forma, imediatamente após a filtração das amostras coletadas para as análises de MIB e Geosmina, coletava-se também as membranas com abertura de poros de 0,45 μm utilizadas, após a remoção do excesso de água, que eram colocadas em cadinhos de porcelana para secar em dessecador de sílica gel por pelo menos 24 h. Em seguida, as membranas secas eram encaminhadas para o Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT), situado no Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). Onde eram recobertas com platina e/ou carbono e fixadas em suporte próprio para MEV e analisadas em microscópio Quanta 650 FEG, marca FEI, equipado com espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) (Quantax 400 e software Sprit, marca Bruker).

4.2.4 Ensaios complementares

A fim de complementar o estudo da interferência que concentrações residuais de permanganato provocam na capacidade de adsorção do CAP, foram realizados ensaios em equipamento de “jar test” com água sintética contendo ferro II (2 mg L⁻¹) além de MIB e Geosmina (cerca de 200 ng L⁻¹), para avaliar uma situação em que comumente se aplica o permanganato de potássio como agente pré-oxidante em estações de tratamento de água. Foram testados então 3 (três) diferentes cenários, todos com dosagem fixa de 40 mg L⁻¹ de CAP, variando-se apenas a concentração do

agente oxidante, sendo adotadas 50, 100 e 200% da concentração requerida pela estequiometria da reação de oxidação do Fe^{2+} pelo permanganato de potássio.

De modo a evitar a precipitação do ferro dissolvido na água fez-se necessário corrigir o pH da água sintética para 6,0 adicionando 15 mL de ácido clorídrico (HCl 0,1N, Dinâmica) em 20 L de água sintética para cada ensaio imediatamente antes do início dos experimentos.

A coleta de amostras para análises de concentrações residuais de MIB e Geosmina e de permanganato de potássio foi efetuada de forma semelhante aos ensaios realizados anteriormente (Fase 2), sem ferro na fase líquida (5, 10, 15, 30, 45 e 60 min). Já a concentração residual de ferro dissolvido na fase líquida foi determinada pelo Método 3120-B adotado para análises de metais contido em APHA et al. (2005) (ICP-OES modelo iCAP 6300 Duo, Thermo Scientific) realizado na SABESP.

Para análises das concentrações de ferro dissolvido nos tempos: zero, 30 e 60 minutos (início, meio e fim) de cada ensaio, simultaneamente à coleta do volume de 200 mL para as análises das concentrações residuais de MIB e Geosmina e permanganato de potássio, foram coletadas, adicionalmente, amostras de 250 mL que foram filtradas por filtros de membrana de 0,45 μm , acidificadas (HNO_3 0,1N, Dinâmica), conservadas em temperatura ambiente (20 °C) em frascos em prolipropileno de 500 mL e encaminhadas para análise na SABESP.

5. RESULTADOS OBTIDOS

5.1 ENSAIOS PRELIMINARES

As Figuras 14 e 15 apresentam os percentuais de remoção de MIB e Geosmina, respectivamente, para as diferentes dosagens de CAP e de permanganato de potássio aplicadas. Ao avaliar as taxas de remoção de MIB e Geosmina, verifica-se que as maiores reduções na concentração desses compostos na fase líquida ocorreram para as maiores dosagens de CAP, ou seja, 20, 30 e 40 mg L⁻¹.

Na Figura 12 também é possível observar que para as maiores concentrações de carvão ativado em pó (20, 30 e 40 mg L⁻¹), o tratamento com ou sem permanganato praticamente não tem diferença, resultando sempre num residual em torno de 60% para quaisquer dosagens de CAP e KMnO₄, exceto a dosagem de 40 mg/L combinada com 1mg/L de oxidante, que obteve aproximadamente 50% de remoção de MIB. Adicionalmente, na Figura 14, verifica-se que para baixas doses de carvão, 5 e 10 mg L⁻¹, a adição do permanganato de potássio parece ter favorecido a remoção de MIB, que saiu de cerca de 20% sem KMnO₄ e com 5 mg L⁻¹ de CAP, para cerca de 35%, com adição de 2 mg L⁻¹ do oxidante, por exemplo; este resultado é, no entanto, contrário às expectativas assumidas a partir de estudos realizados anteriormente (LALEZARY et al., 1986; GLAZE, WILLIAM H. et al., 1990) o que justifica a necessidade de novos ensaios para confirmar tal tendência.

Para a Geosmina, Figura 13, as taxas de remoção variaram entre 30 a 70%, onde as maiores taxas de remoção foram alcançadas com a aplicação das maiores concentrações de CAP sendo que a presença do agente oxidante também não provocou variações que podem ser consideradas relevantes. Destaca-se apenas o cenário em que foram aplicados 20 mg L⁻¹ de CAP e 4 mg L⁻¹ de permanganato de potássio, que foi responsável por um prejuízo em torno de 15% na remoção de Geosmina.

Na Figura 13, observa-se também que ao dosar 40 mg L⁻¹ do material adsorvedor e 1 mg L⁻¹ do agente oxidante, obteve-se uma taxa de remoção em torno de 75%, enquanto que sem a adição do agente oxidante, a remoção de Geosmina verificada foi de aproximadamente 60%, o que indicaria uma possível ação benéfica da presença do permanganato de potássio na remoção de Geosmina.

No entanto, em virtude da dificuldade de aferir o residual do agente oxidante para esse cenário de combinação de dosagens de CAP e permanganato de potássio, pois o método de análise adotado trata-se de uma titulação em que a mudança de cor para esse cenário em específico é de difícil percepção, tal resultado pode ser considerado irrelevante levando-se em consideração também resultados de estudos anteriores (LALEZARY et al., 1986; GLAZE, WILLIAM H. et al., 1990).

Logo, verifica-se que a presença do permanganato de potássio em excesso na fase líquida praticamente não trouxe prejuízo à remoção de MIB e Geosmina pelo CAP. Fato que motivou a execução de mais ensaios experimentais e análises para dar continuidade à pesquisa e avaliar e compreender melhor a interação entre KMnO_4 e o carvão ativado em pó. Vale ressaltar que, nesta fase, avaliou-se apenas as concentrações residuais de MIB e Geosmina para 30 minutos de tempo de contato, impossibilitando assim, quaisquer conclusões a respeito do processo de remoção de MIB e Geosmina ao longo do tempo. O que justifica a necessidade do estudo da remoção de tais compostos pelo carvão ativado em pó ao longo do tempo quando em presença de permanganato de potássio na fase líquida.

Figura 12 - Remoção de MIB em porcentagem para os cenários estudados.

Fonte: Autora.

Figura 13 - Remoção de Geosmina em porcentagem para os cenários estudados.

Fonte: Autora.

A Figura 14 apresenta as concentrações residuais de permanganato de potássio na fase líquida obtida ao final dos 30 minutos de ensaio para cada dosagem de carvão ativado em pó aplicada. Observa-se que, apesar de o efeito do KMnO₄ na remoção dos micropoluentes ser mínimo, é verificada uma redução na concentração do agente oxidante na fase líquida. Tal redução apresenta um comportamento semelhante à remoção de MIB e Geosmina em relação às diferentes dosagens de CAP aplicadas. Isto é, quanto maior a dosagem de CAP, menores são os residuais dos poluentes e do permanganato de potássio chegando a apresentar um residual em torno de 40 a 50% da dosagem aplicada de permanganato para a concentração mais alta de CAP utilizada (40 mg L⁻¹).

A redução da concentração residual do agente oxidante na fase líquida evidencia que de alguma forma existe uma interação entre o mesmo e o carvão ativado em pó, uma vez que a água utilizada nos ensaios dessa fase não continha compostos que pudessem reagir com o agente oxidante. Os únicos compostos presentes na água foram o CAP, MIB e Geosmina; sendo que é sabido que o permanganato de potássio não é um bom agente oxidante de MIB e Geosmina e as taxas de remoção de tais compostos com e sem aplicação de permanganato de potássio também evidenciaram a ineficácia do agente oxidante em removê-los.

Verificada a existência de uma interação entre o CAP e o agente oxidante ao final de 30 minutos de tempo de contato, se fez necessário a execução de ensaios cinéticos para avaliar esse fenômeno ao longo do tempo. Adicionalmente, apenas com os ensaios preliminares não se pode definir o tipo de interação existente entre o permanganato de potássio e o CAP, se, por exemplo, o agente oxidante é adsorvido pelo carvão ativado em pó, ou eles reagem entre si, ou se ocorre os dois fenômenos. Logo, afim de compreender o tipo de interação existente entre tais compostos, estudos adicionais devem ser realizados com este objetivo.

Figura 14 - Residual de KMnO_4 em porcentagem para os cenários estudados.

Fonte: Autora.

5.2 FASE 1: AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO ENTRE PERMANGANATO DE POTÁSSIO E CAP

As Figuras 15, 16 e 17 apresentam as variações temporais das concentrações de permanganato de potássio quando em presença de CAP na fase líquida. É possível observar pelas Figuras 15, 16 e 17 que há uma redução relevante na concentração do permanganato de potássio na água devido à presença do adsorvente e tal consumo do agente oxidante ocorre mais rapidamente na primeira hora de ensaio, principalmente nos primeiros 30 ou 40 minutos e após isso, a variação é muito pequena tendendo a um valor constante.

Na Figura 15 é possível observar as reduções nas concentrações de permanganato de potássio que a aplicação de diferentes dosagens de CAP (10, 20 e

40 mg L⁻¹) provoca para concentração inicial de 1 mg L⁻¹ do agente oxidante na fase líquida. Verifica-se um consumo relevante do permanganato de potássio, cerca de 30% de redução, mesmo para a menor dosagem de CAP aplicada. A aplicação de 40 mg L⁻¹ do material adsorvedor provocou uma redução em torno de 55% na concentração de permanganato de potássio na fase líquida.

Aplicando-se 2 mg L⁻¹ de permanganato de potássio (Figura 16) na água, torna-se ainda mais evidente que consumo do agente oxidante é provocado pela presença de carvão ativado em pó na água e varia proporcionalmente à dosagem do material adsorvedor aplicada. A Figura 16 indica que a presença de 40 mg L⁻¹ de CAP na fase líquida provocou uma redução de cerca de 65% da concentração do agente oxidante na água, o que representa um consumo de permanganato de potássio aproximadamente 3 vezes maior do que quando se adicionou apenas 10 mg L⁻¹ de CAP na água.

As menores taxas de redução da concentração do agente oxidante na fase líquida foram observadas quando foi aplicado 4 mg L⁻¹ de permanganato de potássio (Figura 17). A adição de 10 mg L⁻¹ de CAP ocasionou a redução de apenas 5% da concentração de permanganato de potássio, enquanto que ao adicionar 40 mg L⁻¹ de CAP, houve uma redução na concentração residual do agente oxidante de cerca de 35% (Figura 17).

Figura 15 - Comportamento cinético da remoção do permanganato de potássio para dosagem de 1 mg L⁻¹ de oxidante na fase líquida.

Fonte: Autora.

Figura 16 - Comportamento cinético da remoção do permanganato de potássio para dosagem de 2 mg L^{-1} de oxidante na fase líquida.

Fonte: Autora.

Figura 17 - Comportamento cinético da remoção do permanganato de potássio para dosagem de 4 mg L^{-1} de oxidante na fase líquida.

Fonte: Autora.

Nas Figuras 16, 17 e 18, portanto, é evidente que para as três dosagens de permanganato de potássio aplicadas na fase líquida (1 , 2 e 4 mg L^{-1}), quanto maior a concentração de CAP utilizada, maior é o consumo do agente oxidante na água. Observa-se também que o comportamento cinético dessa interação entre o permanganato de potássio e o material adsorvedor apresenta características semelhantes a uma reação química de cinética de primeira ou de segunda ordem,

devido à rápida redução da concentração do agente oxidante nos primeiros minutos e chegando a um valor de concentração residual constante após cerca de 30 minutos.

Dessa forma, com o objetivo de entender tal comportamento, assumiu-se inicialmente que se trataria de uma reação química de cinética de pseudo-primeira-ordem. No entanto, o resultados obtidos em laboratório não demonstraram uma boa aderência à representação gráfica do comportamento cinético de uma reação química de primeira ordem.

Por consequência, assumiu-se que a reação química entre o CAP e o permanganato de potássio seria uma reação de cinética de pseudo-segunda-ordem. Para tanto, foi utilizada a equação global para uma reação química irreversível de cinética de segunda ordem reformulada (BOCCELLI et al., 2003) a fim de determinar a concentração residual do permanganato de potássio na fase líquida em qualquer tempo ($C_{A(t)}$):

$$C_A(t) = \frac{C_{A,0} - \alpha}{1 - (\alpha/C_{A,0})e^{-(C_{A,0}/\alpha - 1)\beta t}} \quad (5)$$

Sendo,

$$\alpha = \frac{aC_{B,0}}{b} \quad (6)$$

$$\beta = k_A C_{B,0} \quad (7)$$

Sendo $C_{A,0}$ e $C_{B,0}$ correspondem respectivamente às concentrações de permanganato e de CAP aplicadas, a e b são os coeficientes estequiométricos da reação química representativa entre o permanganato de potássio e o carvão: $aA + bB \rightarrow pP$, e k_A corresponde a taxa de decaimento, ou de consumo, do oxidante.

Dessa forma, o parâmetro α (M/L^3) representa a concentração estequiométrica de permanganato requerida para que a reação entre o agente oxidante e o CAP ocorra e β (T^{-1}) equivale ao coeficiente da taxa de decaimento de pseudo-primeira-ordem da concentração do oxidante em função da dosagem de carvão (C_B) aplicada. A solução

da Equação (5) foi efetuada através do programa SOLVER® de forma a minimizar o somatório dos quadrados dos erros entre os resultados previstos pelo modelo utilizado e os encontrados em laboratórios. Logo, para avaliar a aderência dos resultados obtidos em laboratório aos resultantes do modelo, foi aplicado o ajuste estatístico do método da raiz do erro quadrático médio (RMSE em inglês) [34].

As curvas obtidas através da aplicação do modelo para cada cenário avaliado estão expostas nas Figuras 16, 17 e 18, conjuntamente aos resultados das análises de laboratório de forma a evidenciar visualmente o excelente ajuste obtido entre os resultados experimentais e os calculados. Aliado à isso, a Tabela 3 contém os valores dos parâmetros α e β , bem como o ajuste estatístico encontrado através da raiz do erro quadrático médio (RMSE). Observa-se que para uma mesma concentração de oxidante aplicada, o que realmente limita seu consumo é a concentração de carvão ativado, ou seja, quanto maior a dosagem de CAP aplicada, maior é o parâmetro alfa (α) que corresponde a quantidade de permanganato que participa da reação. O mesmo vale para o parâmetro beta (β) que está relacionado ao decaimento da curva.

Tabela 3 - Parâmetros alfa (α) e beta (β).

Permanganato de potássio (mg L⁻¹)	PAC (mg L⁻¹)	α (mg L⁻¹)	β (min⁻¹)	RMSE (mg L⁻¹)
1	10	0,438	0,007	0,019
	20	0,513	0,027	0,035
	40	0,552	0,062	0,030
2	10	0,514	0,004	0,043
	20	0,796	0,014	0,033
	40	1,265	0,045	0,079
4	10	0,419	0,003	0,039
	20	1,024	0,010	0,077
	40	1,569	0,022	0,121

Fonte: Autora.

Com relação à qualidade da aderência dos dados obtidos experimentalmente à curva resultante do modelo aplicado, os valores de RMSE, que possuem a mesma unidade da concentração de permanganato de potássio, foram baixos (menores que 0,1 mg L⁻¹) indicando que o modelo aplicado representa bem o que é constatado nos experimentos de laboratório. A curva que apresentou uma aderência inferior foi a

relativa ao cenário em que foi aplicado 4 mg L^{-1} do agente oxidante e 40 mg L^{-1} do material adsorvedor que apresentou um RMSE maior que 0,1, porém esse resultado não desqualifica a aplicação do modelo para este caso.

5.3 FASE 2: INTERFERÊNCIA DO PERMANGANATO DE POTÁSSIO NO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE MIB E GEOSMINA PELO CAP

As Figuras 18 e 19 apresentam a remoção de MIB ao longo do tempo devido à aplicação de diferentes dosagens de permanganato de potássio (zero, 1 e 2 mg L^{-1}) e de CAP (20 e 40 mg L^{-1} , respectivamente) na fase líquida. Em ambas figuras verifica-se o prejuízo considerável na capacidade de remoção de MIB pelo CAP quando em presença de permanganato de potássio na água, comportamento diferente do obtido nos ensaios preliminares.

Na Figura 18, observa-se que sem a aplicação do agente oxidante, a dosagem de 20 mg L^{-1} de CAP, foi responsável pela remoção de cerca de 70% de MIB na fase líquida após 30 minutos de tempo de contato. Entretanto, com a aplicação de 1 mg L^{-1} ou 2 mg L^{-1} de permanganato de potássio na água, verificou-se apenas cerca de 35% de remoção do micropoluente estudado para o mesmo tempo de contato.

Para aplicação de 40 mg L^{-1} de CAP (Figura 19), observa-se que a aplicação de 1 ou 2 mg L^{-1} de permanganato de potássio na fase líquida fez com que a taxa de remoção aos 30 minutos de contato fosse reduzida de 85%, sem a adição do oxidante, para 50% apenas. As Figuras 20 e 21 também demonstram que, ao adicionar o permanganato de potássio, a remoção de MIB ocorre rapidamente, sendo que a maior remoção ocorre para um tempo de contato em torno de 30 minutos, não se observando benefícios para maiores valores de tempos de contato.

O prejuízo na capacidade de adsorção do CAP devido à presença do permanganato de potássio na fase líquida também é observado para a Geosmina conforme apresentado nas Figuras 20 e 21, que apresentam a remoção desse micropoluente, ao longo do tempo, devido à aplicação de diferentes dosagens do agente oxidante e de CAP na água.

A Figura 20 mostra a remoção de Geosmina obtida com a aplicação na fase líquida de 20 mg L^{-1} de carvão ativado em pó apenas e com a dosagem de 1 e 2 mg L^{-1} . Observa-se que a aplicação de apenas o CAP na água é responsável por remover cerca de 95% da Geosmina presente, já com a dosagem de 1 mg L^{-1} do agente

oxidante na fase líquida ocorre um prejuízo em torno de 25% na remoção de Geosmina. Com a utilização de 2 mg L⁻¹ de permanganato de potássio na água, no entanto, a remoção desse micropoluentes foi aproximadamente 50% menor do que a alcançada através da ação do CAP sozinho na fase líquida.

A aplicação de 40 mg L⁻¹ de CAP (Figura 21) também é responsável por remover cerca de 97% da geosmina da água, enquanto que as dosagens de tanto 1 mg L⁻¹ quanto 2 mg L⁻¹ de permanganato de potássio na fase líquida causaram um prejuízo em torno de 20% na remoção do micropoluentes avaliado. É importante ressaltar que uma taxa de remoção de 97% de Geosmina em água com concentração inicial deste poluente em torno de 200 ng L⁻¹, significa um residual de cerca de 6 ng L⁻¹ de Geosmina na fase líquida que é uma concentração aceitável para controle de gosto e odor em águas de abastecimento (FERREIRA FILHO e ALVES, 2006), enquanto que o prejuízo causado pela presença do agente oxidante, provocaria um residual não aceitável, cerca de 45 ng L⁻¹.

Os resultados das taxas de remoção de MIB e Geosmina (Figuras 20, 21, 22 e 23) em presença de permanganato de potássio residual na fase líquida evidenciam que a Geosmina é mais facilmente removida da água do que o MIB, assim como, em estudos anteriores para controle de gosto e odor através do processo adsorção em carvão ativado em pó (COOK et al., 2001; COOK; NEWCOMBE, 2004) ou até mesmo granular (ZAMYADI et al., 2015) ou ainda por meio de ozonização (YUAN et al., 2013).

Figura 18. Residual de MIB em função do tempo para diferentes dosagens de permanganato de potássio e 20 mg L⁻¹ de CAP na fase líquida.

Fonte: Autora.

Figura 19. Residual de MIB em função do tempo para diferentes dosagens de permanganato de potássio e 40 mg L⁻¹ de CAP na fase líquida.

Fonte: Autora.

Figura 20. Residual de Geosmina em função do tempo para diferentes dosagens de permanganato de potássio e 20 mg L⁻¹ de CAP na fase líquida.

Fonte: Autora.

Figura 21. Residual de Geosmina em função do tempo para diferentes dosagens de permanganato de potássio e 40 mg L⁻¹ de CAP na fase líquida.

Fonte: Autora.

As Figura 22 e 23 apresentam a redução na concentração inicial de permanganato de potássio na fase líquida (1 e 2 mg L⁻¹, respectivamente) para dosagens de 20 e 40 mg L⁻¹ de CAP ((a) e (b) respectivamente) em função do tempo. Na Figura 22, verifica-se que para a utilização de 1 mg L⁻¹ do agente oxidante, o aumento na dosagem de carvão aplicada na água não ocasionou mudanças relevantes no consumo do permanganato de potássio. Tanto a aplicação de 20 mg L⁻¹ quanto de 40 mg L⁻¹ de CAP, provocaram um consumo em torno de 50% da dosagem do agente oxidante aplicada na fase líquida a partir de cerca de 40 minutos de tempo de contato.

Com a aplicação de 2 mg L⁻¹ de permanganato de potássio (Figura 23) na fase líquida, a maior concentração de CAP provocou um consumo de cerca de 40% do agente oxidante, enquanto que a menor dosagem de CAP foi responsável por 30% de consumo de permanganato. Além disso, observa-se que para as duas dosagens de CAP aplicadas na água, o consumo máximo do agente oxidante foi atingido entre 20 e 30 minutos de tempo de contato, ou seja, mais rapidamente do que para 1 mg L⁻¹ de permanganato de potássio na fase líquida.

Ao comparar a taxa percentual com que ocorre a remoção de MIB e Geosmina com a do consumo de permanganato de potássio, verifica-se que a remoção dos compostos causadores de gosto e odor ocorre mais rápido que o consumo do agente

oxidante. Entretanto, a presença do permanganato de potássio na água exerce influência na remoção de MIB e Geosmina pois, após os 5 minutos iniciais, o CAP presente na água já não interfere nas concentrações de MIB e Geosmina, que se mantem constante na fase líquida, enquanto que continua a interagir com o permanganato de potássio, reduzindo a concentração residual do agente oxidante na água.

Figura 22. Redução da concentração inicial de permanganato de potássio de 1 mg L^{-1} com a aplicação de 20 mg L^{-1} (A) e 40 mg L^{-1} (B) de CAP ao longo do tempo em água contendo MIB e Geosmina

Fonte: Autora.

Figura 23. Redução da concentração inicial de permanganato de potássio de 2 mg L^{-1} com a aplicação de 20 mg L^{-1} (A) e 40 mg L^{-1} (B) de CAP ao longo do tempo em água contendo MIB e Geosmina

Fonte: Autora.

A superfície do CAP utilizado nos ensaios com dosagem de 40 mg L^{-1} pode ser visualizada através de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 24 apresenta as imagens obtidas por MEV e seus respectivos espectros obtidos através de análise EDX da superfície do CAP utilizado nos experimentos com dosagem de 40 mg L^{-1} sem a presença de permanganato de potássio na água (A e C) e quando aplicado conjuntamente à 2 mg L^{-1} do agente oxidante (B e D) aos 45 minutos de tempo de contato. Ao comparar os espectros apresentados na Figura 24 (C e D), verifica-se que foi identificado manganês aderido à superfície apenas do carvão utilizado no ensaio em que houve a aplicação do agente oxidante (espectro D), confirmando a interação entre o permanganato de potássio com o carvão ativado em pó.

De forma a complementar visualmente o estudo dessa interação entre o agente oxidante e o carvão ativado em pó, na Figura 25, que mostra a superfície do CAP quando aplicado conjuntamente à 2 mg L^{-1} de permanganato de potássio aos 45 minutos de tempo de contato, observa-se a presença de manganês aderido à superfície do carvão possivelmente indicado pela coloração rosa no ponto D da imagem, o que é confirmado ao avaliar o espectro obtido através de EDX para o mesmo ponto (D). Enquanto que, o espectro do ponto C, que não aparenta conter manganês devido à ausência de coloração, indica que esse ponto da superfície do CAP avaliado não possui manganês aderido.

A Figura 26 e a Figura 27 representam, respectivamente, imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para os tempos de contato de 45 e 60 minutos entre carvão e permanganato de potássio, para diferentes dosagens do agente oxidante. Infelizmente, para algumas amostras não foi possível obter imagens com maiores graus de aproximação, pois o CAP retido na membrana é um material muito leve e fino, o que dificultava a análise.

Figura 24 - Imagens de MEV da superfície do CAP sem (A) e com (B) a aplicação de permanganato de potássio e suas respectivas análises de EDX (C e D).

Fonte: Autora e LCT.

Figura 25 - Imagens de MEV da superfície do CAP (A e B) com indicação de pontos a serem analisados por EDX (C e D); e espectros de EDX dos pontos (C) e (D) com manganês.

Fonte: Autora e LCT.

Figura 26 - Imagens de MEV para 45 minutos de tratamento com adição de apenas CAP (A e B), CAP e 1 mg L⁻¹ de permanganato de potássio (C e D) e CAP e 2 mg L⁻¹ do agente oxidante (E e F).

Fonte: Autora e LCT

Figura 27 - Imagens de MEV para 60 minutos de tratamento com adição de apenas CAP (A e B), CAP e 1 mg L⁻¹ de permanganato de potássio (C e D) e CAP e 2 mg L⁻¹ de permanganato de potássio (E e F).

Fonte: Autora e LCT

Apesar de ter sido verificada a interação entre o permanganato de potássio e o CAP, neste estudo não foi possível identificar o tipo de interação existente. Sabendo-se que a presença de permanganato de potássio em excesso na fase líquida reduz a capacidade de adsorção de matéria orgânica pelo CAP (ZHANG, Y. . et al., 2013), assumiu-se que o permanganato de potássio interfere no processo de adsorção de MIB e Geosmina ao oxidar a superfície do CAP de forma semelhante, porém de magnitude diferente, ao cloro, à cloramina e ao dióxido de cloro cujos efeitos no processo de adsorção são conhecidos (GILLOGLY et al., 1998; BRUCE et al., 2002; JUNG et al., 2004).

Posteriormente à reação química entre o permanganato de potássio e o carvão ativado em pó, acredita-se que o dióxido de manganês (MnO_2) precipitado é adsorvido à superfície do CAP, o que justifica a presença de manganês detectada nos resultados das análises de MEV com EDX. No entanto, a explicação para o tipo de interação neste trabalho levantada, se trata apenas de uma hipótese baseada nos resultados obtidos, pois apenas através das análises realizadas neste estudo não é possível afirmar com certeza que este seja o fenômeno envolvido no processo avaliado.

5.4 ENSAIOS COMPLEMENTARES

As Figuras 28 e 29 apresentam as remoções de MIB e Geosmina, respectivamente, obtidas nos ensaios efetuados com água sintética contendo 2 mg L^{-1} de ferro, 40 mg L^{-1} de CAP e diferentes dosagens de permanganato de potássio. As dosagens do agente oxidante adotadas foram 0,95, 1,90 e $3,8\text{ mg L}^{-1}$ que correspondem respectivamente a 50, 100 e 200% da concentração estequiométrica de permanganato de potássio requerida para total remoção do ferro presente na água. Tanto para MIB quanto para Geosmina, observa-se que a aplicação de uma concentração permanganato de potássio superior a requerida para remoção do ferro presente na água, causa prejuízo o processo de adsorção de tais micropoluentes.

Na Figura 28, verifica-se que a aplicação de $0,95\text{ mg L}^{-1}$ do agente oxidante (50% da dosagem requerida para remoção do ferro), resultou numa remoção de cerca de 90% de MIB, enquanto que a aplicação da exata concentração estequiométrica requerida promoveu uma remoção em torno de 80%. O excesso de permanganato de potássio na fase líquida gerado pela aplicação de 200% da dosagem necessária para remoção do ferro dificultou a remoção de MIB, resultando num residual em torno de

70% da concentração inicial do micropoluentes identificada, ou seja, a presença do permanganato de potássio em excesso fez com que a remoção de MIB fosse aproximadamente 3 vezes menor.

Já a Figura 29 mostra que a presença de permanganato de potássio em excesso fez com que a remoção de Geosmina fosse reduzida em quase 40% ao comparar com os cenários com aplicação de 50% ou 100% da concentração requerida do agente oxidante para remoção do ferro presente na água.

Associada aos resultados das análises dos residuais dos poluentes, a Tabela 4 conjuntamente à Figura 30 confirma o consumo do permanganato praticamente total para oxidação do ferro quando o oxidante foi aplicado em dosagem requerida ($1,89 \text{ mg L}^{-1}$) ou inferior a esta, e a presença do residual de permanganato de potássio quando ocorreu a aplicação do oxidante em excesso ($3,8 \text{ mg L}^{-1}$). Tal residual não corresponde exatamente o valor do oxidante aplicado em excesso ($1,89 \text{ mg L}^{-1}$) pois parte do permanganato de potássio reage com o carvão, causando prejuízo na remoção de MIB e Geosmina, como verificado nos resultados obtidos na fase anterior.

Figura 28. Residual de MIB em função do tempo para diferentes dosagens de permanganato de potássio e 40 mg L^{-1} de CAP em água contendo ferro.

Fonte: Autora.

Figura 29. Concentração residual de Geosmina em função do tempo para diferentes dosagens de permanganato de potássio e 40 mg/L de CAP em água contendo ferro.

Fonte: Autora.

Figura 30 - Comportamento cinético do KMnO₄ em água contendo MIB, Geosmina e Ferro

Fonte: Autora.

Os resultados apresentados nas Figuras 18 a 20 e 28 e 29 indicam que concentrações residuais de permanganato de potássio na fase líquida interferem negativamente na remoção de MIB e Geosmina através do processo de adsorção. Portanto, uma das formas de se minimizar tal efeito é controlar as dosagens do agente oxidante aplicadas no processo de tratamento de modo a reduzir as concentrações residuais de permanganato de potássio na fase líquida. Isto pode ser efetuado

mediante a aplicação do agente oxidante à montante do CAP e garantindo uma dosagem que atenda a sua demanda para um determinado tempo de contato

Tabela 4. Ferro dissolvido residual em função do tempo

KMnO ₄ (mg L ⁻¹)	Tempo (min)	Ferro dissolvido (mg L ⁻¹)
1,9	0	2,1680
	5	0,0149
	60	0,0150
3,80	0	2,1520
	5	0,0163
	60	0,0293
0,95	0	1,8370
	5	0,1476
	60	0,0193

Fonte: Autora.

6. CONCLUSÕES

Ao avaliar o comportamento cinético da remoção de MIB e Geosmina mediante a utilização de carvão ativado em pó com e sem a combinação de permanganato de potássio, verificou-se que:

- Há uma interação entre o permanganato de potássio e o CAP, observando-se uma redução em sua concentração em função do tempo. Os graus de redução das concentrações de permanganato de potássio na fase líquida foram diretamente proporcionais às dosagens de CAP na água.
- O comportamento cinético das concentrações residuais de permanganato de potássio na fase líquida pode ser descrito com uma reação cinética de pseudo-segunda ordem (concentração do CAP na fase líquida), tendo-se observado uma ótima aderência entre os valores obtidos experimentalmente e os calculados.
- A presença do permanganato de potássio na fase líquida é prejudicial na remoção de MIB e Geosmina pois reduz a capacidade de adsorção do CAP. Imagens de MEV com EDX apontaram para a presença de manganês na superfície do carvão, confirmando a interação entre o agente oxidante e o CAP e sugerindo que há adsorção, possivelmente, do dióxido de manganês, resultante da reação entre o CAP e o permanganato de potássio, na superfície do carvão.
- Em presença do permanganato de potássio a remoção de MIB e Geosmina pelo processo de adsorção com CAP é reduzida consideravelmente. Observou-se uma redução em torno de 50% na remoção de MIB em presença de 1 e 2 mg L⁻¹ do agente oxidante. Para a Geosmina, verificou-se um prejuízo de 25 e 50% na sua remoção em presença de 1 e 2 mg L⁻¹ de permanganato de potássio na fase líquida, respectivamente.
- Ainda que se tenha observado uma interferência negativa na remoção de MIB e Geosmina pelo processo de adsorção quando em presença de permanganato de potássio na fase líquida, os seus maiores valores de remoção pelo CAP ocorreram para tempos de contato em torno de 30 minutos, não tendo sido este influenciado pelas dosagens de permanganato de potássio.

- Este estudo, portanto, sugere que o permanganato de potássio pode ser utilizado conjuntamente com o CAP na remoção de MIB e Geosmina em águas de abastecimento, no entanto, a dosagem do agente oxidante deve ser bem controlada a fim de evitar que altas concentrações residuais tenham contato com o material adsorvedor provocando os prejuízos constatados no presente trabalho.
- Os resultados encontrados neste estudo foram obtidos com a utilização de um tipo específico de carvão ativado em pó. Uma vez que as interações entre o permanganato de potássio e o material adsorvedor tendem a ser específicas, recomenda-se que o grau de interferência seja avaliado para outros tipos e marcas comerciais de carvão ativado e pó.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho e nas questões que puderam ser levantadas com o desenvolvimento deste estudo, de modo a compreender mais a fundo a interferência que o permanganato de potássio exerce sobre a capacidade de adsorção de MIB e Geosmina pelo carvão ativado em pó, sugere-se que estudos futuros sejam desenvolvidos com o objetivo de:

- Desvendar e compreender o (s) mecanismo (s) que caracterizam a interferência do permanganato de potássio sobre o carvão ativado em pó, que no presente trabalho apresentou uma cinética típica de uma reação química de pseudo-segunda ordem;
- Avaliar a interferência do permanganato de potássio na remoção de MIB e Geosmina, quando em situações de aplicação do agente oxidante um pouco tempo depois da adição do CAP, permitindo um maior tempo de contato entre o material adsorvedor e a água a ser tratada e possibilitando uma comparação com a aplicação simultânea dos dois materiais (oxidante e adsorvedor);
- Testar e comparar a aplicação de permanganato de potássio conjuntamente ao carvão ativado em pó de outras origens e/ou marcas, a fim de avaliar as características do CAP (matéria-prima, tamanho de partícula, etc) que possivelmente contribuem ou não para um maior prejuízo pela adição do agente oxidante;
- Estudar a reação química entre o permanganato de potássio e os micropoluentes: MIB e Geosmina, de modo a avaliar a cinética química e seus parâmetros: velocidade de reação e constantes para o caso proposto.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, C. D.; SUTHERLAND, J. Applicability of ozone in small drinking water systems. , p. 312–316, 2000.
- ANDO, N.; MATSUI, Y.; KUROTOBI, R.; et al. Comparison of natural organic matter adsorption capacities of super-powdered activated carbon and powdered activated Carbon. **Water Research**, v. 44, n. 14, p. 4127–4136, 2010.
- ANJOS, F. M. DOS; BITTENCOURT-OLIVEIRA, M. DO C.; ZAJAC, M. P.; et al. Detection of harmful cyanobacteria and their toxins by both PCR amplification and LC-MS during a bloom event. **Toxicon**, v. 48, n. 3, p. 239–245, 2006.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 21^o ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2005.
- ARORA, H.; LECHEVALLIER, M. W.; DIXON, K. L. DBP occurrence survey. **Journal / American Water Works Association**, v. 89, n. 6, p. 60–68, 1997.
- BOCCELLI, D. L.; TRYBY, M. E.; UBER, J. G.; SUMMERS, R. S. A reactive species model for chlorine decay THM formation under rechlorination conditions. **Water Research**, v. 37, p. 2654–2666, 2003.
- BÖRJESSON, T. S.; STÖLLMAN, U. M.; SCHNÜRER, J. L. Off-Odorless Compounds Produced by Molds on Oatmeal Agar: Identification and Relation to Other Growth Characteristics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 41, n. 11, p. 2104–2111, 1993.
- BRAGA, G. S.; PATERNO, L. G.; FONSECA, F. J. Performance of an electronic tongue during monitoring 2-methylisoborneol and geosmin in water samples. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 171–172, p. 181–189, 2012.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria MS Nº 2914 DE 12 de Dezembro de 2011**, 2011.
- BROOKES, J. D.; CAREY, C. C. Resilience to Blooms. **Science**, v. 334, n. 6052, p. 46–47, 2011.
- BRUCE, D.; WESTERHOFF, P.; BRAWLEY-CHESWORTH, A. Removal of 2-methylisoborneol and geosmin in surface water treatment plants in Arizona. **Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA**, v. 51, n. 4, p. 183–197, 2002.
- CARUS CHEMICAL. **Determination of RemOx ® ISCO Reagent Residual for Hazardous Remediation Applications: DPD Spectrophotometric Method**. 2004.
- CHU, W.; YAO, D.; GAO, N.; BOND, T.; TEMPLETON, M. R. The enhanced removal of carbonaceous and nitrogenous disinfection by-product precursors using integrated permanganate oxidation and powdered activated carbon adsorption pretreatment. **Chemosphere**, v. 141, p. 1–6, 2015.
- COOK, D.; NEWCOMBE, G. Can we predict the removal of MIB and geosmin with

PAC by using water quality parameters? **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 4, n. 4, p. 221–226, 2004.

COOK, D.; NEWCOMBE, G.; SZTAJNBOK, P. The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters. **Water Research**, v. 35, n. 5, p. 1325–1333, 2001.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J. TCHOBANOGLOUS, G. **Water Treatment: Principles and Design**. 3^o ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012.

DIETRICH, A. M. Aesthetic Issues for Drinking Water. **Journal of Water and Health**, p. 11–16, 2006.

DIETRICH, A. M.; GLINDEMANN, D.; PIZARRO, F.; et al. Health and aesthetic impacts of copper corrosion on drinking water. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 2, p. 55–62, 2004.

DIONIGI, C. P.; LAWLOR, T. E.; MCFARLAND, J. E.; JOHNSEN, P. B. Evaluation of geosmin and 2-methylisoborneol on the histidine dependence of TA98 and TA100 *Salmonella typhimurium* tester strains. **Water Research**, v. 27, n. 11, p. 1615–1618, 1993.

EDZWALD, J. K. (ORG.). **Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water**. 6^o ed. New York, 2011.

FERREIRA FILHO, S. S. F.; ALVES, R. Filho, S. & Alves, R. (2006) Técnicas de avaliação de gosto e odor em águas de abastecimento - método analítico, análise sensorial e percepção dos consumidores. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, p. 362–370, 2006.

FERREIRA FILHO, S. S.; FERNANDES, A. N. OXIDAÇÃO QUÍMICA E PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS CAUSADORES DE GOSTO E ODOR EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO. 23 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Anais...**, 2005.

GEERING, F. Ozone applications: The state-of-the-art in Switzerland. **Ozone: Science and Engineering**, v. 21, n. 2, p. 187–200, 1999.

GERBER, N. N.; LECHEVALIER, H. A. Geosmin, an earthy-smelling substance isolated from actinomycetes. **Applied microbiology**, v. 13, n. 6, p. 935–8, 1965.

GILLOGLY, T. E. T.; SNOEYINK, V. L.; HOLTHOUSE, A.; WILSON, C. M.; ROYAL, E. P. Effect of chlorine on PAC's ability to adsorb MIB. **Journal / American Water Works Association**, v. 90, n. 2, p. 107–114, 1998.

GLAZE, W. H.; SCHEP, R.; CHAUNCEY, W.; et al. Evaluating oxidants for the removal of model taste and odor compounds from a municipal water supply. **Journal / American Water Works Association**, v. 82, n. 5, p. 79–84, 1990.

GLAZE, W. H.; SCHEP, R.; CHAUNCEY, W.; et al. Evaluating Oxidants for the

Removal of Model Taste and Odor Compounds from a Municipal Water Supply. **Journal American Water Works Association**, p. 79–84, 1990.

GUNTEN, U. VON. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**, v. 37, n. 7, p. 1443–1467, 2003a.

GUNTEN, U. VON. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. **Water Research**, v. 37, n. 7, p. 1469–1487, 2003b.

GUNTEN, U. VON; HOIGNÉ, J. Bromate Formation during Ozonation of Bromide-Containing Waters: Interaction of Ozone and Hydroxyl Radical Reactions. **Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 7, p. 1234–1242, 1994.

GUNTEN, U. VON; OLIVERAS, Y. Advanced Oxidation of Bromide-Containing Waters: Bromate Formation Mechanisms. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 1, p. 63–70, 1998.

GUO, Q.; YANG, K.; YU, J.; et al. Simultaneous removal of multiple odorants from source water suffering from septic and musty odors: Verification in a full-scale water treatment plant with ozonation. **Water Research**, v. 100, p. 1–6, 2016.

HEIM, T. H.; DIETRICH, A. M. Sensory aspects and water quality impacts of chlorinated and chloraminated drinking water in contact with HDPE and cPVC pipe. **Water Research**, v. 41, n. 4, p. 757–764, 2007.

HO, L.; SAWADE, E.; NEWCOMBE, G. Biological treatment options for cyanobacteria metabolite removal - A review. **Water Research**, v. 46, n. 5, p. 1536–1548, 2012.

JENSEN, S. E.; ANDERS, C. L.; GOATCHER, L. J.; et al. Actinomycetes as a factor in odour problems affecting drinking water from the North Saskatchewan River. **Water Research**, v. 28, n. 6, p. 1393–1401, 1994.

JEONG, B.; OH, M. S.; PARK, H. M.; et al. Elimination of microcystin-LR and residual Mn species using permanganate and powdered activated carbon: Oxidation products and pathways. **Water Research**, v. 114, p. 189–199, 2017.

JI, H.-S.; MCNIVEN, S.; IKEBUKURO, K.; KARUBE, I. Selective piezoelectric odor sensors using molecularly imprinted polymers. **Analytica Chimica Acta**, v. 390, n. 1–3, p. 93–100, 1999.

JI, H. S.; MCNIVEN, S.; YANO, K.; et al. Increasing the sensitivity of piezoelectric odour sensors based on molecularly imprinted polymers. **Analytica Chimica Acta**, v. 387, n. 1, p. 39–45, 2000.

JUNG, S. W.; BAEK, K. H.; YU, M. J. Treatment of taste and odor material by oxidation adsorption. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 9, p. 289–295, 2004.

JUTTNER, F. .; WATSON, S. B. Biochemical and ecological control of geosmin and 2-methylisoborneol in source waters. **Applied and Environmental Microbiology**, v.

73, p. 4395–4406, 2007.

KEHOE, M. J.; CHUN, K. P.; BAULCH, H. M. Who Smells? Forecasting Taste and Odor in a Drinking Water Reservoir. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 18, p. 10984–10992, 2015.

KNAPPE, D. R. U.; MATSUI, Y.; SNOEYINK, V. L.; et al. Predicting the Capacity of Powdered Activated Carbon for Trace Organic Compounds in Natural Waters. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 11, p. 1694–1698, 1998.

LALEZARY-CRAIG, S.; PIRBAZARI, M.; DALE, M. S.; TANAKA, T. S.; MCGUIRE, M. J. Optimizing the Removal of Geosmin and 2-Methylisoborneol by Powdered Activated Carbon. **Journal American Water Works Association**, , n. 3, p. 73–80., 1988.

LALEZARY, S.; PIRBAZARY, M.; MCGUIRE, M. Oxidation of five earthy-musty taste and odor compounds. **Journal American Water Works Association**, p. 62–69, 1986.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 2^o ed. New York, NY, 1972.

LI, Z.; HOBSON, P.; AN, W.; et al. Earthy odor compounds production and loss in three cyanobacterial cultures. **Water Research**, v. 46, n. 16, p. 5165–5173, 2012.

LLOYD, S. W.; LEA, J. M.; ZIMBA, P. V.; GRIMM, C. C. Rapid analysis of geosmin and 2-methylisoborneol in water using solid phase micro extraction procedures. **Water Research**, v. 32, n. 7, p. 2140–2146, 1998.

LUND, V.; ANDERSON-GLENNA, M.; SKJEVRAK, I.; STEFFENSEN, I. L. Long-term study of migration of volatile organic compounds from cross-linked polyethylene (PEX) pipes and effects on drinking water quality. **Journal of Water and Health**, v. 9, n. 3, p. 483–497, 2011.

MAIA, V. DE A. B. **Tratamentos alternativos para remoção de mib e geosmina da água potável**. 2012. 22 f. Universidade de Brasília. 2012.

MATSUI, Y.; ANDO, N.; YOSHIDA, T.; et al. Modeling high adsorption capacity and kinetics of organic macromolecules on super-powdered activated carbon. **Water Research**, v. 45, n. 4, p. 1720–1728, 2011.

MATSUI, Y.; NAKAO, S.; SAKAMOTO, A.; et al. Adsorption capacities of activated carbons for geosmin and 2-methylisoborneol vary with activated carbon particle size: Effects of adsorbent and adsorbate characteristics. **Water Research**, v. 85, p. 95–102, 2015.

MATSUI, Y.; SAKAMOTO, A.; NAKAO, S.; et al. Isotope microscopy visualization of the adsorption profile of 2-methylisoborneol and geosmin in powdered activated carbon. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 18, p. 10897–10903, 2014.

MIZUNO, T.; OHARA, S.; NISHIMURA, F.; TSUNO, H. O₃/H₂O₂ Process for Both Removal of Odorous Algal-Derived Compounds and Control of Bromate Ion

Formation. **Ozone: Science & Engineering**, v. 33, n. 2, p. 121–135, 2011.

NACERADSKA, J.; PIVOKONSKY, M.; PIVOKONSKA, L.; et al. The impact of pre-oxidation with potassium permanganate on cyanobacterial organic matter removal by coagulation. **Water Research**, v. 114, p. 42–49, 2017.

NAJM, I. N.; SNOEYINK, V. L.; LYKINS, BENJAMIN W., J.; ADAMS, J. Q. Using Powdered Activated Carbon: A Critical Review. **Journal (American Water Works Association)**, v. 83, n. 1, p. 65–76, 1991.

NAJM, I. N.; SNOEYINK, V. L.; RICHARD, Y. Effect of Initial Concentration of a SOC in Natural Water on Its Adsorption by Activated Carbon. **American Water Works Association**, v. 83, n. 8, p. 57–63, 1991.

NEWCOMBE, G.; COOK, D. Influences on the removal of tastes and odours by PAC. **J. Water Supply: Res. Technol. e Aqua**, v. 51, p. 463–474, 2002.

ORTENBERG, E.; TELSCH, B. Taste and odour problems in potable water. In: D. M. e N. Horan (Org.); **Handbook of Water and Wastewater Microbiology**. 1st ed., p.777–793, 2003.

OU, H.; GAO, N.; WEI, C.; DENG, Y.; QIAO, J. Immediate and long-term impacts of potassium permanganate on photosynthetic activity, survival and microcystin-LR release risk of *Microcystis aeruginosa*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 219–220, p. 267–275, 2012.

PETER, A.; GUNTEN, U. VON. Oxidation kinetics of selected taste and odor compounds during ozonation of drinking water. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 2, p. 626–631, 2007.

POSSELT, H. S.; REIDIES, A. H. Odor Abatement with Potassium Permanganate Solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 4, n. 1, p. 48–50, 1965.

ROCCARO, P.; BARONE, C.; MANCINI, G.; VAGLIASINDI, F. G. A. Removal of manganese from water supplies intended for human consumption: a case study. **Desalination**, v. 210, n. 1–3, p. 205–214, 2007.

RODRÍGUEZ, E.; ONSTAD, G. D.; KULL, T. P. J.; et al. Oxidative elimination of cyanotoxins: Comparison of ozone, chlorine, chlorine dioxide and permanganate. **Water Research**, v. 41, n. 15, p. 3381–3393, 2007.

ROSENFELDT, E. J.; B MELCHER; LINDEN, K. G. UV and UV/H₂O₂ treatment of methylisoborneol (MIB) and geosmin in water. **Journal of Water Supply**, v. 54, p. 423–434, 2005.

SAFFERMAN, R. S.; ROSEN, A. A.; MASHNI, C. I.; MORRIS, M. E. Earthy-Smelling Substance from a Blue-Green Alga. **Environmental Science and Technology**, v. 1, n. 5, p. 429–430, 1967.

SKJEVRAK, I.; LUND, V.; ORMEROD, K.; HERIKSTAD, H. Volatile organic compounds in natural biofilm in polyethylene pipes supplied with lake water and

treated water from the distribution network. **Water Research**, v. 39, n. 17, p. 4133–4141, 2005.

SMITH, K., M. **Characterization of Activated Carbon for Taste and Odour Control**. 2011. University of Toronto. 2011.

SONTHEIMER, H. .; CRITTENDEN, J. C. .; SUMMER, R. . **Activated carbon for water treatment**. 2^o ed. 1988.

SORLINI, S.; GIALDINI, F.; COLLIVIGNARELLI, C. Metal leaching in drinking water domestic distribution system: An Italian case study. **International Journal of Environmental Health Research**, v. 24, n. 6, p. 497–514, 2014.

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

SU, M.; YU, J.; ZHANG, J.; et al. MIB-producing cyanobacteria (*Planktothrix* sp.) in a drinking water reservoir: Distribution and odor producing potential. **Water Research**, v. 68, p. 444–453, 2015.

SU, M.; YU, J.; ZHANG, J.; et al. MIB-producing cyanobacteria (*Planktothrix* sp.) in a drinking water reservoir: distribution and odor producing potential. **Water Research**, v. 68, p. 444–453, 2015.

SUFFET, I. H.; CORADO, A.; CHOU, D.; MCGUIRE, M. J.; BUTTERWORTH, S. AWWA: Taste and odor survey. **Journal American Water Works Association**, v. 88, p. 168–180, 1996.

SUMMERS, R. S.; KNAPPE, D. R.; SNOEYINK, V. L. **Adsorption**. 2011.

SUURNÄKKI, S.; GOMEZ-SAEZ, G. V.; RANTALA-YLINEN, A.; et al. Identification of geosmin and 2-methylisoborneol in cyanobacteria and molecular detection methods for the producers of these compounds. **Water Research**, v. 68, n. Viikinkaari 9, p. 56–66, 2015.

TOBIASON, J. E.; BAZILIO, A.; GOODWILL, J.; MAI, X.; NGUYEN, C. Manganese Removal from Drinking Water Sources. **Current Pollution Reports**, v. 2, n. 3, p. 168–177, 2016.

TSAO, H. W.; MICHINAKA, A.; YEN, H. K.; et al. Monitoring of geosmin producing *Anabaena circinalis* using quantitative PCR. **Water Research**, v. 49, p. 416–425, 2014.

USEPA. Potassium Permanganate. **Alternative Disinfectants and Oxidants**. p.5.1-5.12, 1999.

WANG, D.; BOLTON, J. R.; ANDREWS, S. A.; HOFMANN, R. UV/chlorine control of drinking water taste and odour at pilot and full-scale. **Chemosphere**, v. 136, p. 239–244, 2015.

WANG, H. Q.; MAO, T. G.; XI, B. D.; ZHANG, L. Y.; ZHOU, Q. H. KMnO₄ pre-

oxidation for *Microcystis aeruginosa* removal by a low dosage of flocculant. **Ecological Engineering**, v. 81, p. 298–300, 2015.

WANG, X.; ZHOU, B.; YANG, H.; WANG, X.; XIE, Y. Effect of oxidation on nitro-based pharmaceutical degradation and trichloronitromethane formation. **Chemosphere**, v. 146, p. 154–161, 2016.

WANG, Z.; LI, R. Effects of light and temperature on the odor production of 2-methylisoborneol-producing *Pseudanabaena* sp. and geosmin-producing *Anabaena ucrainica* (cyanobacteria). **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 58, n. 7, p. 219–226, 2015.

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

WERT, E. C.; KORAK, J. A.; TRENHOLM, R. A.; ROSARIO-ORTIZ, F. L. Effect of oxidant exposure on the release of intracellular microcystin, MIB, and geosmin from three cyanobacteria species. **Water Research**, v. 52, p. 251–259, 2014.

WESTERHOFF, P.; NALINAKUMARI, B.; PEI, P. Kinetics of MIB and geosmin oxidation during ozonation. **Ozone: Science and Engineering**, v. 28, n. 5, p. 277–286, 2006.

WESTERHOFF, P.; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, M.; BAKER, L.; SOMMERFELD, M. Seasonal occurrence and degradation of 2-methylisoborneol in water supply reservoirs. **Water Research**, v. 39, n. 20, p. 4899–4912, 2005.

XIE, P.; CHEN, Y.; MA, J.; et al. A mini review of preoxidation to improve coagulation. **Chemosphere**, v. 155, p. 550–563, 2016.

XIE, P.; MA, J.; FANG, J.; et al. Comparison of permanganate preoxidation and preozonation on algae containing water: Cell integrity, characteristics, and chlorinated disinfection byproduct formation. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 24, p. 14051–14061, 2013.

YUAN, B.; XU, D.; LI, F.; FU, M. L. Removal efficiency and possible pathway of odor compounds (2-methylisoborneol and geosmin) by ozonation. **Separation and Purification Technology**, v. 117, p. 53–58, 2013.

ZAITLIN, B.; WATSON, S. B. Actinomycetes in relation to taste and odour in drinking water: Myths, tenets and truths. **Water Research**, v. 40, n. 9, p. 1741–1753, 2006.

ZAMYADI, A.; HENDERSON, R.; STUETZ, R.; et al. Fate of geosmin and 2-methylisoborneol in full-scale water treatment plants. **Water Research**, v. 83, p. 171–183, 2015.

ZHANG, T. Y.; XU, B.; HU, C. Y.; et al. A comparison of iodinated trihalomethane formation from chlorine, chlorine dioxide and potassium permanganate oxidation processes. **Water Research**, v. 68, p. 394–403, 2015.

ZHANG, X. J.; CHEN, C.; DING, J. Q.; et al. The 2007 water crisis in Wuxi, China:

Analysis of the origin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1–3, p. 130–135, 2010.

ZHANG, Y. .; WANG, Y. .; ZHOU, L. Influence of excess KMnO_4 on the adsorption of powdered activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 226, p. 279–285, 2013.

ZHANG, Y.; WANG, Y.; ZHOU, L. Influence of excess KMnO_4 on the adsorption of powdered activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 226, p. 279–285, 2013.

ZHOU, X.; ZHANG, K.; ZHANG, T.; LI, C.; MAO, X. An ignored and potential source of taste and odor (T&O) issues—biofilms in drinking water distribution system (DWDS). **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 101, n. 9, p. 3537–3550, 2017.