

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

JACQUELINE PEREIRA VISTUBA

**REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS DE ÁGUA DE
ABASTECIMENTO POR MEIO DE FILTRAÇÃO ADSORTIVA**

FLORIANÓPOLIS, 2010

REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO POR MEIO DE FILTRAÇÃO ADSORTIVA

JACQUELINE PEREIRA VISTUBA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, como um dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Maria Ángeles Lobo Recio, Dr^a.
Co-orientador: Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.

Florianópolis, Fevereiro de 2010

FICHA CATALOGRÁFICA

VISTUBA, Jacqueline Pereira.

REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO POR MEIO DE FILTRAÇÃO ADSORTIVA. 110p.

ferro, manganês, água de abastecimento, filtração adsortiva.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

VISTUBA, Jacqueline Pereira. **Remoção de ferro e manganês de água de abastecimento por meio de filtração adsortiva.** 2010. 110p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO POR MEIO DE FILTRAÇÃO ADSORTIVA

JACQUELINE PEREIRA VISTUBA

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de:

MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na área de Saneamento Ambiental.

Aprovada por:

Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.
(Coordenador do PPGEA-UFSC)

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a. Cátia Regina S. de Carvalho
Pinto, Dr.^a.
(ENS-UFSC)

Prof.^a. Maria Ângelos Lobo
Recio, Dr.^a.
(Orientadora)

Prof. Fernando Soares Pinto
Sant'Anna, Dr.
(ENS-UFSC)

Prof. Flávio Rubens Lapolli,
Dr.
(Co-orientador)

Prof. Luiz Augusto dos Santos
Madureira, Dr.
(QMC – UFSC)

FLORIANÓPOLIS, SC - BRASIL
Fevereiro - 2010

“Tudo posso naquele que me fortalece”
Filipenses 4:13

AGRADECIMENTOS

À Deus por me dar a vida e poder usufruir de todas as oportunidades que Ele me dá.

Aos meus familiares, principalmente aos meus pais, Josimari e Alcino, e a meu irmão José Antonio, por todo o amor, incentivo e apoio.

Ao meu namorado Luciano por estar ao meu lado sempre, por todo o carinho e pelas contribuições.

À professora Dr^a. Maria Ángeles Lobo Recio e ao professor Dr. Flávio Rubens Lapolli pela amizade e orientação.

Aos professores Dr^a. Cátia Regina S. de Carvalho Pinto, Prof. Dr. Fernando Soares Pinto Sant'Anna, Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira, por terem aceito fazer parte da banca examinadora, e por todas as sugestões.

À UFSC, em especial ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela oportunidade e apoio financeiro.

À Habitusul Empreendimentos Imobiliários LTDA, especialmente, ao Luiz Fernando Lemos, Janine Smania Alano, René Erdemann Junior, enfim a todos os colaboradores da ETA de Jurerê Internacional.

A todos os amigos Bruno, Lucila, Pauline, Tiago, Suhita, Carla, Cissa, João, enfim a todos que me ajudaram de alguma forma para a execução deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xvi
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xix
1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVOS	25
2.1. OBJETIVO GERAL	25
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1 CARACTERÍSTICA DAS ÁGUAS NATURAIS	27
3.2 FERRO E MANGANÊS EM ÁGUAS NATURAIS	30
3.3 REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS	32
3.3.1 Métodos convencionais de remoção de Fe e Mn	32
3.3.2 Métodos não convencionais de remoção de Fe e Mn	33
3.3.3 Exemplos de materiais utilizados como meio filtrante para remoção de ferro e manganês	36
4. METODOLOGIA	41
4.1. MATERIAIS ADSORVENTES	41
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES	42
4.2.1 Análises morfológica e elementar	42
4.2.2 Difração de raios-X	42
4.3 ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES	43
4.4 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO	43
4.4.1 Lavagem dos materiais adsorventes	43
4.4.2 Isoterma de adsorção de Fe e Mn	44
4.4.3 Cinética de adsorção de Fe e Mn	44
4.5 FILTROS EM ESCALA LABORATORIAL	45
4.6 FILTRO EM ESCALA PILOTO	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES	51
5.1.1 Análises morfológicas e elementares dos materiais adsorventes	51
5.1.2 Difração de raios-X	54
5.2 ESTUDO DE LIXIVIAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES	57
5.3 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO	58

5.3.1 Lavagem dos materiais adsorventes	58
5.3.2 Isoterma de adsorção de Fe e Mn.....	59
5.3.3 Cinética de adsorção de Fe e Mn.....	65
5.4 FILTROS EM ESCALA LABORATORIAL	77
5.5 FILTRO EM ESCALA PILOTO	87
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	99
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representando o tratamento aplicado na ETA de Jurerê Internacional – Florianópolis, SC.	22
Figura 2. Diagrama de especiação do Fe^{3+} . (adaptado de Katsoyiannis e Zouboulis, 2002)	30
Figura 3. Diagrama de espécies químicas do Mn em solução aquosa com 1,82 mM de Mn^{2+} . (adaptado de Taffarel e Rubio, 2009).	31
Figura 4. Esquema do sistema de filtração em escala laboratorial.	46
Figura 5. Esquema do sistema de filtração em escala piloto.	49
Figura 6. Microscopia eletrônica de varredura do carvão Carbotrat Premium® com magnificação de 33 vezes (a) e 10.000 vezes (b).	52
Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura da zeólita Controll M.F. 574® com magnificação de 33 vezes (a) e 10.000 vezes (b).	53
Figura 8. Espectros da análise dispersiva de raios-x das amostras do carvão Carbotrat Premium® (a) e zeólita Controll M.F. 574® (b).	55
Figura 9. Concentração de Fe e Mn remanescentes durante o processo de lavagem do carvão adsorvente (a) e da zeólita (b).	59
Figura 10. Quantidade de Fe(a) e Mn(b) adsorvidos no equilíbrio pelo carvão adsorvente.	62
Figura 11. Quantidade adsorvida no equilíbrio de Fe (a) e Mn (b) pela zeólita; (c) linearização da equação de Langmuir para a adsorção de Mn pela zeólita.	64
Figura 12. Variação da razão da concentração final pela inicial (C_t/C_0) de Fe (a) e Mn (b) em função do tempo durante o processo de adsorção pelo carvão adsorvente à temperatura ambiente ($24\pm 2^\circ C$).	66
Figura 13. Variação da razão da concentração final pela inicial (C_t/C_0) de Fe (a) e Mn (b) em função do tempo durante o processo de adsorção pela zeólita à temperatura ambiente ($24\pm 2^\circ C$).	68
Figura 14. Linearização da curva cinética utilizando o modelo de pseudo-segunda ordem para a adsorção de Fe e Mn pelo carvão adsorvente.	72
Figura 15. Linearização da curva cinética utilizando o modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção de Fe e Mn pela zeólita.	73
Figura 16. Porcentagem de remoção de Fe (a) e Mn (b) da água bruta para os ensaios realizados em filtros de escala laboratorial com o carvão adsorvente.	78
Figura 17. Porcentagem de remoção de Fe (a) e Mn (b) da água aerada para os ensaios realizados em filtros de escala laboratorial com o carvão adsorvente.	79

Figura 18. Porcentagem de remoção de Fe (a) e Mn (b) da água decantada para os ensaios realizados em filtros de escala laboratorial com o carvão adsorvente.....	81
Figura 19. Porcentagem de remoção de Fe (a) e Mn (b) da água bruta para os ensaios realizados em filtros de escala laboratorial com a zeólita.	82
Figura 20. Porcentagem de remoção de Fe (a) e Mn (b) da água aerada para os ensaios realizados em filtros de escala laboratorial com a zeólita.	84
Figura 21. Porcentagem de remoção de Fe (a) e Mn (b) da água decantada para os ensaios realizados em filtros de escala laboratorial com a zeólita.	86
Figura 22. Variação das concentrações médias iniciais e finais de Fe (a) e Mn (b) durante o Ensaio 1.....	88
Figura 23. Desenvolvimento da perda de carga pela zeólita no Ensaio 1 (Taxa de filtração = $150 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ dia}$).....	89
Figura 24. Variação das concentrações médias iniciais e finais de Fe (a) e Mn (b) durante o Ensaio 2.....	92
Figura 25. Desenvolvimento da perda de carga pela zeólita no Ensaio 2 (Taxa de filtração = $125 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ dia}$).....	93
Figura 26. Variação das concentrações médias iniciais e finais de Fe (a) e Mn (b) durante o Ensaio 3.....	94
Figura 27. Desenvolvimento da perda de carga pela zeólita no Ensaio 3 (Taxa de filtração = $100 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ dia}$).....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características físicas do Carbotrat Premium [®] segundo a NBR 14.324.....	41
Tabela 2. Características físicas da zeólita Controll M.F. 574 [®]	42
Tabela 3. Características físico-químicas determinadas para as amostras dos ensaios cinéticos.....	45
Tabela 4. Taxas de filtração aplicadas nos diferentes ensaios do sistema de filtração em escala laboratorial.....	47
Tabela 5. Taxas de filtração aplicadas nos diferentes ensaios do sistema de filtração em escala piloto.....	50
Tabela 6. Parâmetros físico-químicos a serem determinados.....	50
Tabela 7. Resultados das análises de EDX para o carvão Carbotrat Premium [®] e para a zeólita Controll M.F. 574 [®]	54
Tabela 8. Composição química dos materiais adsorventes.....	56
Tabela 9. Resultados dos ensaios de lixiviação dos materiais adsorventes.....	57
Tabela 10. Capacidade de adsorção de Fe e Mn utilizando diferentes adsorventes.....	65
Tabela 11. Porcentagem máxima de remoção de Fe e Mn pelo carvão adsorvente e pela zeólita da água bruta e solução sintética.....	69
Tabela 12. Modelos cinéticos e seus respectivos coeficientes de correlação obtidos a partir dos ensaios cinéticos de adsorção de Fe e Mn no carvão adsorvente a partir da água bruta e da solução sintética.....	71
Tabela 13. Modelos cinéticos e seus respectivos coeficientes de correlação obtidos a partir dos ensaios cinéticos de adsorção de Fe e Mn na zeólita a partir da água bruta e da solução sintética.....	71
Tabela 14. Parâmetros cinéticos calculados a partir do modelo de pseudo segunda-ordem para a adsorção de Fe e Mn pelo carvão adsorvente.....	75
Tabela 15. Parâmetros cinéticos calculados a partir do modelo de pseudo segunda-ordem para a adsorção de Fe e Mn pela zeólita.....	76
Tabela 16. Resultados obtidos na literatura para os ensaios cinéticos de adsorção de Fe e Mn utilizando diferentes adsorventes.....	76
Tabela 17. Resultados obtidos a partir dos ensaios realizados com o piloto.....	90
Tabela 18. Valores dos parâmetros obtidos a partir dos ensaios realizados com o piloto com diferentes taxas de filtração.....	96
Tabela 19. Resultados da remoção de Fe e Mn da água após tratamento na ETA de Jurerê Internacional.....	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AB - Água Bruta
ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
 C_{0M} – Concentração inicial média de Fe ou Mn em mg L^{-1}
 C_{fM} – Concentração final média de Fe ou Mn em mg L^{-1}
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX - Difração de Raio-X
ED - eletrodialise
EDX - Energia Dispersiva de Raios-X
ETA - Estação de Tratamento de Água
FATMA - Fundação de Amparo à Tecnologia e ao Meio ambiente
Fe - Ferro
ICP-MS - Espectrometria de Massas Indutivamente Acoplado ao Plasma
IDR - Ingestão Diária Recomendada
JCPDS – International Centre for Diffraction Data
L.D. - limite de detecção
LABMAT - Laboratório de Materiais (LABMAT)
LaRA - Laboratório de Reuso das Águas
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
MF - Microfiltração
Mn - Manganês
MS - Ministério da Saúde
NF - Nanofiltração
OR - Osmose Reversa
pH – Potencial Hidrogeniônico
PVC – Policloreto de vinila
RDC – Resolução de Diretoria Colegiada
 $R_M(\%)$ – porcentagem média de remoção
SAE – Sistema de Água e Esgoto
SS - Soluções Sintéticas
SDT - Sólidos Dissolvidos Totais
UF - ultrafiltração
UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina
uH – unidade Hazen (mg Pt-Co/L)
UT – Unidade de Turbidez
VMP - Valores Máximos Permitidos
 σ_0 - desvio padrão das concentrações iniciais
 σ_f - desvio padrão das concentrações finais

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo principal remover ferro (Fe) e manganês (Mn) de águas para abastecimento empregando filtração adsorptiva. Para isso, foram testados como componente principal do filtro dois materiais adsorventes: carvão adsorvente Carbotrat Premium® e zeólita Controll M.F. 574®, ambos disponíveis comercialmente. Foram efetuados estudos de caracterização dos materiais, ensaios de lixiviação, estudos físico-químicos para determinar as capacidades e as cinéticas de adsorção dos materiais e ensaios de remoção de Fe e Mn em escalas laboratorial e piloto. Nos dois materiais adsorventes, as análises de EDX e difração de raio-x permitiram identificar a presença de diferentes óxidos, sendo boa parte óxidos de ferro ($\text{FeO.Fe}_2\text{O}_3$) e manganês (Mn_3O_4), além de outras espécies. Os ensaios de lixiviação mostraram a necessidade de uma lavagem prévia dos materiais antes de seu uso, a fim de amenizar possíveis interferências pelos compostos solúveis provenientes dos resíduos dos processos de fabricação. Contudo, os resíduos derivados da lavagem dos materiais adsorventes estão de acordo com os padrões de lançamentos de efluentes estabelecidos pela Resolução 357/2005 do CONAMA. Os resultados obtidos nos ensaios de isoterma de adsorção permitiram verificar que a adsorção de Fe e Mn pelo carvão adsorvente apresentou um comportamento de isoterma linear, indicando um processo de fisiossorção e quimissorção. A mesma relação foi observada para a adsorção de Fe pela zeólita. Já para o caso de adsorção de Mn pela zeólita foi observado que este sistema segue o modelo de isoterma de Langmuir, o qual descreve a formação de uma monocamada do íon metálico na superfície da zeólita. A capacidade máxima de adsorção do Mn pela zeólita foi de $10,75 \text{ mg g}^{-1}$. A avaliação do mecanismo cinético que governa o processo de adsorção de Fe e Mn pelos materiais adsorventes foi realizada testando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. O modelo que melhor adequou os dados experimentais para todos os ensaios e para ambos os materiais foi o de pseudo-segunda ordem, apresentando um coeficiente de correlação 0,999 em praticamente todos os casos. Os ensaios de remoção de Fe e Mn realizados em escala laboratorial com colunas de fluxo descendente permitiram avaliar a eficiência de cada material adsorvente em função das diferentes concentrações dos íons estudados a partir de amostras de água de diferentes etapas do processo (água bruta, água aerada e água decantada) de tratamento da ETA. O carvão adsorvente mostrou-se um

bom material para a remoção de Fe e Mn em concentrações maiores que $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. No entanto, a zeólita apresentou um comportamento melhor, independente da faixa de concentração, seja superior ou inferior a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Logo, o material adsorvente escolhido para a composição do filtro em escala piloto foi a zeólita e o local mais indicado para sua montagem foi após o tanque de decantação. Os ensaios de remoção de Fe e Mn realizados com o filtro de fluxo descendente em escala piloto mostraram que a condição apropriada de operação do filtro foi aplicando uma taxa de $125 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{dia}$, onde o tempo da carreira de filtração foi de 30 horas, um tempo considerado adequado para filtros rápidos. Além disso, a zeólita apresentou uma eficiência de remoção de Fe e Mn superior a 60% e 80%, respectivamente, produzindo uma água de boa qualidade com turbidez em torno de 0,42 UT. Com base nos estudos realizados estes materiais adsorventes, principalmente a zeólita, poderiam ser utilizados para remoção de Fe e Mn de águas de abastecimento em filtros em escala real para minimizar problemas provocados pela presença destes metais em sistemas de tratamento.

Palavras-chaves: ferro, manganês, água de abastecimento, filtração adsortiva

ABSTRACT

This study aimed to remove iron (Fe) and manganese (Mn) in waters supplies employing adsorptive filtration technology. The media filters used in the preliminary studies were: adsorbent coal Carbotrat Premium[®] and zeolite Controll MF 574[®], both available commercially. The preliminary tests consisted in: characterization of materials, leaching tests, physical-chemical studies to determine the capabilities and kinetics of adsorption and Fe and Mn removal in laboratory and pilot scale. In the two adsorbent materials, the EDX analysis and x-ray diffraction identified presence of different oxides, mostly iron oxides (FeO.Fe₂O₃) and manganese (Mn₃O₄). Leaching tests indicate the necessity of wash the material before use in order to minimize possible interference by soluble compounds from waste of the manufacturing processes. However, waste derived from washing of the adsorbent material was below the standards of effluent discharges established by CONAMA Resolution 357/2005. The results of adsorption isotherm allowed to verify that adsorption of Fe and Mn by adsorbent coal isotherm showed a linear behavior, indicating a process of chemisorption and fisiosorption. The same relationship was observed for Fe adsorption by zeolite. The Mn adsorption by zeolite was observed that this system follows the Langmuir isotherm model, which describes the formation of a monolayer of metal on the surface of zeolite. The maximum adsorption capacity of Mn by zeolite was 10.75 mg g⁻¹. The evaluation of the kinetic mechanism that governs the adsorption of Fe and Mn by adsorbent materials was performed by testing the kinetic models of pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion. The model that best conformed with the experimental data for all tests and for both materials was the pseudo-second order, with 0.999 of correlation coefficient in most of cases. Tests of Fe and Mn removal conducted in scale columns with downflow allowed to evaluate the effectiveness of each adsorbent material according to different concentrations of the studied ions from water samples from different stages of the process of treatment (raw water, aerated water and decanted water). The adsorbent coal was a good material for Fe and Mn removal in concentrations higher than 0.1 mg L⁻¹. However, the zeolite showed better behavior, independent of the concentration range, either higher or lower than 0.1 mg L⁻¹. Thus, the adsorbent material chosen for the composition of pilot-scale filter was the zeolite that was built after settling tank. The Fe and Mn removal tests performed in pilot scale

showed that the ideal condition of operation of the filter was applying a filtration rate of $125 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ where filtration run was 30 hours, a time considered appropriate for rapid filters. Furthermore, the zeolite showed a removal efficiency of Fe and Mn more than 60% and 80% respectively, producing a good quality water with turbidity around 0.42 UT. Based on these studies adsorbent materials, especially zeolites, could be used to remove Fe and Mn in water supplies, however filters in real scale using this media filter may minimize problems caused by the presence of these metals in treatment systems.

Key-words: iron, manganese, water supply, adsorptive filtration

1. INTRODUÇÃO

O consumo de água pelo ser humano é uma das necessidades básicas para sua sobrevivência, uma vez que além de ser usada para beber também é indispensável na preparação de alimentos e em processos de higiene e limpeza. Por isso, é necessário que a água esteja dentro dos padrões de potabilidade exigidos pelo Ministério da Saúde (MS), que atribuiu à Portaria 518, de 25 de março de 2004, o controle e a vigilância da qualidade da água, assim como os Valores Máximos Permitidos (VMP) de seus componentes para garantir características físico-químicas e biológicas adequadas da mesma (BRASIL, 2005a). A necessidade das exigências da qualidade das águas para abastecimento é decorrente do desenvolvimento acelerado da sociedade uma vez que as atividades industriais, agrícolas e urbanas e o descaso com a emissão de poluentes em corpos hídricos sem o devido tratamento contribuem significativamente para a degradação das fontes de águas naturais (PEREIRA; DUTRA; MARTINS, 2007; OKONIEWSKA et al., 2007; SILVA; ARAÚJO, 2003).

A poluição dos corpos hídricos provocada pelo lançamento de resíduos contendo metais provenientes de atividades antropogênicas é capaz de contaminar os rios, podendo chegar aos estuários e bioacumular-se ao longo da cadeia trófica (FONSECA; OLIVEIRA; ARAKAKI, 2006; OTTONI; OTTONI, 1999). Metais como cobre, zinco, ferro e manganês são necessários para realizar atividades metabólicas, já que estes estão presentes na estrutura de várias proteínas. Desta maneira, as próprias células estão protegidas dos efeitos tóxicos dos metais. Porém, se estes estão livres ou fracamente ligados à estrutura protéica, tornam-se tóxicos ao metabolismo mesmo em baixas concentrações, podendo causar algumas doenças como lesões no pâncreas e nos pulmões (MENDES; COELHO, 2007).

Entre as diferentes substâncias presentes na água, algumas podem alterar suas propriedades estéticas e organolépticas. Um caso representativo desta situação é a presença de metais como ferro (Fe) e manganês (Mn). Dependendo das concentrações, estes elementos podem se depositar nos sistemas de distribuição de água e também elevar seu nível de turbidez. Além disso, o Fe e o Mn são substratos para o crescimento de bactérias em águas e quando estes microrganismos morrem provocam odor e sabor desagradáveis (TEKERLEKOPOULOU; VAYENAS, 2008).

Algumas regiões de Santa Catarina apresentam corpos hídricos com elevado teor de Fe e Mn, entre outros metais, não se enquadrando na legislação vigente. Um exemplo é o manancial de captação de água do bairro de Jurerê Internacional em Florianópolis.

Em uma Estação de Tratamento de Água (ETA) convencional, a água bruta passa pelos processos de aeração, coagulação/floculação, decantação, filtração, correção do pH, desinfecção e fluoretação. Na ETA de Jurerê Internacional esta última etapa não é necessária devido à presença natural de íons fluoreto no manancial de captação. Na Figura 1 aparece esquematizado o processo de tratamento para potabilização da água na ETA mencionada.

As águas de abastecimento do bairro de Jurerê Internacional em Florianópolis, SC são fornecidas pela ETA operada pelo SAE – Sistema de Água e Esgoto, pertencente ao grupo Habitasul Empreendimentos Imobiliários LTDA. Nesta ETA, a água bruta passa por um sistema de aeração, que auxilia na oxidação da matéria orgânica e de íons ferro. Posteriormente, na etapa de coagulação, seguida de mistura rápida, é adicionado o sulfato de alumínio. A água segue para os floculadores mecânicos onde é adicionado um auxiliar de floculação (polímero), então, sob agitação lenta, ocorre a formação dos flocos. A seguir, estes flocos ficam retidos em decantadores e a água segue para os tanques de filtração rápida. Estes filtros são de fluxo descendente e compostos de dupla camada, formados de carvão antracito e areia. A água filtrada segue para um tanque de contato onde ocorre o processo de desinfecção com hipoclorito de sódio, o qual elimina os microrganismos remanescentes durante o tratamento. A adição deste sal é suficiente para garantir a potabilidade da água em toda a rede de distribuição. Após todo este tratamento, a água é armazenada em reservatórios para posterior distribuição na rede.

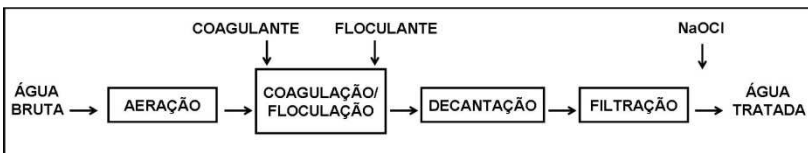


Figura 1. Esquema representando o tratamento aplicado na ETA de Jurerê Internacional – Florianópolis, SC.

Embora a água tratada apresente as concentrações de Fe e Mn dentro dos VMP pela Portaria 518/2004 do MS ($0,1 \text{ mg Mn L}^{-1}$ e $0,3 \text{ mg}$

Fe L^{-1}), o acúmulo destes metais, juntamente com a elevada dureza provoca alterações no sabor e odor da água, além de gerar problemas na rede de distribuição do sistema, como as incrustações. Uma vez que estas incrustações se desprendem das tubulações, há a necessidade de se fazer uma lavagem em toda a rede de distribuição, na qual são descartados de 100 a 200 m^3 de água já tratada. Estes problemas se agravam no verão, quando o consumo de água aumenta dado ao caráter sazonal do balneário. Desta forma, o presente estudo apresenta sua relevância de caráter social e econômico, isto é, a melhoria da qualidade da água distribuída à população, assim como no atendimento aos padrões de potabilidade exigidos pela portaria vigente e a diminuição do desperdício de água tratada diminuindo assim o custo operacional total da ETA.

Com o intuito de propor uma solução para resolver os problemas apresentados, este projeto visa à melhoria da qualidade das águas para abastecimento, em particular, por meio da remoção de Fe e Mn das mesmas.

Assim, do que foi anteriormente exposto, deduzem-se os objetivos do presente projeto.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo propor um processo alternativo para a remoção de Fe e Mn de águas de abastecimento público por meio de filtração adsorptiva com a aplicação de materiais adsorventes (carvão e zeólita) disponíveis comercialmente.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os adsorventes por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise elementar por energia dispersiva de raios-X (EDX) e difração de raio-X (DRX);
- Efetuar ensaios de lixiviação previamente aos ensaios de adsorção;
- Realizar estudos de equilíbrio de adsorção dos metais Fe e Mn pelos adsorventes e determinar sua capacidade máxima de adsorção;
- Avaliar o perfil cinético de adsorção dos metais Fe e Mn pelos adsorventes;
- Realizar ensaios de remoção em escala laboratorial com água bruta, água aerada e água decantada da ETA a fim de determinar para cada um dos materiais adsorventes, qual a água que apresenta os menores teores de Fe e Mn após a filtração adsorptiva;
- Realizar ensaios de filtração adsorptiva em escala piloto com o adsorvente que apresentar melhor resultado a partir dos ensaios em escala laboratorial, a fim de determinar as melhores condições operacionais do mesmo;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O Brasil pode ser considerado um país privilegiado em relação à disponibilidade de recursos hídricos, pois possui cerca de 12% da água doce disponível no mundo. Até o final do século passado, a água fora considerada um bem inesgotável, porém esta concepção tornou-se equivocada devido às mudanças geoclimáticas, e principalmente, mudanças decorrentes às atividades humanas (desmatamento, emprego indiscriminado de produtos agrícolas, assoreamento de rios e nascentes, impermeabilização de solos, entre outros), além da falta de planejamento urbano (FREIRE; PEREIRA, 2005). Um exemplo a ser considerado ocorre no estado de Santa Catarina, onde segundo a Fundação de Amparo à Tecnologia e ao Meio ambiente (FATMA), cerca de 80% dos recursos hídricos estão comprometidos por efluentes domésticos e industriais, agrotóxicos e metais pesados (FRANCISCHETTI, 2004).

De acordo com Di Bernardo (1993), as fontes de água de abastecimento devem ser consideradas como ecossistemas, pois além das suas características físico-químicas e biológicas se alterarem sazonalmente, estas se alteram durante o período de utilização. Por isso, a escolha do manancial de abastecimento deve obedecer a critérios de acordo com o uso ao qual se destina a água, sendo também preciso evitar que surjam problemas decorrentes de alterações significativas da qualidade do mesmo, que podem com o tempo, tornar inviável a tecnologia de tratamento adotada.

Apesar do avanço da tecnologia tornar viável o tratamento de qualquer água de captação, devem-se levar sempre em consideração os custos. A realização de estudos detalhados e/ou a execução de pesquisas com projetos pilotos auxiliará na definição da tecnologia empregada para a potabilização da água.

3.1 CARACTERÍSTICA DAS ÁGUAS NATURAIS

Vários são os fatores que caracterizam a água, podendo ser classificados em físicos, químicos e biológicos. Os fatores físicos, ou seja, turbidez, cor, odor, sabor, temperatura e condutividade elétrica, são determinantes na escolha da tecnologia do tratamento ou um condicionante dos processos e operações nas estações existentes (SANTOS, 2007; MACIEL, 1999).

- *Cor e turbidez:* em geral, estas características são derivadas da presença de partículas dissolvidas ou suspensas na água, respectivamente. Antigamente, a remoção desses fatores era considerada apenas um fator estético; no entanto, com a descoberta de substâncias nocivas e de sua acumulação no material em suspensão, isso passou a ser um fator importante.
- *Sabor e odor:* estes fatores são causados por impurezas dissolvidas, freqüentemente de natureza orgânica, resíduos industriais, gases dissolvidos, entre outros.
- *Temperatura:* esta característica influencia outras propriedades da água, tais como, a dissolução de sais metálicos, elevando a turbidez ou a cor, a redução da solubilidade de gases, e também interfere nos processos do tratamento da água (floculação, decantação e filtração).
- *Condutividade elétrica:* está diretamente ligada a presença de sais dissolvidos na água. Estes sais, quando estão presentes em excesso, favorecem a corrosão das tubulações de distribuição da água.

As características químicas da água, tais como, pH, alcalinidade, acidez, dureza, a concentração de sais de ferro, manganês, cloretos, sulfatos, fosfatos, entre outros, também são muito importantes para se viabilizar o tipo de tecnologia a ser empregada no tratamento de águas de abastecimento.

- *pH:* este parâmetro indica o grau de acidez, neutralidade ou basicidade da água e é importante em cada etapa do tratamento (coagulação/floculação, desinfecção, entre outras). Uma água muito ácida indica um elevado potencial corrosivo, e isto pode causar danos na própria estação de tratamento, assim como em todo o sistema de distribuição. Se a água apresenta características básicas também podem ser causados danos na rede de distribuição pela formação de incrustações.
- *Alcalinidade:* uma água alcalina tem a capacidade de neutralizar ácidos. Esta característica influencia no processo de

coagulação, na redução da dureza da água e na prevenção da corrosão das canalizações das redes de distribuição.

- *Acidez*: este parâmetro indica a capacidade da água em reagir com uma base forte, em determinado pH. A acidez promove a corrosão de materiais metálicos e também influencia nas taxas das reações químicas e nos processos biológicos.
- *Dureza*: é determinada pela presença de sais de cátions polivalentes alcalino-terrosos e outros metais em menor grau, tais como os bicarbonatos, sulfatos e cloretos de cálcio, magnésio, ferro, alumínio, manganês, estrôncio e zinco. Uma das características de uma água dura é a impossibilidade de formar espumas como sabão. Além disso, também produz incrustações nos sistemas de distribuição e armazenamento de água.
- *Ferro e Manganês*: estes dois elementos conferem à água um sabor amargo adstringente e coloração marrom-amarelada e turva, decorrente da oxidação dos mesmos, formando um precipitado. Além disso, provocam manchas em sanitários e roupas, e também favorecem o crescimento de bactérias.
- *Oxigênio dissolvido*: a concentração de O_2 contido na água irá depender da quantidade e do tipo de matéria orgânica presente na mesma bem como da temperatura. O oxigênio pode oxidar compostos responsáveis pela deterioração de canalizações e caldeiras, por exemplo.

Outra característica fundamental da água é o fator biológico, já que esta é um veículo na transmissão de doenças. As impurezas presentes na água incluem os microrganismos como bactérias, vírus, protozoários e as algas, que provocam sabor e odor desagradáveis, além de interferir em etapas do tratamento, como na obstrução de filtros. Estes parâmetros podem ser determinados por meio de exames bacteriológicos e hidrobiológicos (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1998).

3.2 FERRO E MANGANÊS EM ÁGUAS NATURAIS

Os sais dissolvidos na água ou no sedimento são essenciais aos organismos vivos. Alguns destes sais são necessários em quantidades moderadas, tais como, os sais de cálcio, magnésio, potássio e ferro, e outros devem ser consumidos em menor quantidade como o manganês, zinco, cobre, molibdênio e cobalto (ZAMBETTA, 2006).

Os efeitos de uma substância química, especificamente dos metais, sobre a biota dependem da forma física e química desses metais no sistema, ou seja, da sua especiação (SODRÉ, 2005). Por exemplo, o Fe(II) está presente no corpo humano complexado à hemoglobina, cuja função é transportar o oxigênio. A nível celular, o ferro catalisa algumas reações, resultando na geração de radicais livres de oxigênio, particularmente o radical hidroxila, que potencialmente pode causar dano oxidativo celular (BURY; GROSELL, 2003).

Na água, a especiação do Fe, isto é, a maneira como este elemento se encontra pode ser na forma livre ou complexada, como íon divalente (+2) ou trivalente (+3), em estado coloidal ou disperso (Figura 2). Em condições de aerobiose, os íons ferrosos (Fe^{+2}), que são solúveis, são convertidos a íons férricos (Fe^{+3}) formando hidróxidos de ferro insolúveis.

A ingestão de Fe, quando 5 a 10 vezes maior que a necessária, pode causar lesões no pâncreas com aparecimento de diabetes, incidência de carcinoma hepático e pigmentação na pele (LIMA; PEDROZO, 2001). A Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro de 2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) determina os valores da Ingestão Diária Recomendada (IDR) de Fe para uma pessoa adulta cerca de 14 mg (BRASIL, 2005b).

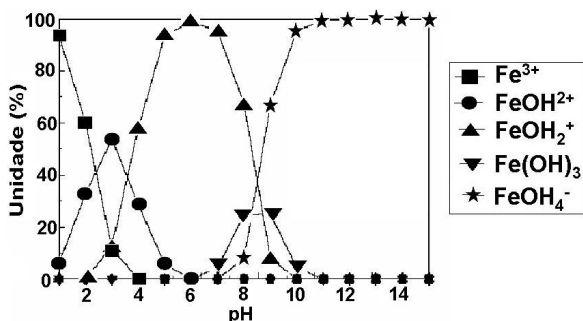


Figura 2. Diagrama de especiação do Fe^{3+} . (adaptado de Katsoyiannis e Zouboulis, 2002).

A presença de Mn em águas naturais depende do valor do pH (Figura 3). Em geral, em pH 4-7, predomina-se a forma Mn(II) que está associada ao carbonato, o qual possui baixa solubilidade. O Mn(IV), está associado ao dióxido de manganês (MnO_2), que é um composto insolúvel, não se forma em águas naturais já que sua formação e precipitação acontece em águas com pH acima de 8, o que não é muito comum.

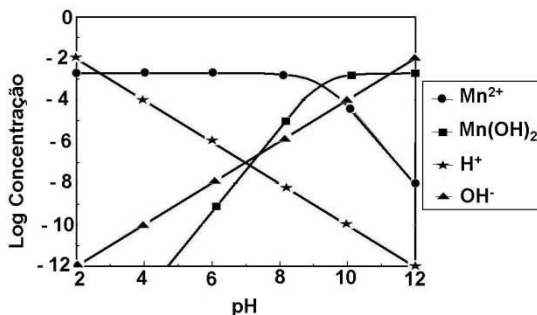


Figura 3. Diagrama de espécies químicas do Mn em solução aquosa com 1,82 mM de Mn^{2+} . (adaptado de Taffarel e Rubio, 2009).

O Mn é um elemento essencial na fisiologia animal, por exemplo, atua na formação dos ossos e no metabolismo de carboidratos e lipídios. A toxicidade deste elemento é limitada pela baixa absorção gastrointestinal e pela rápida eliminação. Por outro lado, se ingerido em grande quantidade pode causar inflamações nos pulmões, dor de cabeça e náuseas (MARTINS; LIMA, 2001). Para isso a Resolução RDC nº 269/2005 da ANVISA determina um valor de IDR de Mn para uma pessoa adulta de cerca de 2,3 mg.

Em águas de abastecimento, a presença em excesso de Fe e Mn pode causar problemas operacionais, incrustações nas redes de distribuição, manchas em utensílios de cozinha, acessórios de banho e roupas. Além disso, deixam a água com uma coloração marrom-amarelada e conferem indesejável sabor e odor a mesma, contribuindo também para a dureza da água. (GARCÍA-MENDEIETA; SOLACHE-RIOS; OLGUÍN, 2009; TEKERLEKOPOULOU; VASILIAIDOU; VAYENAS, 2006; CERRATO et al., 2006; SHARMA et al., 2005).

3.3 REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS

3.3.1 Métodos convencionais de remoção de Fe e Mn

Os métodos convencionais de remoção do Fe(II) e o Mn(II) dissolvidos via precipitação geralmente requerem o uso de oxidantes fortes, como permanganato de potássio, cloro, hipoclorito de sódio, dióxido de cloro ou ozônio, para formar compostos insolúveis de Fe(III) e Mn(IV) que são removidos via decantação e/ou filtração. No entanto, vários desses reagentes podem formar compostos indesejáveis e muito nocivos à população, como por exemplo, trihalometanos que são potencialmente cancerígenos (EL ARABY; HAWASH; EL DIWANI, 2009; ROCCARO et al., 2007).

Outro método de remoção destes elementos, a oxidação através de aeração, seguida de filtração, caracteriza-se por ser um processo lento, a menos que o valor do pH esteja acima da neutralidade. Além disso, o resíduo gerado precisa ser neutralizado antes do lançamento nos corpos hídricos (VAGLIASINDI et al., 2007).

Alguns compostos químicos usados no processo de tratamento de água na etapa de floculação, como sulfato de alumínio, também podem facilitar a precipitação dos contaminantes. Contudo, esses reagentes geram resíduos com elevados teores de metais, especialmente o alumínio, apresentando sérios problemas ambientais e elevados custos adicionais no tratamento e/ou disposição do lodo, além de estarem associados a doenças como osteomalacia, encefalopatia por diálise e anemia microcítica, havendo também suspeitas de provocar o Mal de Alzheimer e esclerose múltipla (MERCÊ et al., 2008; MENDES; COELHO, 2007).

Os métodos convencionais de remoção de íons metálicos em águas muitas vezes se tornam inviáveis na prática, devido ao aumento do número de etapas a serem realizadas em uma ETA. Por exemplo, após um processo de precipitação de íons, sejam na forma de hidróxidos, óxidos, carbonatos ou sulfatos, é necessária a filtração dos sólidos suspensos e a clarificação da água tratada. Além dos elevados custos com produtos químicos e consumo de energia, outra desvantagem da adição de reagentes químicos, é a formação dos sub-produtos que podem colocar em risco a saúde da população e causar impactos secundários ao meio ambiente caso o gerenciamento dos resíduos gerados durante o processo de tratamento não seja criterioso (KATSOYIANNIS; ZOUBOULIS, 2004; MADEIRA, 2003).

3.3.2 Métodos não convencionais de remoção de Fe e Mn

Muitos são os produtos e técnicas desenvolvidas para a remoção de contaminantes, que visam sua aplicação em escala real. Atualmente, estão disponíveis algumas técnicas e materiais capazes de remover Fe e Mn, dentre eles podem-se citar os seguintes:

a) *Filtração biológica*

A biotecnologia tem recebido muita atenção nos últimos anos e gradualmente está se tornando uma ótima alternativa para o controle e remoção de metais devido ao seu grande potencial de aplicação.

O processo de biossorção é um exemplo dessa biotecnologia, pois utiliza espécies naturais incluindo bactérias, fungos e algas denominados de biossorbentes. Este processo pode ser definido como a remoção biológica de espécies metálicas e metalóides. O mecanismo responsável pela biossorção pode estar associado aos processos de troca iônica, complexação, adsorção, interações eletrostáticas, microprecipitação, entre outros (VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008).

Os biossorbentes têm a propriedade de seqüestrar os metais e diminuir a concentração dos mesmos. Estes biossorbentes podem seqüestrar com muita eficiência e rapidamente os íons metálicos em soluções complexas, sendo também ideais para os tratamentos de águas residuárias. A capacidade desses microrganismos em acumular elementos metálicos foi observada primeiro sob o ponto de vista toxicológico. Porém, pesquisas revelaram que a biomassa microbiana inativa/morta pode passivamente ligar metais via mecanismos físico-químicos. Alguns tipos de biossorbentes têm a capacidade de assimilar qualquer tipo de metal, enquanto outros são mais específicos (WANG; CHEN, 2009).

A aplicação de filtros biológicos em ETAs é uma alternativa viável para a remoção de contaminantes. No caso da remoção de Fe e Mn, uma ampla variedade de bactérias é conhecida por catalisar a oxidação destes elementos, formando óxidos de ferro e manganês, que ficam retidos no material suporte, sem a necessidade de posterior clarificação da água. Em particular, a oxidação pode ser feita por bactérias do gênero *Leptothrix*, *Crenotrix*, *Hyphomicrobium*, *Siderocapsa*, *Metallogenium*, *Pseudomonas spp*, *Bacillus sp*. (TEKERLEKOPOULOU; VASILIADOU; VAYENAS, 2008).

As vantagens do processo de oxidação biológica em relação aos métodos físico-químicos convencionais são os baixos custos operacionais e de manutenção, devido à possibilidade da filtração ser realizada em um único estágio e sem a aplicação de produtos químicos (TAKEDA et al., 2009). Uma das principais desvantagens deste processo é o longo período de tempo requerido para o desenvolvimento e estabilização do biofilme bacteriano, na ordem de meses. Além disso, é importante o controle criterioso das condições operacionais, tendo em vista a sensibilidade das bactérias às condições ambientais (TEKERLEKOPOULOU; VASILIADOU; VAYENAS, 2008).

b) Filtração em membranas

O processo de filtração em membranas é a principal inovação tecnológica para os processos de tratamento de água e esgoto. Esta tecnologia oferece uma grande diversidade de aplicações e isto não é observado em outras técnicas. No entanto, a aplicação das membranas dependerá das características da água a ser tratada, sendo muitas vezes necessário um pré-tratamento para evitar a colmatação dos poros da membrana, que diminui a eficiência e pode até provocar sua inutilização (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

As membranas são constituídas de material polimérico ou cerâmico, que apresentam diferentes porosidades. Estes poros são responsáveis por todas as propriedades que tornam as membranas úteis em suas diversas aplicações, tanto para separar partículas não dissolvidas como para fracionar moléculas dissolvidas de diferentes massas molares. Como barreiras seletivas que atuam como uma espécie de filtro, as membranas são capazes de promover separações em sistemas onde os filtros comuns não são eficientes (DIAS, 2006).

Em função do diâmetro de poro da membrana, dos materiais que é capaz de separar e da pressão necessária para efetuar o processo de filtração, a tecnologia de membranas é classificada em microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose reversa (OR), diálise e eletrodialise (ED). No Brasil, o processo de separação por membranas mais difundido no tratamento de água é a osmose reversa, com a principal finalidade de dessalinização. Para a remoção de íons divalentes, como por exemplo, o ferro e o manganês, os processos de nanofiltração e eletrodialise são os mais utilizados (METCALF; EDDY, 2003). Contudo, a remoção através da membrana só acontece se ocorrer a pré-oxidação dos elementos, sendo necessário adicionar reagentes químicos para a formação de óxidos de manganês e ferro antes da

filtração, elevando ainda mais o custo operacional (VAGLIASINDI et al., 2007).

Esta tecnologia é empregada em muitos países desenvolvidos, no entanto, no Brasil, sua aplicação em escala real ainda é pequena. Isto pode ser devido ao elevado custo associado a esta técnica em comparação com as tecnologias disponíveis, já que no país não há produção de membranas em larga escala (MIERZWA et al., 2008).

c) Filtração adsortiva

O mecanismo de adsorção consiste na distribuição do adsorvato entre duas fases (solução e adsorvente), o qual pode ser descrito pela cinética (mecanismo de adsorção e dessorção) e pelo estado de equilíbrio no processo. Este mecanismo pode ocorrer de forma física, um fenômeno reversível onde ocorre a formação de multicamadas, ou ainda uma adsorção química (ou quimissorção), assim denominada, pois ocorrem interações iônicas entre o material adsorvente e o adsorvato formando monocamadas (VITALI, 2008).

A filtração adsortiva é uma técnica de remoção que vem sendo explorada por pesquisadores, pois constitui em uma alternativa interessante para a remoção de contaminantes inorgânicos de soluções. De acordo com Katsoyiannis e Zouboulis (2002), uma fina camada de óxidos ou hidróxidos de íons metálicos é aderida ao material filtrante, que permite a sorção simultânea de metais solúveis, assim como a remoção de materiais particulados pela filtração. Por exemplo, os óxidos/hidróxidos de ferro, têm ponto de carga zero na faixa de pH 7-9, acima desta faixa de pH estão presentes na forma aniônica monomérica $[\text{Fe}(\text{OH})^4]$, como pode ser observado na Figura 2. Logo, juntamente com a remoção de íons Fe por precipitação, dependendo do pH os óxidos/hidróxidos de Fe precipitados também podem agir como adsorventes de cátions metálicos. A vantagem da filtração adsortiva em relação à tecnologia convencional é a produção de menor quantidade de lodo tóxico e, além disso, pode ser considerada mais econômica e eficiente (BARBOSA, 2009).

3.3.3 Exemplos de materiais utilizados como meio filtrante para remoção de ferro e manganês

a) *GreenSand Plus*TM

O GreenSand Plus é um meio filtrante granular de coloração escura, que pode ser aplicado em filtros de camada única ou dupla (GreenSand Plus + carvão antracito).

A camada superficial de dióxido de manganês do GreenSand PlusTM (INVERSAND COMPANY, 2009) promove a reação de oxidação dos compostos de ferro, manganês e sulfeto de hidrogênio. Este material é muito eficiente em operações de elevada temperatura e diferentes pressões. Esta tolerância a elevadas pressões supri a necessidade pela retrolavagem durante um longo tempo. No entanto, para garantir a eficiência, a água a ser tratada deve ter seu pH ajustado na faixa de 6,2-8,5.

O Greensand PlusTM resiste a condições de operação em que as águas contenham baixo teor de SDT (sólidos dissolvidos totais) e dureza. Além disso, a regeneração deste produto deve ser feita aplicando permanganato de potássio (KMnO₄) ou cloro. Uma desvantagem da aplicação deste produto é o preço elevado (US\$ 69,00 a embalagem com 40 kg).

b) *Birm*[®]

Este produto foi desenvolvido por Clack Corporation (2009) e é um excelente meio filtrante para a remoção de ferro e manganês, promovendo a oxidação dos mesmos. Este material pode ser aplicado em sistemas de tratamento de água com filtração por gravidade ou filtração operada por pressão.

Em águas subterrâneas, o ferro dissolvido é encontrado na forma de bicarbonato de ferro (Fe(HCO₃)₂) devido ao excesso de dióxido de carbono livre. Sabendo que o Fe(HCO₃)₂ não é filtrável, Birm[®] atua como um catalisador insolúvel na reação entre o oxigênio dissolvido e os compostos de ferro solúveis, aumentando a reação de oxidação de Fe²⁺ para Fe³⁺ produzindo hidróxido férrico, que é insolúvel e pode ser facilmente filtrado. Para isto o pH deve estar acima de 6,8. Já para a remoção de compostos de manganês, a água tratada deve ter o valor de pH entre 8,0-9,0 para ótimos resultados.

Algumas vantagens podem ser citadas, como por exemplo, este material apresenta longo tempo de vida, grande desempenho em amplas

faixas de temperatura e sem custos com reagentes químicos para regeneração, apenas a retrolavagem é suficiente. No entanto, este produto não é comercialmente disponível no Brasil, apenas nos Estados Unidos, sendo que o seu preço é cerca de US\$ 2.000,00/m³.

c) *Clack MTM*[®]

Clack MTM[®] também foi desenvolvido por Clack Corporation. Este material é um meio granular de dióxido de manganês usado para a oxidação de ferro, manganês e sulfeto de hidrogênio. O valor do pH pode estar tão baixo quanto 6,2 e o oxigênio dissolvido não é essencial.

Uma desvantagem deste material, é que após o seu uso, este deve ser regenerado com solução de KMnO₄ ou cloro. O MTM[®] requer regeneração contínua ou intermitente para manter seu poder oxidante. A condição operacional requer o pH entre 6,2-8,5.

d) *Carvão ativado*

O carvão ativado é muito utilizado por apresentar grande capacidade de remoção de íons metálicos, isto se deve a elevada área superficial específica decorrente da alta porosidade do material, além de ter grande afinidade por compostos poluentes, tais como corantes orgânicos, agrotóxicos, trihalometanos, pesticidas e matéria orgânica natural (DA ROCHA et al, 2006; YARDIM et al., 2003). Outra explicação para esta grande afinidade se deve aos grupos funcionais na superfície do carvão que tem afinidade por estes adsorvatos. O carvão ativado também tem a propriedade de reduzir o sabor e odor da água (OKONIEWSKA et al., 2007; FRANCISCHETTI, 2004; STRELKO; MALIK, 2002).

A preparação do carvão ativado pode ser feita de minerais carbonáceos naturais tais como a madeira, o carvão mineral, casca de nozes, cocos, turfas, entre outras, através de processos térmicos envolvendo a desidratação e carbonização, seguido da aplicação de vapor quente (CLAUDINO, 2003). Este processo eleva o custo do material, inviabilizando sua aplicação, uma vez que é necessária a reativação do mesmo após a saturação (MADEIRA, 2003).

e) *Carvões adsorventes*

Diferentemente dos carvões ativados, os carvões adsorventes são materiais formados por minerais e utilizados sem tratamento térmico, o

que reduz o custo do produto final para comercialização tornando seu emprego economicamente viável.

Madeira (2003) desenvolveu um carvão adsorvente e observou que a filtração acompanhada por adsorção consiste em um processo vantajoso, já que remove íons metálicos reduzindo a concentração dos mesmos quando comparados com o processo convencional de coagulação. Além disso, a formação de lodo é pequena e o custo operacional é reduzido.

Um exemplo de carvão adsorvente disponível comercialmente é o carvão Carbotrat Premium[®], fabricado pela Carbonífera Criciúma S.A em Santa Catarina. Este apresenta em sua composição óxidos e hidróxidos de ferro e carvão mineral. Este material pode ser utilizado no tratamento de água potável, água industrial e tratamento terciário de efluentes industriais. O Carbotrat Premium[®] atua como meio filtrante na remoção física de cor e turbidez e como meio adsorvente na remoção química de cátions e ânions solúveis na água. O tempo de vida útil estimado é de dois anos para a regeneração química da superfície do material. O valor ideal de pH para a remoção de ferro, indicado pelo fabricante, é superior a 6,5. No estudo para a remoção de manganês, o pH ideal deverá ser superior a 8,0.

f) Zeólitas

Outro tipo de adsorvente aplicado no tratamento de águas são as zeólitas, minerais formados por uma estrutura tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 . As zeólitas Possuem cavidades e canais regulares e de tamanho molecular, nos quais pode haver movimentação de moléculas de água. O desbalanceamento de cargas provocado pelo Al estrutural, que é trivalente, é compensado por cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Esta condição confere às zeólitas a propriedade de troca iônica (DAL BOSCO; JIMENSEZ; CARVALHO, 2004).

As zeólitas têm a capacidade de trocar íons presentes na água, auxiliando na remoção de íons como cálcio e magnésio, diminuindo a dureza das mesmas. Além disso, são excelentes para a remoção de íons metálicos, devido às suas propriedades físico-químicas, tais como, cristalinidade, estabilidade térmica, cadeia bem definida, seletividade iônica, etc. Além disso, é destacável a possibilidade de reutilização sem perder a capacidade de adsorção (SOLACHE-RÍOS; GARCÍA-MENDIETA; OLGUÍN, 2009; DIMIRKOU; DOULA, 2008; FONSECA; OLIVEIRA; ARAKAKI, 2006).

As zeólitas naturais têm baixa capacidade de troca-iônica e são comumente tratadas por métodos químicos ou físicos após serem utilizadas. As soluções de cloreto de sódio são amplamente empregadas para ativar zeólitas e aumentar a sua capacidade de adsorção (TAFFAREL; RUBIO, 2009).

A zeólita Controll MF. 574[®] é um exemplo de material adsorvente. Esta zeólita é fabricada pela empresa Controll Master Industrial, situada em Sete Lagoas – MG. Este material é um meio filtrante catalítico, esterilizado e ativado, à base de zeólitas naturais e sintéticas. Apresenta uma coloração escura e forma granular. O tempo de vida útil estimado para este material é de oito anos. O valor ideal de pH para a remoção de metais, indicado pelo fornecedor, é superior a 6,5.

Diante do que foi exposto, a técnica escolhida no presente estudo para a remoção de Fe e Mn de águas de abastecimento foi a filtração adsortiva, uma vez que a tecnologia de membranas é ainda extremamente cara e os meios filtrantes existentes para filtração convencional não estão disponíveis no Brasil em grande escala ou requerem de reagentes químicos para sua regeneração. Por outra parte, a filtração biológica parece ser uma técnica muito interessante e de baixo custo, porém necessita-se de condições especiais e um longo tempo para o desenvolvimento da cultura das bactérias.

Como materiais adsorventes para aplicação da filtração adsortiva serão testados os materiais Carbotrat Premium[®] e Controll M.F. 574[®], já que estes são produtos de fabricação nacional e, portanto, mais baratos em relação aos importados. Além disso, esses materiais apresentam uma vida útil elevada, o que pode ser visto como uma vantagem, especialmente se forem aplicados em uma estação de tratamento de água em escala real. Desta forma, será feito um estudo comparativo entre os dois adsorventes para poder avaliar a eficiência de cada um deles na remoção de Fe e Mn de águas para abastecimento.

4. METODOLOGIA

Os estudos foram realizados no Laboratório de Reuso das Águas (LaRA) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e no Laboratório do SAE – Habitasul, ambos em Florianópolis/SC.

4.1. MATERIAIS ADSORVENTES

Como indicado anteriormente, foram realizados estudos de remoção de Fe e Mn com dois tipos de materiais adsorventes: carvão adsorvente e zeólita.

Como carvão adsorvente foi utilizado o carvão Carbotrat Premium[®], fornecido pela Carbonífera Criciúma S.A em Santa Catarina. Para os ensaios com este adsorvente foi utilizada a granulometria de 0,75 - 1,20 mm. As propriedades físicas do material adsorvente encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Características físicas do Carbotrat Premium[®].

Parâmetros	Carbotrat Premium [®]	Valores	Norma
Granulometria (mm)	0,75 - 1,20	-	-
Massa específica real (g cm ⁻³)	1,60 ± 0,02	≥ 1,4	NBR 14.234
Massa específica aparente (g cm ⁻³)	0,93 ± 0,02	N.A*	MB – 3413
Umidade (% em massa)	1,00 ± 0,10	≤ 2,50	NBR 14.234
Tamanho efetivo (mm)	0,75 - 0,85	N.A*	NBR 14.234
Coefficiente de Uniformidade	1,35 - 1,45	< 1,70	NBR 14.234

* N.A. = não aplicável (Adaptado de Catálogo Carbotrat Premium[®] – CARBONÍFERA CRICIÚMA S.A.)

Como zeólita foi utilizada a zeólita Controll MF. 574[®], que foi fornecida pela Empresa Controll Master Industrial, situada em Sete Lagoas – MG. A granulometria utilizada para os ensaios foi de 0,355 – 0,850 mm. Suas propriedades físicas se encontram na Tabela 2.

Tabela 2. Características físicas da zeólita Controll M.F. 574[®].

Parâmetros	Controll MF. 574 ^{®*}
Granulometria (mm)	0,355 - 0,850
Coloração	Marrom escuro
Forma	Granular
Densidade (g cm ⁻³)	1,9 - 2,0
Dureza (Moh)	3 - 5
Coefficiente de Uniformidade	< 1,60

*(Adaptado do Catálogo Controll M.F. 574[®] – CONTROLL MASTER).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

4.2.1 Análises morfológica e elementar

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), por meio da incidência de elétrons acelerados e localizados, fornece informações sobre a microestrutura de amostras permitindo visualizar a porosidade de um material, assim como sua imagem tridimensional e detalhes da estrutura da amostra. As interações elétrons-amostra geram raios-X que informam a composição química semi-quantitativa do material que está sendo analisado (DA ROCHA, 2006).

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (Philips XL 30) com microsonda de energia dispersiva de raio-X (EDX) acoplada, disponível no Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro em um metalizador P-S2 *Diod Sputtering System*.

4.2.2 Difração de raios-X

A difração de raios-X é aplicada na identificação e caracterização de materiais como catalisadores e peneiras moleculares entre outras, ou seja, materiais cristalinos que tem seus átomos arrumados de uma maneira periódica e tridimensional. Cada átomo do sólido cristalino contribui para o espectro de difração obtido. Também é aplicada para caracterização de materiais semicristalinos e amorfos.

Os dados obtidos com o difratograma fornecem muitas informações sobre o material desde a estrutura cristalina das fases presentes, passando pela detecção e medida de defeitos do cristal até a determinação do tamanho cristalino (MACEDO, 2003).

As medidas de difração de Raios-X foram obtidas pelo método do pó, em Difrátometro Philips X'Pert, com radiação $\text{Cu K}\alpha$, com λ 1,54056 Å. A varredura em 2θ foi feita a 0,01 graus a cada 2 segundos.

4.3 ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

O uso dos adsorventes comerciais requer um procedimento de lavagem prévio a sua utilização. No entanto, para garantir que as águas de lavagem possam ser lançadas num corpo receptor, foi realizado um ensaio de lixiviação a fim de avaliar as características do lixiviado e determinar se estas estão adequadas ao padrão de lançamento de efluentes da Resolução 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (BRASIL, 2005).

Para isso, amostras de 10 g dos respectivos materiais adsorventes foram misturadas com 200 mL de água ultra-pura (pH = 6,21) em recipientes de 500 mL. Estes recipientes foram colocados em um agitador a 29 rpm por um período de 18 horas, em temperatura ambiente. Após o término da agitação, os lixiviados foram filtrados em membrana de acetato de celulose (porosidade de 0,45 μm) para a remoção dos sólidos suspensos, e em seguida, determinou-se o pH (pHmetro Alfakit – AT 310). Os filtrados foram acondicionados em frascos de polietileno e acidificados com HNO_3 (1,0%) para posteriores análises químicas por Espectrometria de Massas Indutivamente Acoplado ao Plasma (ICP-MS) (modelo Elan 6000 (Perkin Elmer-Sciex, Thornhill, ON, Canadá). (HONG; JO; YUN, 2009)

4.4 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

4.4.1 Lavagem dos materiais adsorventes

Previamente à realização dos ensaios de adsorção realizou-se um procedimento de lavagem dos materiais adsorventes para verificar a possível liberação de Fe e Mn para a solução. Para isso, em erlenmeyers de 500 mL adicionou-se 100 g dos adsorventes, juntamente com 300 mL de água ultra-pura. Estes erlenmeyers foram colocados em um shaker (Reciprocal shaker – 3506-1) sob agitação constante (13 batidas/minuto)

durante o período de uma hora. Uma alíquota do sobrenadante foi retirada e analisada a fim de verificar a concentração de Fe e Mn presente. O procedimento foi repetido até o momento em que a concentração dos íons remanescentes se mantivesse constante e no menor valor possível. Após a lavagem dos adsorventes, os mesmos foram acondicionados em bandejas a fim de secar ao ar livre. A partir daí, os ensaios de adsorção em batelada puderam ser realizados.

4.4.2 Isoterma de adsorção de Fe e Mn

As isotermas de adsorção permitem determinar a capacidade de adsorção de um adsorvente (carvão adsorvente ou zeólita), e facilitar a seleção do adsorvente mais adequado, assim como as quantidades requeridas.

Para a realização dos ensaios de isoterma de adsorção foram preparadas soluções sintéticas combinadas de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de diferentes concentrações (0,05 a 100 mg L^{-1}). Estas soluções tiveram seu pH ajustado com solução tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ para o um pH próximo ao valor encontrado em águas naturais.

Em erlenmeyers individuais (125 mL) foram pesados 0,2000g dos materiais adsorventes (carvão adsorvente ou zeólita) e adicionados 50 mL de amostra com concentração de Fe e Mn conhecidas. O tempo de agitação foi de 24 horas para certificar-se de que o tempo de equilíbrio fosse atingido. Os sobrenadantes foram filtrados em membrana de acetato de celulose (porosidade de $0,45 \mu\text{m}$) para a remoção dos sólidos suspensos. Os filtrados foram acondicionados em frascos de polietileno para a determinação direta das concentrações remanescentes de Fe e Mn, empregando os métodos colorimétricos Ferrozine[®] (L.D. = $0,009 \text{ mg L}^{-1}$) e PAN[®] (L.D. = $0,007 \text{ mg L}^{-1}$) respectivamente, e utilizando o Espectrofotômetro HACH – DR/4000U (APHA, 2005).

4.4.3 Cinética de adsorção de Fe e Mn

Os ensaios cinéticos em batelada foram realizados a fim de determinar o tempo necessário para estabelecer as condições de equilíbrio e a cinética de adsorção para os elementos Fe e Mn.

Para os ensaios cinéticos coletaram-se amostras (2000 mL) de água bruta (AB) proveniente do manancial de captação da ETA de Jurerê Internacional. As amostras foram acondicionadas em recipientes de

plásticos previamente limpos e as mesmas foram armazenadas em geladeira.

Soluções sintéticas (SS) combinadas de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram preparadas a fim de permitir uma comparação do perfil cinético da água bruta e verificar se a possível presença de substâncias húmicas nesta última interfere na remoção de Fe e Mn pelos adsorventes. Os pH destas soluções foram ajustados com solução tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ para um valor próximo ao pH das amostras de água bruta coletadas. A Tabela 3 apresenta as características físico-químicas das amostras utilizadas nos ensaios cinéticos.

Tabela 3. Características físico-químicas determinadas para as amostras dos ensaios cinéticos.

Parâmetros	Carvão adsorvente		Zeólita	
	AB*	SS*	AB*	SS*
pH	7,35	6,85	7,90	7,20
Condutividade (mS cm^{-1})	0,305	4,28	0,374	6,20
Turbidez (UT)	3,79	-	4,70	-
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	24	24	20	20
Fe (mg L^{-1})	0,645	0,668	0,322	0,216
Mn (mg L^{-1})	0,273	0,381	0,123	0,136

*AB – água bruta; SS – solução sintética;

Em erlenmeyers individuais (125 mL) foram pesados 0,5000g do material adsorvente e adicionados 50 mL de amostra (AB ou SS) de concentração de Fe e Mn conhecidas. O tempo de agitação variou entre 5 – 300 min. Durante os primeiros 50 min de agitação coletaram-se amostras a cada 5 min e posteriormente a cada hora. Os sobrenadantes foram filtrados em membrana de acetato de celulose (porosidade de $0,45 \mu\text{m}$) para a remoção dos sólidos suspensos. Os filtrados foram acondicionados em frascos de polietileno para a determinação direta das concentrações remanescentes de Fe e Mn, empregando os métodos colorimétricos Ferrozine[®] e PAN[®], respectivamente, e utilizando o espectrofotômetro Hach – DR/4000U.

4.5 FILTROS EM ESCALA LABORATORIAL

Em escala laboratorial foram construídas duas colunas, uma contendo como material adsorvente o carvão Carbotrat Premium[®] e a

outra contendo a zeolita Controll MF. 574[®], para a remoção simultânea de Fe e Mn da água de diferentes etapas do processo de tratamento da ETA. Estas colunas consistem em um tubo de PVC de 160 cm de altura e 5 cm de diâmetro. No topo deste filtro foi fixado um bocal para a entrada da água por gravidade a ser tratada e 10 cm abaixo fixou-se um extravasor para a retrolavagem do meio filtrante. As duas colunas foram constituídas por 70 cm de altura de camada adsorvente, e como camada suporte utilizou-se 10 cm de areia (granulometria, 2,4-3,2 mm) e, abaixo de uma malha, 15 cm de espaço vazio para a drenagem do sistema. A fonte de alimentação foi proveniente de um reservatório d'água próximo ao filtro.

A Figura 4 representa o sistema de filtração em escala laboratorial para ambos os adsorventes.

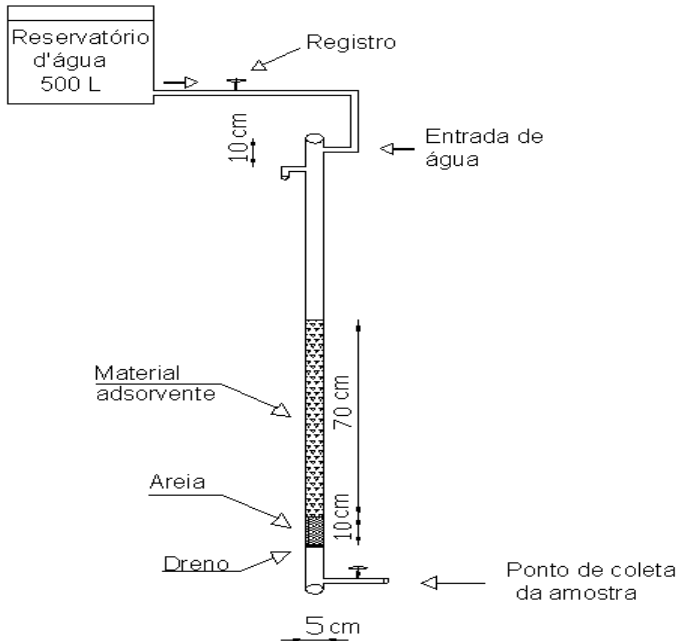


Figura 4. Esquema do sistema de filtração em escala laboratorial.

Os ensaios de filtração adsortiva foram realizados com diferentes águas da ETA (água bruta, água aerada e água decantada), para avaliar

com qual destas águas os adsorventes apresentariam melhor eficiência de remoção de Fe e Mn.

Antes do início dos ensaios, os materiais filtrantes foram retrolavados durante 24 horas para eliminar as impurezas provenientes do processo de fabricação aplicando-se uma taxa de $12 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Os ensaios foram realizados durante um período de seis horas e para cada tipo de água foram aplicadas três taxas diferentes de filtração, de modo que o tempo de contato com os materiais adsorventes fosse maior que três minutos, conforme indicado pelos fabricantes. As taxas de filtração e os respectivos tempos de contato para cada ensaio estão listados na Tabela 4. Nas primeiras duas horas, foram coletadas amostras a cada meia hora e posteriormente as amostras foram coletadas a cada hora. As concentrações de Fe e Mn foram determinadas utilizando um espectrofotômetro HACH (ODYSSEY - DR 2500) empregando os métodos colorimétricos Ferrozine® e PAN®, respectivamente.

Ao término de cada ensaio e a cada troca de água da ETA, os materiais adsorventes foram retrolavados aplicando-se uma taxa de $12 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ por aproximadamente 12 horas para a remoção das substâncias retidas.

Os experimentos permitiram determinar qual o tipo de água que teve as menores concentrações de Fe e Mn após filtração, assim como selecionar o material adsorvente mais adequado, para efetuar os testes em escala piloto na ETA.

Tabela 4. Taxas de filtração aplicadas nos diferentes ensaios do sistema de filtração em escala laboratorial.

	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
Taxa ($\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	1,53	4,59	9,18
Q (L h^{-1})	3,0	9,0	18
Tempo de contato (min)	27,5	9,16	4,58

4.6 FILTRO EM ESCALA PILOTO

Uma vez determinado pelos ensaios anteriores o lugar mais adequado para situar um filtro em escala piloto, procedeu-se à montagem do mesmo. A estrutura do filtro piloto consistiu em um tubo de acrílico de 350 cm de altura e 14,5 cm de diâmetro interno. No topo deste filtro fixou-se um bocal para a entrada da água a ser filtrada e 90

cm abaixo um extravasor foi conectado para a saída da retrolavagem. A camada filtrante foi constituída de 70 cm de material adsorvente (escolhido através da etapa anterior), 20 cm de areia (granulometria, 2,4-3,2 mm), e ainda 40 cm de camada suporte (pedriscos e pedregulho) (Figura 5). Para evitar a proliferação de algas no filtro, o mesmo foi recoberto com um filme plástico preto.

Inicialmente, o material adsorvente foi retrolavado para eliminar as impurezas provenientes do processo de fabricação, aplicando-se uma taxa de $1308 \text{ m}^3/\text{m}^2$ dia com 15% de expansão do leito filtrante.

O filtro foi operado sob fluxo descendente com taxa de filtração constante e carga hidráulica variável. A avaliação da eficiência do filtro foi verificada mediante os ensaios de filtração, aplicando três diferentes taxas de filtração as quais estão apresentadas na Tabela 5. Os ensaios de filtração foram realizados em triplicata para cada uma das taxas empregadas. O término dos ensaios de filtração ocorreu quando a perda de carga na camada adsorvente atingiu 130 cm. Esta perda de carga foi acompanhada com o auxílio de piezômetros instalados no início e final da camada adsorvente. Ao término de cada ensaio de filtração o filtro foi retrolavado a uma taxa de $1308 \text{ m}^3/\text{m}^2$ dia até que a água estivesse límpida, aproximadamente por três horas.

A fonte de alimentação para o piloto foi proveniente de um tanque com capacidade para 2000 L, o qual foi abastecido com água decantada da ETA e o controle da vazão era feito por meio de uma bomba dosadora.

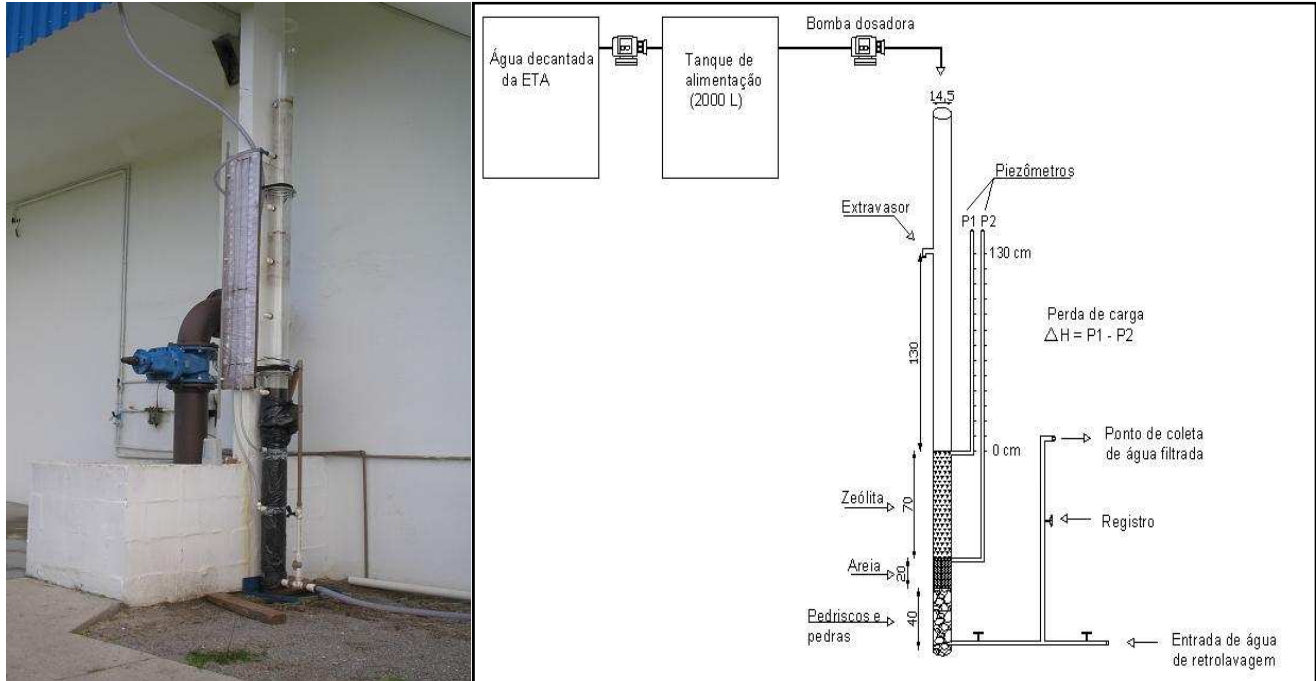


Figura 5. Esquema do sistema de filtração em escala piloto.

Durante o primeiro ensaio de filtração, a cada hora foram analisadas alíquotas das amostras filtradas para a determinação de Fe e Mn remanescentes. Já para os outros ensaios as análises de Fe e Mn foram realizadas a cada duas horas.

Para a determinação de outros parâmetros como dureza, alcalinidade, nitrato, sulfatos, entre outros, alíquotas foram analisadas apenas uma vez por dia seguindo as especificações do *Standard Methods of Examination for Water and Wastewater* conforme descrito na Tabela 6 (APHA, 2005).

Tabela 5. Taxas de filtração aplicadas nos diferentes ensaios do sistema de filtração em escala piloto.

	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
Taxa ($\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{dia}^{-1}$)	150	125	100
Q (L min^{-1})	1,72	1,43	1,15
Tempo de contato (min)	6,72	8,07	10,0

Tabela 6. Parâmetros físico-químicos a serem determinados.

Parâmetros	VMP^(a)	Método
NH₃ (mg L^{-1})	1,5	Colorimetria
NO₃⁻ (mg L^{-1})	10	Colorimetria
Fe²⁺ (mg L^{-1})	0,3	Colorimetria
Mn (mg L^{-1})	0,1	Colorimetria
Al³⁺ (mg L^{-1})	0,2	Colorimetria
SO₄²⁻ (mg L^{-1})	250	Colorimetria
Cl (mg L^{-1})	250	Colorimetria
Dureza^(b) (mg L^{-1})	500	Titulometria
Alcalinidade_(t)^(c) (mg L^{-1})	-	Titulometria
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	-	Condutimetria
pH	6,0 – 9,5	Potenciometria
Turbidez (UT)^(d)	1	Nefelometria
Cor aparente (uH)^(e)	15	Colorimetria

^(a) VMP – Valor Máximo Permitido, segundo a Portaria 518 do Ministério da Saúde

^(b) Dureza total

^(c) Alcalinidade total

^(d) UT – Unidade de turbidez

^(e) uH – unidade Hazen (mg Pt-Co/L)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

5.1.1 Análises morfológicas e elementares dos materiais adsorventes

As microscopias eletrônicas de varredura foram efetuadas para os materiais adsorventes, carvão Carbotrat Premium® e zeólita Controll M.F. 574® em diversas magnificações.

A Figura 6 ilustra as micrografias para o carvão adsorvente. A Figura 6(a) revela, com uma magnificação de 33 vezes, estruturas irregulares das partículas do carvão, sendo que seu tamanho médio variou entre 0,86 a 1,91 mm. Estes valores aproximados concordam com a granulometria informada pelo fabricante 0,75 – 1,20 mm. Já, a Figura 6(b) representa uma magnificação de 10.000 vezes revelando a existência de uma superfície porosa no material, a qual pode favorecer as propriedades adsorventes do mesmo.

A Figura 7 mostra a micrografia para a zeólita. A Figura 7(a) exibe uma magnificação de 33 vezes do material adsorvente. Da mesma forma que o carvão as partículas de zeólita têm uma estrutura irregular. O tamanho médio destas partículas variou entre 0,477 – 0,975 mm, isto indica um valor muito próximo a granulometria fornecida pelo fabricante (0,355 – 0,850 mm). Quando se fez uma magnificação de 10.000 vezes, Figura 7(b), foi possível observar a presença de superfícies rugosas, assim como no carvão adsorvente.

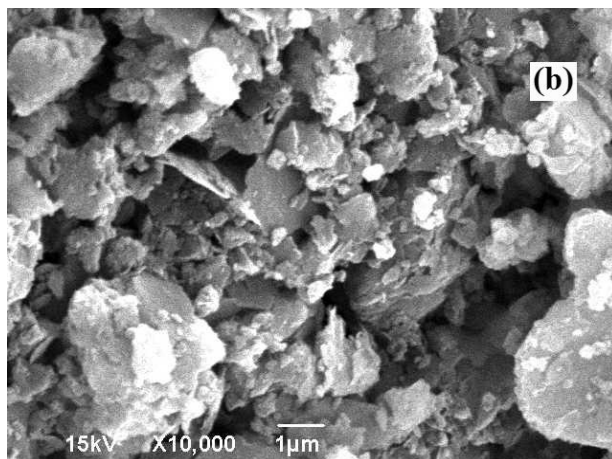
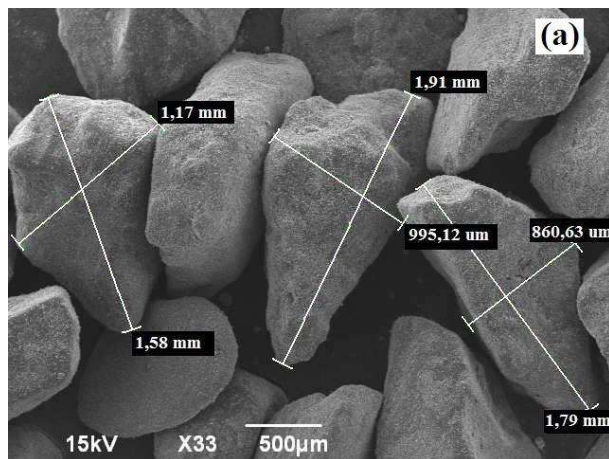


Figura 6. Microscopia eletrônica de varredura do carvão Carbotrat Premium® com magnificação de 33 vezes (a) e 10.000 vezes (b).

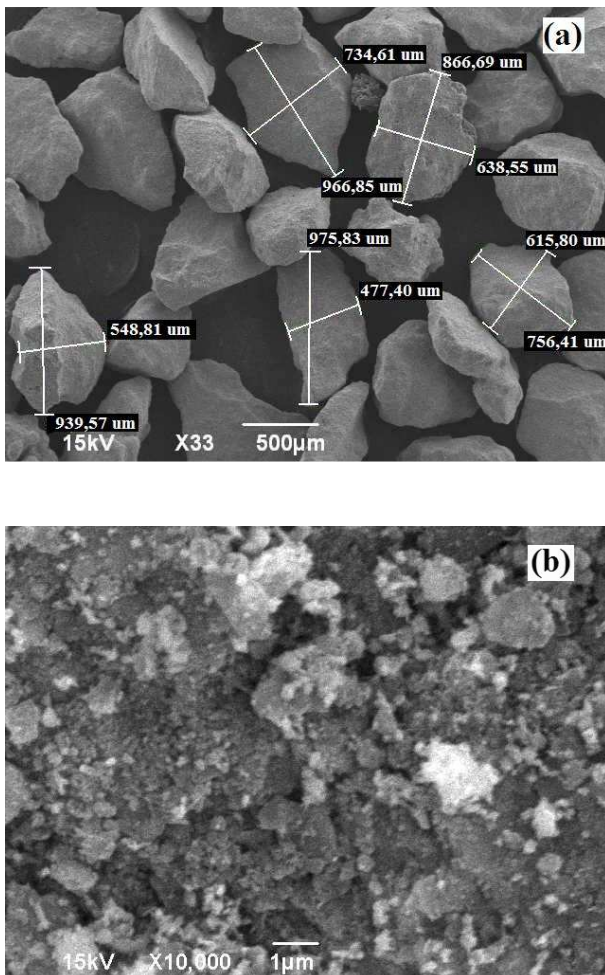


Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura da zeólita Controll M.F. 574[®] com magnificação de 33 vezes (a) e 10.000 vezes (b).

Os resultados da análise elementar semi-quantitativa da composição química dos materiais adsorventes se encontram na Tabela 7. Esta caracterização mostrou que os elementos majoritários presente no carvão adsorvente são: carbono, ferro, oxigênio e silício. Entretanto, a zeólita apresentou majoritariamente em sua composição os elementos, manganês, alumínio, ferro e oxigênio. Essa diferença na composição elementar entre os materiais, principalmente em relação ao Fe e Mn,

permite sugerir que se os adsorventes forem resinas trocadoras o carvão teria maior potencial para remover Fe, enquanto a zeólita apresentaria maior potencial para remover Mn.

Tabela 7. Resultados das análises de EDX para o carvão Carbotrat Premium[®] e para a zeólita Controll M.F. 574[®].

Elementos	Porcentagem em Massa	
	Carbotrat Premium [®]	Controll M.F. 574 [®]
C	45,89	-
O	14,80	18,08
Al	6,71	7,14
Na	1,11	-
Si	10,59	2,35
S	2,43	-
Cl	0,46	-
K	2,18	-
Ti	1,37	0,46
Mg	0,16	-
Fe	12,57	3,25
Mn	1,73	64,57
Total	100	100

5.1.2 Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma técnica de análise que fornece informações a respeito da cristalinidade da amostra, além dos tipos minerais presentes na mesma. Esta análise pôde confirmar a presença dos elementos mencionados acima (Tabela 7). Os difratogramas obtidos para o carvão adsorvente e para a zeólita estão apresentados na Figura 8. É possível observar que tanto o carvão quanto a zeólita apresenta uma estrutura semicristalina, isto é, estrutura cristalina e amorfa simultaneamente, pela presença no difratograma de picos bem definidos e de pequenas bandas. A análise dos tipos de minerais presentes na amostra foi realizada a partir da comparação por sobreposição do difratograma obtido com os difratogramas compilados em um banco de dados de um programa de computador avançado. Os principais minerais presentes na composição dos materiais adsorventes encontram-se na Tabela 8. Dentre eles, os minerais de quartzo, óxido de manganês e a magnetita estão presentes em ambos adsorventes.

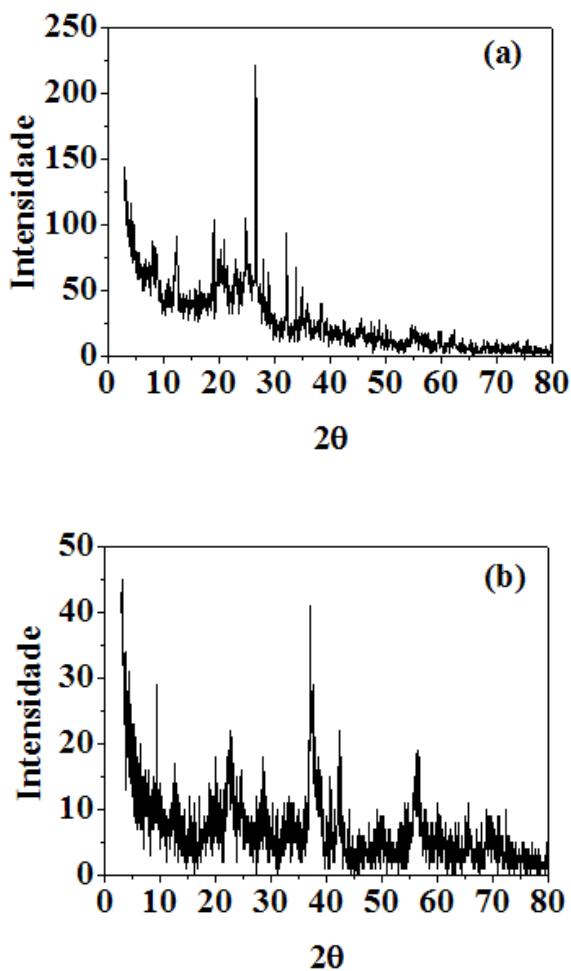


Figura 8. Espectros da análise dispersiva de raios-x das amostras do carvão Carbotrat Premium[®] (a) e zeólita Controll M.F. 574[®] (b).

Tabela 8. Composição química dos materiais adsorventes.

JCPDS*	Carvão adsorvente		JCPDS*	Zeólita	
	Minerais	Fórmula		Minerais	Fórmula
83-2466	Quartzo	SiO ₂	83-2466	Quartzo	SiO ₂
013-0162	Óxido de Manganês	Mn ₃ O ₄	013-0162	Óxido de Manganês	Mn ₃ O ₄
086-1360	Magnetita	FeO.Fe ₂ O ₃	086-1360	Magnetita	FeO.Fe ₂ O ₃
29-1488	Caulinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	083-2204	Piropo	Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂
45-1353	Greenalita	Fe ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	089-0597	Hematita	Fe ₂ O ₃
10-0404	Chamosita	(FeMgFe) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	088-0648	Groutita	MnO(OH)
29-1490	Caulinita-montmorillonita	NaO ₃ Al ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₆ 4H ₂ O			
74-0345	Moscovita	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂			
03-0055	Diquita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄			

*JCPDS – International Centre for Diffraction Data

5.2 ESTUDO DE LIXIVIAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Um dos fatores importantes a ser considerado na escolha de um material adsorvente para empregá-lo no processo de tratamento de água de abastecimento é sua adequação quanto à liberação de elementos que possam trazer riscos de contaminação dos corpos hídricos, e principalmente, riscos a saúde da população. A Tabela 9 mostra as concentrações dos elementos nos lixiviados das amostras dos materiais adsorventes, assim como os seus VMP quanto ao lançamento de efluentes pela Resolução 357/2005 do CONAMA. O pH do lixiviado em ambas as amostras sofreu um decréscimo, em relação ao pH inicial da água, ($\text{pH}_{(\text{carvão adsorvente})} = 6,03$ e $\text{pH}_{(\text{zeólita})} = 5,15$) entretanto estes valores estão dentro do VMP pela legislação. Dentre os elementos analisados, para ambos os materiais, o manganês foi o metal que mais lixiviou para a solução. Contudo, sua concentração se enquadrou nos padrões de lançamento, assim como todos os outros parâmetros avaliados.

Os materiais adsorventes apresentaram uma leve lixiviação, o que faz necessária sua lavagem previamente ao seu uso como adsorventes. Nas condições experimentais empregadas nos ensaios de lixiviação, observou-se que os elementos presentes, bem como suas concentrações, formam lixiviados com características que permitem seu lançamento em um corpo receptor sem causar problemas ambientais.

Tabela 9. Resultados dos ensaios de lixiviação dos materiais adsorventes.

	Padrões de Lançamento de efluentes (mg L^{-1})		
	Resolução 357/2005 CONAMA ^(a)	Concentração no lixiviado (mg L^{-1})	
		Carvão adsorvente	Zeólita
pH	5 – 9	6,03	5,15
As	0,5 ^(b)	$0,21 \cdot 10^{-3}$	$0,12 \cdot 10^{-3}$
Cd	0,2 ^(b)	$0,02 \cdot 10^{-3}$	$0,04 \cdot 10^{-3}$
Cr	0,5 ^(b)	$0,04 \cdot 10^{-3}$	$3,84 \cdot 10^{-3}$
Cu	1,0 ^(c)	$8,26 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$
Fe	15,0 ^(c)	0,08	0,01
Mn	1,0 ^(c)	0,53	0,45
Ni	2,0 ^(b)	0,01	0,05
Pb	0,5 ^(b)	$0,06 \cdot 10^{-3}$	$0,07 \cdot 10^{-3}$
Se	0,3 ^(b)	$5,25 \cdot 10^{-3}$	< L.D. ^(d)
Zn	5,0 ^(b)	0,19	0,02

^(a) Padrão de lançamento de efluentes em corpos d'água (Resolução 357/2005 – CONAMA); ^(b) Teor total do metal; ^(c) Concentração do metal; ^(d) < L.D. abaixo do limite de detecção da técnica.

5.3 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

5.3.1 Lavagem dos materiais adsorventes

Conforme os resultados obtidos pelos ensaios de MEV-EDX e difração de raios-X, os materiais adsorventes apresentam em sua composição óxidos de ferro e manganês provenientes do processo de fabricação. Logo, antes da realização dos ensaios de adsorção foi necessária a lavagem dos mesmos para eliminar o Fe e Mn solúveis presentes (Tabela 9), os quais poderiam lixiviar para a solução provocando interferências, uma vez que a concentração destes metais nas amostras de água a serem tratadas se encontra na faixa de 0,1-1,0 mg L⁻¹.

A Figura 9 esboça os gráficos de concentração de Fe e Mn remanescentes nas águas de lavagem em função do número de lavagens para o carvão adsorvente, Figura 9(a), e para a zeólita, Figura 9(b).

Na Figura 9(a), inicialmente observou-se uma grande liberação de Mn, conforme foi observado nos ensaios de lixiviação, porém após a terceira lavagem do material houve uma redução de 54% na concentração deste metal. Contudo, o material ainda foi lavado até o momento em que a concentração de Mn permanecesse constante, o que ocorreu a partir da sexta lavagem, onde a concentração remanescente correspondeu a 3% da inicial. Quanto à lixiviação do Fe, esta não ocorreu de forma tão significativa na primeira lavagem quanto o Mn. Todavia, realizou-se a lavagem do material a fim de minimizar as interferências do mesmo nos ensaios de adsorção. A partir da oitava lavagem o material não apresentou variação expressiva na concentração de Fe remanescente, indicando uma estabilidade do carvão adsorvente.

Diferentemente do carvão adsorvente, a zeólita precisou de um número muito maior de lavagens. Na Figura 9(b) observou-se que a lixiviação do Mn foi elevada nas seis primeiras lavagens. Este material foi então lavado até que a concentração de Mn atingisse um valor constante. Para isso foram necessárias vinte e quatro lavagens com uma redução de 94% de Mn, o dobro do número de lavagens aplicado para o carvão adsorvente. Em contraste com o comportamento do Mn, a lixiviação de Fe pela zeólita foi praticamente desprezível.

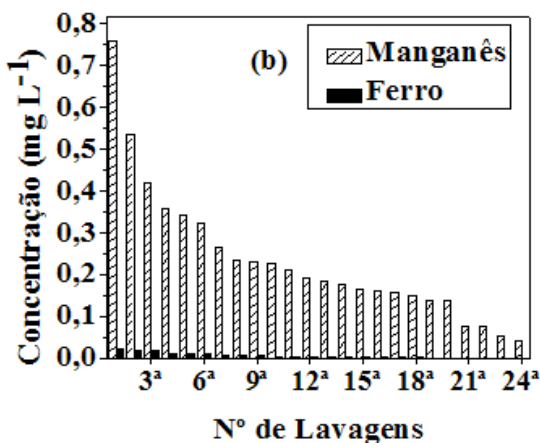
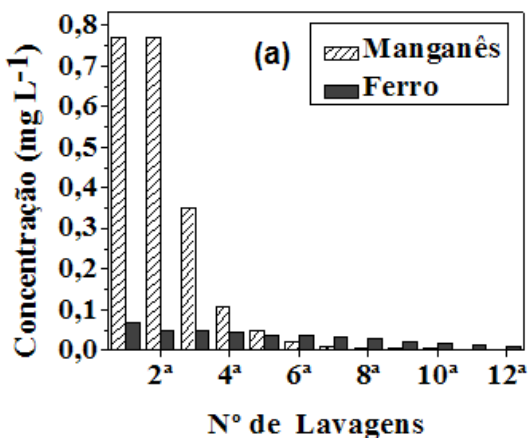


Figura 9. Concentração de Fe e Mn remanescentes durante o processo de lavagem do carvão adsorvente (a) e da zeólita (b).

5.3.2 Isoterma de adsorção de Fe e Mn

Uma isoterma de adsorção é a relação entre a quantidade do analito adsorvido e a concentração de equilíbrio de uma solução a temperatura constante. Este equilíbrio de adsorção pode ser monocomponente ou multicomponente, dependendo da concentração de sorbatos. O primeiro tipo de equilíbrio ocorre entre o sorbato e um adsorvente sólido, a uma dada temperatura e pressão, determinando uma

relação de equilíbrio entre a quantidade de sorbato adsorvido no sólido e a concentração ou pressão parcial do sorbato na fase fluida. Entretanto, quando há mais de um analito com a possibilidade de ocupar a mesma superfície adsorvente, a adsorção apresenta-se como multicomponente (MELO, 2009).

A isoterma de adsorção de Fe e Mn foi realizada a fim de avaliar o potencial de adsorção dos metais pelos materiais adsorventes, uma vez que estes poderiam ser aplicados em sistemas de filtração no tratamento de água para abastecimento público.

A quantidade adsorvida de metal, q , expressada em mg de metal adsorvido por grama de adsorvente, foi obtida a partir da relação entre a diferença entre as concentrações inicial, C_0 e final C_f do metal em solução, pela massa do adsorvente, $m_{(g)}$, multiplicado pelo volume de solução, $V_{(L)}$, conforme a Equação (E-1).

$$q = \frac{C_0 - C_f}{m_{(g)}} \times V_{(L)} \quad (\text{E-1})$$

Dentre os modelos usados na interpretação dos experimentos de adsorção o modelo de isoterma linear é um modelo muito empregado para descrever as interações entre adsorvente e sorbato. Esse modelo propõe que a acumulação do metal pelo adsorvente é diretamente proporcional à concentração do mesmo na solução, sendo representado pela Equação (E-2).

$$q_e = k_d \times C_e \quad (\text{E-2})$$

onde q_e e C_e são a quantidade adsorvida em $mg\ g^{-1}$; e a concentração do sorbato na solução em $mg\ L^{-1}$ ambas no equilíbrio, respectivamente; e k_d é a constante de distribuição em $L\ g^{-1}$ de adsorvente.

Outro modelo também muito utilizado para a interpretação dos resultados de adsorção é o modelo da isoterma de Langmuir, que propõe uma superfície homogênea e sítios de adsorção de mesma energia para o material, ou seja, uma adsorção em monocamada, compatível com um processo de quimissorção (SEPTUM et al, 2007). Este modelo está representado pela Equação (E-3).

$$q = \frac{q_m \times k_{ads} \times C_e}{1 + k_{ads} \times C_e} \quad (\text{E-3})$$

onde q é a quantidade adsorvida em $mg\ g^{-1}$; q_m é a capacidade máxima de adsorção em $mg\ g^{-1}$; k_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção e C_e é a concentração de equilíbrio em $mg\ L^{-1}$.

Com a linearização da E-3, é possível calcular os valores de q_m e k_{ads} , por meio da construção dos gráficos (C_e/q) versus C_e . A representação linear deste modelo está descrita pela Equação (E-4).

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{k_{ads} \times q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (E-4)$$

As Figuras 10 e 11 representam a relação entre a quantidade de Fe e Mn adsorvida na superfície do carvão adsorvente e da zeólita, respectivamente, e a concentração remanescente dos mesmos em solução no equilíbrio.

Na Figura 10 pode-se observar que a adsorção de Fe e Mn pelo carvão adsorvente seguiu o modelo de isoterma linear, isto indica que a adsorção dos metais segue os processos de fisiossorção e quimiossorção. A Figura 10(a) mostra a relação linear da adsorção do Fe pelo carvão adsorvente, sendo que a equação da reta pode ser expressa por $y = -2,48 + 4,59x$ com um coeficiente de correlação linear, $R^2 = 0,989$, cujo coeficiente de distribuição é $4,6\ L\ g^{-1}$. A Figura 10(b) esboça a relação linear da adsorção do Mn pelo material, obtendo uma equação expressa por $y = -2,72 + 4,25x$ com $R^2 = 0,996$, cujo coeficiente de distribuição é $4,3\ L\ g^{-1}$.

Como pode ser visto na Figura 11, apenas a adsorção de Fe pela zeólita seguiu o modelo de isoterma linear, também indicando um processo de adsorção física e química. A Figura 11(a) ilustra a relação linear da adsorção de Fe pela zeólita com a equação da reta expressa por $y = 0,181 + 1,53x$ ($R^2 = 0,999$), cujo $k_d = 1,53\ L\ g^{-1}$. A Figura 11(b) indica a adsorção de Mn pela zeólita na qual se pode observar um perfil de adsorção que concorda com o modelo de Langmuir. Este modelo sugere que a adsorção é descrita pela formação de uma monocamada de metal na superfície do adsorvente. Assim os resultados de adsorção para este caso foram avaliados pelo modelo de isoterma de Langmuir. A Figura 11(c) esboça a linearização do modelo de Langmuir, sendo que a equação da reta é descrita como $y = 0,065 + 0,093x$ ($R^2 = 0,996$). Os valores de q_m e k_{ads} obtidos são $10,75\ mg\ g^{-1}$ e $1,43\ L\ mg^{-1}$,

respectivamente, indicando boa capacidade de adsorção de Mn pela zeólita.

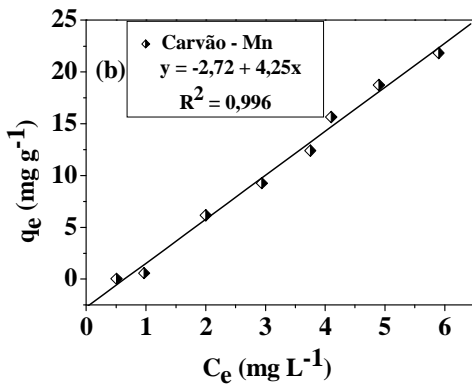
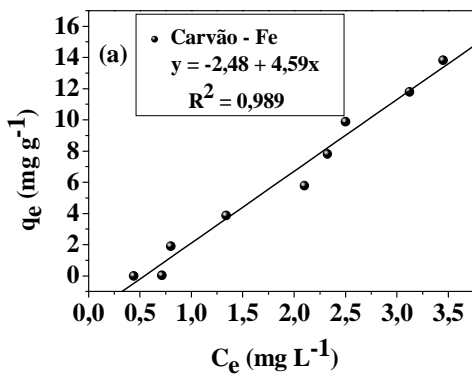
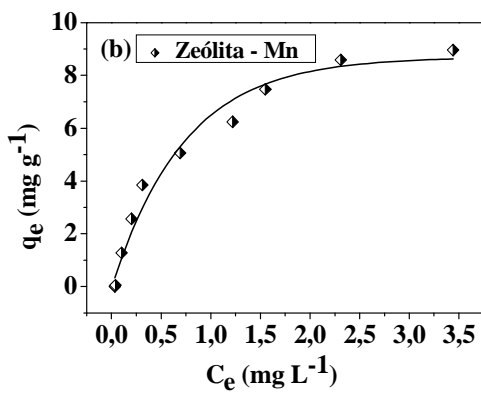
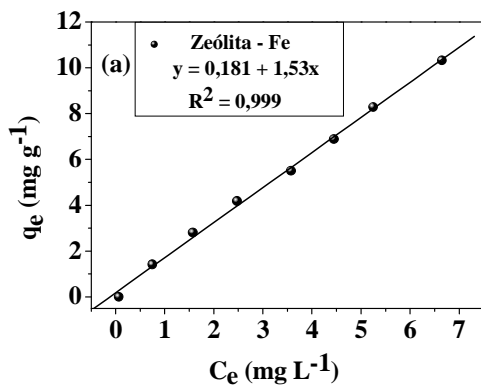


Figura 10. Quantidade de Fe(a) e Mn(b) adsorvidos no equilíbrio pelo carvão adsorvente.



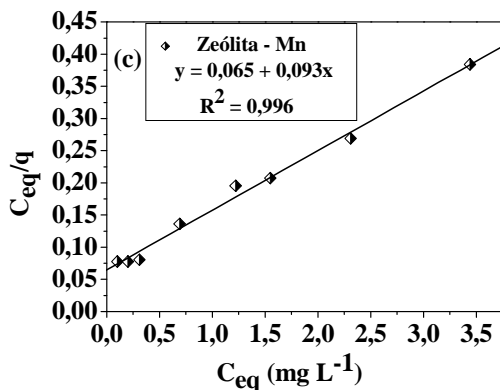


Figura 11. Quantidade adsorvida no equilíbrio de Fe(a) e Mn(b) pela zeólita; (c) linearização da equação de Langmuir para a adsorção de Mn pela zeólita.

A partir dos resultados dos ensaios de isoterma de adsorção dos materiais adsorventes e sabendo-se que a faixa de concentração de Fe e Mn na água em estudo é inferior à $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, pode-se sugerir que nestas concentrações ocorre o predomínio de remoção por fissionorção, fenômeno de adsorção reversível, logo, a regeneração dos materiais seria possível apenas com retrolavagens.

Alguns estudos de isoterma de adsorção obtidos da literatura mostram as diferenças entre a capacidade de adsorção que cada material tem em particular. Isto indica que cada material tem sua propriedade específica. A Tabela 10 mostra alguns resultados obtidos para a adsorção de Fe e Mn em diferentes materiais. A maioria dos materiais encontrados segue os modelos de Langmuir ou Freundlinch. Com base nos dados mostrados na Tabela 10, pode-se dizer que a zeólita Controll M.F. 574[®] apresenta uma excelente capacidade máxima de adsorção de manganês, $10,75 \text{ mg}$ de Mn por grama de zeólita.

Tabela 10. Capacidade de adsorção de Fe e Mn utilizando diferentes adsorventes.

Material	Metal	pH	Modelo de isoterma	Capacidade de adsorção (mg g⁻¹)	Referência
Na-CLI (zeólita)	Mn	5,5	Langmuir-Freundlich	10,0	Rajic et al, 2009
ZNa (zeólita)	Mn	6,0	Langmuir	6,39	García-Mendieta et al, 2009
ZNa (zeólita)	Fe	6,0	Freundlich	0,012	García-Mendieta et al, 2009
Ch-Zeolita	Mn	6-6,8	Langmuir	7,11.10 ⁻³	Taffarel e Rubio, 2009
PWC – carvão mineral	Fe	5,5	Freundlich	1,115	Ahamad e Jawed, 2010
GAC (carvão ativado)	Fe	-	Langmuir	3,60	Jusoh et al, 2005
GAC (carvão ativado)	Mn	-	Langmuir	2,55	Jusoh et al, 2005

5.3.3 Cinética de adsorção de Fe e Mn

As Figuras 12 e 13 ilustram as variações da razão de concentração final pela inicial (C_t/C_0) de Fe e Mn em função do tempo durante o processo de adsorção pelo carvão adsorvente e pela zeólita, respectivamente, onde C_t corresponde à concentração do metal no tempo t e C_0 à concentração inicial.

A Figura 12(a) mostra as curvas da cinética de adsorção de Fe pelo carvão adsorvente, para as amostras de água bruta e solução sintética. Observou-se que em apenas 5 minutos de contato com o material, a concentração de Fe na solução sintética e na água bruta reduziu 32% e 42%, respectivamente. O Fe foi adsorvido mais rapidamente da solução sintética do que da água bruta, atingindo o

equilíbrio em torno de 180 minutos, alcançando uma remoção de 63%. Entretanto, neste mesmo tempo, a remoção de Fe da água bruta foi mais eficiente (93%). Após 240 minutos de agitação, ocorreu a remoção máxima do Fe em ambas as amostras (94% água bruta e 66% solução sintética).

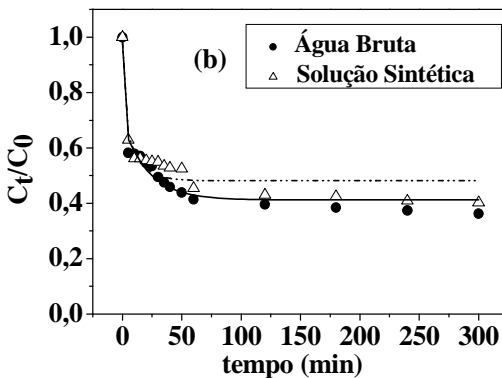
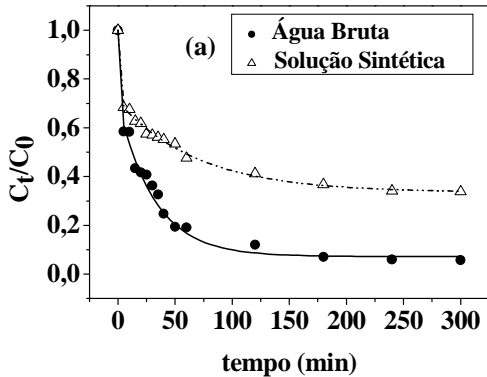


Figura 12. Variação da razão da concentração final pela inicial (C_t/C_0) de Fe(a) e Mn(b) em função do tempo durante o processo de adsorção pelo carvão adsorvente à temperatura ambiente ($24\pm 2^\circ\text{C}$).

O comportamento cinético de adsorção do Mn pelo carvão adsorvente em ambas as amostras foi semelhante. A Figura 12(b) indica uma adsorção muito rápida logo nos primeiros 5 minutos, representando uma eficiência de 37% e 42% para a solução sintética e água bruta, respectivamente. O equilíbrio de adsorção de Mn foi alcançado próximo dos 120 minutos para ambas as amostras, atingindo uma remoção de 57% (solução sintética) e 60% (água bruta). A remoção máxima de Mn das amostras foi de 59% (solução sintética) e 63% (água bruta). Quando comparada com a adsorção de Fe, o Mn teve menor adsorção pelo carvão adsorvente. Este fato deve ter ocorrido devido ao valor do pH das amostras ($\text{pH}_{\text{SS}} = 6,85$ e $\text{pH}_{\text{AB}} = 7,35$), já que o valor recomendado pelo fabricante para a remoção deste metal é $\text{pH} \geq 8,0$.

Os percentuais de remoção tanto de Fe quanto de Mn foram maiores para a água bruta que para a solução sintética. Este fato poderia ser explicado devido à presença de substâncias húmicas na água bruta, as quais poderiam complexar os íons metálicos, sendo estes complexos adsorvidos também pelo Carbotrat Premium®.

A Figura 13(a) apresenta a curva cinética de adsorção de Fe pela zeólita para a água bruta e para a solução sintética. Com 5 minutos de contato a zeólita adsorveu 56% de Fe da água bruta, enquanto que sua adsorção da solução sintética foi de apenas 6%. A cinética de adsorção para a solução sintética foi mais rápida do que a água bruta, porém, removeu menos quantidade de Fe. O equilíbrio foi atingido próximo dos 200 minutos, sendo que a remoção de Fe da solução sintética foi de 30% e sua remoção da água bruta foi próxima a 74%.

Na Figura 13(b) está apresentado o perfil cinético de adsorção de Mn pela zeólita nas duas amostras de água. Observou-se um comportamento parecido para ambas as amostras. Destaca-se que a adsorção de Mn, nos primeiros 5 minutos, foi mais eficiente para solução sintética (30%) do que na água bruta (12%). Embora, a cinética de adsorção também foi mais rápida para a solução sintética do que para a água bruta, em ambos os casos o equilíbrio foi atingido próximo dos 120 minutos, obtendo uma remoção de Mn de 65% e 59% para a água bruta e solução sintética, respectivamente. Aos 300 minutos atingiu-se a remoção máxima de Mn (66%) para as duas amostras de água analisadas.

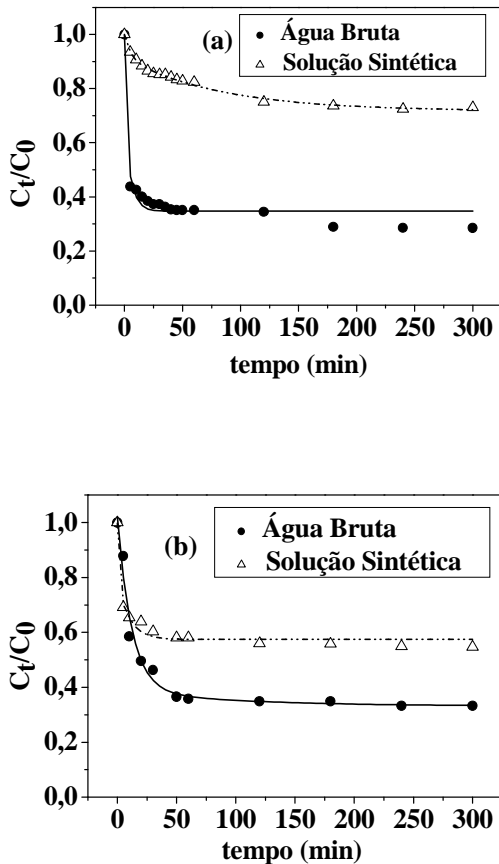


Figura 13. Variação da razão da concentração final pela inicial (C_t/C_0) de Fe(a) e Mn(b) em função do tempo durante o processo de adsorção pela zeólita à temperatura ambiente ($24 \pm 2^\circ\text{C}$).

Conforme apresentado na Tabela 11, dentre os resultados obtidos pelos ensaios cinéticos de adsorção com os materiais adsorventes, o carvão adsorvente mostrou-se mais eficiente na adsorção de Fe tanto na água bruta (94%) quanto na solução sintética (66%) do que a zeólita (água bruta 74% e solução sintética 30%). Todavia, na adsorção de Mn, os materiais tiveram uma eficiência muito próxima para ambas as amostras.

Tabela 11. Porcentagem máxima de remoção de Fe e Mn pelo carvão adsorvente e pela zeólita da água bruta e solução sintética.

Amostras	Carvão adsorvente ($C_0 - C_t$)*		Zeólita ($C_0 - C_t$)	
	Fe	Mn	Fe	Mn
AB**	94% (0,645 – 0,037)	63% (0,273 – 0,099)	74% (0,322 – 0,084)	66% (0,123–0,041)
SS**	66% (0,668 -0,226)	59% (0,381 – 0,153)	30% (0,216 – 0,151)	66% (0,136 – 0,046)

* C_0 e C_t – concentração inicial e final, respectivamente em $mg L^{-1}$.

**AB – água bruta e SS – solução sintética.

Com o objetivo de verificar os mecanismos cinéticos que regem os processos de adsorção de Fe e Mn pelos materiais adsorventes, os dados cinéticos foram avaliados seguindo os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula, sendo que a validade desses modelos pôde ser interpretada pela linearidade dos gráficos $\log(q_e - q_t)$ vs. t , (t/q_t) vs. t e q_t vs. $t^{1/2}$, respectivamente. Uma correlação positiva dos dados cinéticos determinados justifica o mecanismo de adsorção de Fe e Mn pelos materiais adsorventes.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem é representado pela Equação (E-5):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \times t \quad (E-5)$$

onde k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem; q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (min), e q_e denota a quantidade adsorvida no equilíbrio, ambas em mg adsorvato . g^{-1} adsorvente. O gráfico de $\log (q_e - q_t)$ em função de t fornece os valores de k_1 e q_e .

O modelo de pseudo-segunda ordem baseado na capacidade de adsorção no equilíbrio, pode ser expresso pela Equação (E-6):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (E-6)$$

onde k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem. A partir do intercepto e da inclinação da reta do gráfico (t/q_t) em função de t , k_2 e q_e podem ser obtidos.

Sabendo da importância de se ter um material que remova grande quantidade em curto tempo, pode-se a partir do rearranjo da equação E-6 determinar qual a velocidade de adsorção inicial para cada um dos materiais adsorventes (COELHO, 2006; HO; PORTER; MCAY, 2002).

Substituindo o termo ($k_2 \times q_e^2$) por h , temos a Equação (E-7). Logo, o intercepto ($1/h$) permite calcular a velocidade inicial de adsorção, que é dada em $mg\ g^{-1}\ min^{-1}$.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (E-7)$$

O modelo cinético de difusão intrapartícula consiste em um modelo simples no qual a velocidade de difusão intrapartícula pode ser obtida pela linearização da curva representada pela Equação (E-8):

$$q_t = k \times t^{1/2} \quad (E-8)$$

Dentre as equações lineares e seus respectivos coeficientes de correlação (R^2) apresentados nas Tabelas 12 e 13, para os materiais: carvão adsorvente Carbotrat Premium[®] e zeólita Controll M.F. 574[®], respectivamente, a equação de pseudo-segunda ordem adequou melhor os dados experimentais para a cinética de adsorção Fe e Mn para os dois materiais adsorventes, em ambas as amostras de água. Isso evidencia uma quimissorção como etapa determinante do mecanismo de adsorção e não uma transferência de massa em solução. Isto é, a velocidade de adsorção é dependente da quantidade do íon na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio.

As Figuras 14 e 15 mostram as linearizações obtidas através da equação de pseudo-segunda ordem para a adsorção de Fe e Mn no carvão adsorvente e na zeólita, respectivamente, tanto para a água bruta quanto para a solução sintética.

Tabela 12. Modelos cinéticos e seus respectivos coeficientes de correlação obtidos a partir dos ensaios cinéticos de adsorção de Fe e Mn no carvão adsorvente a partir da água bruta e da solução sintética.

Modelo Cinético	Água Bruta		Solução Sintética	
	Fe $y = a + bx$ (R ²)	Mn $y = a + bx$ (R ²)	Fe $y = a + bx$ (R ²)	Mn $y = a + bx$ (R ²)
Pse. 1^a	$y = -1,47 - 9,2.10^{-3}x$	$y = -2,24 - 7,9.10^{-3}x$	$y = -1,62 - 6,2.10^{-3}x$	$y = -2,12 - 6,9.10^{-3}x$
Ordem	(0,982)	(0,964)	(0,996)	(0,957)
Pse. 2^a	$y = 189,05 + 15,80x$	$y = 366,55 + 57,37x$	$y = 354,05 + 21,73x$	$y = 341,06 + 43,46x$
Ordem	(0,999)	(0,999)	(0,998)	(0,999)
Difusão	$y = 0,03 + 2,7.10^{-3}x$	$y = 0,01 + 5,1.10^{-4}x$	$y = 0,02 + 0,0018x$	$y = 0,01 + 5,94.10^{-4}x$
Intrap.	(0,912)	(0,909)	(0,982)	(0,942)

Tabela 13. Modelos cinéticos e seus respectivos coeficientes de correlação obtidos a partir dos ensaios cinéticos de adsorção de Fe e Mn na zeólita a partir da água bruta e da solução sintética.

Modelo Cinético	Água Bruta		Solução Sintética	
	Fe $y = a + bx$ (R ²)	Mn $y = a + bx$ (R ²)	Fe $y = a + bx$ (R ²)	Mn $y = a + bx$ (R ²)
Pse. 1^a	$y = -2,21 - 5,1.10^{-3}x$	$y = -2,55 - 8,3.10^{-3}x$	$y = -2,23 - 6,0.10^{-3}x$	$y = -2,25 - 4,7.10^{-3}x$
Ordem	(0,929)	(0,849)	(0,949)	(0,954)
Pse. 2^a	$y = 263,28 + 41,18x$	$y = 1,09.10^3 + 117,68x$	$y = 5,4.10^3 + 133,46x$	$y = 2,6.10^3 + 107,21x$
Ordem	(0,999)	(0,999)	(0,992)	(0,989)
Difusão	$y = 0,02 + 3,71.10^{-4}$	$y = 4,5.10^{-3} + 2,76.10^{-4}x$	$y = 1,1.10^{-3} + 3,5.10^{-4}x$	$y = 3,5.10^{-3} + 3,2.10^{-4}x$
Intrap.	(0,967)	(0,720)	(0,988)	(0,975)

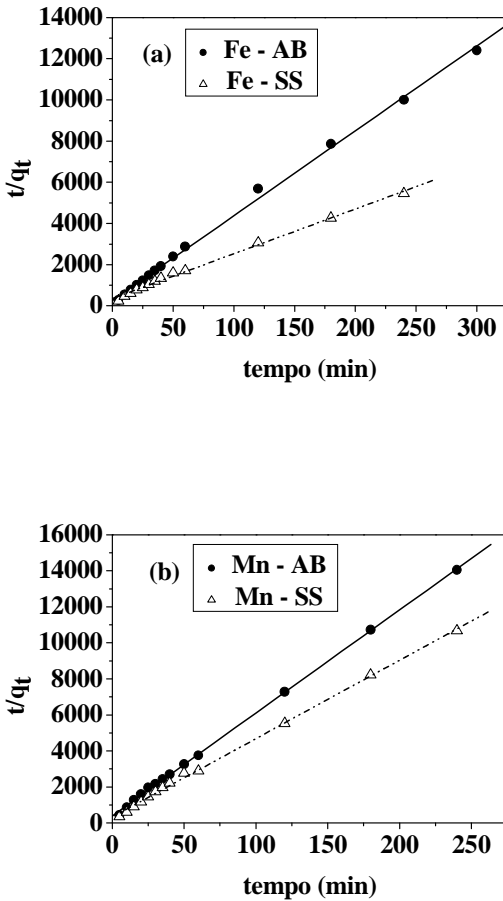


Figura 14. Linearização da curva cinética utilizando o modelo de pseudo-segunda ordem para a adsorção de Fe(a) e Mn(b) pelo carvão adsorvente.

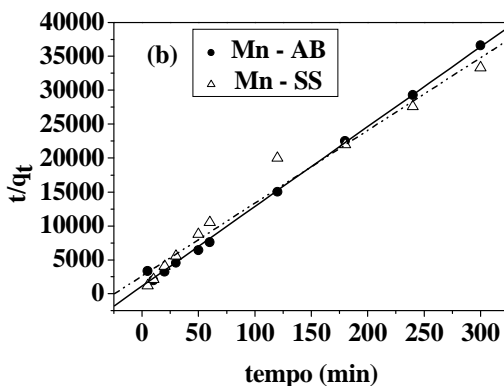
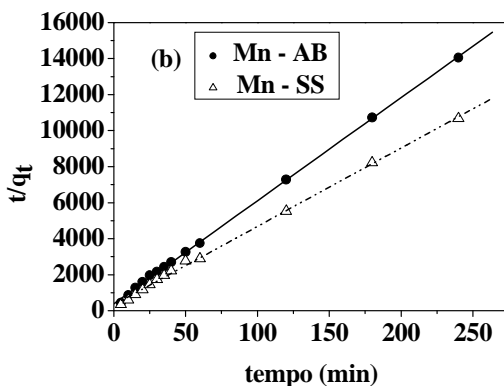


Figura 15. Linearização da curva cinética utilizando o modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção de Fe(a) e Mn(b) pela zeólita.

As Tabelas 14 e 15 apresentam os parâmetros cinéticos de adsorção calculados a partir do modelo de pseudo-segunda ordem para o carvão adsorvente e para a zeólita, respectivamente, tanto para água bruta, quanto para solução sintética. Estes parâmetros puderam ser comparados com os valores obtidos experimentalmente.

Na Tabela 14, o erro relativo do q_e calculado e o q_e experimental na adsorção de Fe pelo carvão adsorvente foi de 4,5% tanto para água bruta quanto para solução sintética. No entanto, este erro foi menor na

adsorção de Mn, mantendo-se em torno de 2,0% para água bruta e para a solução sintética. Estes valores confirmam que os resultados experimentais se adequaram ao modelo da cinética de pseudo-segunda ordem.

Em contraste, os valores de q_e experimentais e os calculados aplicando o modelo de pseudo-primeira ordem para os ensaios cinéticos com o carvão adsorvente, tanto na água bruta como na solução sintética, apresentaram um erro de 45% e 66% para Fe e Mn, respectivamente. A disparidade nos valores de q_e experimentais e calculados quando aplicado o modelo de pseudo-primeira ordem confirma que este não é o modelo adequado para explicar este tipo de adsorção.

Em relação às constantes de velocidade (k_2) calculadas empregando o modelo de pseudo-segunda ordem para a cinética de adsorção com o carvão adsorvente, o metal que apresentou maior valor foi o Mn da amostra de água bruta, no entanto, na análise da amostra da solução sintética a constante teve um valor próximo ao da água bruta. As constantes de velocidade obtidas para o Fe praticamente são iguais, mostrando um comportamento similar para as amostras.

Outro parâmetro importante que foi determinado é a velocidade inicial de adsorção (h). Os valores apresentados na Tabela 14 indicam que a velocidade inicial de adsorção do Fe ($h = 5,29 \cdot 10^{-3} \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) da água bruta pelo carvão adsorvente foi mais rápida do que para os outros casos estudados. Contudo, a velocidade inicial de adsorção do Mn pelo carvão foi próxima para as duas amostras analisadas.

Na Tabela 15 estão apresentados os valores dos parâmetros cinéticos para os ensaios de adsorção com a zeólita. A quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e) calculada quando comparada ao valor determinado experimentalmente apresenta um erro relativo inferior a 10% para a adsorção de Fe e 3,6% para a adsorção de Mn. Estes resultados também confirmam a adequação dos dados experimentais ao modelo de pseudo-segunda ordem.

Análogo ao caso do carvão adsorvente, ao se comparar os valores q_e calculados e experimental do modelo de pseudo-primeira ordem com os valores obtidos no modelo de pseudo-segunda ordem, para ensaios cinéticos com a zeólita, a discrepância entre os erros relativos na adsorção de Fe foi de 74,7% e 13,3% para os ensaios com a água bruta e solução sintética, respectivamente. Em relação à adsorção de Mn, os valores de q_e calculados e experimental apresentaram erros relativos de 65% (água bruta) e 37% (solução sintética). Isto confirma que o modelo de pseudo-primeira ordem não adéqua os dados.

Dentre os valores das constantes de velocidade (k_2) calculadas empregando o modelo de pseudo-segunda ordem para a zeólita, o processo que apresentou maior valor foi o de adsorção de Mn da amostra de água bruta, assim como no ensaio de adsorção com o carvão adsorvente. Contudo, na análise da amostra da solução sintética essa constante foi três vezes menor. Já a constante de velocidade obtida para a adsorção de Fe na amostra de água bruta é praticamente duas vezes maior do que na solução sintética.

Com relação à velocidade inicial de adsorção, como no caso do carvão adsorvente, o Fe ($h = 3,79.10^{-3} \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) da água bruta adsorveu mais rapidamente à zeólita. Esta velocidade é vinte vezes maior do que a velocidade inicial de adsorção de Fe da solução sintética pela zeólita. Já a velocidade inicial de adsorção de Mn pela zeólita da água bruta foi duas vezes maior do que a velocidade de adsorção da solução sintética, mas foi três vezes menor do que a velocidade de adsorção pelo carvão. Logo, tanto o Fe quanto o Mn tiveram uma velocidade inicial de adsorção pela zeólita inferior a de adsorção pelo carvão adsorvente. Isto indica que o carvão adsorvente tende a atingir o equilíbrio mais rapidamente do que a zeólita.

Tabela 14. Parâmetros cinéticos calculados a partir do modelo de pseudo-segunda ordem para a adsorção de Fe e Mn pelo carvão adsorvente.

Parâmetros	Água Bruta		Solução Sintética	
	Fe	Mn	Fe	Mn
k_2^a	1,32	8,98	1,55	6,15
$q_{e,cal.}^b$	$63,3.10^{-3}$	$17,4.10^{-3}$	$44,4.10^{-3}$	$22,6.10^{-3}$
$q_{e,exp.}^c$	$60,6.10^{-3}$	$17,1.10^{-3}$	$42,2.10^{-3}$	$21,9.10^{-3}$
$E_r(\%)^d$	4,5	2,0	4,5	2,3
h^e	$5,29.10^{-3}$	$2,73.10^{-3}$	$2,82.10^{-3}$	$2,93.10^{-3}$

^a constante de velocidade de adsorção em $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$

^b quantidade adsorvida no equilíbrio calculada em mg g^{-1}

^c quantidade adsorvida no equilíbrio experimental em mg g^{-1}

^d Erro relativo (%)

^e h – velocidade inicial de adsorção em $\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Tabela 15. Parâmetros cinéticos calculados a partir do modelo de pseudo-segunda ordem para a adsorção de Fe e Mn pela zeólita.

Parâmetros	Água Bruta		Solução Sintética	
	Fe	Mn	Fe	Mn
k_2^a	6,44	12,7	3,32	4,36
$q_{e,cal.}^b$	$24,3 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$
$q_{e,exp.}^c$	$24,2 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$
$E_r(\%)^d$	0,40	3,68	10,2	3,64
h^e	$3,79 \cdot 10^{-3}$	$9,17 \cdot 10^{-4}$	$1,85 \cdot 10^{-4}$	$3,85 \cdot 10^{-4}$

^a constante de velocidade de adsorção em $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$

^b quantidade adsorvida no equilíbrio calculada em $mg\ g^{-1}$

^c quantidade adsorvida no equilíbrio experimental em $mg\ g^{-1}$

^d Erro relativo (%)

^e h – velocidade inicial de adsorção em $mg\ g^{-1}\ min^{-1}$

A adequação dos dados dos ensaios cinéticos ao modelo de pseudo-segunda ordem para a adsorção de metais em materiais adsorventes pode ser vista em outros estudos, como mostra a Tabela 16. Isto pode estar relacionado ao fato do comportamento de adsorção envolver forças de valência através do compartilhamento de elétrons entre os cátions de metais de transição e o adsorvente, isto é, a etapa determinante para a velocidade da adsorção está relacionada com adsorção química.

Tabela 16. Resultados obtidos na literatura para os ensaios cinéticos de adsorção de Fe e Mn utilizando diferentes adsorventes.

Material	Metal	pH	Modelo cinético	Faixa de concentração	Referência
Na-CLI (Zeólita)	Mn	5,5	Pseudo-2ª ordem	$400\ mg\ L^{-1}$	Rajic et al, 2009
ZNa (Zeólita)	Mn	6	Pseudo-2ª ordem	$10\ mg\ L^{-1}$	Garcia-Mendieta et al, 2009
ZNa (Zeólita)	Fe	6	Pseudo-2ª ordem	$10\ mg\ L^{-1}$	Garcia-Mendieta et al, 2009
Ch-Zeolite	Mn	6-6,8	Pseudo-2ª ordem	$100\ mg\ L^{-1}$	Taffarel e Rubio, 2009
PWC – carvão mineral	Fe	5,5	Pseudo-1ª ordem	$10\ mg\ L^{-1}$	Ahamad e Jawed, 2010.

5.4 FILTROS EM ESCALA LABORATORIAL

Conforme dito anteriormente, os ensaios em filtros de escala laboratorial foram realizados aplicando diferentes taxas de filtração, de modo que o tempo de contato fosse superior a três minutos, possibilitando avaliar o efeito dessa variável na eficiência de remoção dos metais (Tabela 4).

a) Carvão adsorvente

Os resultados dos ensaios realizados utilizando o carvão adsorvente para a remoção de Fe e Mn da água de diferentes etapas do processo de tratamento da ETA estão representados nas Figuras 16 a 18.

A Figura 16 mostra os resultados dos ensaios realizados, de acordo com as diferentes taxas de filtração aplicadas, com a água bruta utilizando o carvão como material adsorvente. A Figura 16(a) representa a porcentagem de remoção de Fe da água bruta. Como era de se esperar, no Ensaio 1, o carvão adsorveu mais Fe do que nos outros ensaios, atingindo uma eficiência média de $79\% \pm 3$, uma vez que o tempo de contato da água com o material foi nove vezes maior do que o mínimo recomendado pelo fabricante. Entretanto, para os Ensaios 2 e 3, o carvão adsorvente teve um comportamento semelhante, atingindo uma eficiência de adsorção de $62\% \pm 5$ e $60\% \pm 5$, respectivamente, embora o tempo de contato fosse diferente. A Figura 16(b) mostra a porcentagem de remoção de Mn da água bruta. Para os Ensaios 1 e 3, o material removeu $68\% \pm 2$ e $69\% \pm 2$ de Mn, já para o Ensaio 2 a remoção foi apenas de $55\% \pm 4$. Este fato pode ter ocorrido devido a água bruta apresentar uma grande quantidade de material particulado, ficando partículas aderidas à superfície do carvão adsorvente impedindo uma melhor adsorção do metal. Contudo, nos ensaios realizados com a água bruta, onde a concentração inicial média de Fe e Mn variou entre $0,453$ e $0,246 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, o carvão mostrou-se um ótimo adsorvente, uma vez que as concentrações finais ($0,142 \text{ mgFe L}^{-1}$ e $0,085 \text{ mgMn L}^{-1}$) mantiveram-se abaixo do VMP pela Portaria 518/2004 do MS.

É de se destacar que a remoção de Fe e Mn manteve-se praticamente constante durante todo o tempo do ensaio.

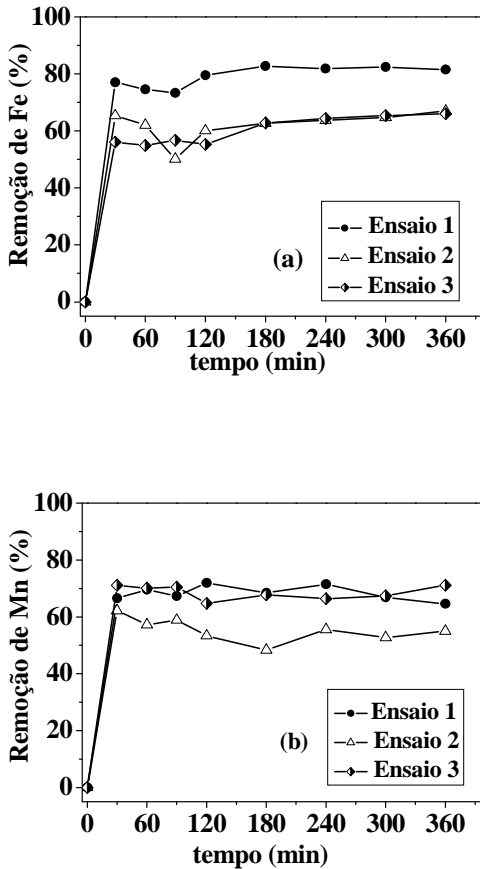


Figura 16. Porcentagem de remoção de Fe(a) e Mn(b) da água bruta para os ensaios realizados em filtros de escala laboratorial com o carvão adsorvente.

A Figura 17 apresenta os resultados dos ensaios realizados com a água aerada utilizando o carvão como material adsorvente. A Figura 17(a) representa a porcentagem de remoção de Fe da água aerada. A remoção de Fe pelo carvão adsorvente foi inferior em relação aos ensaios realizados com a água bruta. Em média a remoção de Fe para os Ensaios 1, 2 e 3 ficou em torno de $54\% \pm 5$, $43\% \pm 2$ e $33\% \pm 3$, respectivamente. A Figura 17(b) indica a porcentagem de remoção de Mn da água aerada. Para os Ensaios 1 e 2, o material removeu em torno

de $66\% \pm 7$ e $63\% \pm 5$ de Mn, respectivamente. Já para o Ensaio 3, essa remoção foi de apenas $38\% \pm 7$. Uma vez que a concentração inicial média de Mn foi de $0,240 \text{ mg L}^{-1}$, a concentração média final foi de $0,093 \text{ mg L}^{-1}$, abaixo do VMP pela legislação vigente. Contudo, o mesmo não se pode dizer da concentração de Fe ($\text{Fe}_{(\text{inicial})} = 0,744 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{Fe}_{(\text{final})} = 0,418 \text{ mg L}^{-1}$). Portanto, a implementação de um filtro a base de carvão adsorvente após o processo de aeração não seria adequada.

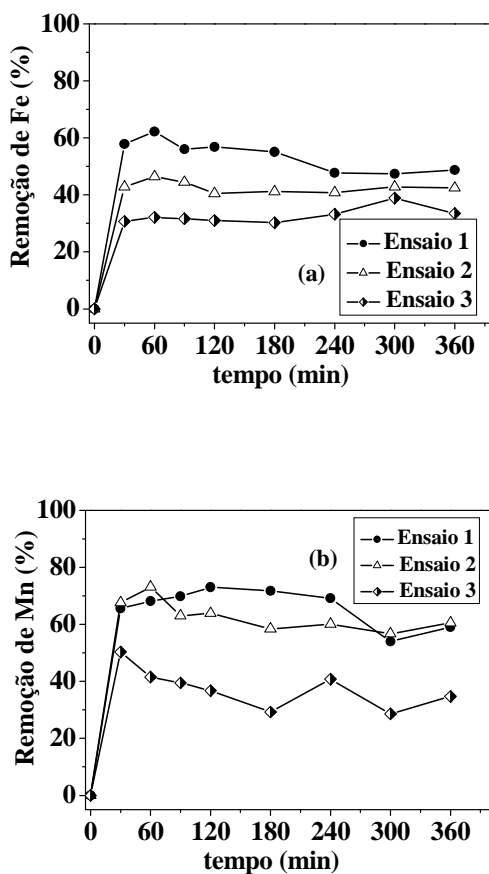
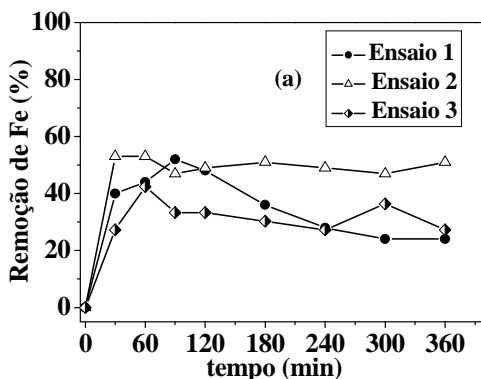


Figura 17. Porcentagem de remoção de Fe(a) e Mn(b) da água aerada para os ensaios realizados em filtros de escala laboratorial com o carvão adsorvente.

A Figura 18 exibe os resultados obtidos pelos ensaios realizados com a água decantada utilizando o carvão adsorvente. Dentre os ensaios realizados para as diferentes amostras de água da ETA com o carvão adsorvente, neste último o carvão adsorvente mostrou menor capacidade de adsorção tanto para o Fe quanto para o Mn. A Figura 18(a) representa a porcentagem de remoção de Fe da água decantada. A remoção média de Fe da água decantada ficou em torno de $37\% \pm 11$, $50\% \pm 2$ e $32\% \pm 5$ para os Ensaios 1, 2 e 3, respectivamente. Os desvio padrões entre as análises foram relativamente grandes, isto pode ter ocorrido devido a concentração inicial média (Fe = $0,035 \text{ mg L}^{-1}$) deste metal estar próximo do limite de detecção (L.D. = $0,009 \text{ mgFe L}^{-1}$) da técnica aplicada para a determinação do mesmo. A Figura 18(b) ilustra a porcentagem de remoção de Mn da água decantada. Ao longo dos ensaios foi possível observar uma diminuição na capacidade de adsorção de Mn pelo material. Apesar da concentração inicial média ser elevada (Mn = $0,210 \text{ mg L}^{-1}$), a remoção de Mn foi de apenas $62\% \pm 14$, $40\% \pm 20$ e $15\% \pm 10$ para os Ensaios 1, 2 e 3, respectivamente. Apesar disso, a concentração média final de Mn (Mn = $0,126 \text{ mg L}^{-1}$) se encontrava próximo ao VMP pela Portaria 518/2004 do MS. Do mesmo modo que no ensaio anterior, um filtro a base de carvão adsorvente neste ponto do tratamento da ETA não seria adequado.



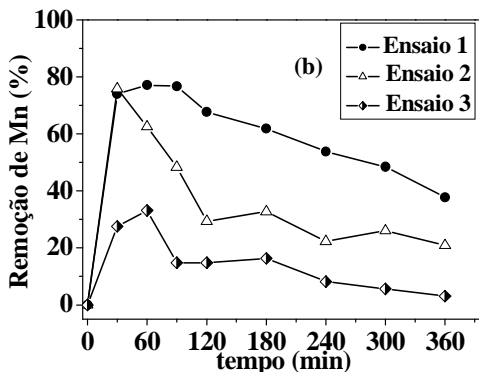


Figura 18. Porcentagem de remoção de Fe(a) e Mn(b) da água decantada para os ensaios realizados em filtros de escala laboratorial com o carvão adsorvente.

b) Zeólita

Os resultados dos ensaios realizados utilizando a zeólita para a remoção de Fe e Mn da água de diferentes etapas do processo de tratamento da ETA estão representados nas Figuras 19 a 21.

A Figura 19 esquematiza os resultados dos ensaios realizados, aplicando as diferentes taxas de filtração, com a água bruta utilizando a zeólita como material adsorvente. As concentrações iniciais médias de Fe e Mn foram de $0,569$ e $0,228$ mg L^{-1} , respectivamente. A Figura 19(a) esboça a porcentagem de remoção de Fe da água bruta. Como observado nos ensaios realizados com o carvão adsorvente, a zeólita adsorveu mais Fe durante o Ensaio 1, removendo $76\% \pm 4$ do metal, enquanto que nos Ensaios 2 e 3, a remoção foi de $65\% \pm 3$ e $52\% \pm 2$, respectivamente. Estes valores foram muito próximos aos valores obtidos pelo carvão adsorvente. A Figura 19(b) mostra os resultados em porcentagem de remoção de Mn pela zeólita. Neste ensaio, a zeólita mostrou maior afinidade do que o carvão adsorvente pelo metal, uma vez que apresenta em sua estrutura minerais do tipo manganês. A maior remoção de Mn ($79\% \pm 2$) ocorreu durante o Ensaio 1, no qual o tempo de contato foi maior. Já durante o Ensaio 2, a remoção foi similar ao ensaio anterior, atingindo uma eficiência próxima a $74\% \pm 4$. Para o Ensaio 3, a zeólita removeu $67\% \pm 7$ de Mn.

Os valores obtidos nos ensaios realizados com a zeólita para a remoção de Fe e Mn da água bruta foram próximos ou superiores aos obtidos pelos ensaios com o carvão adsorvente. Deste modo, pôde-se observar que as concentrações finais de Fe ($0,199 \text{ mg L}^{-1}$) e Mn ($0,059 \text{ mg L}^{-1}$) se encontram dentro dos VMP pela legislação vigente.

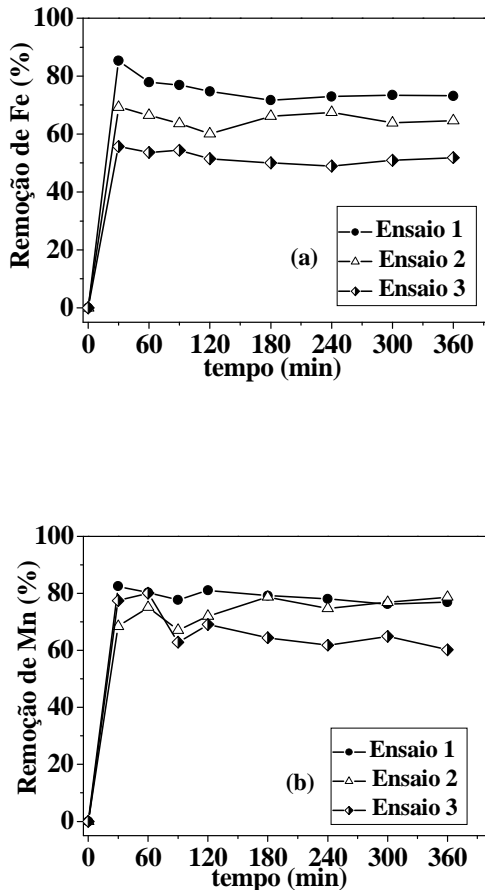


Figura 19. Porcentagem de remoção de Fe(a) e Mn(b) da água bruta para os ensaios realizados em filtros de escala laboratorial com a zeólita.

A Figura 20 ilustra os resultados dos ensaios realizados com a água aerada utilizando a zeólita como material adsorvente. A Figura 20(a) representa a porcentagem de remoção de Fe da água aerada. Diferentemente do que aconteceu com os ensaios realizados com o carvão adsorvente, a zeólita mostrou grande afinidade pelo metal, atingindo uma eficiência máxima de $79\% \pm 2$ durante o Ensaio 1, no qual o tempo de contato da água com a zeólita foi maior. Já para os Ensaio 2 e 3, a zeólita mostrou um perfil semelhante na remoção de Fe, atingindo uma eficácia de $76\% \pm 3$ e $73\% \pm 3$, respectivamente. A Figura 20(b) esboça os resultados em porcentagem de remoção de Mn da água aerada. Durante os dois primeiros ensaios, a zeólita teve um comportamento semelhante ao carvão adsorvente, removendo $62\% \pm 6$ de Mn da água. Entretanto, no Ensaio 3, apesar do tempo de contato da água com o material ser menor, atingiu-se a máxima remoção de Mn ($76\% \pm 4$), indicando que a zeólita apresenta boa afinidade pelo Mn. Uma vez que as concentrações iniciais médias de Fe e Mn foram de $0,582$ e $0,219 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, em ambos os ensaios tanto para o Fe quanto para o Mn, a concentração média final destes ($\text{Fe} = 0,139 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{Mn} = 0,073 \text{ mg L}^{-1}$) foi inferior a VMP pela Portaria 518/2004 do MS.

Tanto nos ensaios realizados com o carvão adsorvente e com a zeólita para a remoção de Fe e Mn da água bruta e da água aerada, observou-se que após 2 horas de operação ocorreu uma perda de carga, provavelmente devido à formação de depósitos de constituintes insolúveis presentes na água que poderiam ter interferido na passagem da mesma.

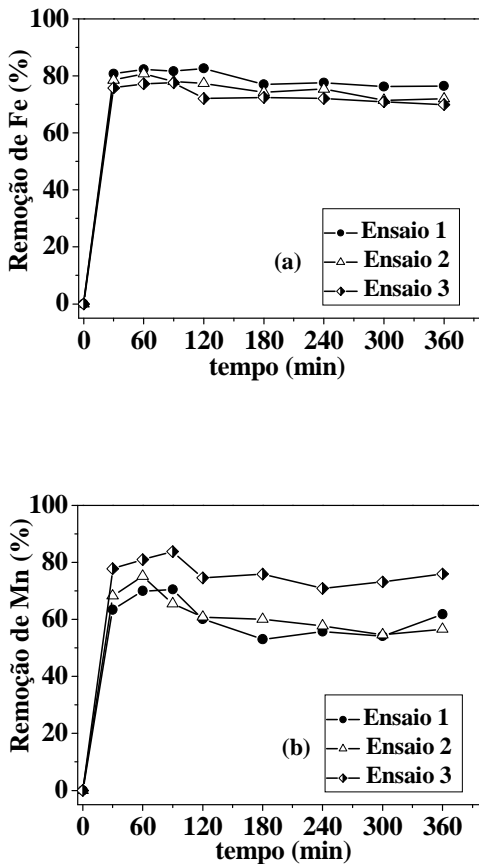


Figura 20. Porcentagem de remoção de Fe(a) e Mn(b) da água aerada para os ensaios realizados em filtros de escala laboratorial com a zeólita.

Como nos ensaios realizados com o carvão adsorvente, a concentração média inicial de Fe ($0,029 \text{ mg L}^{-1}$) na água decantada foi menor que na água aerada ($\text{Fe} = 0,582 \text{ mg L}^{-1}$) e água bruta ($\text{Fe} = 0,569 \text{ mg L}^{-1}$), entretanto a concentração média inicial de Mn ($0,222 \text{ mg L}^{-1}$) permaneceu na mesma faixa. Por tanto, pode ser deduzido que as etapas de coagulação, floculação e decantação favoreceram a remoção de Fe, provavelmente via precipitação, mas não a de Mn.

A Figura 21 mostra os resultados obtidos pelos ensaios realizados com a água decantada utilizando a zeólita como material adsorvente. A Figura 21(a) representa a porcentagem de remoção de Fe da água decantada. Durante os Ensaios 1 e 3 a zeólita atingiu sua capacidade de remoção máxima $83\% \pm 12$ e $99\% \pm 1$, respectivamente. Quando aplicada a maior taxa de filtração observou-se, praticamente, a remoção total de Fe. Contudo, a baixa remoção de Fe ($44\% \pm 18$) no Ensaio 2 pode ser atribuída à concentração inicial do metal ser muito baixa, ou talvez à interferência de outras substâncias presentes na água que podem se adsorver mais rapidamente que o Fe ocupando os sítios de adsorção. A Figura 21(b) mostra a remoção de Mn pela zeólita, sendo que as porcentagens médias obtidas foram $81\% \pm 7$; $83\% \pm 3$ e $80\% \pm 4$, para os ensaios 1, 2 e 3, respectivamente. Apesar das diferentes taxas de filtração aplicadas, a remoção apresentou valores muito próximos em porcentagem nos três ensaios. Vale ressaltar que a remoção de Fe e Mn nestes ensaios foi muito superior aos valores obtidos pelo carvão, mostrando que a zeólita é o adsorvente mais adequado para a remoção dos metais Fe e Mn nestas condições. As concentrações médias finais de Fe (inferior ao L.D.) e Mn ($0,042 \text{ mg L}^{-1}$) mantiveram-se abaixo do VMP pela legislação vigente.

Destacasse também que o fabricante da zeólita Controll M.F. 574[®] recomenda que o pH da água a ser tratada seja superior a 6,5 para que se tenha uma remoção ótima de Fe e Mn. Já o fabricante do carvão Carbotrat Premium[®] recomenda um $\text{pH} \geq 6,5$ para a remoção de Fe e um $\text{pH} \geq 8,0$ para a remoção de Mn. Para isto haveria a necessidade de elevação do pH, elevando o custo da produção e talvez gerando outros resíduos, uma vez que dentre todos os ensaios realizados com os filtros em escala laboratorial, a faixa de pH das águas analisadas se encontrava entre 7,28 a 7,55 para os ensaios realizados com o carvão adsorvente, e 7,32 a 7,55 nos ensaios com a zeólita. Desta forma, a zeólita tem a vantagem de ser utilizada para a remoção de Fe e Mn no estudo em escala piloto sem a necessidade de se ajustar o pH.

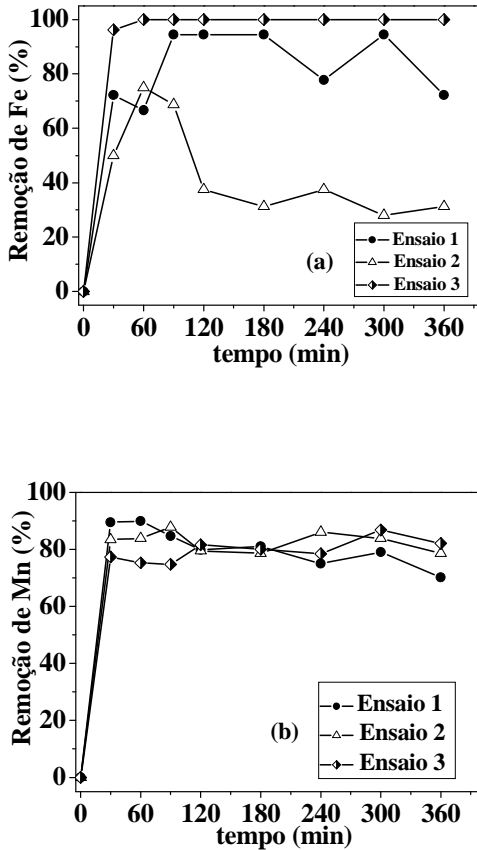


Figura 21. Porcentagem de remoção de Fe(a) e Mn(b) da água decantada para os ensaios realizados em filtros de escala laboratorial com a zeólita.

Dentre todos os ensaios realizados com o carvão adsorvente e a zeólita, o material que foi mais eficiente em todos os casos foi a zeólita, uma vez que os valores médios das concentrações finais de Fe e Mn ficaram abaixo dos limites máximos permitidos pela Portaria 518/2004 ($\text{Fe} = 0,3 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{Mn} = 0,1 \text{ mg L}^{-1}$). Além disso, a remoção de Fe e Mn da água decantada foi maior do que na água aerada e água bruta, especialmente para o Fe, cuja remoção foi praticamente quantitativa no Ensaio 3, o qual equivale a menor taxa de operação da ETA de Jurerê

Internacional. Desta forma, o local mais indicado dentro do sistema da ETA escolhido para a montagem do filtro em escala piloto foi após o tanque de decantação.

5.5 FILTRO EM ESCALA PILOTO

Os ensaios de filtração foram realizados em triplicata com a aplicação de três taxas diferentes, conforme descrito na Tabela 5. As taxas de filtração aplicadas correspondem às taxas de filtração operadas na ETA de Jurerê Internacional. Os resultados médios obtidos pelos três ensaios estão apresentados na Tabela 17.

a) Ensaio 1

O primeiro ensaio foi realizado aplicando-se a taxa máxima de operação da ETA que corresponde a $150 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ dia}$. A Figura 22 ilustra os gráficos do tipo Box Plot que indicam a variação das concentrações iniciais e finais de Fe e Mn ao longo do Ensaio 1. A caixa engloba os valores que se localizam em torno da média (que é representada pelo quadrado menor no interior da caixa), os círculos representam os pontos fora da curva (*outliers*) e, os asteriscos, os pontos extremos.

Na Figura 22(a) pode-se observar que a concentração média inicial de Fe variou entre $0,020$ a $0,032 \text{ mg L}^{-1}$. Já a concentração média final de Fe, isto é, após a filtração adsortiva oscilou entre $0,001$ e $0,029 \text{ mg L}^{-1}$. Isto representa uma eficiência média de remoção de $61,32\%$. A Figura 22(b) apresenta a variação da concentração média inicial de Mn ($0,162$ a $0,219 \text{ mg L}^{-1}$). A concentração média final de Mn ficou em torno de $0,079 \text{ mg L}^{-1}$, representando uma eficiência de remoção média de $56,77\%$.

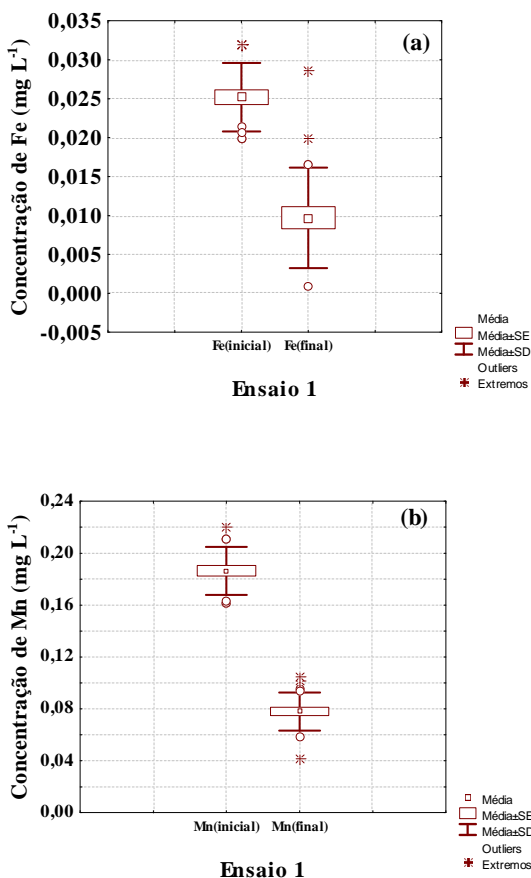


Figura 22. Variação das concentrações médias iniciais e finais de Fe(a) e Mn(b) durante o Ensaio 1.

A duração média da carreira de filtração foi de 19 horas, conforme mostra a Tabela 17. A diferença entre os tempos de carreira de filtração observados no Ensaio 1, foi devido à formação de uma camada de polímero, proveniente do tanque de decantação da ETA, na superfície da zeólita, uma vez que o consumo de água estava elevado e o tempo de decantação não foi suficiente em uma das replicatas realizadas.

A perda de carga no material adsorvente foi determinada pela diferença entre a medida do piezômetro 1 e 2, conforme ilustrado na Figura 5 e está representada na Figura 23. Esta perda de carga alcançou um valor de 130 cm, onde a perda de carga inicial foi de

aproximadamente 20 cm. Os resultados obtidos pelas triplicatas mostram um comportamento semelhante na perda de carga pela zeólita.

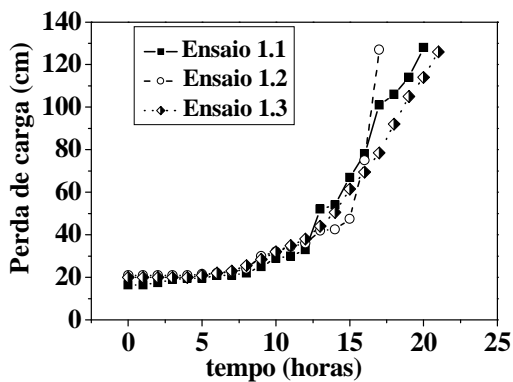


Figura 23. Desenvolvimento da perda de carga pela zeólita no Ensaio 1 (Taxa de filtração = $150 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ dia}$).

Tabela 17. Resultados obtidos a partir dos ensaios realizados com o piloto.

Ensaio	Replicata	Tempo(h)	Fe				Mn					
			$C_{0M}^{(a)}$	$\sigma_0^{(b)}$	$C_{fM}^{(c)}$	$\sigma_f^{(b)}$	$R_M(\%)^{(d)}$	$C_{0M}^{(a)}$	$\sigma_0^{(b)}$	$C_{fM}^{(c)}$	$\sigma_f^{(b)}$	$R_M(\%)^{(d)}$
1	1.1	20	0,033	0,009	0,013	0,011	61,31	0,169	0,012	0,066	0,017	60,79
	1.2	17	0,030	0,007	0,014	0,009	53,48	0,181	0,024	0,085	0,022	53,63
	1.3	21	0,014	0,006	0,004	0,003	69,16	0,209	0,053	0,087	0,024	55,89
Média global^(e)		19	0,026	0,007	0,010	0,008	61,32	0,186	0,030	0,079	0,021	56,77
2	2.1	32	0,043	0,010	0,021	0,009	51,36	0,276	0,014	0,053	0,012	80,48
	2.2	27	0,052	0,004	0,007	0,003	86,99	0,376	0,016	0,065	0,011	82,64
	2.3	30	0,018	0,001	0,007	0,002	61,26	0,368	0,003	0,079	0,010	78,60
Média global^(e)		29	0,038	0,005	0,012	0,005	66,54	0,340	0,011	0,066	0,011	80,57
3	3.1	58	0,011	0,004	0,006	0,005	55,54	0,147	0,014	0,039	0,006	73,36
	3.2	60	0,013	0,004	0,003	0,002	75,45	0,177	0,014	0,048	0,014	72,48
	3.3	60	0,010	0,005	0,006	0,004	42,77	0,183	0,013	0,051	0,010	72,36
Média global^(e)		59	0,011	0,004	0,005	0,004	57,92	0,169	0,014	0,046	0,010	72,73

^(a) C_{0M} – Concentração inicial média de Fe ou Mn em $mg L^{-1}$

^(b) σ_0 e σ_f – desvio padrão das concentrações iniciais e finais dos metais, respectivamente

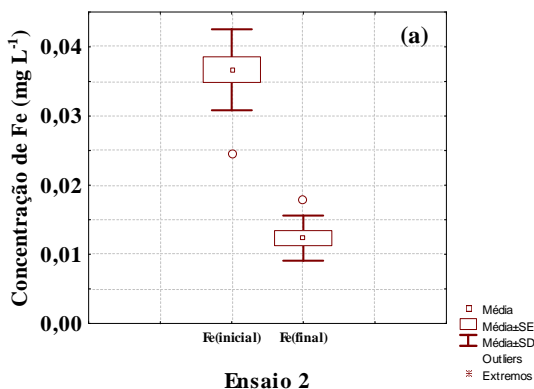
^(c) C_{fM} – Concentração final média de Fe ou Mn em $mg L^{-1}$

^(d) $R_M(\%)$ – porcentagem média de remoção

^(e) Média global para cada parâmetro de cada ensaio

b) Ensaio 2

O segundo ensaio foi realizado aplicando-se uma taxa de filtração de $125 \text{ m}^3/\text{m}^2$ dia. A Figura 24 ilustra a variação das concentrações iniciais e finais de Fe e Mn ao longo do Ensaio 2. A Figura 24(a) apresenta a variação da concentração média inicial de Fe, que estava entre $0,025$ e $0,042 \text{ mg L}^{-1}$. Embora estes valores já estejam abaixo do VMP pela Portaria 518/2004 do MS, após a aplicação da técnica de filtração adsorptiva foi possível ter uma remoção média de $66,54\%$, sendo que as concentrações médias finais ficaram em torno de $0,009$ e $0,018 \text{ mg L}^{-1}$, conforme mostra a Tabela 17. A Figura 24(b) apresenta a variação de concentração média inicial de Mn ($0,289$ a $0,346 \text{ mg L}^{-1}$) durante o ensaio. Após a filtração, a concentração média de Mn ficou em torno de $0,066 \text{ mg L}^{-1}$, correspondendo a uma eficiência média de $80,57\%$, um valor muito superior em relação ao ensaio anterior.



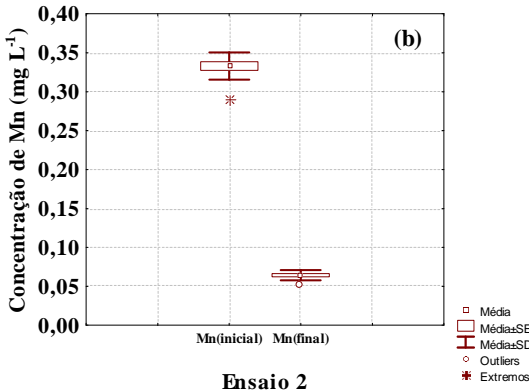


Figura 24. Variação das concentrações médias iniciais e finais de Fe(a) e Mn(b) durante o Ensaio 2.

A duração média da carreira de filtração foi de 29 horas, conforme mostra a Tabela 17. Segundo Richter e Azevedo Netto (2002) espera-se que o tempo de carreira de filtração para filtros rápidos não seja inferior a 12 horas, mas preferivelmente seja maior do que 24 horas e que produza efluentes com turbidez inferior a 1 UT. Logo, a taxa de filtração aplicada neste ensaio foi suficiente para produzir uma água de boa qualidade, uma vez que as concentrações de Fe e Mn mantiveram-se abaixo do VMP permitido pela legislação vigente e a turbidez ficou em torno de 0,42 UT.

Durante o Ensaio 2 observou-se que a água decantada apresentava muitos materiais particulados. Por isso, o comportamento da perda de carga pelo material adsorvente não foi semelhante, como mostra a Figura 25. Isto ocorreu, provavelmente, devido à taxa de retrolavagem não ter sido suficiente para que removesse todo o particulado presente.

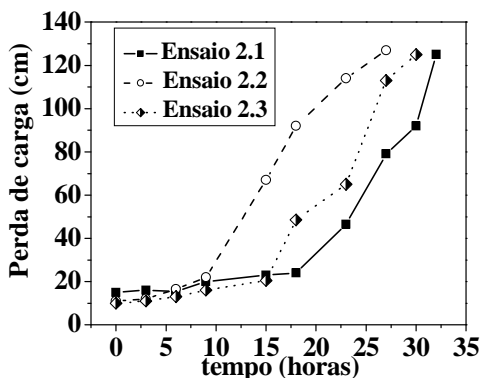


Figura 25. Desenvolvimento da perda de carga pela zeólita no Ensaio 2 (Taxa de filtração = $125 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ dia}$).

c) Ensaio 3

O terceiro ensaio foi realizado aplicando-se uma taxa de filtração de $100 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ dia}$. A Figura 26 ilustra a variação das concentrações iniciais e finais de Fe e Mn ao longo do Ensaio 3. A Figura 26(a) mostra a variação das concentrações de Fe durante o ensaio. Os valores médios iniciais de Fe ($0,006$ a $0,016 \text{ mg L}^{-1}$) se encontravam muito abaixo em relação aos outros ensaios. Isto pode ter ocorrido devido a uma diluição na concentração deste metal, uma vez que nos dias em que foi realizado este ensaio houve um pequeno período de chuva. Após a filtração, a concentração média final de Fe estava em torno de $0,005 \text{ mg L}^{-1}$, representando uma eficiência média de 57,92%, um valor inferior aos valores obtidos nos outros ensaios. A Figura 26(b) apresenta a variação de concentração média inicial de Mn ($0,144$ a $0,181 \text{ mg L}^{-1}$). Após a filtração, a concentração média de Mn ficou em torno de $0,046 \text{ mg L}^{-1}$, a qual corresponde a uma eficiência média de 72,73%.

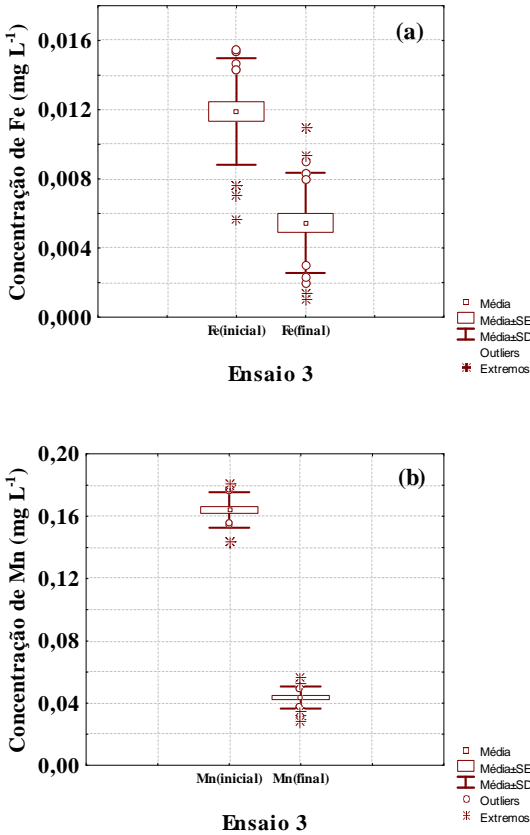


Figura 26. Variação das concentrações médias iniciais e finais de Fe(a) e Mn(b) durante o Ensaio 3.

A duração média da carreira de filtração foi de 59 horas, conforme mostra a Tabela 17. Um tempo muito elevado pode acarretar na formação de crostas na superfície do leito filtrante, impermeabilizando-a, com isso podem ocorrer rachaduras no meio, gerando caminhos preferenciais para a passagem da água e isto pode interferir na qualidade da água tratada. Além disso, a quantidade de água necessária para a retrolavagem seria muito grande para a eliminação destas impurezas. Isto pôde ser observado no Ensaio 3, apesar da boa eficiência de remoção de Fe e Mn, a água filtrada apresentava uma cor elevada, conforme mostra a Tabela 18.

O desenvolvimento da perda de carga pela zeólita comportou-se de forma semelhante nas triplicatas do Ensaio 3, conforme mostra a Figura 27. Entretanto, tempo de retrolavagem foi maior do que nos outros ensaios, isto é, houve a necessidade de maior quantidade de água, uma vez que na superfície da zeólita formou-se uma camada espessa na superfície da zeólita, como mencionado anteriormente.

Além de Fe e Mn, outros parâmetros também foram determinados e se encontram na Tabela 18. Dentre todos os parâmetros avaliados, a zeólita não mostrou ser um bom adsorvente para o nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), cloreto (Cl^-), dureza, alcalinidade e remoção da cor. No entanto, mostrou-se um bom adsorvente para Fe, Mn e alumínio (Al^{3+}). Apesar de a zeólita ser seletiva para apenas alguns metais, o processo de filtração manteve todos os parâmetros dentro dos VMP permitidos pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde.

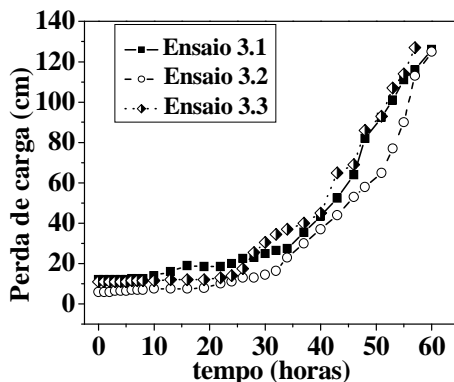


Figura 27. Desenvolvimento da perda de carga pela zeólita no Ensaio 3 (Taxa de filtração = $100 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ dia}$).

Para fins de comparação, avaliou-se a eficiência de remoção de Fe e Mn da água em estudo pelo filtro da ETA, cuja composição é de carvão antracito e areia. A Tabela 19 mostra os resultados obtidos do filtro da ETA. Neste período as taxas de filtração operadas pela ETA se encontravam entre 100 a $115 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ dia}$.

As concentrações iniciais de Fe na água do decantador se encontravam na faixa de ($0,009$ a $0,020 \text{ mg L}^{-1}$), no entanto, a água após a filtração tem uma concentração maior do que a entrada. Isso se deve

ao fato do local do ponto da coleta desta água ser através de uma tubulação de ferro ocorrendo a contaminação da amostra.

As concentrações iniciais de Mn na água do decantador se encontram na faixa de 0,1 a 0,4 mg L⁻¹. Após o sistema de filtração da ETA a água se encontra abaixo de 0,1 mg L⁻¹. Isto representa uma eficiência média de remoção de 57%. Logo, o filtro da ETA tem uma eficiência menor que a zeólita utilizada no piloto, uma vez que esta atingiu uma eficiência de remoção superior a 80%.

Tabela 18. Valores dos parâmetros obtidos a partir dos ensaios realizados com o piloto com diferentes taxas de filtração.

Parâmetros	Portaria 518/2004 do MS	Água Decantada ^(a)	Água Filtrada (piloto) ^(b)	Água Filtrada (piloto) ^(c)
NH ₃ (mg L ⁻¹)	1,5	<L.D.	<L.D.	<L.D.
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	10	0,2	0,2	0,2
Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	0,3	0,013	0,004	0,006
Mn (mg L ⁻¹)	0,1	0,178	0,080	0,039
Al ³⁺ (mg L ⁻¹)	0,2	0,110	0,077	0,085
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	250	105	110	90
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	250	63,9	63,9	49,7
Dureza _(t) ^(d) (mg L ⁻¹)	500	215	234	194
Dureza _(Ca) ^(e) (mg L ⁻¹)	-	164	188	140
Dureza _(Mg) ^(f) (mg L ⁻¹)	-	51	46	54
Alcalinidade _(t) ^(g) (mg L ⁻¹)	-	116	136	98
Condutividade (µS cm ⁻¹)	-	558	629	506
STD (mg L ⁻¹) ^(h)	1000	270	305	245
pH	6,0 – 9,5	6,99	7,27	7,32
Turbidez (UT)	1	0,69	0,53	0,33
Cor aparente (uH)	15	25	18	26

^(a) Valores médios obtidos da etapa de tratamento da ETA; ^(b) Valores obtidos aplicando a taxa de filtração de 150 m³/m² dia; ^(c) Valores obtidos aplicando a taxa de filtração de 100 m³/m² dia; ^(d) Dureza total (Cálcio + Magnésio); ^(e) Dureza Cálcio; ^(f) Dureza Magnésio; ^(g) Alcalinidade total; ^(h) Sólidos totais dissolvidos;

Tabela 19. Resultados da remoção de Fe e Mn da água após tratamento na ETA de Jurerê Internacional.

Parâmetros	Água do decantador da ETA					Água do filtro da ETA				
	pH	Turbidez	Cor	Fe	Mn	pH	Turbidez	Cor	Fe	Mn
	6,91	1,00	25	0,013	0,159	7,06	0,19	7	0,049	0,109
	6,73	0,84	29	0,009	0,164	7,00	0,31	15	0,037	0,121
	6,61	0,88	12	0,007	0,199	7,07	0,61	25	0,030	0,140
	6,58	0,83	17	0,020	0,245	6,96	0,32	6	0,029	0,145
	6,63	0,66	32	0,003	0,127	6,88	0,25	31	0,041	0,063
	6,58	0,52	31	0,009	0,184	6,79	0,30	19	0,050	0,095
	6,57	0,54	29	0,008	0,188	6,91	0,24	22	0,063	0,085
	6,54	0,49	31	0,009	0,198	6,79	0,18	23	0,055	0,089
	6,70	1,25	40	0,012	0,151	6,85	0,43	25	0,069	0,040
	6,66	0,58	32	0,006	0,144	6,82	0,23	10	0,033	0,036
	6,71	0,82	38	0,010	0,143	6,83	0,19	40	0,046	0,040
	6,61	0,88	28	0,009	0,141	6,90	0,25	9	0,045	0,039
	6,56	0,59	27	0,009	0,177	6,92	0,31	12	0,039	0,033
	6,63	0,52	12	0,009	0,162	6,84	0,34	21	0,043	0,061
	6,82	0,68	38	0,020	0,388	6,89	0,41	24	0,184	0,084
Média	6,66	0,74	28	0,010	0,185	6,90	0,30	19	0,054	0,079

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho foram consideradas as seguintes conclusões:

Quanto à caracterização dos materiais adsorventes, as análises de EDX juntamente com as análises de difração de raio-x permitiram identificar a presença de diferentes óxidos na composição do carvão adsorvente e da zeólita, sendo que boa parte são óxidos de ferro e manganês, confirmando as informações dadas pelos fabricantes.

Devido à composição de base do carvão adsorvente e da zeólita ser formada por óxidos de ferro e manganês, além de apresentar outras espécies, a lavagem prévia do material foi necessária antes de qualquer ensaio laboratorial para retirar quaisquer compostos solúveis em água procedentes de resíduos dos processos de fabricação.

Os parâmetros avaliados no ensaio de lixiviação permitem concluir que os lixiviados dos materiais adsorventes estão de acordo com os padrões de lançamento de efluentes estabelecidos pela Resolução 357/2005 do CONAMA, podendo, portanto, ser descartados num corpo receptor de água.

Porém, para estas condições, a composição dos lixiviados permite seu lançamento sem causar problemas ambientais em um corpo receptor

Nos ensaios de adsorção, verificou-se que a capacidade de adsorção de Fe e Mn pelo carvão adsorvente está relacionada de forma linear com a concentração de adsorvato, isto é, à medida que a concentração dos metais aumenta, aumenta a sua adsorção pelo carvão adsorvente. Este fato pode ser indicativo de que a adsorção pelo carvão adsorvente é regida por processos de fisissorção e quimissorção.

O mesmo comportamento foi observado para a adsorção de Fe pela zeólita. Já para o Mn, a capacidade de adsorção da zeólita aumentou com a concentração de metal no equilíbrio, alcançando progressivamente a sua saturação. Com isso, o modelo da isoterma de Langmuir mostrou uma ótima correlação dos dados experimentais, indicando possivelmente um processo de adsorção regido por um mecanismo de quimissorção e formação de uma monocamada de adsorvato na superfície da zeólita. A capacidade máxima calculada de adsorção de Mn pela zeólita Controll M.F. 574[®] foi de 10,75 mg de Mn por grama de zeólita, um valor mais elevado que os encontrados na literatura para outros adsorventes, indicando que este material é muito adequado para a remoção de Mn.

Os ensaios cinéticos de adsorção de Fe e Mn da água bruta e da solução sintética realizados com o carvão adsorvente e com a zeólita, revelaram que os dados experimentais de ambos os adsorventes se adequaram melhor ao modelo de pseudo segunda-ordem, uma vez que os coeficientes de correlação linear foram $R^2 = 0,999$ na adsorção de Fe e $R^2 = 0,999$ na adsorção de Mn. Isto é, a velocidade de adsorção destes metais revela uma interação química (quimissorção) que depende da concentração dos íons metálicos na superfície do adsorvente e dos íons adsorvidos no equilíbrio.

Os ensaios realizados com as colunas em escala laboratorial permitiram avaliar a eficiência de cada material adsorvente em função das diferentes concentrações dos íons estudados a partir de amostras de água de diferentes etapas do processo de tratamento da ETA. O carvão adsorvente mostrou-se um bom adsorvente para a remoção de Fe e Mn em concentrações maiores que $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Contudo, a zeólita apresentou um comportamento melhor, independente da faixa de concentração, seja superior ou inferior a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Entretanto, em todos os ensaios realizados, com ambos os materiais, as concentrações médias finais de Fe e Mn permaneceram abaixo do VMP pela legislação vigente, $0,3 \text{ mg Fe L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mg Mn L}^{-1}$. Com base nos resultados dos ensaios com as colunas em escala laboratorial, o material adsorvente escolhido para a composição do filtro em escala piloto foi a zeólita e o local mais indicado para sua montagem foi após o tanque de decantação.

Dentre todos os ensaios realizados, aplicando-se diferentes taxas de filtração, a condição mais apropriada de operação do filtro piloto foi aplicando uma taxa de $125 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{dia}$, onde o tempo da carreira de filtração foi de 30 horas, um tempo considerado adequado para filtros rápidos. Além disso, a zeólita apresentou uma eficiência de remoção de Fe e Mn superior a 60% e 80%, respectivamente, produzindo uma água de boa qualidade com turbidez em torno de 0,42 UT.

Ao se comparar a eficiência de remoção da zeólita com a do filtro (carvão antracito e areia) da ETA de Jurerê Internacional, observou-se que a zeólita teve uma eficiência 1,4 vezes maior na remoção de Mn, atingindo uma eficiência superior a 80%, enquanto que o filtro da ETA ficou em torno de 57%. Não foi possível comparar as remoções de Fe devido à contaminação da água no ponto de coleta devido à tubulação de ferro.

Como conclusão final, pode-se dizer que os dois materiais adsorventes estudados, carvão adsorvente e zeólita, mostraram-se eficientes na remoção de Fe e Mn em baixas concentrações (0,1 – 1,0

mg L⁻¹). Contudo, o material que apresentou melhores resultados em geral foi a zeólita.

Os estudos físico-químicos e os ensaios em escala laboratorial e piloto efetuados sugerem que estes materiais poderiam ser utilizados como filtros adsorventes em escala real para minimizar problemas em sistemas de tratamento e de distribuição de água derivados do excesso de Fe e Mn contido nas mesmas.

Além disso, sugere-se o estudo da aplicação destes materiais adsorventes em filtros mistos a fim de melhorar parâmetros como cor, dureza, STD, entre outros, assim como, um estudo da saturação destes materiais adsorventes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA – American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater**. 20th ed. APHA-AWWA-WEF. New York, 2005.

AHAMAD, K. U.; JAWED, M. Kinetics, equilibrium and breakthrough studies for Fe(II) removal by wooden charcoal: A low-cost adsorbent. **Desalination**, v. 251, p. 137-145, 2010.

BARBOSA, Niege Madeira Soares. **Filtração granular adsortiva e peroxidação catalítica para obtenção de água potável**. 2009. 114f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

BARROS, Almíria da Rosa Beckhauser de. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. 2001. 91 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. **Portaria MS n.º 518/2004 / Ministério da Saúde**. – Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2005(a). 28 p.(b).

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 357/2005(a)/CONAMA**.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 269/2005(b) ANVISA**.

BUSSAB, W. O.; MORETIN, P. A. **Medidas Resumo**. In BUSSAB, W. O.; MORETIN, P. A. Estatística Básica. 5th Edition. São Paulo: Saraiva, 2002. 35 p.

BURY, N.; GROSELL, M. Iron acquisition by teleost fish. **Comparative Biochemistry and Physiology**, v. 135, p. 97-105, 2003.

CARBONÍFERA CRICIÚMA S. A. **Catálogo Produto CARBOTRAT PREMIUM**, 2008.

CERRATO, J. M.; REYES, L. P.; ALVARADO, C. N.; DIETRICH, A. M. Effect of PVC and iron materials on Mn(II) deposition in drinking water distribution systems. **Water Research**, v. 40, p. 2720-2726, 2006.

CLACK CORPORATION. Water Treatment Components and Blow Molding , Windsor, Wisconsin, USA. Disponível em: <<http://www.clackcorp.com>>. Acesso em: 06 de fevereiro de 2009.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 90 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COELHO, T. C. **Estudos de adsorção de Cobre(II) em microesferas de quitosana reticuladas com epiclorigrina e impregnadas com heparina**. 2006. 74f. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

CONTROLL MASTER INDUSTRIAL. **Catálogo Produto Controll M.F. 574**, 2008.

DAL BOSCO, S. M.; JIMENSEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. Aplicação da zeólita natural escolécita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção. **Ecl. Quím.** v. 29, n. 1, p. 47-56, 2004.

DA ROCHA, W. D.; DA LUZ, J. A. M.; DE LENA, J. C.; BRUÑA-ROMERO, O. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba. **R. Esc. Minas, Ouro Preto**, v. 59, n. 4, p. 409-414, out/dez. 2006.

DIAS, Tiago. Membranas: meio filtrante de tecnologia avançada. **Revista Meio Filtrante**. Ano 5, n. 23, Novembro/Dezembro 2006. Disponível em:<<http://www.meiofiltrante.com.br>>. Acesso em: 25 de Janeiro de 2009.

Di BERNARDO, Luiz. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. v. 01, Rio de Janeiro, 1993. 496 p.

Di BERNARDO, L.; DANTAS, A. Di Bernardo. Projeto de Filtros Rápidos. **Métodos e técnicas de Tratamento de Água**. v. 01, São Carlos, 2005. p. 565-686.

DIMIRKOU, A.; DOULA, M. K. Use of clinoptilolite and an Fe-overexchanged clinoptilolite in Zn^{2+} and Mn^{2+} removal from drinking water. **Desalination**, v. 224, p. 280-292, 2008.

EL ARABY, R; HAWASH, S; EL DIWANI, G. Treatment of iron and manganese in simulated groundwater via ozone technology. **Desalination**, v. 249, p. 1345-1349, 2009.

FONSECA, M. G. da; OLIVEIRA, M. M. de; ARAKAKI, L. N. H. Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral. **Journal of Hazardous Materials** v. B137, p. 288 – 292, 2006.

FRANCISCHETTI, Jaqueline. **Remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da filtração adsortiva**. 2004. 81 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

FREIRE, R. S.; PEREIRA, W. S. Ferro Zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Quím. Nova**, v. 28, n. 01, p. 130-136, 2005.

GARCÍA-MENDEIETA, A.; SOLACHE-RÍOS, M.; OLGUÍN, M. T. Evaluation of the sorption properties of a Mexican clinoptilolite-rich tuff for iron, manganese and iron-manganese systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 118, p. 489-495, 2009.

HO, S. Y.; PORTER, F. J.; MCAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel, and lead single component systems. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 141, p. 1 – 33, 2002.

HONG, Jung-Ki.; JO, Ho Young.; YUN, Seong-Taek. Coal fly ash and synthetic coal fly ash aggregates as reactive media to remove zinc from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v.164, p. 235-246, 2009.

HOPE, C. K.; BOTT, T. R. Laboratory modelling of manganese biofiltration using biofilms of *Leptothrix discophora*. **Water Research**, v. 38, p. 1853-1861, 2004.

INVERSAND COMPANY. GreenSand Plus™. Advanced Performance Media for Water Filtration. Disponível em: <<http://www.inversand.com>>. Acesso em: 06 de fevereiro de 2009.

JUSOH, A. bin.; CHENG, W. H.; LOW, W. M.; NORA'AINI, A.; NOOR, M. J. M. M. Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon. **Desalination**, v. 182, p. 347-353, 2005.

JUSTI, K. C.; FÁVERE, V. T.; LARANJEIRA, M. C. M.; NEVES, A.; PERALTA, R. A. Kinetics and equilibrium adsorption of Cu(II), Cd(II) and Ni(II) ions by chitosan functionalized with 2[-bis-(pyridymethyl)aminomethyl]-4-methyl-6-formylphenol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, p. 369 – 374, 2005.

KATSOYIANNIS, I. O.; ZOUBOULIS, A. I. Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. **Water Research** v. 36, p. 5141-5155, 2002.

KATSOYIANNIS, I. A.; ZOUBOULIS, A. I. Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization. **Water Research**, v. 38, p. 1922-1932, 2004.

LIMA, Irene Videira de; PEDROZO, Maria de Fátima M. **Ecotoxicologia do ferro e seus compostos**. Cadernos de Referência Ambiental. Centro de Recursos Ambientais. v. 04, Bahia, 2001. 112 p.

MACIEL, Naylson Moreira. **Remoção de ferro e manganês em águas de abastecimento, através de reatores granulares de fluxo ascendente**: aplicação em poços profundos. 1999. 186 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil. Campinas, 1999.

MADEIRA, Vivian Stumpf. **Desenvolvimento de um carvão adsorvente para a remoção de íons ferro**. 2003. 83 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

MARTINS, Isarita; LIMA, Irene Videira de. **Ecotoxicologia do manganês e seus compostos**. Cadernos de Referência Ambiental. Centro de Recursos Ambientais. v. 07, Bahia, 2001b. 121 p.

MELO, C.R. **Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 78f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MENDES, F. M.; COELHO, N. M. M. Estudo do uso da Moringa oleífera para remoção de prata e manganês em águas. Instituto e Química. Universidade Federal de Uberlândia. **Revista Eletrônica Horizonte Científico**, v. 01, nº 07, p. 01 – 18, 2007.

MERCÊ, A. L. R.(ed); FELCMAN, J.(ed); RECIO, M. A. L.(ed). **Molecular and Supramolecular Bioinorganic Chemistry: Applications in Medical Sciences**. Chapter 3 by EXLEY, C., ISBN: 978-1-60456-679-6, Editora Nova Publisher, New York, 2008.

METCALF; EDDY, Inc. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4ª ed. New York: McGraw-Hill Companies, 2003. 1819 p.

MIERZWA, J. C.; DA SILVA, M. C. C.; RODRIGUES, L. DI Beo.; HESPANHOL, I. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: Avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, p.78-87, 2008.

OKONIEWSKA, E.; LACH, J.; KACPRZAK, M.; NECZAJ, E. The removal of Manganese, iron and ammonium nitrogen on impregnated activated carbon. **Desalination**, v. 206, p. 251-258, 2007.

OTTONI, Adacto Benedicto; OTTONI, Arthur Benedicto. A importância da preservação dos mananciais de água para a saúde e sobrevivência do ser humano. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 20., 1999. Rio de Janeiro, Brasil, **V-003**, p. 3731-3737.

PEREIRA, P. A. L.; DUTRA, A. J. B.; MARTINS, A. H. Adsorptive removal of arsenic from rivers using pisolite. **Minerals Engineering**, v. 20, p. 52 – 59, 2007.

RAJIC, N.; STOJAKOVIC, D.; JEVTIC, S.; LOGAR, N. Z.; KOVAC, J.; KAUCIC, V. Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia. **Journal of Hazardous Materials**, v.172, p. 1450-1457, 2009.

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, p. 205-214, 2007.

RICHTER, C. A.; AZEVEDO NETTO, J. M. **Tratamento de água. Tecnologia atualizada**. São Paulo, 1998. 332 p.

SANTOS, Solange Regina dos. **Tratamento da água: Monitoramento das Características de Qualidade de Água Potável**. 2007. 244 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná – Setor de Tecnologia e Ciências Exatas. Programa de Pós-graduação em Métodos Numéricos em Engenharia. Curitiba, 2007.

SCHENEIDER, René Peter. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. René Peter Scheneider, Milton Tomoyuki Tsutiya. 1ª Ed. São Paulo. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001. 234 p.

SHARMA, S. K.; PETRUSEVSKI, B.; SCHIPPERS J. C. Biological iron removal from groundwater: a review. **Journal of water supply: Research and Technology – AQUA**, v. 54.4, p. 239-247, 2005

SILVA, Rita de Cássia Assis da; ARAÚJO, Tânia Maria de. Qualidade da água do manancial subterrâneo em áreas urbanas de Feira de Santana (BA). **Ciência e Saúde Coletiva**, vol. 08, nº 04, p. 1019-1028, 2003.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª ed. Porto Alegre. Bookman, 2002. 836 p.

SODRÉ, Fernando Fabríz. **Especiação de cobre em águas naturais: influência de fatores associados à urbanização**. 2005. 165 p. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Paraná – Programa de Pós-graduação em Química. Setor de Ciências Exatas. Curitiba, 2005.

SEPTUM, C.; RATTANAPHANI, S.; BREMNER, J. B.; RATTANAPHANI, V. An adsorption study of Al(III) ions onto chitosan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 185-191, 2007.

STRELKO, V.; MALIK, D. J. Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 250, p. 213-220, 2002.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. **Minerals Engineering**, v. 22, p. 336-343, 2009.

TAKEDA, M.; SAHABI, D. M.; SUZUKI, I.; KOIZUMI, Jun-ichi. Removal of Mn²⁺ from water by “aged” biofilter media: The role of catalytic oxides layers. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 107, n. 02, p. 151-157, 2009.

TEKERLEKOPOULOU, A. G.; VASILIADOU, I. A.; VAYENAS, D. V. Physico-chemical and biological iron removal from potable water. **Biochemical Engineering Journal**, v. 31, p. 74 – 83, 2006.

TEKERLEKOPOULOU, A. G; VAYENAS, D. V. Simultaneous biological removal of ammonia, iron and manganese from potable water using a trickling filter. **Biochemical Engineering Journal**, v. 39, p. 215-220, 2008.

TEKERLEKOPOULOU, A. G.; VASILIADOU, I. A.; VAYENAS, D. V. Biological manganese removal from potable water using trickling filters. **Biochemical Engineering Journal**, v.39, p. 292-301, 2008.

VAGLIASINDI, F. G. A.; ROCCARO, P.; BARONE, C.; MANCINI, G. Removal of manganese from water supplies intended for human consumption: a case study. **Desalination**, v. 10, p. 205 – 214, 2007.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Yeoung-Sang. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**, v. 26, p. 266-291, 2008.

VITALI, Luciano. **Microesferas de quitosana obtidas via spray drying contendo os agentes quelantes 3,3-bis-n,n, di-(carboximetil) aminometil-o-cresol-sulfonaftaleína e 8-hidroxiquinoleína-5 ácido sulfônico como adsorventes para Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) em meio aquoso**. 2008. 83f. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

WANG, Jianlong; CHEN, Can. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**, v. 37, p. 195-226, 2009.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Water Research**, v. 35, p. 613-618, 2001.

YARDIM, M. F.; SAVOVA, D.; PETROV, N.; EKINCI, E. BUDINOVA, T.; RAZVIGOROVA, M.; MINKOVA, V. The influence of the texture and surface properties of carbon adsorbents obtained from biomass products on the adsorption of manganese ions from aqueous solutions. **Carbon**, v. 41, p. 1897 – 1903, 2003.

ZAMBETTA, Paula Munhoz Antunes. **Espécies químicas inorgânicas (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Sn) no sedimento e nos sólidos em suspensão do rio Corumbataí, SP**. 2006. 73 f. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba, 2006.