

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS MEDIANEIRA**

ANDRÉIA APARECIDA PIAIA

**Remoção De Ferro E Manganês De Águas Subterrâneas Por Resinas De Troca
Iônica Comerciais**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS
PPGTAMB**

**MEDIANEIRA
2021**

ANDRÉIA APARECIDA PIAIA

**Remoção De Ferro E Manganês De Águas Subterrâneas Por Resinas De Troca
Iônica Comerciais**

**Removal Of Iron And Manganese From Groundwater By Commercial Ion
Exchange Resins**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais – PPGTAMB – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus Medianeira.

Discente: Andréia Aparecida Piaia

Orientador: Prof. Dr. Ilton José Baraldi

MEDIANEIRA

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

TERMO DE APROVAÇÃO



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Medianeira**



ANDREIA APARECIDA PIAIA

REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR RESINAS DE TROCA IÔNICA COMERCIAIS

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologias Ambientais.

Data de aprovação: 08 de Setembro de 2021

Prof Ilton Jose Baraldi, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Edson Antonio Da Silva, Doutorado - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste)

Prof Fabio Orsatto, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 16/09/2021.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo.

Ao meu orientador, Professor Dr. Ilton José Baraldi, por ter aceitado me orientar neste trabalho, pela paciência e dedicação durante toda a trajetória.

A todos os professores e coordenação do programa PPGTAMB em especial ao professor Dr. Oldair Donizeti Leite, que me deu todo o auxílio na manutenção e manuseio dos equipamentos de laboratório.

A minha amiga Julia Cristina Monteiro, aluna de iniciação científica pela dedicação, e ajuda na trajetória de desenvolvimento da pesquisa.

Aos colegas de Mestrado que se mantiveram firme e com proposito, sempre cooperando um com o outro nas mais diversas situações.

A minha família que sempre me apoiou e meu esposo Filipe Marangoni pela paciência e toda a ajuda que me proporcionou no desenvolvimento do trabalho.

E ao incentivo a pesquisa, pois o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, também com apoio de projeto financiado pela SANEPAR / Fundação Araucária nº 51773 originado na chamada pública 26/2018, e finalmente à CEANMED – Central Analítica Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Medianeira, Paraná, Brasil, pelos ensaios realizados.

RESUMO

Os recursos hídricos subterrâneos têm se tornado uma alternativa para o abastecimento de água para consumo, porém, a problemática está associada principalmente a presença de ferro (Fe) e Manganês (Mn) em poços com potencial de exploração, exigindo assim, mais atenção a tecnologias direcionadas na remoção destes metais da água. Dentre as tecnologias de tratamento, o processo de adsorção tem grande destaque na remoção de contaminantes metálicos mesmo em baixas concentrações. O objetivo deste trabalho é a utilização de materiais adsorventes disponíveis comercialmente como o carvão ativado e resinas de troca iônica para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas com Ferro e Manganês visando atender as normativas de especificação máxima de 0,1 mg/L para o Mn e de 0,3 mg/L para o Fe. As resinas utilizadas nesta pesquisa foram Dowex Marathon C; SSTC60; Lewatit TP 207 e o Carvão de ossos Bonechar. A metodologia utilizada foi realizar experimentos de adsorção em batelada, obtendo dados em equilíbrio para construção de isotermas, realização de ensaios em sistema contínuo para elaboração da cinética de adsorção para cada metal e material adsorvente, avaliação do potencial regenerante de cada resina, além de verificar a adsorção dos metais Na, K, Ca e Mg presentes na amostra durante o tratamento. A partir da obtenção dos dados foi possível dimensionar um sistema com colunas ligadas em série para o tratamento contínuo de água subterrânea. Após a análise dos resultados verificou-se que o adsorvente Dowex Marathon™ C obteve o melhor desempenho na adsorção de Fe^{2+} em água subterrânea produzindo água que atende aos padrões de potabilidade e pode ser regenerado tanto com HCl e NaCl. O íon Mn^{2+} pode ser removido com as resinas Dowex Marathon™ C e SSTC60 com resultados superiores ao de Ferro na mesma concentração, as resinas foram regeneradas com eficiência com a solução de NaCl. Verificou-se também que os cátions Na, K, Ca e Mg também foram removidos da água e não houve alterações significativas em relação ao pH da água que se manteve dentro do valor permitido pela legislação.

Palavras-chave: adsorção; metais; resinas de troca iônica; água subterrânea.

ABSTRACT

Underground water resources have become an alternative for water supply for consumption, however, the problem is mainly associated with the presence of iron (Fe) and Manganese (Mn) in wells with exploration potential, thus requiring more attention to technologies directions in removing these metals from the water. Among the treatment technologies, the adsorption process has great prominence in the removal of metallic contaminants even in low concentrations. The objective of this work is the use of commercially available adsorbent materials such as activated carbon and ion exchange resins for the treatment of groundwater contaminated with Iron and Manganese in order to meet the maximum specification regulations of 0.1 mg/L for Mn and of 0.3 mg/L for Fe. The resins used in this research were Dowex Marathon C; SSTC60; Lewatit TP 207 and activated charcoal from bones. The methodology used was to carry out batch adsorption experiments, obtaining equilibrium data for the construction of isotherms, carrying out tests in a continuous system to elaborate the adsorption kinetics for each metal and adsorbent material, evaluating the regenerating potential of each resin, in addition to verifying the adsorption of Na, K, Ca and Mg metals present in the sample during the treatment. After obtaining the data, it was possible to design a system with columns connected in series for the continuous treatment of groundwater. After analyzing the results, it was found that the adsorbent Dowex Marathon™ C obtained the best performance in the adsorption of Fe²⁺ in groundwater, producing water that meets potability standards and can be regenerated with both HCl and NaCl. The Mn²⁺ ion can be removed with Dowex Marathon™ C and SSTC60 resins with results superior to Iron at the same concentration, the resins were efficiently regenerated with the NaCl solution. It was also verified that the cations Na, K, Ca and Mg were also removed from the water and there were no significant changes in relation to the pH of the water, which remained within the value allowed by legislation.

Key words: adsorption; metals; ion exchange resins; groundwater.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mapa geológico do estado do Paraná indicando os principais aquíferos e os poços operantes em 2015	13
Figura 2 – Esquema de partícula adsorvente/adsorção	18
Figura 3 – Curvas das isotermas de acordo com a espontaneidade da adsorção	20
Figura 4 – Modelo estrutural de uma resina de troca iônica/catiônica.....	23
Figura 5 – Equipamento de adsorção atômica de chama	28
Figura 6 – SSTC60 (aumento1000x).....	30
Figura 7 – Dowex (aumento 1000x)	31
Figura 8 – Lewatit (aumento 1000x).....	32
Figura 9 – Carvão de osso (aumento 1000x)	33
Figura 10 – Fluxograma das etapas de preparo para as isotermas	34
Figura 11 – Esquema de tratamento em bancada para tratamento de água	36
Figura 12 – Sistema montado em bancada.....	37
Figura 13 – Adsorventes para o teste de regeneração	37
Figura 14 – Sistema de tratamento de água contendo ferro	38
Figura 15 – Imagem do sistema montado em bancada	40
Figura 16 – Isotermas de adsorção de Freundlich para o Ferro.....	42
Figura 17 – Isotermas de adsorção de Freundlich para o manganês	44
Figura 18 – Adsorção de ferro de água de poço em sistema contínuo – Adsorvente Dowex	48
Figura 19 – Adsorção de ferro de água de poço em sistema contínuo – Adsorvente Lewatit.....	49
Figura 20 – Cinética de Adsorção de manganês com a resina Dowex	54
Figura 21 – Cinética de Adsorção de manganês em SSTC60	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação de resinas de troca iônica comuns	24
Tabela 2 – Cálculo dos padrões e concentração para Fe, Mg, Ca, Na, K e Mn	27
Tabela 3 – Especificidades de calibração dos metais trabalhados conforme <i>cook book</i> do equipamento modelo Varian AA 240-FS	28
Tabela 4 – Características do adsorvente SSTC60	29
Tabela 5 – Características do adsorvente Dowex Marathon™ C	30
Tabela 6 – Características físico-químicas do adsorvente Lewatit® TP 207	32
Tabela 7 – Características físicas-químicas do Carvão de ossos	33
Tabela 8 – Caracterização de metais em água subterrânea	41
Tabela 9 – Ajuste dos dados de adsorção de ferro para as equações de Freundlich e Langmuir Materiais	42
Tabela 10 – Ajuste dos dados de manganês para as equações de Freundlich e Langmuir	45
Tabela 11 – Concentrações após adsorção de solução de Fe ²⁺ em SSTC-60, Dowex e Lewatit, e na solução após a dessorção	46
Tabela 12 – Concentrações após adsorção de solução de Mn ²⁺ em SSTC-60, Dowex, e na solução após a dessorção	46
Tabela 13 – Parâmetros do modelo de Thomas para adsorção de Fe nos adsorventes comerciais Dowex e Lewait	50
Tabela 14 – Concentração de ferro com regeneração do adsorvente com HCl 1,0 mol.L ⁻¹ , cada amostra com volume de 10 mL	50
Tabela 15 – Ciclo de tratamento de água com ferro em sistema contínuo com resina Dowex	52
Tabela 16 – Regeneração da resina Dowex a cada ciclo de tratamento	53
Tabela 17 – Parâmetros do modelo de Thomas para a adsorção de Mn com o Dowex	55
Tabela 18 – Ciclos de regeneração da resina Dowex	55
Tabela 19 – Ajuste ao modelo de Thomas	57
Tabela 20 – Ciclos de regeneração da resina SSTC60	57

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 REFERENCIAL TEÓRICO	11
3.1 DISPONIBILIDADE DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO	11
3.2 MANACIAIS SUBTERRÂNEOS NO ESTADO DO PARANÁ	12
3.3 METAIS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA	13
3.3.1 Considerações sobre o Ferro na água	14
3.3.2 Considerações sobre o Manganês na água	15
3.4 PROCESSO DE TRATAMENTO DE ÁGUA COM METAIS	16
3.5 PROCESSO DE ADSORÇÃO	17
3.6 ISOTERMAS E CINÉTICA DE ADSORÇÃO	19
3.6.1 Isotermas de adsorção	19
3.6.2 Isotermas de Langmuir	21
3.6.3 Isotermas de Freundlich	21
3.6.4 Modelo cinético de Thomas	22
3.7 RESINAS DE TROCA IÔNICA	22
3.8 REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS COM RESINAS DE TROCA IÔNICA	24
3 OBJETIVO	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 HIGIENIZAÇÃO DO MATERIAL	26
4.2 PREPARO DOS PADRÕES PARA ANÁLISE EM ESPECTROMETRIA DE ADSORÇÃO ATÔMICA DE CHAMA	27
4.3 SELEÇÃO E PREPARO DOS ADSORVENTES UTILIZADOS	29
4.3.1 Adsorvente SSTC60	29
4.3.2 Adsorvente Dowex™	30
4.3.3 Adsorvente Lewatit®	31
4.3.4 Carvão de Ossos	33
4.4 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA	34
4.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	34
4.6 ENSAIOS PARA CONSTRUÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO	35
4.7 TESTE DE EFICIÊNCIA DE REGENERAÇÃO DOS ADSORVENTES	37
4.8 SISTEMA DE TRATAMENTO CONTÍNUO PARA O FERRO	38
4.9 SISTEMA DE TRATAMENTO CONTÍNUO PARA O MANGANÊS	39
4.10 ALTERAÇÕES NAS CARACTERÍSTICAS DA AMOSTRA	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA	41
5.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	41
5.2.1 Isotermas para o elemento Ferro	41
5.2.2 Isotermas para o elemento Manganês	44
5.3 TESTE DE REGENERAÇÃO DOS ADSORVENTES EM SISTEMA BATELADA 45	
5.4 RESULTADOS DOS ENSAIOS PARA CONSTRUÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO	47
5.4.1 Remoção de Ferro	47
5.4.2 – Remoção de Manganês	51
5.5 TRATAMENTO EM SISTEMA CONTÍNUO E REGENERAÇÃO DOS ADSORVENTES	51

5.5.1 Sistema de tratamento contínuo para o Ferro	51
5.5.2 Sistema de tratamento contínuo para o Manganês	53
5.5.3 Resultados do tratamento de manganês com a resina SSTC60	56
5.6 RESULTADOS PH DOS CÁTIOS NA, K, MG E CA	58
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	60
REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

A crescente escassez de água que vem atingindo considerável parte da população mundial faz com que os recursos hídricos subterrâneos sejam uma importante alternativa para o abastecimento tanto para práticas industriais quanto para abastecimento doméstico (BAUMGARTEN; PAIVA; RODRIGUES, 2014, MENEZES; SILVA JUNIOR; SANTOS, 2007).

Porém o monitoramento da qualidade de água se faz necessário em todas as suas formas de captação, e, em águas subterrâneas, a qualidade pode ser afetada por condições naturais do solo, seja pela incorporação de impurezas ocorridas durante a precipitação, ao longo do processo de escoamento, ou por infiltração e percolação.

A contaminação por metais em águas subterrâneas tem grande relevância devido aos possíveis efeitos nocivos à saúde dos seres vivos sendo necessário realizar um controle permanente dos níveis de concentração desses metais entre os tantos outros contaminantes (FILHO, 2012).

Existem casos de poços para captação de água no estado do Paraná que foram desativados por apresentarem contaminação por metais. A problemática está associada principalmente à presença de ferro (Fe) e manganês (Mn) em águas de abastecimento, exigindo atenção às tecnologias mais eficientes na remoção destes metais (CARNEIRO, 2015).

O ferro é um dos elementos mais abundantes na superfície terrestre. Ele pode ser encontrado nas águas, tendo como origem os solos e os minerais, de tal forma, que a dissolução reflete na presença do metal em mananciais utilizados para o abastecimento público de água (CASTAÑEDA, 2010; MORUZZI & REALI, 2012; RAMOS, 2010).

O manganês é um elemento comumente encontrado dissolvido em águas subterrâneas, e suas propriedades organolépticas o caracterizam como poluente (TAFFAREL & RUBIO, 2010). Os malefícios do manganês na água são similares aos provocados pelo ferro, no entanto, são mais graves. Sua presença quase sempre pode ser encontrada junto a do ferro, porém em quantidade expressivamente menor (AZEVEDO NETTO & RICHTER, 2007; EL ARABY, HAWASH & EL DIWANI, 2009).

O processo de tratamento de água para remoção de ferro e manganês comumente utilizado envolve a oxidação das espécies solúveis destes metais,

convertendo-os para espécies insolúveis, nas formas de hidróxidos e óxidos, na aplicação de um agente oxidante, podendo, então, serem removidos por filtração (SALEM, EL-AWADY & AMIN, 2012).

Dentre as tecnologias de tratamento de águas, a adsorção é uma das opções mais eficazes e econômicas, sendo amplamente utilizada para remoção de poluentes orgânicos e, em particular, íons metálicos tóxicos, proporcionando a purificação de águas. O emprego do processo de adsorção é decorrente, principalmente, da facilidade de operação, baixa geração de resíduos e reutilização do adsorvente (BENASSI et al., 2006), (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo será realizada uma breve apresentação sobre a disponibilidade de água para abastecimento e os mananciais subterrâneos no estado do Paraná. Na sequência são apresentadas as características e problemas relacionados com a presença de ferro e manganês na água. Por fim, são apresentados alguns processos de tratamento de água com metais, com destaque para o processo de adsorção.

3.1 DISPONIBILIDADE DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO

A disponibilidade hídrica mundial vem ganhando espaço considerável nas pesquisas e discussões relacionadas ao meio ambiente, com pautas muito importantes nos cenários nacionais e internacionais, onde são debatidos temas relacionados à garantia de qualidade hídrica e formas de utilização sustentável (RIBEIRO; ROLIM, 2017).

Estes apontamentos são importantes devido à escassez hídrica que vem sendo observada em muitos países, e os motivos em que as impulsionam.

Segundo o Instituto Internacional de Pesquisa de Política Alimentar (SEGALA, 2012), até 2050 estima-se que um total de 4,8 bilhões de pessoas estarão em situação de estresse hídrico. Esses dados evidenciam a preocupação de que a oferta de água disponível para consumo não conseguirá suprir a demanda existente a partir de então.

O Brasil possui uma boa disponibilidade de água, pois segundo a Agência Nacional de Águas (2020), estima-se que o país possui cerca de 12% da disponibilidade de água doce do planeta. Entretanto a distribuição natural desse recurso não é equilibrada. O Norte do país concentra aproximadamente 80% da quantidade de água disponível, mas representa apenas 5% da população brasileira. Já as regiões próximas ao Oceano Atlântico possuem mais de 45% da população, porém, menos de 3% dos recursos hídricos.

Observa-se que conhecer a hidrologia da região, bem como as formas e condições que ocorrem no ambiente, é de suma importância para a definição de aptidões de uso dos recursos hídricos (MENESES *et. al*, 2016).

Os aquíferos Brasileiros contribuem na manutenção de muitos rios, evitando que não sequem em períodos de estiagem. Esses aquíferos, por serem relativamente abundantes, compõem uma parcela significativa da água potável utilizada para

consumo humano, agricultura e outros fins. Por esse motivo é muito importante que seja realizado o acompanhamento das condições das águas subterrâneas (ANA, 2020).

De acordo com Tundisi (2008) as mudanças climáticas, a deterioração das águas superficiais e o aumento da demanda por água têm elevado exponencialmente a exploração das águas subterrâneas.

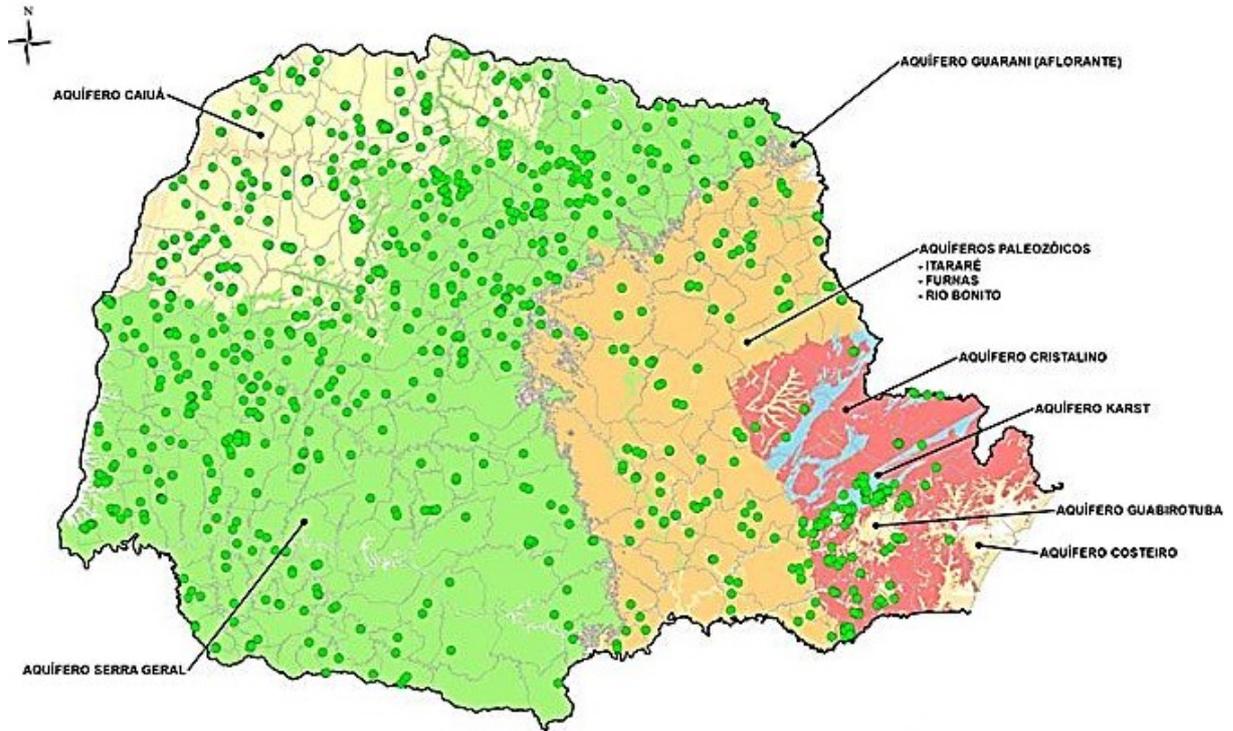
Segundo Stephen (1988), além das várias vantagens da utilização das águas subterrâneas, pode-se ressaltar que sua captação apresenta baixos custos se comparados com os das águas superficiais por exigir menos infraestrutura, maior facilidade de exploração e menor impacto ambiental. Deve ser destacado que é importante que todos os poços sejam feitos seguindo as normas e a devida outorga do órgão ambiental.

3.2 MANANCIAIS SUBTERRÂNEOS NO ESTADO DO PARANÁ

Do volume total de 591 milhões de metros cúbicos de água fornecidos pela Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) no ano de 2014, 21% foi proveniente de mananciais subterrâneos (SILVA, 2014). Em relação à qualidade das águas subterrâneas, verifica-se que os mananciais apresentam composições naturais que atendem aos padrões de potabilidade, mas a classificação geoquímica é bastante diversificada (MENDES *et al.*, 2001). No entanto, é registrada a ocorrência de concentrações elevadas de ferro e manganês em mananciais utilizadas para o abastecimento público, sendo sua presença identificada em 4% dos mananciais subterrâneos em exploração, e 43% dos mananciais subterrâneos com capacidade de exploração (SANEPAR, 2013a).

Na Figura 1 pode ser observada a distribuição dos aquíferos utilizados como mananciais para o abastecimento de água e os poços operantes em 2015. Entre os aquíferos explorados estão: Caiuá; Cristalino; Guarani; Karst; Paleozóico; Serra Geral; Guabirutuba; entre outros (MENDES *et al.*, 2001).

Figura 1 – Mapa geológico do estado do Paraná indicando os principais aquíferos e os poços operantes em 2015



Fonte: Sanepar (2021).

3.3 METAIS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA

Como a recarga das águas no subsolo ocorre, na maioria das vezes, devido à infiltração de água da chuva em excesso no solo, a principal fonte de contaminação por metais geralmente provém de atividades antrópicas, e devido aos possíveis efeitos nocivos à saúde dos seres vivos, é necessária a realização de um controle permanente dos níveis de concentração desses metais em matrizes ambientais, entre outras matrizes passíveis de contaminação (TARLEY; SILVA 2018).

Insumos agrícolas usados como fertilizantes e pesticidas também contribuem como fontes antrópicas de contaminação de metais na água como cromo, cádmio, chumbo, zinco, cobre, arsênio, mercúrio e manganês (CONCEIÇÃO, 2004). Além de poder causar alterações de cor, cheiro e sabor na água, os metais podem causar problemas nos sistemas de distribuição, o que tende a aumentar as despesas relacionadas ao tratamento, tanto nos setores públicos como nos setores industriais (MICHALAKOS; NIEVA, 1997).

Muitos metais exercem uma ampla gama de efeitos tóxicos em seres humanos, e a sobrecarga (no organismo) em longo prazo pode causar danos a órgãos

internos, danificar células gaméticas e do sistema nervoso central (HARTMANN; BRAULKE, 2013).

As plantas, animais de vida terrestre e aquática, podem sofrer alterações, pois muitas das espécies em contato com esses contaminantes têm o potencial de bioacumular metais. Como muitos desses metais possuem alto índice de toxicidade, podem provocar uma grande quantidade de doenças até levar a morte dessas espécies (CONCEIÇÃO, 2004).

3.3.1 Considerações sobre o Ferro na água

O ferro é o quarto elemento mais abundante na terra, pode ser encontrado em solos e em minerais, principalmente como óxido férrico insolúvel (MORUZZI, 2001). Também é um elemento fundamental para a manutenção do metabolismo energético dos organismos vivos.

Nos seres humanos a sua deficiência pode causar anemia, fadiga e conseqüentemente baixa imunidade a diversas afecções (GREEN; CHARLTON; SEFTEL, 1968). Por outro lado, a sobrecarga desse metal no organismo também pode causar danos à saúde, afetar órgãos internos, e danificar as células gaméticas (HARTMANN; BRAULKE, 2013).

Dados da OMS (1996 citado por DI BERNARDO & PAZ, 2008) destacam que a maioria dos corpos hídricos analisados apresentam concentrações de ferro menores que 0,7 mg/L, porém, já foram registradas concentrações de ferro em águas subterrâneas anaeróbicas superiores a 50 mg.L⁻¹.

Segundo a legislação vigente (BRASIL, 2021), o valor máximo permissível (VMP) do ferro na água da rede de abastecimento é 0,3 mg.L⁻¹.

Segundo Richter e Azevedo Netto (1991), teores elevados de ferro são encontrados com maior frequência em águas subterrâneas como poços, fontes e galerias de infiltração, e também em águas poluídas por certos resíduos industriais ou algumas atividades de mineração.

O ferro quando encontrado em águas naturais de baixo pH e na ausência de oxigênio, estão sob as formas quimicamente reduzidas (Fe⁺²), solúveis, as quais não podem ser vistas. Quando o material é oxidado pela aeração ou pela aplicação de cloro os minerais são precipitados, o que, no caso de presença do metal ferro, pode

fornecer à água uma aparência de cor vermelha a preto (KHATRI; TYAGI; RAWTANI, 2017).

No Brasil muitas regiões apresentam excesso de ferro nas águas subterrâneas, particularmente aquelas captadas em terrenos antigos e argilosos. O ferro é encontrado com maior frequência sob a forma de bicarbonato ferroso dissolvido, em águas que devido à ação de filtração lenta através das camadas permeáveis do solo, apresentam-se com baixos teores de cor e turbidez, pH baixo, ricas em gás carbônico e com baixo oxigênio dissolvido (FILHO; PEREIRA, 2005).

O ferro e o Manganês podem ocorrer complexados com a matéria orgânica presentes na água, formando estruturas complexas e quelatos, que conferem dificuldade a remoção por processos oxidativos. O íon Fe(III) complexado com a matéria orgânica é mais estável do que o íon Fe(II) ou seja, o Fe(III) tem mais propensão de permanência na água (AWWA, 2011).

3.3.2 Considerações sobre o Manganês na água

O manganês é considerado o 12º elemento mais abundante na biosfera, sendo que sua concentração na crosta terrestre compreende aproximadamente 0,098% em massa (SIERRA *et al.*, 1998).

O manganês não é encontrado em sua forma elementar naturalmente, no entanto, é encontrado em mais de 100 minerais sob a forma de óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos (TARLEY & SILVA, 2018).

Segundo Remião (2005), o manganês é um metal cinza claro que não aparece na forma elementar, mas como componente de uma grande variedade de minerais. A dissolução de minerais tais como sulfato mangânico, rodocrosita, manganita, pirolusita e hausmanita originam a presença de manganês na água. É um metal com presença significativa menor do que o ferro na crosta terrestre, sendo comumente encontrado em concentrações entre 0,001 mg.L⁻¹ e 0,6 mg.L⁻¹, porém com índices que podem variar de 1,3 mg.L⁻¹ a 9,6 mg.L⁻¹ em águas subterrâneas, em condições de anaerobiose (DI BERNARDO & PAZ, 2008).

Tanto os processos naturais quanto as atividades humanas são capazes de modificar compostos de manganês. O manganês inorgânico é utilizado na fabricação de ligas metálicas, especialmente aços, em pilhas, palitos de fósforo, vidros, fogos de artifício, na indústria química, de couro e têxtil, e também em fertilizantes.

O manganês e seus compostos podem existir na atmosfera na forma de partículas em suspensão, resultantes da erosão do solo e emissões industriais e vulcânicas. Na água, ocorre nas formas dissolvida e suspensa, que variam conforme pH e potencial de redução. Em rios, o metal é transportado adsorvido a partículas suspensas dos sedimentos (CETESB, 2019). Quando ingerido através do consumo de alimentos ou suplementos nutricionais, o manganês é absorvido ao longo do intestino delgado, no entanto, apresenta baixa toxicidade após ingestão.

A exposição ao metal também ocorre através dos fumos e poeiras do manganês, sendo o trato respiratório a principal via de introdução e absorção. No sangue, se encontra principalmente nos eritrócitos, porém em níveis mais elevados é possível encontrá-lo no fígado, conjugado aos sais biliares (REMIÃO, 2005).

O manganês, em pequenas quantidades, é um nutriente essencial para os seres vivos, desempenhando um papel importante na função do sistema nervoso, mineralização dos ossos, no metabolismo energético e de proteínas, regulação metabólica e proteção celular. Entretanto, a exposição crônica a este metal, principalmente durante estágios embrionários ou pós-natais, pode induzir diversos eventos tóxicos, onde o sistema nervoso central é o alvo principal. Alta exposição ao manganês tem sido associada a doenças tais como Alzheimer, esclerose lateral amiotrófica, Parkinson, esquizofrenia e autismo (HERBERT *et al*, 2006).

A formação de compostos pelo manganês também depende do pH, sendo de difícil ocorrência, uma vez que os precipitados de manganês ocorrem em valor de pH maior que 8,0. Os inconvenientes gerados pela presença de manganês nas águas podem ser considerados os mesmos daqueles gerados pelo ferro (DI BERNARDO & PAZ, 2008).

3.4 PROCESSO DE TRATAMENTO DE ÁGUA COM METAIS

Processos de tratamento são citados por diversos autores como eficientes no tratamento de água dos mananciais tanto superficiais quanto subterrâneos quando se verifica a presença de metais acima do permitido pela legislação.

Existem muitos métodos seguros para evitar os danos ocasionados por ferro e manganês nas redes de abastecimento, por meio da remoção ou controle desses compostos. Moruzzi e Reali (2012) e Di Bernardo e Paz (2008) citam as principais tecnologias normalmente empregadas para o tratamento de águas contaminadas com

metais acima dos padrões estabelecidos, que são: formação de precipitado e filtração; estabilização com polifosfatos; aeração-filtração; cloração-filtração; e oxidação com permanganato de potássio seguida de filtração em rocha calcária.

No entanto, os tratamentos citados acima geram grandes quantidades de rejeitos que posteriormente também necessitam de tratamento para ser descartado adequadamente, neste trabalho a matriz em questão não precisa de outro tratamento que a retirada de metais em excesso. Portanto o processo de adsorção com resinas de troca iônica permite que a água seja tratada com um volume de rejeito consideravelmente menor, e a solução regenerante que normalmente é NaCl ou HCl posteriormente pode ser reutilizada para outros fins.

3.5 PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção pode ser definida como o acúmulo de determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida do adsorvente e a solução adjacente. A substância que é adsorvida é denominada de adsorvato e o material sobre o qual ocorre a adsorção é o adsorvente (ATKINS, 1999).

Segundo KoKaoba et al (2009), o processo de adsorção é uma das alternativas promissoras com o propósito de remoção de metais da água. Para tanto, a finalidade do uso de adsorventes é separar ou purificar uma determinada matriz. A maioria dos adsorventes são materiais altamente porosos e a adsorção ocorre primeiramente nas paredes dos poros dos sítios específicos dentro da partícula conforme observado na Figura 2. A retenção seletiva ocorre devido a diferenças no peso molecular, forma ou então a polaridade do cátion metálico a ser adsorvido (PEREIRA, 2008).

Figura 2 – Esquema de partícula adsorvente/adsorção



Fonte: Adaptado de MONTANHER et al (2007).

O processo de adsorção também pode ser físico ou químico, porém a forma de adsorção física tem características reversíveis. Na adsorção química ou quimiossorção, as moléculas ou átomos se unem a um adsorvente por ligações químicas, e nesse tipo de adsorção pode ocorrer um processo irreversível. Esse tipo de adsorção é limitado e depende das matrizes envolvidas para que o processo de adsorção e dessorção ocorra (KARNITZ *et al.*, 2007).

A pesquisa por materiais adsorventes vem crescendo, pois esse tipo de tratamento possui alta capacidade de remoção de metais pesados. Subprodutos da agroindústria estão se tornando alternativas de baixo custo para essa finalidade, pois muitos possuem propriedades e características que podem ser eficientes na adsorção de metais pesados da água, corantes entre outras espécies (KARNITZ *et al.*, 2007).

Escolher o material adsorvente adequado é muito importante para garantir o sucesso na adsorção de um determinado composto. Uma das vantagens de se utilizar adsorventes de troca iônica é o fato de que eles podem ser regenerados e utilizados por vários ciclos de adsorção, diminuindo o volume de resíduos gerados e os custos por operação (DAMARIS; POZZETTI; BATISTA, 2013).

A utilização de técnicas inadequadas para o tratamento de grandes volumes contendo metais pesados em baixas concentrações pode inviabilizar o processo, gerar grande volume de rejeitos, alto custo e baixa eficiência no procedimento (BOSCO; JIMENEZ; CARVALHO, 2004).

Resinas de troca iônica disponíveis no mercado atualmente estão se tornando uma alternativa promissora como material adsorvente e são classificados de acordo com a constituição da matriz, essas resinas são materiais sintéticos, sendo que o polímero mais comum para as matrizes das resinas é a partir da polimerização do estireno (SHEK *et al.*, 2009). Mas também podem ser encontradas com outros polímeros, como o poliacrilato de metila ou a base de formaldeído (SANTOS, 2006).

Resinas de troca iônica também podem ser classificadas de acordo com os íons difusíveis, podendo ser catiônica ou aniônica (BORBA, 2009). Essas são produzidas a partir do mesmo polímero, diferentes apenas quanto ao grupamento ionizáveis que são presos a cadeia carbônica que então determina o comportamento da resina (SANTOS, 2006).

3.6 ISOTERMAS E CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética adsorptiva inclui um monitoramento das condições experimentais que influenciam na velocidade de uma reação química, atingindo o equilíbrio em um determinado tempo. Pode-se descrever a velocidade na qual o adsorvato é retido na superfície do material adsorvente, ou seja, o quando de impurezas foi retirado da solução em um determinado tempo, com isso é possível dimensionar o experimento em condições ótimas para escalas industriais (FELLENBERG *et al.*, 2018).

A cinética também depende muito das características físicas e químicas do material adsorvente e do adsorvato, propriedades estruturais do adsorvente como porosidade, área específica e tamanho de partícula, e do adsorvato, concentração da solução e principalmente interações existentes entre o adsorvato e o adsorvente (CATALUÑA *et al.*, 2014).

3.6.1 Isotermas de adsorção

Para a termodinâmica, a explicação do fenômeno de adsorção é a existência de forças atrativas na superfície do adsorvente que não foram compensadas. Quando essas forças moleculares de atração entre o adsorvato e o adsorvente forem maiores que as forças entre o adsorvato e o solvente, o adsorvato será adsorvido na interface superficial do adsorvente (PEREIRA, 2008).

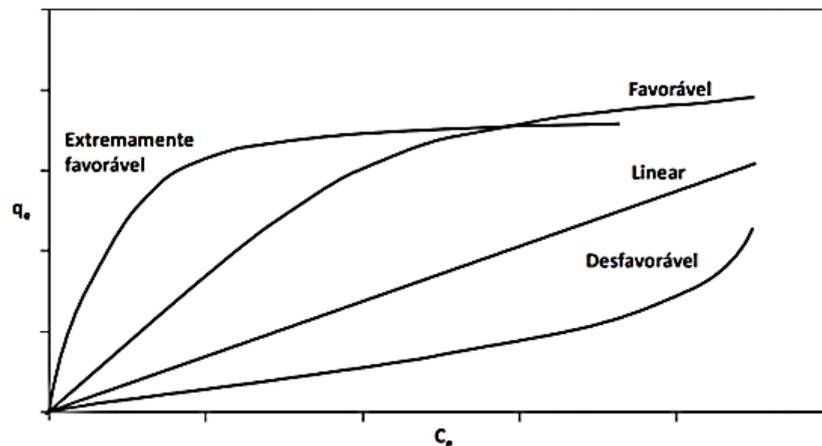
Com as isotermas em equilíbrio é possível determinar como o adsorvente age em relação ao soluto, e com a remoção pretendida pode-se estimar a quantidade máxima do contaminante estudado que o adsorvente adsorverá, e principalmente determinar se o adsorvente pode ser economicamente viável para a utilização pretendida (MEMLAK, 2019).

As isotermas podem ser classificadas conforme a interação entre o adsorvente e o adsorvato como se segue:

- Isoterma linear: corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, são favorecidas por compostos porosos com flexibilidade para diferentes graus de solubilidade para o soluto;
- Isotermas favoráveis: confere uma redução da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração de soluto aumenta, uma força de atração é identificada na superfície do adsorvente e assim ocorre uma baixa concentração;
- Isotermas extremamente favoráveis: a capacidade de remoção é elevada, mesmo em condições de baixa concentração do adsorvato na solução;
- Isoterma irreversíveis: são limitadas pois a quantidade adsorvida independe da concentração da solução e;
- Isotermas não favoráveis: a adsorção é inicialmente baixa e se eleva com o aumento da concentração de soluto (PEREIRA, 2008).

Na Figura 3 é possível visualizar a representação das curvas das isotermas de acordo com a espontaneidade da adsorção.

Figura 3 – Curvas das isotermas de acordo com a espontaneidade da adsorção



Fonte: Adaptado de (Hall et al., 1996).

3.6.2 Isotermas de Langmuir

Este modelo prevê a formação de monocamada na superfície do material adsorvente e a força de adsorção independe da superfície do material. O modelo de Langmuir também considera que os sítios de adsorção envolvidos no processo são constantes e isolados, as moléculas adsorvidas não sofrem interação recíproca e podem ser adsorvidas até que todos os sítios existentes na superfície do material adsorvente sejam preenchidos (GUEDES, 2004).

No equilíbrio, a saturação é atingida quando não pode mais ocorrer adsorção. A formação de monocamada depende da suposição que as forças intermoleculares diminuem com a distância e com isso só deve ocorrer uma única camada de soluto adsorvido (ÖZCAN; ÖZCAN, 2004).

A Equação 1 representa a isoterma de Langmuir, onde: q_e é a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente em equilíbrio (mg.g^{-1}); q_e^M é a capacidade máxima de adsorção da fase sólida; K_L (L.g^{-1}) é a constante de Langmuir, relacionada ao calor de adsorção e, C_e é a concentração do adsorvato na fase líquida em equilíbrio (mg.L^{-1}).

$$q_e = \frac{q_e^M K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

3.6.3 Isotermas de Freundlich

A Isoterma de Freundlich é aplicada a superfícies heterogêneas, numerosas formas de adsorção podem ocorrer utilizando esse modelo. A isoterma de Freundlich é uma equação exponencial e assume que o aumento da concentração de adsorvato ocorre o aumento de adsorvato na superfície do adsorvente (ALLEN; MCKAY; PORTER, 2004).

A Equação 2 representa a isoterma de Freundlich, onde: q_e é a quantidade de adsorvato presente na fase sólida no equilíbrio (mg.g^{-1}); C_e representa a quantidade de soluto presente na solução em equilíbrio (mg.L^{-1}); k_F é a constante de Freundlich ($(\text{mg/g}).(\text{L/mg})^{1/n}$); n é o parâmetro empírico do modelo.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

3.6.4 Modelo cinético de Thomas

Diferentes modelos podem ser aplicados em estudos de adsorção em colunas de leito fixo, esses modelos normalmente são dispostos de acordo com o tipo da isoterma de equilíbrio, que podem ser lineares ou não lineares (SILVA, A. M. *et al.*, 2012). Para os não lineares o modelo de Thomas é um dos mais utilizados, pois o assume a existência de uma isoterma do tipo Langmuir (CHU, 2010).

Ainda de acordo com Chu (2010), o modelo de Thomas assume que a adsorção pode ser escrita pela equação cinética de Langmuir conforme descrito na Equação 3, onde: q_m representa a capacidade de adsorção do adsorvente (mg/g); K_{T1} é a constante de velocidade da reação direta; K_{T2} é a constante de velocidade da reação inversa; q é o carregamento em qualquer tempo t (mg/g).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_{T1}C(q_m - q) - K_{T2}q \quad (3)$$

A integração do modelo com o tempo gera a equação cinética que fornece a relação entre a concentração de saída em função do tempo com a concentração de entrada do adsorvato (HAN *et al.*, 2007), como pode ser observado na Equação 4. Onde: C_t é a concentração de adsorvato na saída em função do tempo (mg.L⁻¹); C_0 é a concentração de adsorvato na entrada do leito fixo (mg.L⁻¹); K_{Th} é a constante de Thomas (mL.min⁻¹.mg⁻¹); q_0 adsorção específica (mg.g⁻¹); w massa de adsorvente (mg); F vazão volumétrica de fluido (L.min⁻¹); t tempo (min⁻¹)

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(K_{Th}q_0w/F - K_{Th}C_0t)} \quad (4)$$

3.7 RESINAS DE TROCA IÔNICA

As resinas de troca iônica efetuam troca estequiométrica de íons de uma fase líquida por íons de uma resina permutadora (matriz granular insolúvel). Essas resinas podem ser utilizadas para várias aplicações industriais e também no tratamento de água (PAZ, 2016).

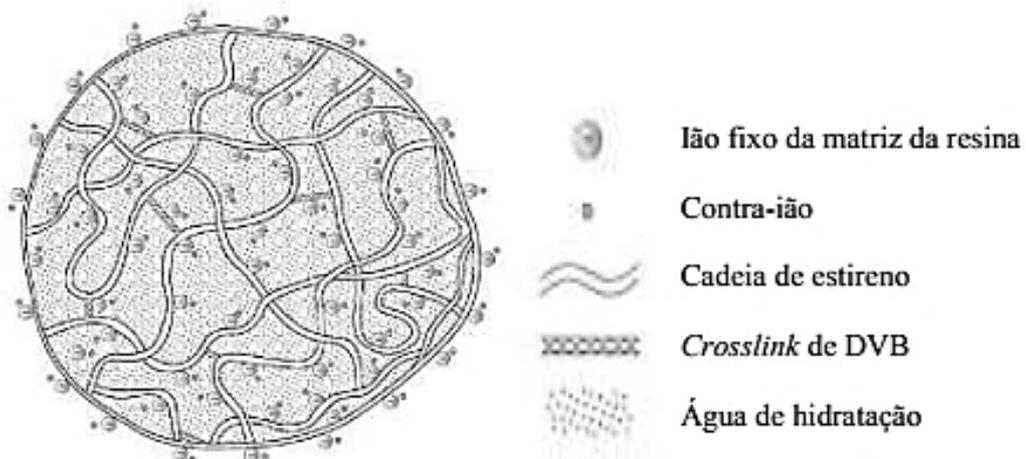
Diferentes resinas de troca iônica podem ser produzidas de acordo com a constituição da matriz, grupos de troca e características físico-químicas. As resinas a

base de poliestireno são as mais utilizadas (HABESHI, 1993). Este polímero possui uma estrutura linear e na presença de divinil-benzeno (DVB), uma estrutura com ligações cruzadas é construída. O composto confere o grau de copolimerização, *cross-linking* da estrutura da resina (HABESHI, 1993).

As resinas ainda podem ser classificadas em base forte I e II. As de tipo I são as que pertencem ao grupo de benzil-trimetil-amônio, e as do tipo II são pertencentes ao grupo de benzil-dimetil-etanol-amônio. Assim as resinas do tipo I são usadas para a remoção total de ânions incluindo ácido fraco, enquanto que as do tipo II são menos básicas e são capazes de remover todos os ânions (HABESHI, 1993).

Na Figura 4 está representado um esquema de uma estrutura de uma resina de troca iônica constituída por uma matriz polimérica de estireno com divinil-benzeno (DVB) e um grupo funcional do tipo ácido.

Figura 4 – Modelo estrutural de uma resina de troca iônica/catiônica



Fonte: Adaptado de RUTHVEN, 1984.

Também há duas categorias de resinas a serem consideradas: a do tipo gel; e as resinas do tipo macroporoso. A estrutura molecular é idêntica em ambos os casos, sendo a porosidade a diferença entre os dois tipos mencionados.

As resinas do tipo em gel possuem uma porosidade natural limitada a distâncias intermoleculares sendo uma estrutura microporosa, enquanto as resinas do tipo macroporo tem uma porosidade artificial por adição de uma substância reticulante (LENNTECH, 2019).

Na Tabela 1 estão indicados tipos de resinas que normalmente são utilizadas em diversas aplicações industriais (MONTEIRO, 2016).

Tabela 1 – Classificação de resinas de troca iônica comuns

Tipo de Resina	Grupo Funcional
Catiônica do tipo ácido forte	Sulfônico: R-SO ₃ H
Catiônica do tipo ácido fraco	Carboxílico: R – COOH
Aniônica do tipo I base forte	Amino: R-N + (CH ₃) ₃ Cl ⁻
Aniônica do tipo II base forte	R-N ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂) ₂ OH Cl
Aniônica do tipo base fraca	R-N ⁺ (CH ₃) ₂
Complexantes	R-SH R-CH ₂ N(CH ₂ COOH) ₂ R-CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ PO ₃ H

Fonte: Adaptado de (MONTEIRO, 2016).

3.8 REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS COM RESINAS DE TROCA IÔNICA

Na troca iônica para a remoção de ferro e manganês, quando os mesmos estão presentes sob a forma dissolvida na matriz, é utilizada uma resina catiônica forte, também normalmente utilizada como descalcificadoras. Esse método é mais eficiente quando as concentrações dos metais são reduzidas (LAUS *et al.*, 2006).

Em sistemas sem o contato com ar, evitando a formação de precipitados, há necessidade de utilizar uma solução regenerante antes que a resina atinja a capacidade máxima de permuta iônica (LAUS *et al.*, 2006).

Existem dados de fabricante que fixam o limite máximo de concentração em 5,00 mg/L de ferro ou manganês dissolvido na água a ser tratada, garantindo a eficiência do sistema (PAZ, 2016).

Objetivando a aplicação de um sistema mais eficaz de remoção dos metais de ferro e manganês de águas subterrâneas, foi proposto neste trabalho o emprego de adsorventes comerciais, que já estão disponíveis para utilização imediata para a remoção de ferro e manganês de águas subterrâneas.

3 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi dimensionar um sistema de remoção de íons Fe^{2+} e Mn^{2+} de águas subterrâneas, com a utilização de materiais adsorventes comerciais, de modo a atingir a especificação máxima de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Mn^{2+} e de $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Fe^{2+} .

Para que seja atingido o objetivo principal, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Selecionar adsorventes comerciais com afinidade ao íon Fe^{2+} em solução aquosa e construção de isoterma de adsorção;
- Selecionar adsorventes comerciais com afinidade ao íon Mn^{2+} em solução aquosa e construção de isoterma de adsorção;
- Testar a regeneração dos adsorventes que possuem afinidade com Fe^{2+} e Mn^{2+} com soluções de acordo com ficha técnica;
- Determinar a cinética de Adsorção de Fe^{2+} em água de poço com $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ deste componente;
- Determinar a cinética de Adsorção de Mn^{2+} em água de poço com $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ deste componente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi realizado de acordo com as seguintes etapas:

- Higienização do material para os ensaios em bancada;
- Preparo dos padrões para análise em espectrometria de adsorção atômica de chama;
- Seleção e preparo dos adsorventes;
- Caracterização da amostra de água subterrânea;
- Isotermas de adsorção para cada adsorvente com o metal Ferro;
- Isotermas de adsorção para cada adsorvente para o metal Manganês;
- Cinética de adsorção em leito fixo para cada adsorvente com o metal Ferro;
- Cinética de adsorção para cada adsorvente com o metal Manganês;
- Teste de regeneração dos adsorventes em batelada, tanto para o ferro como para o manganês;
- Utilização de sistema contínuo de tratamento de água subterrânea contaminada com ferro, dimensionado através da cinética de adsorção;
- Utilização de sistema contínuo de tratamento de água subterrânea contaminada com manganês, dimensionado através da cinética de adsorção.

A seguir, são apresentados os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

4.1 HIGIENIZAÇÃO DO MATERIAL

Para este processo de descontaminação do material utilizado para os ensaios em bancada, os tubos Falcon e demais vidrarias foram enxaguadas com água ultra pura (UP) (condutividade $< 0,05 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Na sequência, permaneceram imersas em solução na concentração de detergente neutro 5% (v/v) por, no mínimo, uma hora.

Após um enxague em água ultrapura o material ficou imerso em uma solução de ácido nítrico 10% (v/v) por, no mínimo, 4 horas. Para finalizar, o material é enxaguado novamente com água ultra pura.

Este procedimento foi importante para que não houvesse interferências analíticas que pudessem comprometer as análises em adsorção atômica de chama, uma vez que a sensibilidade do aparelho consegue captar íons que estejam presentes na amostra em mg.L^{-1} .

4.2 PREPARO DOS PADRÕES PARA ANÁLISE EM ESPECTROMETRIA DE ADSORÇÃO ATÔMICA DE CHAMA

No preparo dos padrões foi utilizada solução padrão de grau analítico (Merck) para os metais Fe, Mn, Ca, Mg, Na e K. Também foi adicionado reagente de Schinkel (solução de cloreto de cério – cloreto de lântanio) (Merck) 0,05 μl em todas as amostras para estabilizar as soluções.

Foi determinada uma curva para leitura na faixa de 0,05 até 2,0 mg.L^{-1} conforme os dados apresentados na Tabela 2, distribuídos em 7 pontos, (6 para o Mn) selecionando a faixa onde existe linearidade entre concentração e absorvância.

Tabela 2 – Cálculo dos padrões e concentração para Fe, Mg, Ca, Na, K e Mn

Concentração da solução para os metais Fe, Mg, Ca, Na e K	Concentração da solução para o metal Mn	Volume da Solução estoque	Volume em μl	Solução Schinkel em μl	Volume de água UP
Branco 0	Branco 0	0	0	0,05	40 ml
0,1	0,05	0,04	40	0,05	40 ml
0,25	0,10	0,1	100	0,05	40 ml
0,50	0,30	0,2	200	0,05	40 ml
0,75	0,50	0,3	300	0,05	40 ml
1,0	1,0	0,4	400	0,05	40 ml
1,5	1,5	0,6	600	0,05	40 ml
2,0		0,8	800	0,05	40 ml

Fonte: Autoria própria.

A absorvância foi medida em espectrometria de absorção atômica com chama, no equipamento modelo Varian AA 240-FS (que pode ser observado na Figura 5), pelo princípio de adsorção/radiação e aspiração contínua ($0,5\text{ml.min}^{-1}$), utilizando ar acetileno (2 L. min^{-1}) como combustível, suportado por ar ($13,5\text{ L.min}^{-1}$), com o comprimento de onda específico para cada metal (Na, K, Mg, Ca, Fe, Mn).

Conforme a Tabela 3, também foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco com corrente de acordo com a recomendação do fabricante, e construiu-se a curva de calibração para os metais citados.

Entretanto para Na e K a absorvância foi detectada no modo de emissão no espectrofotômetro de absorção atômica sem o auxílio da lâmpada de cátodo. De acordo com as especificações do equipamento.

Figura 5 – Equipamento de adsorção atômica de chama



Fonte: Autoria própria.

Tabela 3 – Especificidades de calibração dos metais trabalhados conforme *cook book* do equipamento modelo Varian AA 240-FS

Metal	Corrente da lâmpada de cátodo	Combustível	Suporte	Comprimento de onda
Fe	5 mA	Acetileno	Ar	248,3 nm
Mn	5 mA	Acetileno	Ar	279,5 nm
Ca	10 mA	Acetileno	Óxido nitroso	422,7 nm
Mg	4 mA	Acetileno	Ar	285,2 nm
Na	–	Acetileno	Ar	589,0 nm
k	–	Acetileno	Ar	766,5 nm

Fonte: Autoria própria.

Para verificar o funcionamento do método para amostra de água, foi coletada água de um poço subterrâneo (localizado na UTFPR-MD), e foram quantificados os metais de interesse na água com a utilização da curva de calibração. Na sequência foi adicionada a solução de Ferro e Manganês junto a amostra de água, e foi novamente quantificada, sendo possível calcular a recuperação com a utilização da Equação 5. Onde: R é a recuperação (%); Mn_T a concentração teórica do Metal após adição de padrão; Mn_M a concentração do Metal medida após a adição do padrão.

$$R = \frac{Mn_M}{Mn_T} 100 \quad (5)$$

4.3 SELEÇÃO E PREPARO DOS ADSORVENTES UTILIZADOS

Foram adquiridos junto a três fornecedores (Purolite[®], Dow Chemical, Sigma-Aldrich) adsorventes com maior afinidade com os metais Fe²⁺ e Mn²⁺ de acordo com a ficha técnica.

Neste trabalho foram testados três tipos de adsorventes de troca iônica SSTC60[™] (Purolite[®]); de troca de hidrogênio, Dowex Marathon[™] C (Sigma – Aldrich[®]) e de troca de sódio, Lewatit[®] TP 207 (Sigma – Aldrich[®]). Também foi testado o adsorvente a base de carvão de ossos (Bonechar[®]) somente para comparar a adsorção específica de um adsorvente comumente usado com as resinas de troca iônica

4.3.1 Adsorvente SSTC60

O adsorvente SSTC60 é uma resina de troca catiônica de ácido forte em gel poliestirênico, usada em aplicações de abrandamento de água potável e também não potável. Na Tabela 4 podem ser observadas as características do adsorvente SSTC60 de acordo com o fabricante.

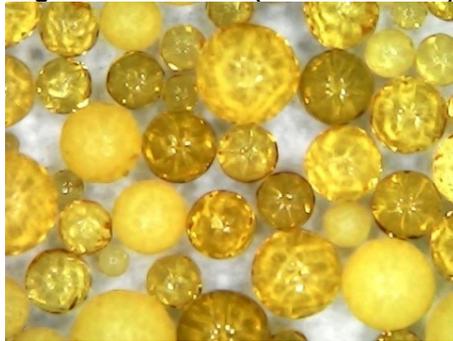
Tabela 4 – Características do adsorvente SSTC60

Características físicas e químicas típicas – SSTC60	
Estrutura do polímero	Poliestireno em gel reticulado com divinilbenzeno
Forma física	Contas esféricas
Grupos funcionais	Ácido sulfônico
Grupos funcionais de contagem inteira de grânulos	90% min.
Forma iônica, conforme enviado	Na ⁺
Capacidade total, forma Na ⁺	3.8 eq/kg
Retenção de umidade, forma Na ⁺	36 – 46 % meq/g
Faixa de tamanho de partícula	300 – 1200 µm
< 300 µm (max.)	1 %
Coefficiente de uniformidade (máx.)	1.7
Edema reversível, Na ⁺ → H ⁺ (máx.)	6 %
Gravidade específica, forma Na ⁺	1.20
Peso	775 – 825 g/l (48.4 – 51.6 lb/ft ³)
Limite máximo de temperatura	60°C (140°F)

Fonte: Adaptado de ficha técnica de SSTC60 (2018).

A forma de troca de sódio foi utilizada neste trabalho, mas o adsorvente também pode ser encontrado na forma de hidrogênio (PUROLITE™, 2018). Na Figura 6 pode ser observado o aspecto do adsorvente, em uma fotografia com ampliação de 1000 vezes.

Figura 6 – SSTC60 (aumento1000x)



Fonte: Autoria própria.

4.3.2 Adsorvente Dowex™

A resina Dowex Marathon™ C (Sigma – Aldrich®) de troca catiônica de ácido forte é uma resina de tamanho de partícula uniforme projetada para aplicações de desmineralização. Na Tabela 5 podem ser observadas algumas de suas características, de acordo com o fabricante.

Tabela 5 – Características do adsorvente Dowex Marathon™ C

Principais características Dowex Marathon™ C		
Estrutura do polímero	Gel de estireno DVB	
Grupo funcional	Ácido sulfônico	
Especificações garantidas	Forma Na+	Forma H+
Capacidade total de troca (min)		
Eq/L	2.0	1.8
Kgr/ft ³ as CaCO ₃	43.7	39.3
Conteúdo da água %	42 - 48	50 – 56
Coefficiente máximo uniformemente	1.1	1.1
Propriedades físico-químicas		
Tamanho médio da partícula (µm)	585±50	600±50
Partículas inteiras não quebradas (%)	95 - 100	95 – 100
Inchaço total (%)	8	8
Densidade da partícula (g/ml)	1.28	1.20
Peso (g/l)	820	800
lbs/ft ³	51	50
Temperatura máxima de operação	120 °C	
Faixa de pH	0-14	
Regenerantes	1-8 % H ₂ SO ₄ , 4-8% HCl ou 8-12% NaCl	

Fonte: Adaptado da ficha técnica de Dowex Marathon™ C (2000a)

Conforme ficha técnica, as pequenas esferas são uniformes e exibem cinética mais rápida do que as resinas de tamanho convencional. Na Figura 7 pode ser observado o adsorvente em uma fotografia com ampliação de 1000 vezes.

Figura 7 – Dowex (aumento 1000x)



Fonte: Autoria própria.

A resina Dowex também mostra excelente estabilidade ao estresse compressivo e osmótico. A cinética aprimorada resulta em eficiência de regeneração aprimorada, maior capacidade operacional, uso de regenerante reduzido e menos água residual.

4.3.3 Adsorvente Lewatit®

Lewatit® TP 207 é uma resina de troca catiônica macro porosa fracamente ácida com os grupos funcionais iminodiacetato. Conforme especificação técnica do fabricante é utilizada para a sorção seletiva de cátions de metais pesados de soluções aquosas, a capacidade total de troca iônica de 2,2 meq/cm³. De acordo com os dados do fabricante, a resina é especialmente adequada para uso nas seguintes aplicações:

- Remoção seletiva de traços de metais pesados de efluentes da indústria de acabamento de superfícies metálicas, mesmo em a presença de altas concentrações de cálcio;
- Recuperação de metais úteis de águas de enxágue de galvanoplastia;
- Remoção de contaminantes metálicos dos banhos de processamento;
- Concentração, extração e recuperação de metais pesados de soluções hidrometalúrgicas;

- Remoção de metais pesados de águas subterrâneas contaminadas para fins de água potável e produção ou remediação de água subterrânea.

Na Tabela 6 podem ser observadas algumas características do adsorvente Lewatit TP 207 de acordo com o fabricante.

Tabela 6 – Características físico-químicas do adsorvente Lewatit® TP 207

Principais características de Lewatit® TP 207	
Forma iônica	Na ⁺
Grupo funcional	Ácido iminodiacético
Estrutura	Macroporoso
Propriedades físicas- químicas	
Capacidade total H- Form (min.eq/l)	2.2
coeficiente de uniformidade (max.)	1.7
Tamanho da partícula (mm)	0,55 (+/- 0,05)
Densidade approx. (g/ml)	1.17
Retenção de água (wt. %)	53 - 58
Mudança de volume Na ⁺ -> H ⁺ (max. Vol. %)	-30
Faixa de pH	0 -14
Armazenamento (anos)	2
Temperatura de armazenamento (°C)	-20 - 40

Fonte: Adaptado de ficha técnica de Lewatit® TP 207 (2011).

Na Figura 8 pode ser observado o aspecto do adsorvente Lewatit em uma fotografia com ampliação de 1000 vezes.

Figura 8 – Lewatit (aumento 1000x)



Fonte: Autoria própria.

4.3.4 Carvão de Ossos

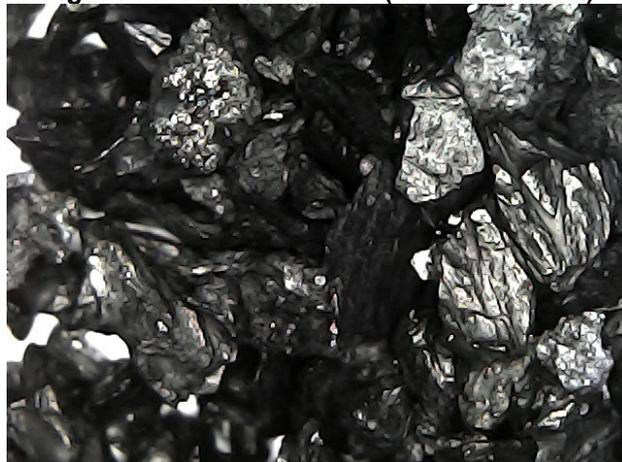
De acordo com a especificação do produto, a produção é realizada exclusivamente da parte dura de ossos de origem bovina, com isso o produto garante uma alta qualidade, alta resistência mecânica e mantém as propriedades máximas de porosidade e adsorção. Diferente dos carvões convencionais que são constituídos essencialmente de carbono e cinzas, o carvão de ossos apresenta cerca de 12% de carbono. Na Tabela 7 são observadas outras características, e na Figura 9 pode ser observada uma fotografia com aumento de 1000 vezes.

Tabela 7 – Características físicas-químicas do Carvão de ossos

Principais características do Carvão de ossos Bonechar	
Carbono	9- 11%
Cinza solúvel em ácido	< 3%
Cinza insolúvel	0,7%
Fosfato tricálcico	70 – 76%
Carbono cálcio	7 - 9%
Sulfato de cálcio	0,1 – 02%
pH	8,5 – 9,5
Area superficial específica total (BET N ²)	120 m ² /g
Área superficial do carbono	50 m ² /g
Ferro	< 0,3%
Tamanho de poro	7,5 - 60.000 nm
Volume de poro	0,225 cm ³ /g
Umidade	< 5%
Densidade aparente	0,60 – 0,70 g/cm ³
Dureza	>80
Aspecto	Sólido granulado e em pó
Odor	Inodoro

Fonte: Adaptado de ficha técnica do Carvão de ossos Bonechar (2021)

Figura 9 – Carvão de osso (aumento 1000x)



Fonte: Autoria própria.

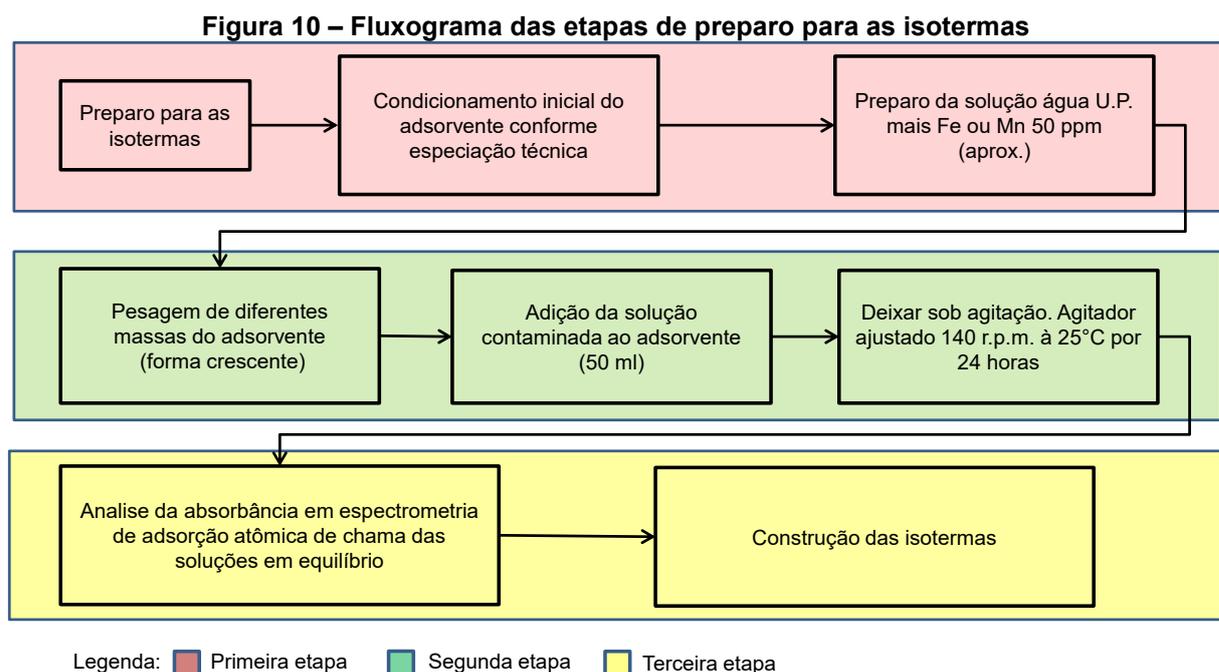
Devido as suas qualidades de adsorção, o carvão ativado de ossos (Figura 9) é amplamente utilizado em processos de purificação, retirada da cor, recuperação e remoção de odores, obtendo-se alta eficiência a baixo custo operacional.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

Foi utilizada água subterrânea de poço artesiano do campus da UTFPR – Medianeira para este trabalho. Após o tempo de purga que foi estipulado em 1 mim a água foi coletada com a utilização de galões plásticos e transportada até o laboratório para os procedimentos de análise e contaminação. Inicialmente foi necessária a caracterização da amostra para identificar possíveis interferentes no processo de adsorção dos metais Fe e Mn que foram propositalmente adicionados à amostra.

4.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção de ferro e manganês foram elaboradas para cada adsorvente para avaliar o potencial de adsorção. O fluxograma simplificado com as etapas de preparo para as isotermas pode ser observado na Figura 10.



Fonte: Autoria própria.

Após o condicionamento inicial dos adsorventes (de acordo com ficha técnica), diferentes massas foram colocadas em contato com solução de água ultra pura contaminada com alta concentração (aproximadamente 50 ppm) de ferro (Fe^{2+}) ou manganês (Mn^{2+}) e deixadas sob agitação a 140 RPM na temperatura de 25 C° por 24 horas.

Após esse ciclo foram medidas as concentrações de ferro ou manganês em equilíbrio com o adsorvente por absorção atômica de chama.

Com os dados obtidos foi calculada a adsorção específica com a utilização da Equação 6, onde: V é o volume da solução de ferro (L); C_0 e C_e são as concentrações de ferro ou manganês na solução no início e após atingir o equilíbrio (mg.L^{-1}); m é a massa de adsorvente (g) e q_e é a adsorção específica em mg.g^{-1} .

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (6)$$

O mesmo ensaio foi realizado para manganês, novamente com a utilização de todos os adsorventes.

Com a utilização dos resultados de adsorção específica e suas respectivas concentrações de ferro ou manganês no equilíbrio, foram construídas as isotermas de adsorção com os modelos propostos por Freundlich e modelo de Langmuir (LINHARES HERNÁNDEZ *et al.* 2008).

O ajuste dos dados aos dois modelos foi feito por regressão não linear, de modo a calcular os parâmetros dos dois modelos minimizando os erros, com a utilização do software *Lab Fit Software V 7.2.50* (SILVA, W.; SILVA, 2020).

4.6 ENSAIOS PARA CONSTRUÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para a realização dos ensaios em sistema contínuo, foram utilizados leitos fixos com 8,0 g de adsorventes a serem testados (selecionados em 4.4), conectados por mangueiras de silicone a uma bomba peristáltica Watson Marlow modelo 323, com a rotação ajustada em 3 rpm, o que representa uma vazão na faixa de 0,60 a 0,72 ml.mim^{-1} .

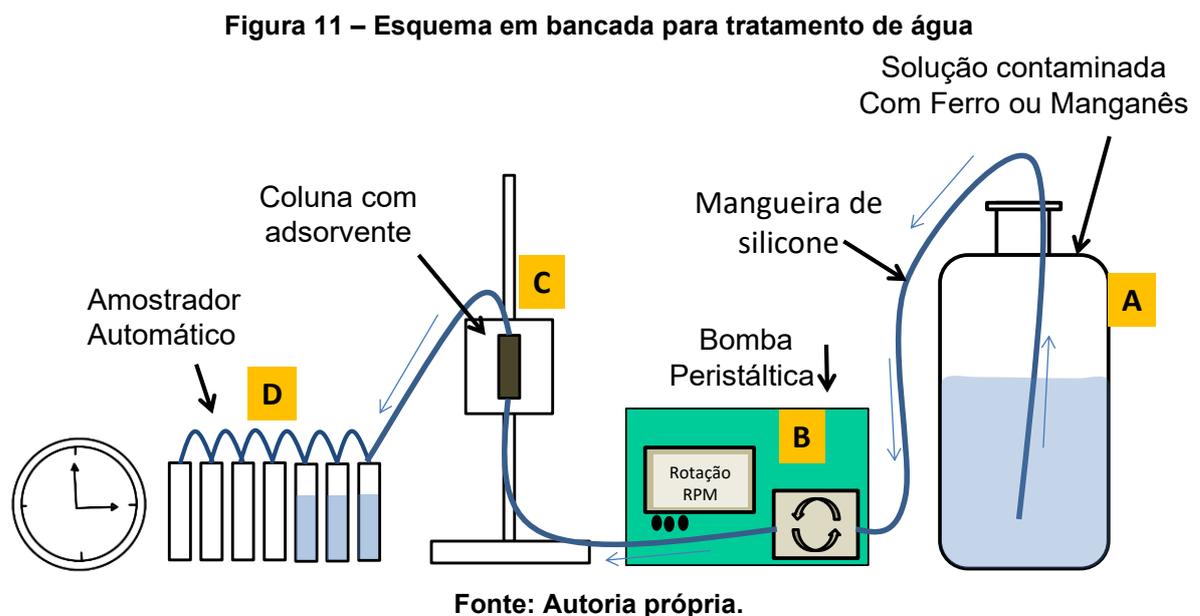
Inicialmente foram administradas soluções de condicionamento, de acordo com cada adsorvente, HCl para os adsorventes Lewatit® e Dowex™, NaCl para SSTC60

com concentração $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Logo após o condicionamento, foi realizado o enxague com água ultra pura e então foi iniciado o processo com a solução de água subterrânea contaminada intencionalmente com ferro ou manganês, deixando a matriz com aproximadamente $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de um desses metais a serem removidos.

A concentração do íon na saída do leito foi monitorada no decorrer do tempo até a solução apresentar a concentração similar à concentração de entrada. Os dados obtidos permitiram calcular a cinética de adsorção do leito e realizar o dimensionamento para uma escala ampliada (SHARMA et al., 2019).

Com os adsorventes saturados com o íon Fe^{2+} ou Mn^{2+} , foi efetuado a regeneração das resinas, com do bombeamento da solução dessorvente através do leito saturado com uma vazão controlada também na rotação de 3 RPM na bomba peristáltica. Assim foi possível analisar a concentração dos íons Fe^{2+} ou Mn^{2+} no dessorvente a cada 10 mL de regenerante eluído.

Na Figura 11 pode ser observado o esquema montado em bancada. A solução de água subterrânea contaminada com o metal a ser tratado foi colocada no frasco (indicado com a letra A). A bomba peristáltica usada para bombear a solução na letra B. E os leitos com o adsorvente indicados na letra C, e o equipamento eletrônico de amostragem indicado na letra D.



Na Figura 12 pode ser observada uma fotografia da bancada, com o esquema apresentado na Figura 11 em operação.

Figura 12 – Sistema montado em bancada

Fonte: autoria própria

4.7 TESTE DE EFICIÊNCIA DE REGENERAÇÃO DOS ADSORVENTES

Para a realização dos testes de eficiência, inicialmente uma solução com água ultra pura foi contaminada com ferro (e para o outro teste com manganês) com a concentração em torno de 50 ppm. Na sequência uma quantidade de cada adsorvente foi mantida na sua solução condicionante sob agitação por 24 h a 25 °C. Após o condicionamento os adsorventes foram enxaguados com água ultra pura utilizando filtro de papel, como pode ser observado na Figura 13.

Figura 13 – Adsorventes para o teste de regeneração

SSTC60

LEWATIT

DOWEX

Fonte: Autoria própria.

Os testes foram realizados em triplicata onde, foram pesadas as massas de 0,1g dos adsorventes SSTC60, Dowex e Lewatit para testar a eficiência na adsorção de ferro e para eficiência na adsorção de manganês.

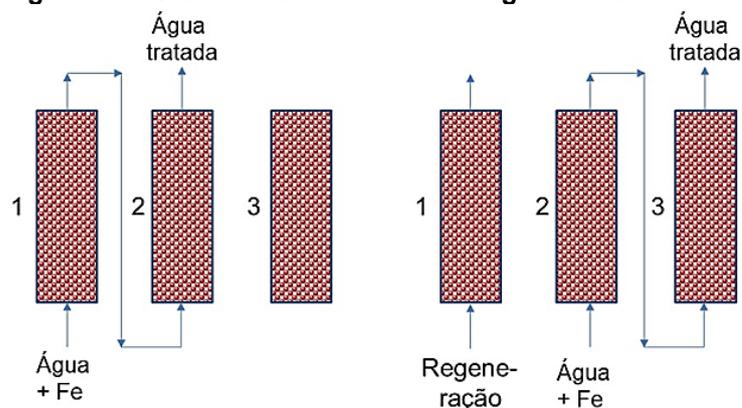
Para este procedimento foram utilizados frascos de 100 ml com tampa, foi acrescentado 50 ml da solução contaminada e os frascos ficaram em agitação por 24 horas a 140 RPM e 25°C. Após as 24 horas uma fração da solução foi coletada para análise, o adsorvente foi lavado com água ultra pura, escoado e colocado na solução regenerante (também 50 ml) e foi deixado sob agitação por 24 horas. Também foi analisada a solução regenerante (HCl e NaCl) para avaliar o potencial de dessorção.

Este procedimento foi realizado 5 (cinco) vezes para cada adsorvente seguindo então por 5 adsorções e 5 regenerações com cada adsorvente, objetivando verificar a eficiência do regenerante e se a eficiência de adsorção e dessorção se mantém com o tempo.

4.8 SISTEMA DE TRATAMENTO CONTÍNUO PARA O FERRO

A partir da análise de desempenho, escolheu-se o melhor adsorvente para remover ferro de águas subterrâneas. Utilizando-se da equação cinética (modelo de Thomas), dimensionou-se um sistema com três leitos fixos contendo 40 g de adsorvente, para operar com dois leitos em série, enquanto o terceiro leito está em regeneração (Figura 14).

Figura 14 – Sistema de tratamento de água contendo ferro



Fonte: Autoria própria.

Foi possível operar o sistema para remoção de ferro com vazão de 0,5 L/h na concentração de ferro na entrada em torno de 1,0 mg.L⁻¹ e produzir água com concentração de ferro menor que 0,3 mg.L⁻¹, a cada ciclo de 48 horas de operação.

Ao final de 48 horas de operação, os leitos eram trocados, saindo do processo o leito com alimentação de água com Fe (coluna 1) que em seguida entra em regeneração. A alimentação da água contaminada com Fe passa para o leito 2, e a produção de água tratada para o leito 3 (Figura 14).

As amostras foram coletadas ao final de cada ciclo, com a possibilidade de monitorar o leito intermediário do tratamento e a água tratada no final do ciclo.

4.9 SISTEMA DE TRATAMENTO CONTINUO PARA O MANGANES

Para o tratamento de água contaminada com manganês foi utilizado apenas um leito, também com 40 gramas de adsorvente (trabalhou-se com os dois melhores adsorventes nos experimentos anteriores SSTC60 e Dowex), e coletadas amostras a cada 12 horas durante o ciclo por 96 horas com vazão de alimentação de 1,25 L/h de água com aproximadamente 1,0 mg.L⁻¹ de Manganês. Portanto, produzia-se 30 litros de água com baixa concentração de manganês a cada 24 horas

As resinas foram regeneradas no final das 96 horas de trabalho, os adsorventes foram regenerados com solução de NaCl 1,0 mol.L⁻¹, monitorando-se a concentração de manganês na solução regenerante após a dessorção com a finalidade de verificar a eficiência da regeneração. A escolha do regenerante NaCl foi devido aos resultados de dessorção de Ferro no leito fixo com ambas as resinas, que demonstraram melhor regeneração com NaCl.

A utilização de apenas um leito ocorreu devido à alta capacidade que os adsorventes selecionados apresentaram para remover o manganês. Na Figura 15 pode ser observado o sistema de bancada onde foram utilizadas seringas de 60 ml para colocar o adsorvente, mangueiras de silicone e válvulas para interligar as colunas.

Figura 15 – Imagem do sistema montado em bancada



Fonte: Autoria própria.

4.10 ALTERAÇÕES NAS CARACTERÍSTICAS DA AMOSTRA

Durante os ensaios em leito fixo, foram investigadas possíveis alterações na concentração dos cátions Na, K, Ca e Mg na água tratada. Os metais foram mensurados também em absorção atômica de chama utilizando a curva de calibração conforme especificado no item 4.2.

Foi monitorado as amostras de entrada e ao final do ciclo durante os 12 ciclos de o tratamento da água contaminada com ferro em leito fixo. E a entrada e final do ciclo do tratamento contínuo da água contaminada com Manganês.

Para calcular a adsorção específica da amostra foi utilizada a equação 6. E a partir dos resultados obtidos foi calculado a média e desvio padrão para cada metal durante os ciclos de tratamento para o ferro e manganês.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

Após a validação dos métodos analíticos, a água subterrânea (poço da UTFPR – Campus Medianeira) foi caracterizada e os resultados podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8 – Caracterização de metais em água subterrânea

Metais	Concentração (mg.L ⁻¹)
Fe	0,15
Mn	< 0,05
Na	44,8
K	0,25
Ca	26,0
Mg	0,46

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que a água em estudo possui baixa concentração de ferro e manganês, sendo necessária a adição destes metais para que seja possível realizar o estudo de remoção destes contaminantes. Também foi observado ao longo do estudo, que a concentração dos metais varia ao longo do ano, mas sempre com baixas ou inexistentes concentrações de ferro e manganês.

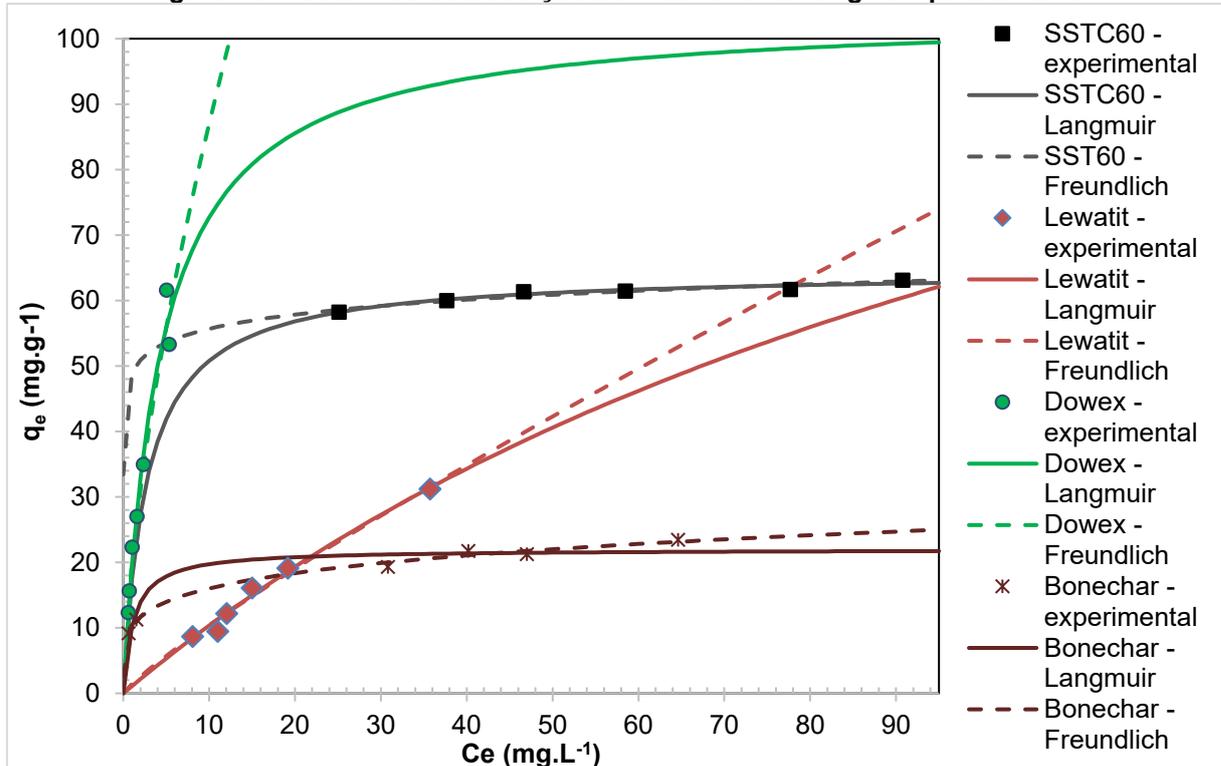
5.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

5.2.1 Isotermas para o elemento Ferro

Na Figura 16 podem ser observadas as isotermas de adsorção de Freundlich (Eq. 2) e Langmuir (Eq. 1) para o elemento Ferro, após o ajuste dos dados experimentais de concentração de ferro em equilíbrio (C_e) com os adsorventes e suas respectivas adsorções específicas (q_e) (Eq. 6), para os adsorventes SSTC-60, Lewatit, Dowex e Carvão de Osso (Bonechar).

Observa-se que entre os adsorventes testados, o carvão de ossos (Bonechar), SSTC60, Lewatit e Dowex apresentam afinidade para remoção de íons de ferro da solução de água ultra pura.

Figura 16 – Isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir para o Ferro



Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 9, são apresentados os dados dos ajustes dos resultados da adsorção ferro às isotermas de Freundlich e Langmuir para os adsorventes testados.

Tabela 9 – Ajuste dos dados de adsorção de ferro para as equações de Freundlich e Langmuir
Materiais

Adsorventes	q_e^M (mg.g^{-1})	Langmuir			Freundlich			
		K_L (L.mg^{-1})	R^2	REQM	K_F ($\text{mg}^{1-1/n}.\text{L}^{1/n}.\text{g}^{-1}$)	n	R^2	REQM
SSTC60	64,47	0,371	0,94	0,38	49,01	18,05	0,92	0,43
Lewatit	151,44	0,007	0,99	0,91	1,40	1,15	0,98	0,99
Dowex	103,96	0,233	0,97	2,90	20,07	1,57	0,97	3,00
Bonechar	21,99	0,870	0,94	1,35	10,17	5,07	0,99	0,47

REQM – raiz do erro quadrático médio

Fonte: Autoria própria.

Para os quatro adsorventes (onde foi possível verificar remoção dos íons ferro) todos apresentaram ajuste ao modelo de Freundlich com R^2 superior a 0,90. Os parâmetros “ n ” e K_F do modelo de Freundlich indicam a afinidade entre o adsorvente e adsorvato, sendo quanto maiores os parâmetros, mais favorável é a adsorção. Indicando SSTC60 como o melhor adsorvente, e Lewatit como o adsorvente menos favorável, persistindo a dúvida sobre a melhor eficiência entre Dowex e Bonechar. O adsorvente Dowex possui uma maior K_F que o Bonechar, porém um menor “ n ”.

Quando são analisados os ajustes dos dados à equação de Langmuir, pode ser observado que todos os adsorventes apresentam R^2 maior que 0,90 e as raízes do erro quadrático médio (REQM) são menores que para o modelo de Freundlich. A adsorção específica máxima (q_e^M) do modelo, indica a máxima capacidade de adsorção, quando o adsorvente está totalmente saturado, sugerindo a seguinte ordem: Lewatit > DOWEX > SSTC60 > Bonechar.

Para os testes em sistema contínuo, foram selecionados os adsorventes SSTC60, Lewatit e Dowex, pois todos apresentaram afinidades em remover os íons Fe^{2+} da solução aquosa, e a isoterma de adsorção representa dados somente no equilíbrio da adsorção. Embora o carvão de ossos (Bonechar) também efetua adsorção, existe a dificuldade em regenerar o carvão após a sua saturação, e também a granulometria do material dificulta o fluxo de água em leito fixo utilizado, gerando constantes entupimentos, e não foi utilizado nas etapas seguintes.

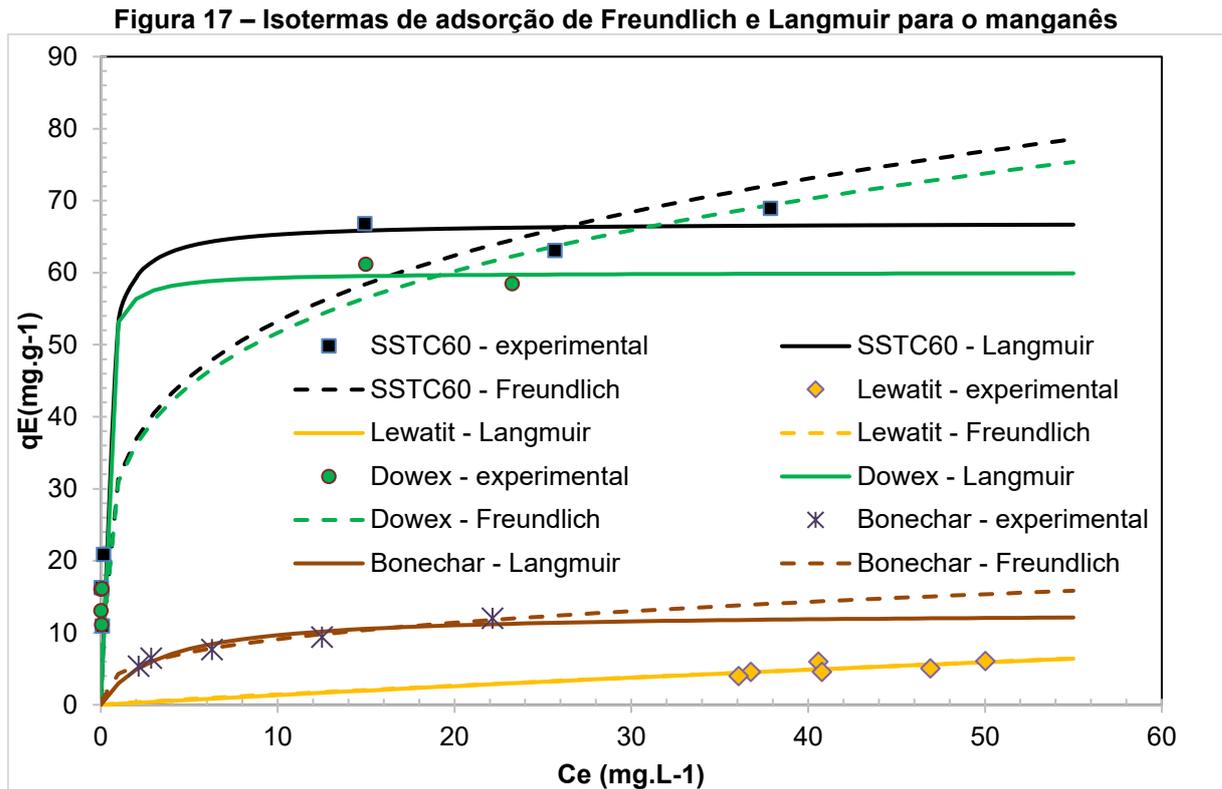
Na remoção de cromo trivalente e cádmio utilizando resinas similares a deste trabalho, os experimentos foram conduzidos colocado em contato 0,1 g de resina com 50 ml de solução sintética também semelhantes a uma etapa desta pesquisa. Utilizando concentrações de 2 a 50 $mg.L^{-1}$ para os metais cromo e cádmio. Foi verificado pelos autores que a adsorção máxima foi de 93,4% para cádmio e 90,27% para cromo (KOCAOBA & AKCIN, 2005).

No trabalho de Marques et al (2017) na remoção de Fe e Mn de água de abastecimento com filtração adsorvativa com cavão ativado precisou de procedimentos de coagulação e sedimentação para obter eficiência no tratamento.

A remoção de alumínio, ferro e manganês da drenagem de um canal foi investigado usando adsorvente de carvão ativado granular. Em condições ideais, a tendência de remoção para a ordem de $Al^{+3} > Fe^{+2} > Mn^{+2}$ com 99,2, 99,02 e 79,05 % para os três metais, nas isotermas, após ajustes apresentou valores mais altos de R^2 para o modelo de Langmuir (GOHER *et al.*, 2015).

5.2.2 Isotermas para o elemento Manganês

Na Figura 17 podem ser observados os ajustes dos dados experimentais de C_e em função de q_e (Eq. 6) às isotermas de adsorção de Freundlich (Eq. 2) e Langmuir (Eq.1) para o elemento manganês nos diversos adsorventes testados.



Fonte: Autoria própria.

O adsorvente Lewatit apresentou uma pequena adsorção específica para o manganês (entre 4 e 5 mg.g⁻¹), justificando a sua não utilização para reduzir a concentração deste elemento em água subterrânea.

A resina Lewatit TP 207 também foi testada para outros metais no trabalho de Pehlivan & Altun (2007) onde foi investigada a influência do pH, tempo de contato e concentração dos metais Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺ no desempenho de adsorventes. A concentração dos metais também foi medida por absorção atômica, e não foi obtido um bom desempenho com a resina Lewatit.

Para os testes em sistema contínuo, foram selecionados os adsorventes Dowex e SSTC60, e novamente foi descartado o carvão de ossos (Bonechar) devido

a sua dificuldade de regeneração e granulometria que apresenta dificuldade de escoamento da água a ser tratada quando se utiliza um leito fixo.

Observa-se na Tabela 10, que os adsorventes com maior afinidade com o manganês em solução aquosa são o SSTC60 e Dowex. No modelo de Freundlich estes adsorventes apresentaram valores “ n ” e K_F mais elevados, que significa adsorção mais favorável, e no modelo de Langmuir estes adsorventes apresentam as adsorções específicas máximas (q_e^M) mais elevadas.

Tabela 10 – Ajuste dos dados de manganês para as equações de Freundlich e Langmuir

Adsorventes	Langmuir				Freundlich			
	q_e^M (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	REQM	K_F (mg ^{1-1/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹)	n	R^2	REQM
SSTC60	66,99	3,860	0,93	9,95	31,52	4,39	0,96	4,90
Lewatit	39,03	0,004	0,50	0,54	0,19	1,14	0,50	0,55
Dowex	60,06	7,640	0,95	5,34	31,01	4,51	0,97	3,53
Bonechar	12,85	0,300	0,92	0,67	4,31	3,08	0,99	0,29

REQM – raiz do erro quadrático médio

Fonte: Autoria própria.

O adsorvente Lewatit foi descartado para a aplicação em sistema contínuo, devido a adsorção de manganês ser bem menor, e não foi possível ajustar os dados ao modelo de Langmuir. O carvão também não foi selecionado para a aplicação em leito contínuo, pelo motivo já mencionado, de granulometria muito fina, o que dificulta o escoamento da água no leito fixo utilizado neste trabalho.

5.3 TESTE DE REGENERAÇÃO DOS ADSORVENTES EM SISTEMA BATELADA

Das resinas de troca iônica selecionadas (SSTC-60, Dowex e Lewatit) para tratamento de ferro, efetuou-se 5 ciclos de adsorção com solução de aproximadamente 50 mg.L⁻¹ de Fe²⁺ (batelada), seguido de dessorção do Fe²⁺ com o agente regenerante recomendado, ou seja, HCl para Dowex e Lewatit e NaCl para SSTC-60. Os resultados para cada ciclo encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11 – Concentrações após adsorção de solução de Fe²⁺ em SSTC-60, Dowex e Lewatit, e na solução após a dessorção

Ciclos	Concentração de Fe ²⁺ (mg.L ⁻¹)					
	SSTC60		Dowex		Lewatit	
	Após adsorção	Solução dessorção	Após adsorção	Solução dessorção	Após adsorção	Solução dessorção
1	16,8 ± 2,9	41,8 ± 1,2	0,3 ± 0,0	66,0 ± 12,0	16,7 ± 0,4	43,5 ± 4,6
2	1,5 ± 0,2	53,8 ± 2,4	1,5 ± 0,5	71,3 ± 5,1	19,6 ± 0,9	41,2 ± 1,67
3	0,6 ± 0,1	60,4 ± 0,3	1,5 ± 0,3	74,2 ± 6,6	20,7 ± 0,7	39,2 ± 1,3
4	0,6 ± 0,1	58,2 ± 2,4	1,1 ± 0,1	70,9 ± 2,1	22,0 ± 3,5	30,7 ± 1,5
5	0,8 ± 0,2	55,4 ± 0,4	0,9 ± 0,1	75,9 ± 4,8	13,9 ± 0,6	36,1 ± 1,8

M ± DP, n = 3

Fonte: autoria própria.

Pode ser observado na Tabela 11 que todos os regenerantes mantiveram desempenhos semelhantes ao longo dos ciclos de adsorção e dessorção, comprovando que a regeneração mantém a capacidade de remover ferro ao longo dos 5 ciclos testados. Observa-se neste teste que a Lewatit removeu menos ferro da solução inicial que a SSTC60 e Dowex.

O mesmo procedimento realizado para os adsorventes selecionado para remover, foi realizado para os adsorventes selecionados para remover manganês, sendo a solução de dessorção NaCl 1,0 mol.L⁻¹ para a SSTC60 e HCl 1,0 mol.L⁻¹ para a Dowex, e os resultados podem ser observados na Tabela 12.

Tabela 12 – Concentrações após adsorção de solução de Mn²⁺ em SSTC-60, Dowex, e na solução após a dessorção.

Ciclos	Concentração de Mn ²⁺ (mg.L ⁻¹)			
	SSTC60		Dowex	
	Após Adsorção	Solução dessorção	Após Adsorção	Solução dessorção
1	0,12 ± 0,02	60,58 ± 3,44	0,11 ± 0,05	62,41 ± 0,49
2	0,16 ± 0,07	57,84 ± 1,68	0,13 ± 0,04	54,69 ± 1,63
3	0,11 ± 0,03	56,20 ± 0,89	0,09 ± 0,04	53,90 ± 2,73
4	0,34 ± 0,34	51,77 ± 2,14	0,11 ± 0,05	54,96 ± 1,27
5	0,14 ± 0,01	55,18 ± 1,84	0,10 ± 0,03	57,49 ± 7,51

M ± DP, n = 3

Fonte: autoria própria.

Observa-se na Tabela 12 que todos os regenerantes mantiveram desempenhos semelhantes ao longo dos ciclos de adsorção e dessorção, comprovando-se que a regeneração mantém a capacidade de remover manganês ao longo dos 5 ciclos testados.

5.4 RESULTADOS DOS ENSAIOS PARA CONSTRUÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

5.4.1 Remoção de Ferro

O primeiro adsorvente testado para remoção de ferro de água de poço foi o SSTC60, mesmo apresentando excelente afinidade para adsorver ferro em batelada (isoterma de adsorção), os resultados não se reproduziram no sistema contínuo, e não foi possível obter concentração de ferro inferior a $0,30 \text{ mg.L}^{-1}$.

Primeiramente o adsorvente foi testado em leito fixo contendo 8,0 g de SSTC60, com água subterrânea contaminada em torno de $1,26 \text{ mg.L}^{-1}$ de ferro em uma vazão de $0,60 \text{ mL.min}^{-1}$. Após 2 horas de trabalho a concentração na saída do leito foi de $1,19 \text{ mg.L}^{-1}$ mantendo este valor por cerca de 12 horas.

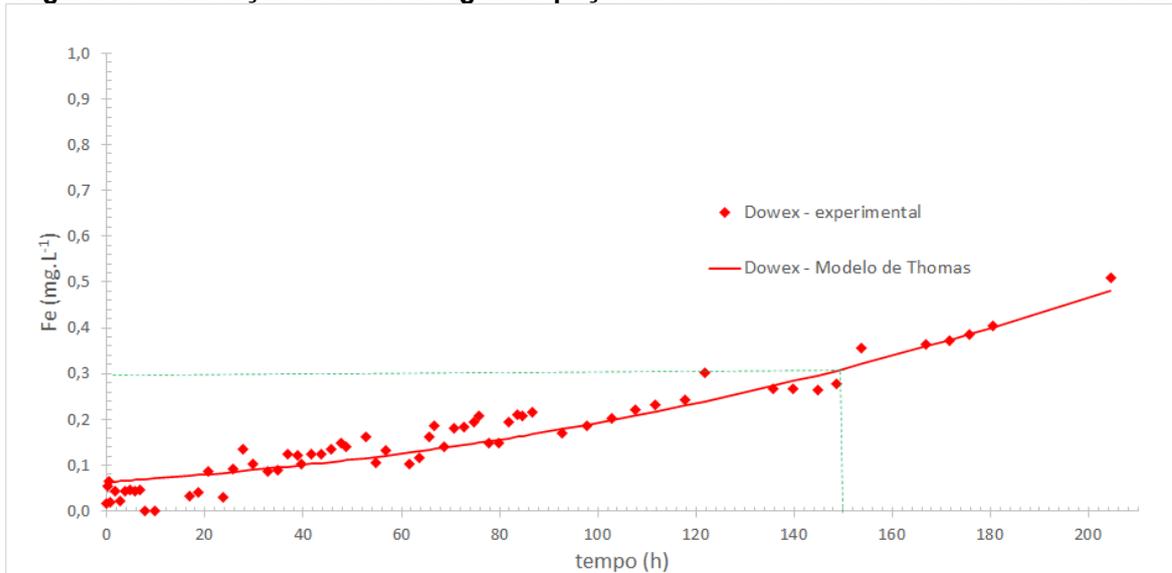
Para verificar o resultado obtido, foi montado um leito fixo com 50,0 g de SSTC60 e foi repetido o experimento com a mesma vazão e concentração de entrada do experimento anterior, no qual foi obtida a concentração na saída do leito na faixa de $0,30$ a $0,48 \text{ mg.L}^{-1}$ de ferro, durante um período de 10 horas.

Diante dos resultados obtidos descartou-se o adsorvente SSTC60 para o tratamento de ferro na água do poço. A resina SSTC60 também foi usada no trabalho de Thonson (2020), entretanto, a resina foi usada como pré-tratamento de abrandamento de água para posterior dessalinização, onde o cálcio foi removido por troca iônica pela resina SSTC60 que posteriormente foi regenerada com NaCl.

Na Figura 18 são apresentados os resultados da remoção de ferro em água de poço pelo adsorvente de troca iônica Dowex, cuja concentração de ferro na entrada estava em torno de $1,1 \text{ mg.L}^{-1}$, a vazão no leito em $0,72 \text{ mL.min}^{-1}$ e o leito com 8,0 g de resina adsorvente.

Pode ser observado que foi possível trabalhar por, pelo menos, 150 horas com o sistema e obter concentração de ferro inferior a $0,30 \text{ mg.L}^{-1}$ que é o valor máximo permitido para água potável. Neste experimento foi tratado 6,48 L de água de poço com 8,0 g de Dowex.

Figura 18 – Adsorção de ferro de água de poço em sistema contínuo – Adsorvente Dowex



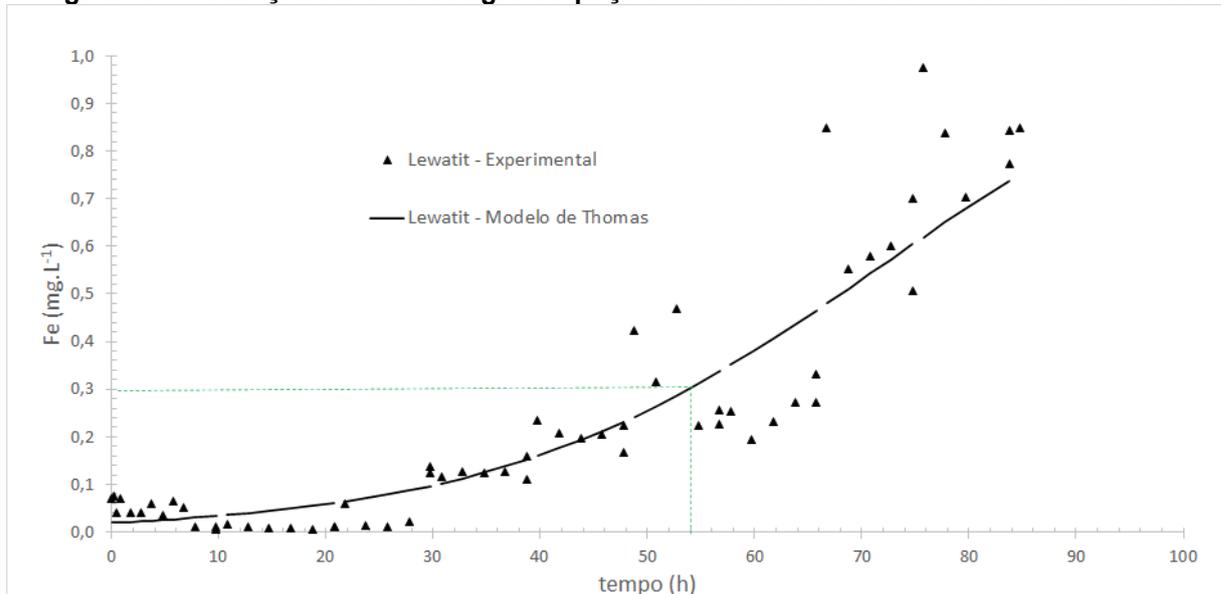
Fonte: Autoria própria.

Peres et al (2017) testaram uma resina de troca iônica (Dowex XUS43605) para o tratamento de águas residuais e investigaram a adsorção de metais pesados adicionados em um efluente sintético. Entre os metais utilizados, o ferro e o manganês também foram removidos da matriz, e o processo de regeneração da resina foi realizado com eficiência, com a utilização de H_2SO_4 e NH_4OH .

No trabalho de Pereira (2008) no tratamento de efluentes de galvanoplastia também testou a resina de troca iônica Dowex Marathon C, e concluiu-se que a qualidade da água tratada com o sistema de troca iônica atendeu a Resolução do Conama 357/05 vigente durante a execução da pesquisa. Os metais presentes no efluente foram principalmente cobre, níquel, cromo e zinco. A cinética dos íons da resina Dowex foi rápida e eficaz para remoção dos metais. A análise da concentração dos metais em solução foi obtida por espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva. Os principais metais foram imediatamente removidos logo após o início da alimentação, enquanto a remoção do cobre começou em tempos mais elevados. Portanto, o estudo mostrou que a resina pode ser usada para tratar efluentes contaminados com metais.

Na Figura 19 são apresentados os dados para o tratamento da água de poço com $1,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de ferro, com uma vazão de $0,60 \text{ mL.min}^{-1}$ em um leito com $8,0 \text{ g}$ do adsorvente Lewatit.

Figura 19 – Adsorção de ferro de água de poço em sistema contínuo – Adsorvente Lewatit



Fonte: Autoria própria.

Pode ser observado que foi possível trabalhar por, pelo menos, 54 horas com o sistema e obter uma concentração de ferro inferior a 0,30 mg.L⁻¹ que é o valor máximo permitido para a água potável. Neste experimento foi realizado o tratamento de 1,94 litros de água de poço com 8,0 g de Lewatit até atingir a concentração máxima permitida.

Martins et al. (2017) utilizaram resinas de troca iônica para remover ferro de águas residuais. Ambos os modelos de Langmuir e Freundlich foram capazes de descrever satisfatoriamente o sistema utilizando a resina Lewatit TP 207. Mesmo observando uma leve queda na eficiência de remoção de ferro quando a carga do metal foi aumentada, otimizando a resina e corrigindo o pH da matriz, os resultados revelaram alta eficiência de remoção de ferro (100%) o modelo de Langmuir foi capaz de descrever os resultados experimentais levando a uma adsorção específica máxima de 56 mg.g⁻¹.

Na Tabela 13 são apresentados os resultados dos ajustes dos dados cinéticos à equação 5, que foram utilizados para dimensionar um sistema para tratar água com ferro em modo contínuo. Sendo que o adsorvente Dowex foi o mais indicado para esta finalidade, por conseguir tratar um volume maior de água em comparação com o adsorvente Lewatit.

Tabela 13 – Parâmetros do modelo de Thomas para adsorção de Fe nos adsorventes comerciais Dowex e Lewatit

Adsorventes	K_{TH} (L.h ⁻¹ .mg ⁻¹)	q_0 (mg/g)	R ²
Dowex	0,1064	1,28	0,92
Lewatit	0,0512	0,35	0,90

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que o parâmetro “ q_0 ” do modelo de Thomas, que está relacionado com a adsorção específica do ferro, apresenta um valor mais elevado para a Dowex, o que mais uma vez justifica o uso deste adsorvente para esta aplicação.

Após os experimentos em que os leitos de Dowex e Lewatit chegaram próximos da saturação de ferro, foi efetuada a regeneração com HCl 1,0 mol.L⁻¹, com a coleta de frações a cada 10 mL para quantificação de ferro. Os resultados encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 – Concentração de ferro com regeneração do adsorvente com HCl 1,0 mol.L⁻¹, cada amostra com volume de 10 mL.

Amostra	Lewatit – Fe (mg.L ⁻¹)	Dowex – Fe (mg.L ⁻¹)
1	0,30	91,19
2	6,16	102,11
3	93,48	131,39
4	65,03	146,03
5	7,68	148,14
6	6,92	135,36
7	0,39	134,12
8	0,21	98,88

Fonte: Autoria Própria.

Na regeneração do adsorvente Lewatit, inicialmente obteve-se concentração baixa de ferro (0,30 e 6,16 mg.L⁻¹), mostrando a importância de drenar a solução de água subterrânea da coluna antes do procedimento de regeneração, evitando a diluição do agente regenerante. Na amostra 3 obteve-se concentração de ferro de 93,48 mg.L⁻¹, mostrando que o adsorvente concentra o ferro que está sendo alimentado na água subterrânea.

Para o adsorvente Dowex, devido a eficiente retirada da solução de água subterrânea do leito, antes do início da regeneração, verifica-se que a concentração de ferro já é elevada na primeira amostra, atingindo a 148,14 mg.L⁻¹ de ferro na

amostra número 5, mostrando a alta capacidade de concentrar o ferro contido na água subterrânea. Observa-se também a necessidade de fazer uma regeneração mais prolongada no adsorvente Dowex, para que seja realizada a remoção de mais ferro adsorvido.

5.4.2 – Remoção de Manganês

Nos testes preliminares com manganês, verificou-se uma eficiência muito maior na remoção de manganês de água subterrânea, então para um leito com 8,0 g dos adsorventes (Dowex e SSTC-60), utilizou-se uma vazão de $8,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, para uma concentração de $1,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Mn^{2+} .

Para o adsorvente Dowex, foi possível trabalhar por 54 horas, que representou 27,54 L de água tratada até atingir $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de manganês na água tratada. Já com o adsorvente SSTC-60 foi possível trabalhar por 42 horas, que representou 21,42 L de água tratada até atingir $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de manganês na água tratada.

Devido ao bom desempenho de ambos adsorventes para o manganês, decidiu-se aumentar a escala, utilizando somente uma coluna de tratamento com 40 g dos adsorventes, e utilizar os resultados em escala ampliada para cálculo de parâmetros cinéticos.

5.5 TRATAMENTO EM SISTEMA CONTÍNUO E REGENERAÇÃO DOS ADSORVENTES

5.5.1 Sistema de tratamento contínuo para o Ferro

Foram realizados 12 ciclos ininterruptos de tratamento de água subterrânea contaminada com ferro por 3 leitos com 40 g de resina Dowex, com dois leitos ligados em série, e um disponível para regeneração, conforme a Figura 15 .

Como apresentado na Tabela 15, a solução tratada (lote de água tratada), ficou com a concentração de Ferro abaixo do nível recomendado pela legislação, o que demonstra que a resina foi altamente eficaz no tratamento de águas subterrâneas contaminadas com Fe.

Tabela 15 – Resultado de tratamento de água com ferro em sistema contínuo com resina (0,5 L.h⁻¹ – entrada de aproximadamente 1 mg.L⁻¹ de Fe²⁺, Leitos com 40 g de Dowex)

Ciclos	Amostra	Concentração Fe mg.L ⁻¹	Ciclos	Amostra	Concentração Fe mg.L ⁻¹
1° ciclo	Solução Entrada	1,09	7° ciclo	Solução Entrada	1,21
	Solução Tratada	0,10		Solução Tratada	0,09
	Intermediário	0,39		intermediário	0,45
	Final do ciclo	0,09		Final do ciclo	0,20
2° ciclo	Solução Entrada	1,32	8° ciclo	Solução Entrada	1,19
	Solução Tratada	0,10		Solução Tratada	0,17
	intermediário	0,32		intermediário	0,69
	Final do ciclo	0,12		Final do ciclo	0,19
3° ciclo	Solução Entrada	1,30	9° ciclo	Solução Entrada	1,16
	Solução Tratada	0,12		Solução Tratada	0,04
	intermediário	0,46		intermediário	0,95
	Final do ciclo	0,17		Final do ciclo	0,26
4° ciclo	Solução Entrada	1,28	10° ciclo	Solução Entrada	1,14
	Solução Tratada	0,12		Solução Tratada	0,20
	Intermediário	0,50		intermediário	0,54
	Final do ciclo	0,24		Final do ciclo	0,23
5° ciclo	Solução Entrada	1,33	11°	Solução Entrada	1,18
	Solução Tratada	0,09		Solução Tratada	0,23
	intermediário	0,44		intermediário	0,70
	Final do ciclo	0,14		Final do ciclo	0,34
6° ciclo	Solução Entrada	1,38	12°	Solução Entrada	1,32
	Solução Tratada	0,08		Solução Tratada	0,13
	intermediário	0,46		intermediário	0,57
	Final do ciclo	0,11		Final do ciclo	0,12

Fonte: Autoria própria.

A regeneração da resina durante o tratamento também foi monitorada, no primeiro ciclo foram utilizadas 300 ml de solução regenerante (HCl) com a coleta de frações de 50 ml para a quantificação de ferro. Nas seguintes regenerações optou-se por realizar a circulação da solução regenerante.

Foram testadas 3 quantidades de solução regenerante (HCl), sendo: 250 ml; 100 ml e 150 ml. Também foi testado nos ciclos 11° e 12° a regeneração com NaCl sendo que, de acordo com a ficha técnica do adsorvente, é possível regenerar com NaCl. Os resultados deste experimento podem ser observados na Tabela 16.

Tabela 16 – Regeneração da resina Dowex a cada ciclo de tratamento

Ciclos de trabalho	Quantidade de solução regenerante utilizada (mL)	Agente regenerante	massa de ferro dessorvida (mg)
1	300 ml	HCl	4,14
2	1000 ml	HCl	13,49
3	1250 ml	HCl	8,30
4	1250 ml	HCl	40,58
5	1000 ml	HCl	21,13
6	1000 ml	HCl	17,84
7	1000 ml	HCl	18,94
8	400 ml	HCl	12,96
9	600ml	HCl	14,23
10	600ml	HCl	13,38
11	600ml	NaCl	24,51
12	600ml	NaCl	28,29

Fonte: Autoria própria.

Nos três primeiros ciclos de regeneração, os adsorventes estavam sendo utilizados pela primeira vez, tendo uma baixa adsorção específica de ferro, e como consequência, pouca liberação de ferro no processo de regeneração. Verifica-se que na regeneração com 1000 mL de HCl 1,0 mol.L⁻¹ se obtém aproximadamente 18 mg de ferro, que é aproximadamente o valor retirado da água por ciclo nas condições de dimensionamento.

Com a solução 600 mL do regenerante NaCl (1,0 mol.L⁻¹) nos ciclos 11° e 12° a recuperação de Fe foi superior, resultando em 24,51 mg e 28,29 mg de Ferro removido, indicando a possibilidade de reduzir o volume de solução utilizada na regeneração e conseqüentemente menor quantidade de efluente .

Nesta escala de trabalho, foi obtido 24 L de água tratada a cada 48 horas (0.5 L.h⁻¹), utilizando-se dois leitos fixos com 40 g de Dowex (ligados em série), enquanto um terceiro leito com 40 g de Dowex era regenerado, ou com HCl ou NaCl 1,0 mol.L⁻¹.

5.5.2 Sistema de tratamento contínuo para o Manganês

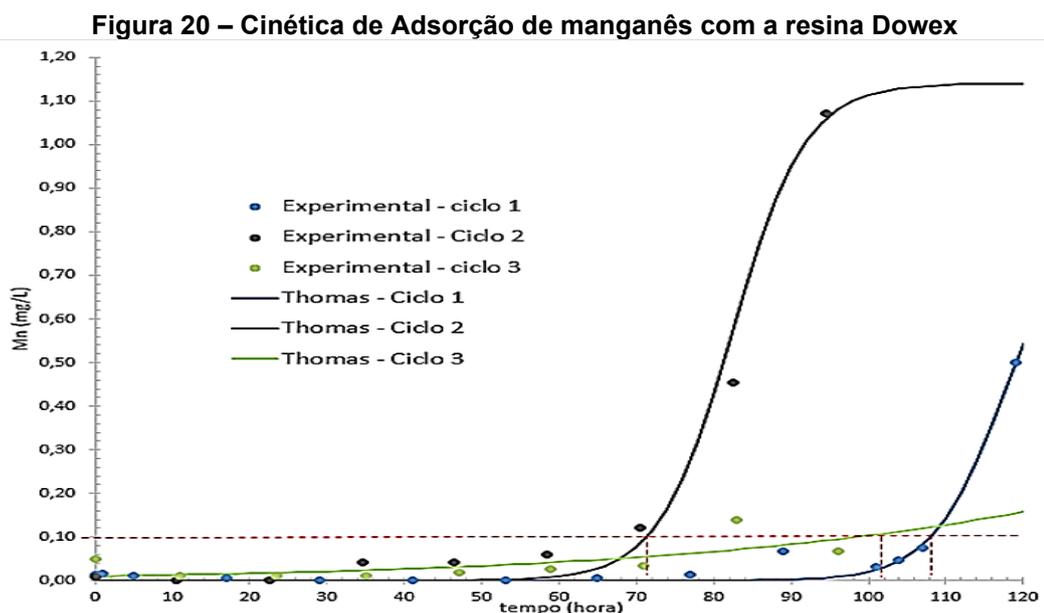
Para o tratamento de manganês foram utilizadas as resinas SST60 e Dowex, que obtiveram o melhor desempenho após análise das isotermas de adsorção. Entretanto, após o processamento de 18,4 litros de água subterrâneas com a aproximadamente 1,0 mg.L⁻¹ de manganês foi atingida a concentração de 0,1 mg.L⁻¹

na saída de ambos os leitos, contendo 8,0 gramas de SSTC60 e Dowex com a vazão de 0,60 mL.min⁻¹ por leito.

Portanto somente com um leito fixo de 8,0 g conseguiu-se tratar uma quantidade de água três vezes maior (16,8 L) do que a água contaminada com ferro. Assim, decidiu-se aumentar a escala do processo, utilizando somente um leito fixo com 40,0 gramas dos adsorventes, efetuando-se o tratamento do manganês tanto com o Adsorvente Dowex como com o SSTC60.

Observa-se na Figura 20 tem-se os dados experimentais e as curvas de ajustes dos dados experimentais ao modelo de Thomas . Observa-se que os tempos para atingir o ponto de operação (0,10 mg.L⁻¹ de Mn) nos ciclos 1, 2 e 3 foram respectivamente 108, 72 e 102 horas. Era de se esperar melhor resultado para o primeiro ciclo porque o adsorvente estava sendo usado pela primeira vez. Considerando o tempo de 72 horas (menor tempo), obteve-se 86,4 L de água subterrânea tratada após 72 horas (1,2 L.h⁻¹), com 40 g do adsorvente Dowex.

Eficiência semelhante foi relatada no trabalho de Kumar et al. (2018), utilizando adsorventes em subprodutos agrícolas com manganês, sem qualquer outro tratamento químico obteve 99,8% em tempo de contato de 60 mim com a matriz tratada.



Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros do ajuste dos dados cinéticos ao modelo de Thomas para o Dowex estão na Tabela 17.

Tabela 17 – Parâmetros do modelo de Thomas para a adsorção de Mn com o Dowex

Adsorvente	Ciclo	K_{TH} (L.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	q_0 (mg.g ⁻¹)	REMQ	R ²
DOWEX	1	0,239	3,109	0,020	0,982
	2	0,186	2,820	0,049	0,983
	3	0,022	6,292	0,029	0,432

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que o parâmetro de q_0 do modelo de Thomas que está relacionado com a adsorção específica de manganês é superior aos obtidos no tratamento de água com ferro, indicando excelente afinidade com o adsorvato. Também é importante ressaltar que o R² para o ciclo 3 indica que os dados experimentais não se ajustaram satisfatoriamente ao modelo.

Arafat et al. (2021) também obtiveram excelentes resultados na remoção de manganês, utilizando resina de troca catiônica, removendo cerca de 99% do manganês em água com 5 mg.L⁻¹ deste composto.

Após cada ciclo o adsorvente foi regenerado, optando-se somente pela utilização de NaCl (1,0 mol.L⁻¹) como regenerante, devido aos resultados obtidos na regeneração deste adsorvente no tratamento de ferro.

Na Tabela 18 pode ser observada a concentração de manganês na solução regenerante ao longo do ciclo de regeneração, a cada 150 mL de solução coletada.

Tabela 18 – Ciclos de regeneração da resina Dowex

Ciclos de Regeneração da resina Dowex	Mn (mg.L ⁻¹)	manganês recuperado (em mg)
1°	150 ml	109,7
	150 ml	
	150 ml	
	150 ml	
2°	150 ml	296,1
	150 ml	
	150 ml	
	150 ml	
3°	150 ml	138,2
	150 ml	
	150 ml	
	150 ml	

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que a regeneração com NaCl após a execução dos três ciclos de adsorção foi eficiente, obtendo uma concentração elevada de manganês na primeira amostra do regenerante, indicando uma concentração superior a 400 vezes entre a concentração de manganês na água subterrânea tratada e a solução regenerante.

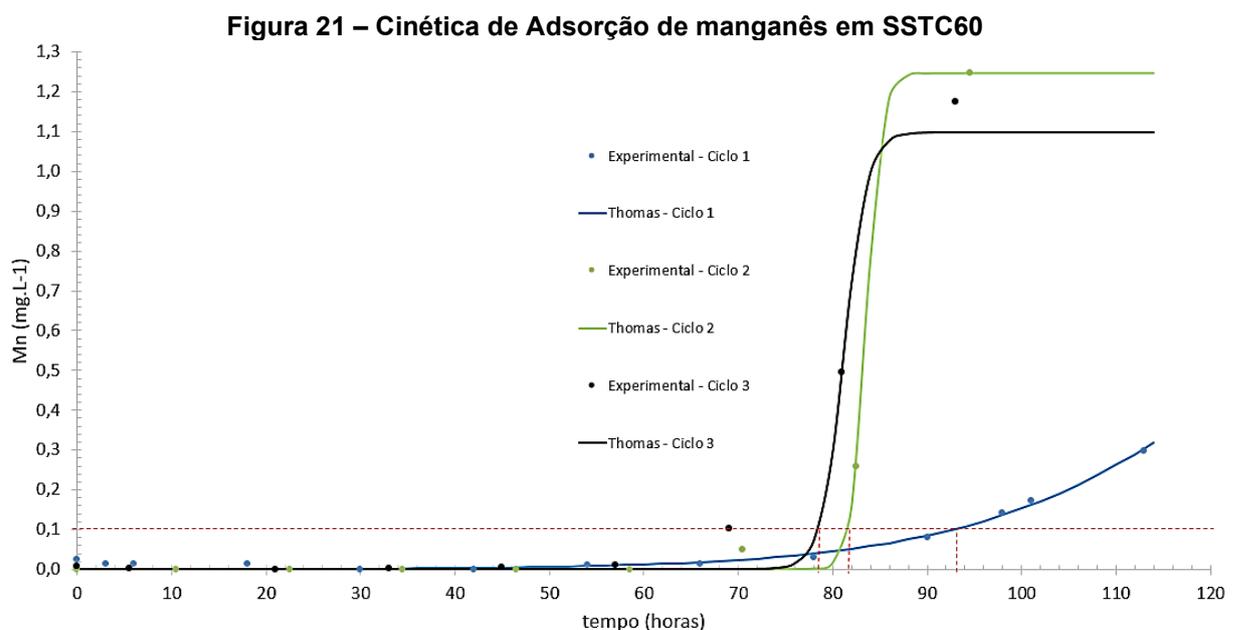
O ciclo de adsorção dois do manganês, que aparentemente conseguiu tratar uma menor quantidade de água, liberou uma quantidade maior de manganês na regeneração, o que justifica a saturação do adsorvente em um tempo menor.

5.5.3 Resultados do tratamento de manganês com a resina SSTC60

Os procedimentos para o tratamento da água subterrânea contaminada com manganês com a resina SSTC60 foram semelhantes ao de tratamento com a resina Dowex.

Na pesquisa de Rudi et al. (2020) buscando adsorventes de baixo custo, utilizou resíduos agrícolas e obteve eficiência semelhante ao deste trabalho com 99% na remoção do metal manganês.

Na Figura 21 pode ser observado que o tempo para atingir o ponto de operação ($0,10 \text{ mg.L}^{-1}$ de Mn) nos ciclos 1, 2 e 3 foram respectivamente 94, 82 e 78 horas. Considerando o tempo de 78 horas temos um volume de 93,6 L de água tratada com 40 g da resina SSTC60.



Fonte: Autoria própria.

O adsorvente SSTC60 obteve desempenho semelhante ao adsorvente Dowex. Porém, na cinética de adsorção os dados foram ajustados ao modelo de Thomas, obtendo valores de R^2 superior a 0,98 e similares nos 3 ciclos de tratamento com a resina. Os resultados obtidos com a realização dos cálculos podem ser observados na Tabela 19.

Tabela 19 – Ajuste ao modelo de Thomas

Adsorvente	Ciclo	K_{TH} (L.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	q_0 (mg.g ⁻¹)	REMQ	R^2
SSTC60	1	0,061	4,085	0,011	0,988
	2	0,983	3,124	0,017	0,998
	3	0,751	2,674	0,043	0,992

REMQ – raiz dos erros médios quadráticos

Fonte: Autoria própria.

Na regeneração da resina SSTC60 foi possível obter concentração de manganês no regenerante de até 513,98 (mg.L⁻¹). Nos 3 ciclos os resultados foram similares e não prejudicaram a eficiência da adsorção subsequente mesmo não recuperando a resina totalmente.

Os resultados de cada ciclo da resina SSTC60 com NaCl podem ser observados na Tabela 20.

Tabela 20 – Ciclos de regeneração da resina SSTC60

Ciclos de Regeneração da resina SSTC60	Mn (mg.L ⁻¹)	Manganês recuperado (mg)
1°	150 ml	149,9
	150 ml	
	150 ml	
	150 ml	
2°	150 ml	135,6
	150 ml	
	150 ml	
	150 ml	
3°	150 ml	130,8
	150 ml	
	150 ml	
	150 ml	

Fonte: Autoria própria.

5.6 RESULTADOS pH DOS CÁTIONS Na, K, Mg e Ca

Os cátions também presentes na água (K, Na, Mg, Ca) foram monitorados nos doze ciclos de tratamento, tanto para a água alimentada como para a água tratada, durante o processo de remoção do ferro (Dowex). A composição dos metais (média \pm desvio padrão) na água de alimentação foi: K - $4,96 \pm 0,69$ mg.L⁻¹; Na - $19,63 \pm 4,59$ mg.L⁻¹; Mg - $0,94 \pm 0,06$ mg.L⁻¹; Ca - $7,06 \pm 0,50$ mg.L⁻¹. Nota-se que a água é de baixa dureza, pois tem concentração de cálcio e magnésio menores de 60 mg.L⁻¹, e o cátion de maior presença na água é o sódio.

A composição dos metais na água após o tratamento, quando o agente regenerante da resina Dowex foi o HCl (1^o até o 10^o ciclo), apresentaram K, Na, Mg e Ca menores que o limite de detecção do equipamento de absorção atômica de chama (0,10 mg.L⁻¹), indicando que todos os metais foram substituídos por H⁺ durante o tratamento. A medida do pH da água na entrada e saída evidenciam este acontecimento, pois o pH a água de alimentação era de $7,62 \pm 0,15$, enquanto na saída o pH foi de $3,97 \pm 0,06$. A regulamentação para a água potável determina um pH mínimo de 4,5, indicando que a água precisa ter o seu pH corrigido para ser fornecida no abastecimento.

Para os dois ciclos (11^o e 12^o) a concentração de Na foi de 0,7 mg.L⁻¹ e 80,7 mg.L⁻¹ respectivamente, evidenciando que o adsorvente substituiu os metais por sódio, enquanto os outros metais mantiveram-se abaixo do limite de detecção.

Para os tratamentos de remoção de manganês, também foram monitorados os cátions na água de alimentação (igual para os dois adsorventes testados) e na saída do leito para os adsorventes Dowex e SSTC60. A composição (média \pm desvio padrão amostral) da água de entrada foi: K - $0,48 \pm 0,21$ mg.L⁻¹; Na - $24,74 \pm 2,18$ mg.L⁻¹; Mg - $0,71 \pm 0,45$ mg.L⁻¹; e Ca - $7,82 \pm 0,13$ mg.L⁻¹. Enquanto a composição da água tratada com Dowex foi de: K - $0,86 \pm 0,25$ mg.L⁻¹; Na - $45,92 \pm 3,42$ mg.L⁻¹; Mg - $0,93 \pm 0,55$ mg.L⁻¹; e Ca - $0,89 \pm 0,68$ mg.L⁻¹. Observando-se as diferenças das médias, enquanto o adsorvente retirava manganês, sódio foi adicionado na água e também teve uma redução considerável na média da concentração dos íons cálcio.

Na água trada com SSTC60, a composição de metais foi de: K - $1,08 \pm 0,22$ mg.L⁻¹; Na - $58,20 \pm 6,71$ mg.L⁻¹; Mg - $0,77 \pm 0,64$ mg.L⁻¹; e Ca - $1,40 \pm 0,77$ mg.L⁻¹.

Nota-se novamente que além de remover o manganês a resina SSTC60 adicionou sódio na solução, já que esse adsorvente foi regenerado com NaCl.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível dimensionar um sistema de tratamento de água subterrânea para remover Ferro e Manganês utilizando resinas de troca iônica em bancada, atendendo a especificação máxima de 0,3 mg/L para o Fe, e 0,1 mg/L para Mn com eficiência.

O íon Fe^{2+} , que é a forma mais solúvel de ferro contido em águas subterrâneas, pode ser removido por resinas de troca iônica, e dentre as resinas testadas a Dowex™ Marathon™ C obteve melhor desempenho. Um sistema com três leitos fixos contendo Dowex™ Marathon™ C pode ser continuamente operado com dois leitos em série, e um leito em regeneração tanto com os agentes regenerantes HCl, como NaCl, produzindo água cuja composição final em ferro atende a portaria de potabilidade de água.

O íon Mn^{2+} , que é a forma mais solúvel de manganês contido em águas subterrâneas, pode ser continuamente removido por resinas de troca iônica, entre as resinas testadas a SSTC60 e Dowex™ Marathon™ C apresentaram os melhores resultados. Como o desempenho para remover manganês foi superior, quando comparado ao ferro, o uso de um único leito mostra desempenho satisfatório para tratar quantidade significativa de água. E os adsorventes foram eficientemente regenerados com solução de HCl, e usados continuamente.

Os cátions K, Ca e Mg presentes na amostra de água subterrânea também foram removidos durante o tratamento com as resinas de troca iônica, proporcionando também o abrandamento da água, em relação ao Na quando a solução regenerante foi HCl, o cátion também foi removido. Quando a solução regenerante foi NaCl, durante ambos os tratamentos sódio foi adicionado a água.

Não houve alterações significativas em relação ao pH da água subterrânea, o valor ficou dentro das especificações permitidas vigentes.

REFERÊNCIAS

- Agência Nacional de Águas (Brasil). 2020. Atlas: **despoluição de bacias hidrográficas** /Agência Nacional de Águas, Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental . -- Brasília: ANA.
- MENLAK D.M. Aplicação de coluna de leito fixo na adsorção e dessorção mono e multicomponente de metais tóxicos presentes em água utilizando adsorvente alternativo: **Universidade do Estado de Santa Catarina, Programa de PósGraduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Lages –SC,2019**
Dissertação de Mestrado, 89p
- AGUIAR, M. R. M.P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. Química Nova, 25(6b), 1145–1154, 2002.
- BAUMGARTEN, M. G. Z.; PAIVA, M. L. de; RODRIGUES, H. R. S. **Kit Analítico Simplificado: uma ferramenta para avaliação massiva da qualidade da água subterrânea**. Águas Subterrâneas, v. 28, n. 2, p. 95-105, 2014.
- LAUS, R.; LARANJEIRA, M. C. M.; MARTINS, A. O.; FÁVERE, V. T.; EDROSA, R. C.; BENASSI, J. C.; GEREMIAS, R.. **Microesferas de quitosana eticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro(III) e manganês(II) de águas contaminadas pela mineração de carvão**. Química Nova, 29(1), 34–39, 2006.
- ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. **Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems**. v. 280, p. 322–333, 2004.
- ARAFAT, M.; MARZOUK, S. Y.; MONAYERI, O. D. EL. Hybrid system for iron and manganese reduction from polluted water using adsorption and filtration. **Ain Shams Engineering Journal**, p. 1–6, 2021.
- ATKINS, P. W. **Físico-química**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. v. 3.
- AWWA - American Water Works Association. Water Quality and Treatment – **A book on Drinking Water**. 6. Ed. New York: Mc Graw-Hill 1696 p., 2011.
- AZEVEDO NETTO, J.M.; RICHTER, C. A. **Tratamento de Água: tecnologia atualizada**. 1 ed. São Paulo: Blucher, 1991. 332 p.
- BORBA, C. E. **Estudo de processo de troca iônica do sistema multicomponente cobre-zinco-sódio utilizado a resina Amberlite IR-120**: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2009, 167 p. Tese (Doutorado)

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria GM/MS nº 888 de 4 de maio de 2021**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Poder Executivo, Brasília-DF, 04 maio. 2021.

CASTAÑEDA, D. M. A.; PASSOS, K.; BENETTI, A. D. **Remoção de Sulfeto de Hidrogênio, ferro e manganês de Águas de Abastecimento por Aeração e Dessorção por Ar**. Revista DAE. São Paulo, n. 188, p. 14-21, Jan. 2012.

CATALUÑA, R. et al. Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, 2014.

CETESB. **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de identificação Toxicológica (FIT) – Manganês**. São Paulo-SP, 2012e

CHOO, K. H.; LEE, H.; CHOI, S. J. Iron and Manganese Removal and Membrane Fouling during UF in Conjunction with Prechlorination for Drinking Water Treatment. **Journal of Membrane Science**. Pennsylvania, v. 267, p. 18-26, Dez. 2005.

CHU, K. H. Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart-Adams and Thomas models. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 1006–1012, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.019>>.

CONCEIÇÃO, G. **Distribuição de elementos-traço em sedimentos superficiais do Rio Itajaí-Mirim em Santa Catarina**. Universidade Regional de Blumenau, Programa de PósGraduação em Engenharia Ambiental, Blumenau-SC, 2004. Dissertação de Mestrado, 108p.

CONSTANTINOV, G. N. Novos paradigmas dos créditos ambientais. In: FARIAS, Talden; COUTINHO, Francisco Seráfico da Nóbrega (Coord.). **Direito Ambiental: o meio ambiente na contemporaneidade**. Belo Horizonte: Forum, 2010.

DAMARIS, J.; POZZETTI, C.; BATISTA, A. D. Seleção de carvão ativado pulverizado para pós- tratamento de lixiviado de aterros sanitário. p. 504–519, 2013.

DI BERNARDO, L.; PAZ, L. P. S. **Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água**. 1 ed, v. 1. São Carlos: Editora LDIBE Ltda, 2008. 868 p.

EDUCAÇÃO, C. D. E.; DO, S.; CEO, O. **APLICAÇÃO DE COLUNA DE LEITO FIXO NA ADSORÇÃO E DESSORÇÃO MONO E**. 2019.

EL ARABY, R.; HAWASH, S.; EL DIWANI, G. **Treatment of Iron and Manganese in Simulated Groundwater Via Ozone Technology**. Desalination. Swansea, v. 249, p.1345-1349, Out. 2009.

FELLENBERG, A. K. et al. **Avaliação da capacidade de adsorção de cromo hexavalente em zeólita clinoptilolita**. n. Vi, p. 10, 2018.

FILHO, D. G. N.; PEREIRA, A. G. **Remoção de ferro em águas de abastecimento, maximização da eficiência dos processos oxidativos, seguidos de filtração direta-condicionantes e resultado práticos.** Apresentado em: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23, Campo Grande, 18-23 set. 2005.

FILHO, E. R.; POLIDORO, G.; HARUM, T.; LISBOA, A. A.; RIBAS, A.; ZOJER, H. Projeto Carste: **relatório conclusivo final, instituto de hidrogeologia e geotermia**, 2012, disponível em http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/rel_final.pdf, acesso em 12/08/2019.

GOHER, M. E. et al. Removal of aluminum, iron and manganese ions from industrial wastes using granular activated carbon and Amberlite IR-120H. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 41, n. 2, p. 155–164, 2015.

GREEN, R. R.; CHARLTON, R.; SEFTEL, H.; BOTHWELL, T.; MAYET, F.; ADAMS, B.; FINCH, C.; LAYRISSE, M. **Body iron excretion in man: a collaborative study**, Am. J. Med. 45(1968) 336–353.

HABASHI, F. (1993) **A textbook of Hidrometallurgy**. Metallurgie Extrative Québec, Enr. Quebec. Canadá, p.375 – 405.

HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN T. **Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant-pattern conditions.** Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, v. 5, n. 5, p. 212-223, 1966.

HAN, R. et al. Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, n. 1–2, p. 331–335, 2007.

HARTMANN, J.; BRAULKE, F.; SINZIG, U.; WULF, G.; MAAS, J. H.; KONIETSCHKE, F.; HAASE, D. **Iron overload impairs proliferation of erythroid progenitors cells (BFU-E) from atients with myelodysplastic syndromes**, Leuk. Res. 37 (2013) 327–332.

HERBERT, M. R., RUSSO, J. P., YANG S., J., BLAXILL, A., KAHLER, S. G., CREMER, L., and HATCHWELL, E. **Autism and environmental genomics.** Neurotoxicology 27, 671 – 684, 2006.

KARNITZ, O. et al. **Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse.** Bioresource Technology, v. 98, n. 6, p. 1291–1297, 2007.

KARNITZ, O. **Modificação química do bagaço de cana de açúcar e celulose usando anidrido do EDTA.** Uso destes materiais na adsorção de metais pesados em solução aquosa. Programa de Pós Graduação em Recursos Hídricos – PROAGUA, UFOP, Ouro Preto - MG, 2007.

KHATRI, N.; TYAGI, S.; RAWTANI, D. **Recent strategies for the removal of iron from water: A review**. Journal of Water Process Engineering, v. 19, n. 13, p. 291–304, 2017.

KOCAOBA, S., & AKCIN, G. (2005). **Removal of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solutions**. Desalination, 180(1-3), 151–156.

KUMAR, G.; MISHRA, R.; SINGH, R. Chromotoxic effects of food dyes in root meristems of *Foeniculum vulgare* Mill. **Chromosome Botany**, v. 13, n. 1, p. 1–8, 2018.

LAUS, R. et al. Artigo. v. 29, n. 1, p. 34–39, 2006.

LENNTECH. **Water treatment solutions**. Acesso em Novembro de 2019. Disponível em: <http://www.lennotech.com>

LINARES-HERNÁNDEZ, I. et al. Drinking water characterization and removal of manganese. Removal of manganese from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2119–2125, 2018.

MARTINS, P. J. M. et al. Iron recovery from the Fenton's treatment of winery effluent using an ion-exchange resin. **Journal of Molecular Liquids**, v. 242, p. 505–511, 2017

MENDES, E. A. A. et al. **Mananciais subterrâneos no estado do paraná**. p. 1–20, 2001.

MENEZES, J.P.C.; BITTENCOURT, R.P.; FARIAS, M.S.; BELLO, I.P.; FIA, R.; OLIVEIRA, L.F.C. (2016) **Relação entre padrões de uso e ocupação do solo e qualidade da água em uma bacia hidrográfica urbana**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 21, n. 3, p. 519-534.

MICHALAKOS G. D.; NIEVAC J. M.; VAYENAS D. V.; LYBERATOS G. **Removal of iron from potable water using a Trickling filter**, Wat. Res. 31 (5) (1997) 991–996.

MONDAL, P.; MAJUMDER, C. B.; MOHANTY, B. **Effects of adsorbent dose, its particle size and initial arsenic concentration on the removal of arsenic, iron and manganese from simulated ground water by Fe³⁺ impregnated activated carbon**. Journal of Hazardous Materials, v. 150, n. 3, p. 695–702, 2008.

MORUZZI, R. B.; REALI, M. A. P. **Oxidação e Remoção de ferro em manganês em Águas para Fins de Abastecimento Público ou Industrial – Uma Abordagem Geral**. Revista de Engenharia e Tecnologia. Ponta Grossa, v. 4, n. 1, p. 29-43, Abr. 2012.

MORUZZI, R. B.; REALI, M. A. P.; PATRIZZI, L. J. **A different view of removing iron and manganese complexes by using dissolved air flotation**. Water and

Environment Management Series. Young Researches, 2004. International Water Association (IWA) Publishing. ISSN 1476- 1785. 2004. p.259-266.

MORUZZI, R.B.; PATRIZZI, L. J.; REALI, M. A. P. **Remoção de ferro e manganês Complexados com Ácido Húmico Presentes em Águas para Abastecimento Utilizando a Flotação**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21, João Pessoa. Anais. João Pessoa: ABES, 2001. p. 01-10.

OLIVEIRA, D. A.; SCHMIDT, G.; FREITAS, D. M. **Avaliação de teor de ferro em águas subterrâneas de alguns poços tubulares no plano diretor de Palmas-TO**. Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 29., 2004, San Juan. Anais... San Juan: AIDIS, 2004. p. 1-15.

ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. **Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite**. v. 276, p. 39–46, 2004

PAZ, E. C. DA. **Análise Da Eficiência De Remoção De Ferro E Manganês De Águas De Abastecimento Por Filtração Adsorptiva**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental - Área de Concentração: Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos), Universidade Estadual de Ponta Grossa., p. 123, 2016.

PEHLIVAN, E.; ALTUN, T. Ion-exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, and Ni²⁺ ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1–2, p. 299–307, 2007.

PEREIRA, F. V. **Remoção De Íons Zinco (II) De Efluentes Derivados De Processos De Galvanoplastia Utilizando Rejeitos De Fibras Vegetais Modificadas Quimicamente**. Dissertação de Mestrado (Engenharia Ambiental), n. li, p. 131, 2008.

PEREZ, I. D. et al. **Effect of flow rate on metals adsorption of synthetic solution using chelating resin dowex XUS43605 in column experiments**. Minerals, Metals and Materials Series, n. 9783319521916, p. 483–491, 2017.

REMIÃO, F. **Manganês: toxicologia e análises toxicológicas**. Laboratório de Toxicologia, Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, 2005. Disponível em: <www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0405/manganes/manganes.htm> Acesso em: 10/03/20.

RIANI, J. C. **Utilização de resinas de troca-iônica em efluentes de galvanoplastia**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

RIBEIRO. L.G.G.; ROLIM. N. D. **Planeta água de quem e para quem: uma análise da água doce como direito fundamental e sua valoração** - Revista Direito Ambiental e sociedade, v. 7, n. 1, 2017 (p. 7-33)

RICHTER, C. A.; AZEVEDO NETTO, J. M. **Tratamento de água tecnologia atualizada**, São Paulo – Editora EDGARD BLUCHER LTDA, 1991.

RUDI, N. N. et al. **Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents**. *Heliyon*, v. 6, n. 9, p. e05049, 2020.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley e Sons, 433 p., 1984.

SALEM, M. G.; EL-AWADY, M. H.; AMIN, E. Enhanced Removal of Dissolved Iron and Manganese from Nonconventional Water Resources in Delta District, Egypt. **Energy Procedia**. Västerås, v. 18, p. 983-993, 2012.

SANEPAR – COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ. **Sistema de Informação Ambiental** – SIA. Base de dados. 2013^a

SANTOS, K. C. R., **Aplicação de resinas comerciais na remoção de cobre presente em lodos galvânicos**. Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2006, 128 p. Dissertação (Mestrado).

SEGALA, Mariana. Água a escassez na abundância - Guia Exame Sustentabilidade, p. 40-47, 2012.

SHARMA, M. et al. Adsorption of heavy metal ions by mesoporous ZnO and TiO₂@ZnO monoliths: Adsorption and kinetic studies. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 105–112, 2019.

SHEK, T.; MA, A.; LEE, V. K. C.; MCKAY, G. Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion Exchange resin, **Chemical Engineering Journal**, v 146, p. 63-70, 2009.

SIERRA, P.; CHAKRABARTI, S.; TOUNKARA, R.; LORANGER, S.; KENNEDY, G.; ZAYED, J. Bioaccumulation of Manganese and Its Toxicity in Feral Pigeons (*Columba livia*) Exposed to Manganese Oxide Dust (Mn₃O₄). **Environmental Research**. Issue 2, v.79, p.94-101, 1998.

SILVA, A. M. et al. Fixed-bed and stirred-tank studies of manganese sorption by calcite limestone. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 38, p. 12421–12429, 2012.

SILVA, W.; SILVA, C. Lab Fit. . [S.l.: 2020.

STEPEHN, S. D. F. HIRATA, R. C.; ROCHA, G. A. **Riscos de poluição de águas subterrâneas: uma proposta de avaliação regional**. São Paulo: ABAS, 1988.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. Removal of Mn²⁺ from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. **Minerals Engineering**. Issue 14, v.23, p.1131-1138, 2010.

TARLEY, C. R. T. ; SILVA, L. P. S. **Materiais poliméricos baseados em tecnologia de impressão química** - Programa Paranaense de Pesquisa em Saneamento Ambiental 1^o edição (2018) v. 2, Cap 2, p.51-91.

THOMSON, B. M. et al. **Mineral Recovery Enhanced Desalination (MRED) process**: An innovative technology for desalinating hard brackish water. *Desalination*, v. 496, n. September, p. 114761, 2020.

TUNDISI, J. G. et al. **Conservação e uso sustentável de recursos hídricos**. In: BaRBosa, F. a. (org.) *Ângulos da água: desafios da integração*. Belo Horizonte: editora uFMG, 2008. p.157-83.

TUNDISI, J.G.; MATSUMURA-TUNDISI, T.; MATSUMURA TUNDISI, J.E. (2008) **Conservação e uso sustentável de recursos hídricos**. In: BARBOSA, F.A. *Ângulos da água: desafios da integração*. Belo Horizonte: Editora UFMG. p. 83-157.

VISTUBA, J. P. et al. **Adsorption behaviour of the zeolite**, Controll M.F. 574® in removing iron and manganese from natural water. *Desalination and Water Treatment*, v. 55, n. 6, p. 1523–1533, 2015.

YOON, Y. H.; NELSON, J. H. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 45, n. 8, p. 509–516, 1984.