

Remoção de Ferro e Manganês da água bruta de abastecimento empregando Filtração Adsorptiva em Zeólitas, em escala de bancada

Iron and Manganese Removal through Adsorptive Filtration based on Zeolites, at bank scale

Henrique Azevedo Silveira¹; Jeanette Beber de Souza²; Giovana Kátie Wiecheteck³; Carlos Magno de Souza Vidal²

¹Mestre em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Irati, Paraná, Brasil. Orcid: 0000-0001-5083-6840. E-mail: henriqueazevedosilveira@yahoo.com.br

²Professor Titular da Universidade Estadual do Centro-Oeste, Irati, Paraná, Brasil. Orcid: 0000-0002-5375-512X. E-mail: jeanettebeber@yahoo.com.br. Orcid: 0000-0002-5839-5610. E-mail: cmsvidal@unicentro.br

³Professora da Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa Paraná, Brasil. Orcid: 0000-0003-2147-5040. E-mail: giovana@uepg.br

RESUMO: Esta pesquisa avaliou a remoção de ferro e manganês da água com vistas ao abastecimento público, por filtração adsorptiva em zeólitas naturais, preparadas quimicamente para a remoção desses metais. A pesquisa foi feita em escala de bancada de laboratório e para as amostras de água foi realizada a mistura de dois mananciais superficiais do Estado do Paraná. Foram realizados ensaios em ciclo completo, com a filtração ocorrendo em quatro leitos filtrantes: areia, carvão antracito, zeólita sem adição prévia de cloro e zeólita com adição prévia de cloro. No ensaio de filtração em zeólita sem adição prévia de cloro, foram obtidas remoções médias elevadas de ambos os metais, de 100% e 87,96% para ferro e manganês, respectivamente. Diante dos resultados de filtração, foi possível concluir que, nas condições propostas, o filtro de zeólita sem adição prévia de cloro apresentou-se como melhor meio filtrante dentre os leitos testados.

Palavras-chave: diagramas de coagulação, jartest, tratamento de água, filtração adsorptiva.

ABSTRACT: *This research evaluated the removal of iron and manganese strive for public supply by adsorptive filtration in natural zeolites, prepared chemically for removing metals. The researching was made in bench scale and for water samples has been made the mixture between two water sources in State of Parana. Full cycle studies were carried out, with filtration separately occurring in four filter bed conditions: sand, anthracite coal, zeolite without previous chlorine and zeolite with previous chlorine. In the zeolite filtration test without previous chlorine, high average removals of both metals were obtained, of 100% and 87,96% for iron and manganese, respectively. In view of the filtration results, it was possible to conclude that, under the proposed conditions, the zeolite filter without previous chlorine presented the best filter media among the tested beds.*

Keywords: *coagulation diagrams, jartest, water treatment, adsorptive filtration.*

INTRODUÇÃO

O ferro é um dos elementos mais abundantes presentes na superfície terrestre, podendo ser encontrado nas águas tendo como origem os solos e os minerais, de tal forma que a dissolução destes, tal como a decomposição de matéria orgânica no próprio manancial ou no seu entorno podem contribuir para a ocorrência do metal em corpos hídricos (Castañeda, 2010; Ramos, 2010; Moruzzi; Reali, 2012). Rejeitos industriais, mineração, indústria do aço e corrosão de metais são outras fontes de ferro para as águas. Em muitos procedimentos industriais é necessária a eliminação do ferro da água utilizada nas operações, tal como na água de abastecimento, uma vez que este metal pode causar diversos problemas, como cor e turbidez conferidas à água, o crescimento de bactérias ferruginosas na rede de abastecimento, a presença de precipitados em máquinas de lavar e *boilers*, a formação de incrustados nas tubulações de água (gerando maiores perdas de carga), a formação de manchas em aparelhos sanitários, roupas e tecidos, etc. (Moruzzi; Reali, 2012; Chatuverdi; Dave, 2012; Rocha *et al.*, 2006 *apud* Souza Silva *et al.*, 2023).

O manganês é um elemento usualmente encontrado dissolvido em águas subterrâneas, e suas propriedades organolépticas conferem-lhe o caráter de poluente (Taffarel; Rubio, 2010). Seus malefícios na água são similares àqueles gerados pelo ferro, porém, mais graves; sua presença na água quase sempre é simultânea à do ferro, porém em concentração significativamente menor (Azevedo Netto; Richter, 1991; El Araby, Hawash; El Diwani, 2009).

A tecnologia mais comumente usada para a remoção de ferro e manganês da água é a oxidação desses metais empregando cloro, permanganato de potássio (KMnO_4), dióxido de cloro (ClO_2), ozônio (O_3) ou mesmo oxigênio por meio da aeração, ocorrendo a formação de precipitados que possam ser removidos por sedimentação e/ou filtração nas estações de tratamento de água (ETA), sempre associando ao pH do meio.

Entretanto, conforme Vistuba (2010), a oxidação seguida de sedimentação e/ou filtração possui como inconvenientes demandar maior número de etapas operacionais na ETA, o que resulta em custos adicionais com reagentes e energia, além do risco de formação de subprodutos prejudiciais à saúde humana, como trihalometanos, ácidos haloacéticos, entre outros (Dantas *et al.*, 2011).

Os trabalhos de Dantas *et al.* (2011) e Hameed, Awad e Al-Uqaily (2019) apresentam opções de remoção desses metais, utilizando etapas pré-oxidativas com diversos agentes químicos como hipocloritos, ozônio e gás cloro, visando precipitação e remoção dos compostos de ferro e manganês.

A adsorção é um processo de ligação de espécies químicas sobre a superfície de partículas suspensas denominadas adsorventes. Trata-se de uma operação de transferência de massa, uma vez que um constituinte é transferido da fase líquida para uma fase sólida. O processo ocorre na superfície externa do adsorvente nos macroporos, mesoporos, microporos e submicroporos, sendo que a predominância do material adsorvido se dá nos microporos e submicroporos (Metcalf; Eddy, 2016). Em algumas situações, os materiais adsorventes necessitam da deposição de camadas de óxido de ferro ou manganês para que ocorra a adsorção (Tarasevich *et al.*, 2012; USA, 2013).

A filtração adsortiva é conceituada por Katsoyiannis e Zoubolis (2002) como uma tecnologia onde é possível a remoção de contaminantes da fase líquida a partir da aplicação de camada fina de óxidos de ferro sobre os grãos do meio filtrante, permitindo ao leito remover por sorção os metais pesados solúveis e, simultaneamente, por filtração, os metais precipitados particulados.

Um dos leitos filtrantes utilizados para promover a filtração adsortiva é a zeólita, definida por Dal Bosco, Jimenez e Carvalho (2004) como um mineral constituído por uma estrutura tetraédrica e tridimensional de SiO_4 e AlO_4^- , possuindo cavidades de tamanho molecular, onde são possíveis a passagem de moléculas de água e a ocorrência de troca iônica, devido ao desbalanceamento de cargas envolvendo o alumínio trivalente. A elevada superfície específica decorrente da porosidade das partículas potencializa a capacidade de troca iônica das zeólitas.

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, 1993) a ação de adsorção nas partículas, mediante a deposição de uma camada de óxido de ferro, para uma faixa ampla de pH, permite reduzir metais para concentrações finais muito mais baixas do que a que ocorre na precipitação. A filtração adsortiva pode ser muito mais efetiva em situações em que a precipitação por oxidação não é possível (Chatuverdi; Dave, 2012).

Tarasevich *et al.* (2012) destacam o uso da tecnologia de filtração adsortiva em zeólitas do tipo Clinoptilolita, modificadas por impregnação de dióxido de manganês na superfície (MnO_2) na remoção de ferro e manganês de água de aquífero artesiano, empregando 0,1% de solução de permanganato de potássio (KMnO_4) para impregnação do dióxido de manganês na superfície da zeólita. Diante de concentrações afluentes de ferro que variaram entre 4,9 mg/dm³ e 5,2 mg/dm³, e de manganês 1,1 mg/dm³ a 1,4 mg/dm³, foram obtidas remoções de ferro e manganês de aproximadamente 100% nas amostras coletadas.

Na presente pesquisa foi investigada a técnica da filtração adsortiva em zeólita do tipo clinoptilolita impregnada com óxido de manganês visando a remoção de Fe e Mn dissolvidos em água de manancial usado para abastecimento público.

MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada empregando água bruta coletada na entrada de uma ETA que abastece um município de médio porte do Estado do Paraná, à qual foram adicionados volumes de soluções de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e sulfato manganoso ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) até a obtenção de concentrações de ferro e manganês previamente fixadas para os ensaios de filtração.

Os parâmetros analisados tanto na água bruta como na água de estudo foram: pH (pHmetro HANNA HI2221), turbidez (turbidímetro HACH 2100Q), cor aparente e cor verdadeira (espectrofotômetro UV-Vis HACH DR 6000), ferro total (Método do tiocianato, Merck, 19--) e manganês total (método da formaldoxina, Merck, 1977), sendo essas duas últimas análises realizadas com auxílio de *Kit's* comerciais e leituras realizadas em espectrofotômetro UV-Vis HACH DR 6000.

Todas as análises físico-químicas foram realizadas em conformidade com as metodologias preconizadas em APHA (1998).

Os ensaios de tratabilidade da água de estudo que envolveram a confecção dos diagramas de coagulação para obtenção do par ótimo pH de coagulação x dosagem de coagulante, os ensaios que simularam o tratamento da água em ciclo completo, bem como os ensaios de filtração adsortiva em diferentes meios filtrantes: areia, carvão antracito e zeólitas, foram realizados em equipamento de reatores estáticos do tipo jarrest, de 6 provas, modelo PoliControl FlocControl III (10 a 600 rpm), ao qual foram acoplados filtros em acrílico transparente, que eram preenchidos individualmente com 15 cm dos referidos materiais filtrantes.

Diagramas de coagulação

O coagulante utilizado na pesquisa foi o Cloreto de Polialumínio (PAC).

Foram elaborados diagramas de coagulação para a determinação do par ótimo de valores pH de coagulação x dosagem de coagulante, para otimização da etapa de mistura rápida e obtenção das melhores eficiências de remoção dos parâmetros avaliados nas etapas subsequentes.

Para elaboração dos diagramas, foram estabelecidas faixas de valores de pH x dosagem de PAC, nos seguintes valores: para pH, 3,0 – 4,5 – 6,0 – 7,5 – 9,0 – 10; para doses de PAC 10 – 15 – 20 – 25 – 30 mg.L⁻¹.

Para a confecção dos diagramas de coagulação foram realizados ensaios em jarrest, fixando-se as dosagens de PAC para cada jarro e variando-se o pH de coagulação (ensaios em triplicata para cada dosagem de PAC). A solução de PAC utilizada possuía concentração de 20 g L⁻¹ e para as correções dos valores de pH da água foram utilizados ácido clorídrico 0,1 N ou hidróxido de sódio 0,1 N.

Para a escolha do par ótimo de operação foi avaliada a eficiência de remoção de turbidez para o tempo de sedimentação de 14 minutos, referente à velocidade de sedimentação de 0,5 cm.min⁻¹.

Foram empregadas duas águas de estudo, denominadas de água tipo 1 e água tipo 2; coletadas em dias diferentes, portanto, com diferentes características de pH, turbidez e coloração. O par ótimo de operação foi fixado para os ensaios de tratabilidade em ciclo completo.

Ensaio de tratabilidade da água em ciclo completo

Para os ensaios de filtração em bancada, foram selecionados três meios filtrantes: areia, carvão antracito e zeólita do tipo clinoptilolita com impregnação de óxido de manganês.

Para os ensaios de tratabilidade em ciclo completo utilizou-se metodologia proposta por Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011). Para os ensaios de filtração, as concentrações de metais na água de estudo bruta foram de 1,6 mg.L⁻¹ de ferro e 1,0 mg.L⁻¹ de manganês (C_{ensaio}), sendo que tais concentrações foram obtidas a partir da complementação das concentrações pré-existentes desses metais na água bruta, a partir da adição das soluções de sulfato ferroso e sulfato manganoso.

De acordo com recomendações do fabricante, para a ativação da capacidade adsorptiva e seletiva das zeólitas era necessário dosar cloro na água decantada antes da filtração, com concentração residual de cloro livre de 1 a 2 mg.L⁻¹. Assim, para o ensaio de filtração em zeólitas em que foi empregada oxidação com cloro, foi utilizada solução de hipoclorito de sódio (NaClO) 12% de forma a se obter concentração residual de 2,5 mg.L⁻¹ e cloro na água decantada. Para a medição do cloro residual foi empregado *Kit* CHEMetrics Vacu-vials CLORO K-2513.

Visando avaliar a necessidade da prática da pré-oxidação, foram realizados os seguintes ensaios de filtração (em triplicata): em areia; em carvão antracito; em zeólitas com pré-oxidação com cloro e em zeólitas sem aplicação de cloro.

As análises das concentrações de ferro e manganês remanescentes na água de estudo foram realizadas ao final da sedimentação e ao final da filtração, para todos os meios filtrantes empregados.

Todos os materiais filtrantes foram lavados previamente aos ensaios de filtração.

A taxa de filtração adotada foi baseada na metodologia de Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011) e foi fixada entre 71 e 91 m³.m⁻².dia⁻¹, correspondente às vazões de filtração de 14 e 16 mL.min⁻¹. O controle da vazão foi realizado manualmente, através das hastes de controle dos extravasores, no equipamento Jarrest. O tempo de filtração adotado foi de vinte minutos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Diagramas de Coagulação

Os valores médios dos parâmetros de caracterização da qualidade da água: pH, turbidez e coloração das amostras de água bruta coletadas na ETA com a adição de ferro e manganês, encontram-se apresentados na **Tabela 1**.

Tabela 1. Caracterização das amostras coletadas para confecção dos diagramas de coagulação, após adição de ferro e manganês

Parâmetro	Unidade	Água Tipo 1	Água Tipo 2
		Média	Média
pH	-	7,1	7,2
Turbidez	UNT	59,9	24,9
Cor Aparente	uH	393,7	219,0
Cor Verdadeira	uH	89,7	24,9

Na **Figura 1** são apresentados os diagramas de coagulação, realizados em triplicata, para o tempo de sedimentação de 14 minutos ($V_s = 0,5 \text{ cm.min}^{-1}$), confeccionados com as duas amostras de água bruta coletadas (água tipo 1 e água tipo 2), sendo que cada ponto da **Figura 1** indica a porcentagem de remoção de turbidez.

As maiores remoções de turbidez ocorreram para valores de pH de coagulação próximos do neutro (entre 6,5 e 7,5), com algumas remoções mais elevadas ocorrendo em pH de coagulação próximo a 8,0.

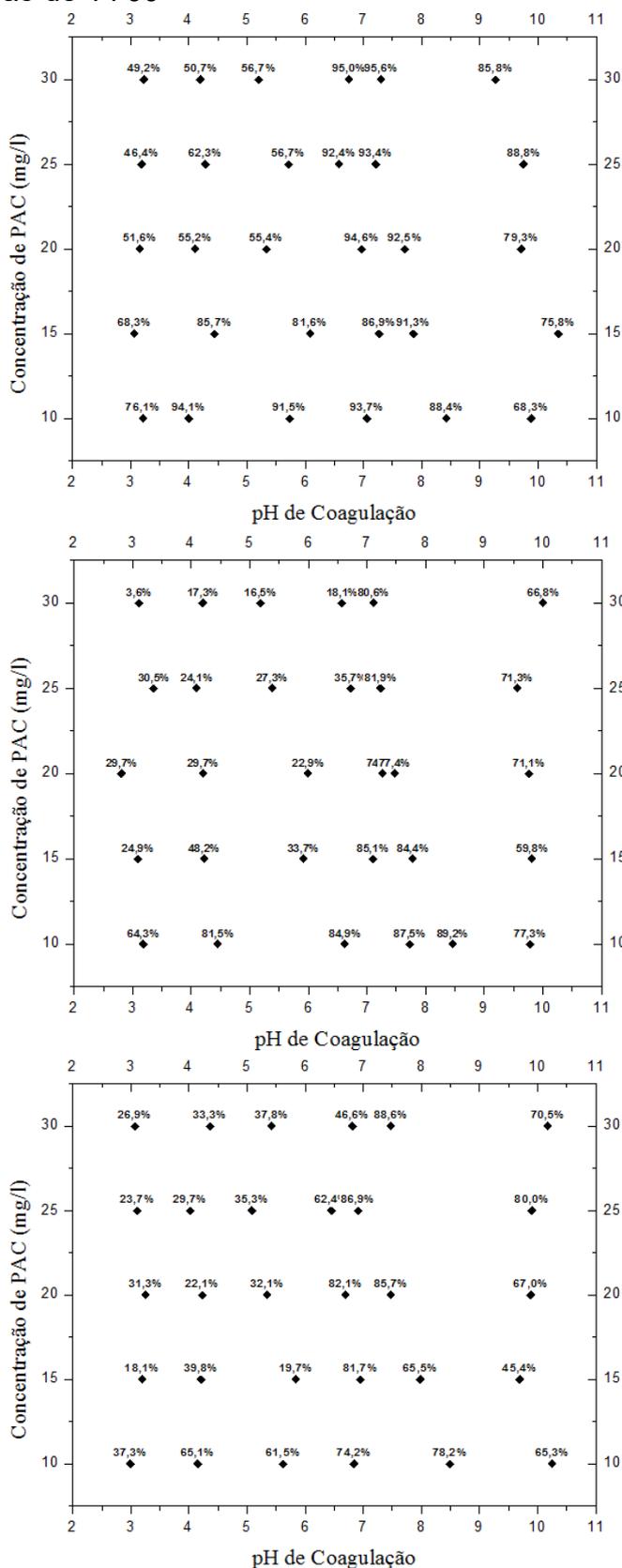
As eficiências de remoção de turbidez atingiram valores que variaram entre 85% e 95%. As menores dosagens de coagulante, em especial a menor dosagem, de 10 mg.L⁻¹, resultaram em eficiências de remoção elevadas, próximas daquelas observadas para as maiores dosagens de coagulante aplicadas, na melhor faixa de pH obtida, permitindo destacar que, para as condições ensaiadas, para a melhoria significativa de remoção de turbidez, não foi necessária aplicação cada vez maior de PAC.

Para a escolha do pH ótimo, levou-se em conta os valores de pH da água bruta, que variaram de 7,1 a 7,2 e a observação de que a melhor remoção de turbidez ocorreu na faixa de pH de coagulação próxima do neutro, nesse sentido, a escolha do pH ótimo foi direcionada para a situação de baixa ou nenhuma necessidade de adição de ácido ou base.

Quanto a escolha da dosagem de coagulante, levou-se em consideração utilizar a menor dosagem de PAC possível, visto que isto resulta em menor gasto com produto químico na ETA. A partir dos gráficos gerados verificou-se que as dosagens mais elevadas de coagulante não representaram remoções de turbidez consideravelmente maiores do que as remoções obtidas para as dosagens menores. Dessa forma, para os ensaios de filtração subsequentes foi adotada dosagem de PAC de 10 mg.L⁻¹.

Assim, o par ótimo pH de coagulação x dosagem de coagulante fixado para os ensaios de filtração foi pH de coagulação igual a 7,0 e dosagem de PAC igual a 10 mg.L⁻¹.

Figura 1. Diagramas de coagulação (pH de coagulação *versus* dosagem de coagulante) para o policloreto de alumínio, com porcentagem de remoção de turbidez bruta, para o tempo de sedimentação de 14'00''



Ensaio de Filtração Adsorativa

Foram realizadas três amostragens de caracterização da água de estudo antes da realização dos ensaios de filtração e os valores médios dos parâmetros físico-químicos avaliados encontram-se apresentados na **Tabela 2**.

Tabela 2. Caracterização das amostras de água bruta coletadas para os ensaios de filtração em bancada

Parâmetro	Unidade	Água Tipo 1	Água Tipo 2	Água Tipo 3
		Média	Média	Média
pH	-	6,8	7,2	6,9
Turbidez	UNT	30,4	17,3	38,9
Cor Aparente	uH	231,7	98,5	292,3
Cor Verdadeira	uH	50,0	21,0	50,7
Ferro	mg.L ⁻¹	0,6	0,6	1,3
Manganês	mg.L ⁻¹	0,3	0,1	0,2

As concentrações de ferro e manganês já existentes foram próximas nos três casos, com exceção da terceira amostra, em que a concentração de ferro foi mais elevada. A adição das soluções de sulfato ferroso e sulfato manganoso, para que se atingissem as concentrações fixadas de 1,6 mg.L⁻¹ de ferro e 1,0 mg.L⁻¹ de manganês, levou em consideração as concentrações já existentes desses metais.

Ensaio de Filtração em Escala de Bancada – Condição C_{ensaio} = 1,6 mg.L⁻¹ de ferro e 1,0 mg.L⁻¹ de manganês

Os resultados dos ensaios simulando a configuração de ciclo completo com filtração nos meios filtrantes testados encontram-se apresentados na **Tabela 3**, em que estão dispostos os valores remanescentes dos metais após 14'00" de sedimentação (valor de entrada no filtro) e na água filtrada (valor de saída do filtro), além da eficiência média de remoção após a filtração, a partir da concentração de entrada no filtro, e o desvio padrão correspondente.

Houve remoção de ferro durante a sedimentação em todos os casos. A concentração afluente de 1,6 mg.L⁻¹ foi reduzida após 14'00" de sedimentação, resultando em menor concentração do metal chegando aos filtros.

A remoção por sedimentação é explicada pela presença da espécie iônica Fe³⁺ que é insolúvel (precipitado), encontrada em águas superficiais na presença de oxigênio, como também em águas com pH variando de 7 a 8, na qual se inclui o valor do pH de coagulação fixado para este estudo, que foi o pH = 7,0. Tais aspectos também foram observados nos estudos de Baes e Mesmer (1976) citados por Chatuverdi e Dave (2012), e Moruzzi e Reali (2012).

A etapa de mistura rápida em Jarrest permite o acesso de moléculas de oxigênio no sistema, ou seja, a promoção da aeração, que contribui para a oxidação do meio e a precipitação do ferro presente, tornando a sedimentação seguida de filtração uma alternativa à remoção do ferro (English SD, 1985 citado por Nakayama; Bucks, 1991). O

precipitado de ferro gerado após a oxidação e removido por sedimentação apresenta-se na forma de hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$ salienta Chatuverdi e Dave (2012).

Tabela 3: Dados de remoção de ferro e manganês (valores remanescentes, eficiência média de remoção e desvio padrão), após 14'00" de sedimentação e após filtração, para os leitos filtrantes ensaiados (areia, carvão antracito, zeólitas sem adição prévia de cloro e zeólitas com adição prévia de cloro)

Amostras	Ferro (mg.L^{-1})	Manganês (mg.L^{-1})	Eficiência Média de Remoção		Desvio Padrão	
			Fe	Mn	Fe	Mn
Filtro de Areia						
1ª repetição	14'00"	0,25				
	Filtro	0,10				
2ª repetição	14'00"	0,25				
	Filtro	0,10	65%	4,17%	8,66	7,22
3ª repetição	14'00"	0,80				
	Filtro	0,20				
Filtro de Carvão Antracito						
1ª repetição	14'00"	0,25				
	Filtro	0,10				
2ª repetição	14'00"	0,25				
	Filtro	0,00	81,11%	-154%	20,09	2,62
3ª repetição	14'00"	0,60				
	Filtro	0,10				
Filtro de Zeólitas sem adição prévia de Cloro						
1ª repetição	14'00"	0,50				
	Filtro	0,00				
2ª repetição	14'00"	0,50				
	Filtro	0,00	100%	87,96%	0,00	0,80
3ª repetição	14'00"	0,70				
	Filtro	0,00				
Filtro de Zeólitas com adição prévia de Cloro						
1ª repetição	14'00"	0,30				
	Filtro	0,00				
2ª repetição	14'00"	0,30				
	Filtro	0,00	100%	75%	0,00	0,00
3ª repetição	14'00"	0,40				
	Filtro	0,00				

Para o meio filtrante em areia a remoção de ferro foi de 65,0%, devido a formação dos precipitados de Fe^{3+} em aglomerados sólidos, passíveis de remoção por filtração, o que também foi observado nos estudos de Lemos Filho et al, (2011) e Castañeda, Passos e Benetti (2012).

Em relação à concentração de manganês afluente de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ também ocorreu a redução após sedimentação, porém, com menor eficiência do que para o ferro. A remoção média de manganês na filtração foi de 4,17%.

Tais ocorrências são explicadas pela extrema lentidão na oxidação do manganês, Mn^{2+} solúvel para Mn^{4+} insolúvel, na presença do oxigênio dissolvido, quando em águas com pH inferior a 9,5 (Moruzzi; Reali, 2012). O precipitado de manganês gerado após oxidação apresenta-se na forma de hidróxido de manganês $Mn(OH)_4$ (Ferreira, 2009).

Na remoção de ferro em carvão antracito ocorreu eficiência média de 81,11%, também ocasionada pela possível formação dos precipitados de hidróxido férrico $Fe(OH)_3$, passíveis de serem removidos por sedimentação.

Vistuba *et al.* (2013) trabalhando com concentração média de $0,453 \text{ mg.L}^{-1}$ de ferro em água bruta obtiveram a remoção desse metal em carvão adsorvente de $79\% \pm 3$, o que foi próximo aos valores obtidos nessa pesquisa.

Na presente pesquisa, em relação ao comportamento do manganês após a filtração verificou-se elevação da sua concentração, que passou de $0,80 \text{ mg.L}^{-1}$ para cerca de $2,00 \text{ mg.L}^{-1}$, tal comportamento apontou para a possível ocorrência de solubilização desse metal contido nas partículas do leito filtrante, resultando em aumento da concentração do metal na água filtrada, mesmo após lavagem prévia do material.

O ensaio de filtração em zeólita do tipo Clinoptilolita sem etapa de pré-oxidação apontou para resultados bastante positivos, com eficiência média de remoção de ferro de 100%.

Assim, é possível afirmar que parte do ferro foi removido em estado insolúvel, na forma de $Fe(OH)_3$ precipitado (Chatuverdi; Dave, 2012); além disso, em materiais com capacidade de filtração adsorptiva onde há modificação da matriz de filtração da superfície do material, a remoção se dá simultaneamente pela sorção dos metais solúveis e pela filtração de materiais particulados. Por isso, entende-se que, na presente pesquisa, a remoção total do ferro na entrada do filtro envolveu a retenção tanto da fração particulada quanto da fração solúvel do ferro remanescente não oxidada (Katsoyiannis; Zoubolis, 2002).

O manganês, que não foi removido pela areia nem pelo carvão antracito, foi removido pela zeólita com eficiência maior que 85% em todas as repetições. Os desvios em relação a média foram consideravelmente menores do que os observados na areia e no carvão antracito, com valores próximos de zero na remoção de ambos os metais. A lentidão na oxidação do manganês, por ocasião do pH desfavorável, aponta para uma situação em que a majoritária fração solúvel do manganês foi através de filtração adsorptiva na superfície da zeólita Clinoptilolita. Comportamento semelhante foi observado por Vistuba *et al.* (2014), ao empregarem zeólitas na remoção de manganês sem oxidação prévia, atingindo percentual médio de remoção de 66%.

A remoção de manganês solúvel indicou que o acréscimo de cloro na água decantada (pré oxidação) não foi necessário, podendo ser dispensado nas condições adotadas, apontando para a remoção desse metal via adsorção e/ou troca iônica, que também ocorre nas zeólitas, conforme exposto por Dal Bosco, Jimenez e Carvalho (2004).

Realizado o ensaio de filtração adsorptiva com a zeólita sem adição de cloro, procedeu-se o ensaio com a adição do oxidante, para verificação ou não do aumento na remoção dos metais de interesse da pesquisa, uma vez que a adição de cloro deveria provocar a precipitação dos compostos de ferro e manganês.

Para a filtração em zeólita com etapa de pré oxidação, para a remoção de ferro, a concentração afluente ao filtro foi, em média, menor do que no outro ensaio com zeólitas, e houve remoção total em todas as repetições do ensaio. Em relação à eficiência média de remoção de manganês, foi sensivelmente menor do que a remoção ocorrida no ensaio anterior com zeólitas. O desvio padrão foi nulo para ambos os metais.

A comparação entre os ensaios com zeólita, com e sem adição de cloro, permitiu observar que a pré oxidação com cloro não representou influência significativa na remoção dos metais, em especial do manganês, que, inclusive apresentou valores menores, para todas as repetições e para a média.

Análise Estatística

Para avaliação estatística dos dados, a fim de comprovar se havia diferença significativa entre os quatro tratamentos empregados: areia, carvão antracito, zeólita sem adição prévia de cloro e zeólita com adição prévia de cloro, para remoção de ferro e manganês (variáveis) foi aplicada a Análise de Variância (ANOVA).

Para tal, foi verificada a normalidade dos dados de eficiência de remoção para ferro e manganês, pelo Teste de Shapiro-Wilk, a qual demonstrou que os dados seguiram a distribuição normal, com nível de confiança de 5%.

Mediante os dados de eficiência, foi aplicado o Teste de Tukey com nível de significância de 5% ($\alpha = 5\%$), cujo objetivo era constatar diferença significativa entre as médias de eficiências dos tratamentos para remoção de ferro e manganês.

Na **Tabela 4** estão os resultados referentes ao Teste de Tukey para as amostras.

Tabela 4: Resultados do teste de Tukey, com nível de significância de 5%, para as médias das eficiências de remoção de ferro e manganês, pelos quatro tratamentos ensaiados (areia, carvão antracito, zeólita com adição prévia de cloro e zeólita sem adição prévia de cloro)

Análise de variância	Ferro	Manganês
GL resíduo	8	8
F tratamentos	7,15 *	355,66 **
Média geral	86,53	3,24
Desvio-padrão	10,94	10,21
DMS (5%)	28,60	26,71
CV (%)	12,64	315,17

Teste de Tukey a 5%:		
Areia	65,00 b	4,17 b
Carvão Antracito	81,11 ab	- 154,17 c
Zeólita sem Cloro	100,00 a	87,96 a
Zeólita com Cloro	100,00 a	75,00 a

Nível de significância: **: 1%; *: 5%.

GL: graus de liberdade; DMS: diferença mínima significativa; CV: coeficiente de variação.

A partir dos resultados da remoção de ferro é possível afirmar, com nível de confiança de 95%, que há diferença significativa entre as remoções ocorridas pela areia e pelas zeólitas, comprovando que as zeólitas são significativamente melhores para a remoção deste contaminante, nas condições testadas. O carvão antracito não diferiu significativamente da areia, nem das zeólitas, sendo sua remoção equiparada aos outros três tratamentos. Nos dois tratamentos envolvendo zeólitas, a adição de cloro não resultou

em diferença significativa, o que representa que sua adição ao meio não foi necessária nas condições testadas.

Quanto aos resultados da remoção de manganês é possível afirmar, com nível de confiança de 95%, que as zeólitas apresentaram diferença significativa da areia e do carvão, apresentando melhor desempenho na remoção desse contaminante. Entre os dois meios de zeólitas não houve diferença significativa de remoção, o que representa que a adição de cloro não implicou em melhor desempenho na remoção de manganês, para as condições testadas.

CONCLUSÕES

A presença de Fe e Mn em águas destinadas ao abastecimento é uma problemática que as companhias de saneamento têm que resolver por várias razões, dentre elas, o atendimento à legislação que prevê o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano.

Considerando a filtração adsortiva como tecnologia alternativa ao uso da filtração convencional, conclui-se que:

- a) a filtração adsortiva em zeólitas foi efetiva na remoção de ferro e manganês;
- b) a pré-oxidação da água com cloro antes da filtração adsortiva não foi significativa para a remoção de ferro e manganês, o que foi comprovado pelo Teste de Tukey;
- c) a filtração adsortiva em zeólita ficou demonstrada, uma vez que o manganês em estado solúvel foi removido em pH desfavorável à sua precipitação e sem adição de oxidante;
- d) a remoção de ferro ocorrida em todos os meios filtrantes testados está associada à sua precipitação, por influência do pH favorável, devido à inserção de ar nos procedimentos dos ensaios em Jarrest, devido à oxidação dos íons metálicos.

REFERÊNCIAS

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 20th ed. Washington, 1998.

AZEVEDO NETTO, J.M.; RICHTER, C. A. **Tratamento de Água: tecnologia atualizada**. 1 ed. São Paulo: Blucher, 1991. 332 p.

BRASIL. (2011) Ministério da Saúde. Portaria n.º 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF. Seção 1, p. 39-46.

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.

CÉ, A. **Pós-Tratamento de Efluente Doméstico Através de Coagulação, Flocculação, Sedimentação, Filtração e Desinfecção, Visando Reuso**. Monografia (Curso de Engenharia Ambiental) – Universidade Estadual do Centro Oeste (UNICENTRO), *Campus de Irati*, 2016.

CHATURVEDI, S.; DAVE, P. N. Removal of Iron for Safe Drinking Water. **Desalination**. Swansea, v. 303, p. 1-11, Out. 2012.

DAL BOSCO, S. M.; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. Aplicação da Zeólita Natural Escolocita na Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais: Competição entre os Cátions e Processo de Dessorção. **Eclética Química**. São Paulo, v. 29, n. 1, p. 47-56, 2004.

DANTAS, A. D. B.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; FIGUEIREDO, J. O.; RAMOS, M. H. C. Remoção de Cor, ferro e manganês em Água com Matéria Orgânica Dissolvida por Meio da Pré-Oxidação, Coagulação, Filtração e Adsorção em Carvão Ativado Granular. **Revista DAE**. São Paulo, n. 186, p. 46-55, Mai. 2011.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.; VOLTAN, P. E. N. **Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água**. 1 ed, v. 1. São Carlos: Editora LDIBE Ltda, 2011. 454 p.

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.

FERREIRA, C. A. S. **Remoção de Compostos Orgânicos Causadores de Gosto de Odor em Águas de Abastecimento em Sistemas Pós-Filtros Adsorvedores de Carvão Ativado Granular**. 2009, 254 f. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

HAMEED, S.; AWAD, H. A.; AL-UQAILY, R. A. H. Removal of Iron and Manganese from Ground Water by Different Techniques. **The Journal of Research on the Lepidoptera**, v. 50, p. 458-468, 2019.

KATSOYIANNIS, I. A.; ZOUBOULIS, A. I. Removal of Arsenic from Contaminated Water Sources by Sorption onto Iron-Oxide-Coated Polymeric Materials. **Water Research**, v. 36, p. 5141-5155, 2002.

LEMOS FILHO, M. A. F.; ZANINI, J. R.; SILVA, E. R. S. da.; CAZETTA, J. O.; FERRAUDO, A. S. Sistema com Aeração, Decantação e Filtragem para a Melhoria da Qualidade de Água em Irrigação Localizada. **Engenharia Agrícola**. Jaboticabal, v. 31, n. 3, p. 506-519, Mai/Jun. 2011.

METCALF, L; EDDY, H. P. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. 5 ed. Porto Alegre: AMGH, 2016. 2008 p.

MORUZZI, R. B.; REALI, M. A. P. Oxidação e Remoção de ferro e 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.

NAKAYAMA, F. S.; BUCKS, D. A. Water Quality in Drip/Trickle Irrigation: A Review. **Irrigation Science**. v. 12, n. 4, p. 187-192, 1991.

PAZ, E. C. **Análise da Eficiência de Remoção de ferro e manganês de Águas de Abastecimento de Águas de Abastecimento por Filtração Adsorptiva**. 2016, 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.

RAMOS, M. H. C. **Remoção de Cor, ferro e manganês de Águas com Matéria Orgânica Dissolvida por Pré-Oxidação com dióxido de cloro, Coagulação e Filtração**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2010.

SOUZA SILVA, G.; SOUZA, C. R. de.; PEREIRA, V. V.; AZEVEDO, F. C. R.; SOARES, I. V.; ALCÂNTARA, M. D.; LUZ JÚNIOR, G. J. da. Concentração de Íons Ferro e Manganês Solúveis em Amostras de Água Bruta para Consumo Humano do Estado de Minas Gerais. **Acta Ambiental Catarinense**. v. 20, n.1, 2023.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. Removal of Mn²⁺ from Aqueous Solution by Manganese Oxide Coated Zeolite. **Minerals Engineering**. Falmouth, v. 23, p. 1131-1138, Ago. 2010.

TARASEVICH, Y. I.; GONCHARUK, V. V.; POLYAKOV, V. E.; KRYSENKO, D. A.; IVANOVA, Z. G.; AKSENEKO, E. V.; TRYFONOVA, M. Yu. Efficient Technology for the Removal of Iron and Manganese Ions from Artesian Water Using Clinoptilolite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, p. 1438-1440, 2012.

VISTUBA, J. P. **Remoção de ferro e manganês de Água de Abastecimento por Meio de Filtração Adsorptiva**. 2010, 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

VISTUBA, J. P.; NAGEL-HASSEMER, M. E.; LAPOLLI, F. R.; RECIO, M. Á. L. Simultaneous Adsorption of Iron and Manganese from Aqueous Solutions Employing an Adsorbent Coal. **Environmental Technology**, v. 34, p. 275-282, 2012.

VISTUBA, J. P.; CORAL, L. A.; PIZZOLATTI, B. S.; VITALI, L.; NAGEL-HASSEMER, M. E.; LAPOLLI, F. R. Adsorption Behaviour of the Zeolite, Controll M. F. 574[®] in Removing Iron and Manganese from Natural Water. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, p. 1523-1533, 2014.

WANG, S.; PENG, Y. Natural Zeolites as Effective Adsorbents in Water and Wastewater Treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 11-24, 2010.

Recebido em: 14/09/2023

Aprovado em: 29/12/2023