

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

ELAINE CARVALHO DA PAZ

ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS DE ÁGUAS DE
ABASTECIMENTO POR FILTRAÇÃO ADSORTIVA

PONTA GROSSA

2016

ELAINE CARVALHO DA PAZ

ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS DE ÁGUAS DE
ABASTECIMENTO POR FILTRAÇÃO ADSORTIVA

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Sanitária e Ambiental, na área de
Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos, no
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Sanitária e Ambiental da Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Profa. Dra. Giovana Katie Wiecheteck

Coorientador: Profa. Dra. Jeanette Beber de Souza

PONTA GROSSA

2016

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

348 Paz, Elaine Carvalho da
Análise da Eficiência de remoção de ferro e manganês de águas de abastecimento por filtração adsorptiva/ Elaine Carvalho da Paz. Ponta Grossa, 2016.
123p.; il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental - Área de Concentração: Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Prof^a Dr^a Giovana Katie Wiecheteck.

Coorientadora: Prof^a Dr^a Jeanette Beber de Souza.

1.Tratamento de água. 2.Remoção de metais. 3.Filtro piloto. 4.Adsorção. 5.Lixiviação. I.Wiecheteck, Giovana Katie. II. Souza, Jeanette Beber de. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental. IV. T.

CDD: 628.16



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE



FOLHA DE APROVAÇÃO

Título da Dissertação: **"ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO POR FILTRAÇÃO ADSORTIVA"**

Nome: **ELAINE CARVALHO DA PAZ**

Orientadora: **Profa. Dra. Giovana Katie Wiecheteck**

Co-orientadora: **Profa. Dra. Jeanette Beber de Souza**

Aprovado pela Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Giovana Katie Wiecheteck
Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG

Profa. Dra. Jeanette Beber de Souza
Universidade Estadual do Centro-Oeste - UNICENTRO

Profa. Dra. Ângela Di Bernardo Dantas
Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP

Prof. Dr. Carlos Magno de Sousa Vidal
Universidade Estadual do Centro-Oeste - UNICENTRO

Ponta Grossa, 25 de maio de 2016.

Dedico este trabalho à minha mãe Maria Gelça (*in memoriam*) que me ensinou a beleza das palavras quando eu ainda não sabia ler.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida que me foi dada.

À Profa. Dra. Giovana Katie Wiecheteck pela contribuição de seus conhecimentos na orientação desta dissertação, pelo apoio, incentivo e confiança.

À Profa. Dra. Jeanette Beber de Souza pela contribuição e sugestões na co-orientação desta dissertação.

À Profa. Dra. Jacqueline Aparecida Marques, do DEQUIM/UEPG, pela valorosa contribuição nos ensaios de lixiviação e análises químicas.

À minha orientadora e co-orientadora e aos professores Profa. Dra. Maria Magdalena Ribas Döll, Prof. Dr. Jorim Sousa das Virgens Filho e Prof. Dr. Marcos Rogério Szeliga pela excelência na docência das disciplinas por mim cursadas.

À Doutoranda Josiane Carneiro Souza, do C-LABMU, pelo auxílio nas análises de MEV-FEG.

Às Indústrias Celta Brasil Ltda. pelo fornecimento da Zeólita e orientações ao longo da pesquisa.

Ao engenheiro da Sanepar Irineu Delai, meu grande mentor profissional e espiritual.

Ao engenheiro da Sanepar Wandir Nogueira, pela supervisão, e aos engenheiros da Sanepar Marco Antonio Cenovicz e Carla Denise Marin por me oportunizarem cursar o mestrado.

Ao Eng. Ronald Gervasoni e à Química Karina Kriguel, ambos da Sanepar, pela viabilização das análises físico-químicas das amostras de lixiviado no laboratório TECLAB.

Ao Eng. Rafael Polak (Sanepar) pelo apoio, liberação do espaço para montagem do filtro piloto e disponibilização do laboratório e equipamentos da ETA-Iapó, para efetivação dos ensaios de determinação de parâmetros e aos técnicos da ETA-Iapó pelo apoio, ajuda e paciência. Obrigada Simone, Alan, Felipe, Anderson, Vilmar, Nilson e Oséias.

Ao Técnico Químico Daniel Nunes (Sanepar) por toda a ajuda, sem você esta pesquisa não teria se tornado possível, muito obrigada meu amigo.

Ao meu amigo-irmão Denis Schechtel Neves pelo apoio emocional e braçal.

A Ayrison Fitztum pela ajuda.

À Carolina pela paciência, compreensão, apoio e incentivo.

À minha família (Stitch-Ohana) por sempre estar junto comigo quando precisamos “pular uma janela”.

A todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta ao desenvolvimento desta pesquisa.

“O mundo é a oficina, o corpo é a ferramenta, a existência é a oportunidade, o dever a executar é a missão a cumprir” (Emmanuel).

RESUMO

O presente trabalho avalia a eficiência de remoção de ferro (Fe), manganês (Mn), cor aparente e turbidez, utilizando a filtração adsortiva em relação à filtração convencional, com utilização uma Zeólita natural como material de segunda camada, em uma unidade piloto com tipologia construtiva e operacional semelhante de um filtro rápido descendente e a gravidade. Como material adsorvente foi selecionado a Zeólita WATERCELL-ZF-0410[®], comercialmente disponível, clinoptilotita proveniente de Cuba, por possuir características físicas semelhantes à do carvão antracito. Foram realizados ensaios de caracterização morfológica (MEV-FEG) e elementar (EDS), de caracterização física (granulometria, massa específica, tamanho efetivo e coeficiente de desuniformidade), de lixiviação e de filtração em escala piloto. Da análise de caracterização morfológica, verificou-se que a Zeólita em estudo tem alta capacidade de adsorção, com predisposição para adsorção de ferro, manganês e enxofre, em escala superior ao carvão antracito. Da análise de caracterização física, verificou-se que a Zeólita em estudo é um material uniforme, bem graduado, possui equivalência física com o carvão antracito e pode ser utilizada como material filtrante de segunda camada. Da análise de lixiviação, verificou-se que, possivelmente, não haverá desprendimento, acima do valor máximo permitido na Resolução Conama n.º 357/2005, dos metais detectados no extrato lixiviado para a água de lavagem de um filtro que utilize esse material como meio filtrante, bem como, possivelmente, não ocorrerá desprendimento destes metais no sistema de disposição final deste resíduo. Da análise da filtração em escala piloto, concluiu-se que é viável a concepção de um projeto de filtro a gravidade, com filtração descendente, ação de profundidade e dupla camada, utilizando a Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®] como material de segunda camada e que, esta concepção de tratamento, nas condições, parâmetros e configurações estudadas, apresentou eficiência média de: 100,00% para remoção de manganês; 96,17% para remoção de ferro; 99,90% para remoção de cor aparente; e 98,96% para remoção de turbidez.

Palavras-chave: tratamento de água, remoção de metais, filtro piloto, adsorção, meio filtrante, lixiviação.

ABSTRACT

The present study evaluates the iron removal efficiency (Fe), manganese (Mn), apparent color and turbidity, using adsorptive filtration compared with conventional filtration, using a natural Zeolite as layer second material in a pilot unit with constructive and operational typology similar to the rapid downward filter, gravity and double layer. As adsorbent material was selected Zeolite WATERCELL-ZF-0410[®], commercially available Clinoptilolite from Cuba, for having physical characteristics similar to the anthracite coal. Morphological characterization assays were performed (FEG-SEM) and elemental (EDS), physical characteristics (particle size, density, effective size and uniformity coefficient), lixiviation and filtration on a pilot scale. Morphological characterization analysis, it was found that the zeolite under consideration has a high adsorption capacity, prone to adsorption iron, manganese and sulfur in the upper range anthracite coal. The physical characterization analysis, it was verified that this Zeolite is a uniform material and graduated, has physical similarity to the coal and anthracite can be used as filtering material of the layer second. Leaching analysis showed that, possibly, there will be no release above the maximum value allowed in CONAMA Resolution n. ° 357/2005, metals detected in the leached extract for a backwashing of filter using this material as media filter, as well as probably not occur detachment of these metals in the final disposal of this waste system. The filtration analysis on a pilot scale concluded that designing a filter with downward filtration, with depth action and double layer using the Zeolite WATERCEL-ZF-0410[®] on the layer second, is viable. The conception of treatment proposed, in the conditions, parameters and settings studied, has average efficiency: 100.00% for the removal of manganese; 96.17% for the removal of iron; 99.90% for the removal of apparent color; and 98.96% for the removal of turbidity.

Keywords: water treatment, metal removal, pilot filter, adsorption, filter material, lixiviation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 – Solubilidade das espécies de ferro e manganês em função do pH.....	25
FIGURA 02 – Modelo de uma resina de permuta iônica catiônica.....	28
FIGURA 03 – Estrutura química de uma resina catiônica.....	29
FIGURA 04 – Planta de tratamento por permuta iônica.....	30
FIGURA 05 – Esquema de um sistema de aeração seguida de filtração.....	32
FIGURA 06 – Planta de tratamento por aeração hidráulica e filtros de pressão.....	32
FIGURA 07 – Esquema de um sistema de oxidação química e filtração pressurizada....	34
FIGURA 08 – Planta de tratamento por oxidação química e filtros de pressão.....	34
FIGURA 09 – Exemplo de um grão de um material adsorvente.....	35
FIGURA 10 – Planta de tratamento por oxidação catalítica e filtros de pressão.....	36
FIGURA 11 – Exemplo da estrutura de um quelante.....	39
FIGURA 12 – Exemplo de tubulação incrustada e reservatório com material quelado depositado.....	40
FIGURA 13 – Representação esquemática de troca iônica.....	41
FIGURA 14 – Representação esquemática do arranjo da estrutura química da clinoptilota.....	42
FIGURA 15 – Representação esquemática do microscópio microeletrônico de varredura de alta resolução.....	45
FIGURA 16 – Microscópio eletrônico de varredura de alta resolução.....	46
FIGURA 17 – Metalização das amostras.....	46
FIGURA 18 – Quarteamento das amostras.....	47
FIGURA 19 – Peneiramento das amostras.....	48
FIGURA 20 – Fluxograma do ensaio de lixiviação.....	52
FIGURA 21 – Primeira etapa do ensaio de lixiviação: preparação do extrato lixiviado...	53
FIGURA 22 – Segunda etapa do ensaio de lixiviação: agitação por 18 h.....	54
FIGURA 23 – Terceira etapa do ensaio de lixiviação: filtração a vácuo e medida de pH	55
FIGURA 24 – Projeto do Filtro Piloto.....	61
FIGURA 25 – Filtro Piloto.....	62
FIGURA 26 – Detalhe tomadas de pressão.....	63
FIGURA 27 – Detalhe caixa de alimentação de nível constante.....	63
FIGURA 28 – Detalhe tomada de água decantada e inter-cloração.....	63
FIGURA 29 – Detalhe das unidades de coleta de água filtrada e reservatório de água de lavagem.....	64
FIGURA 30 – Detalhe da operação de retrolavagem.....	65
FIGURA 31 – Esquema operacional do filtro piloto.....	66
FIGURA 32 – Coletas de amostras.....	67
FIGURA 33 – Ensaio de determinação de ferro total.....	69
FIGURA 34 – Ensaio de determinação do manganês.....	69
FIGURA 35 – Ensaio de determinação de cor aparente.....	71
FIGURA 36 – Ensaio de determinação de turbidez.....	71
FIGURA 37 – Ensaio de determinação de pH.....	71
FIGURA 38 – Ensaio de determinação de cloro livre.....	72
FIGURA 39 – Mananciais superficiais de abastecimento de Castro.....	73
FIGURA 40 – ETA-Iapó.....	74
FIGURA 41 – MEV-FEG para o carvão antracito, com magnificações de 2.000 e 6.000 vezes.....	76
FIGURA 42 – MEV-FEG para a Zeólita WATERCEL-ZF-0410 [®] , com magnificações de 3.000 e 10.000 vezes.....	77

FIGURA 43 – Espectros de EDS correspondente à amostra de carvão antracito, com magnificação de 2.000 vezes.....	78
FIGURA 44 – Espectros de EDS correspondente à amostra de carvão antracito, com magnificação de 6.000 vezes.....	79
FIGURA 45 – Espectros de EDS correspondente à amostra de Zeólita WATERCEL-ZF-0410 [®] , com magnificação de 3.000 vezes.....	81
FIGURA 46 – Espectros de EDS correspondente à amostra de Zeólita WATERCEL-ZF-0410 [®] , com magnificação de 10.000 vezes.....	82
FIGURA 47 – Curvas granulométricas para as amostras de carvão antracito.....	84
FIGURA 48 – Curvas granulométricas para as amostras a Zeólita WATERCEL-ZF-0410 [®]	85
FIGURA 49 – Gráficos de perdas de carga relativas para o filtro piloto: ensaio 1.....	92
FIGURA 50 – Gráficos de perdas de carga relativas para o filtro piloto: ensaio 2.....	93
FIGURA 51 – Gráficos de perdas de carga relativas para o filtro piloto: ensaio 3.....	95
FIGURA 52 – Gráficos de perdas de carga relativas para o filtro piloto: ensaio 4.....	97
FIGURA 53 – Gráficos comparativos de perdas de carga.....	98
FIGURA 54 – Diagramas de caixa para o parâmetro medido Temperatura.....	100
FIGURA 55 – Diagramas de caixa para o parâmetro medido pH.....	101
FIGURA 56 – Diagramas de caixa para o parâmetro medido Cor Aparente.....	102
FIGURA 57 – Diagramas de caixa para o parâmetro medido Turbidez.....	104
FIGURA 58 – Diagramas de caixa para o parâmetro medido Ferro Total.....	106
FIGURA 59 – Diagramas de caixa para o parâmetro medido Manganês.....	107

LISTA DE QUADROS

QUADRO 01 – Formas do Ferro na Água.....	27
QUADRO 02 – Dosagens recomendadas por cada mg.L^{-1} do elemento (retenção mínima).....	38
QUADRO 03 – Composição química e características físicas da Zeólita WATERCELL-ZF-0410 [®]	43

LISTA DE TABELAS

TABELA 01 – Características físicas e operacionais do carvão antracito, segundo o fabricante.....	50
TABELA 02 – Características físicas e operacionais da Zeólita WATERCEL-ZF-0410 [®] , segundo o fabricante.....	50
TABELA 03 – Características físicas e operacionais da areia, segundo o fabricante.....	57
TABELA 04 – Parâmetros físico-químicos analisados.....	67
TABELA 05 – Características da água bruta.....	73
TABELA 06 – Processos químicos aplicados na ETA-Iapó.....	75
TABELA 07 – Composição da amostra de carvão antracito, segundo a análise por EDS.	80
TABELA 08 – Composição da amostra da Zeólita WATERCEL-ZF-0410 [®] , segundo a análise por EDS.....	80
TABELA 09 – Características físicas calculadas para os materiais filtrantes em estudo...	83
TABELA 10 – Teste de <i>Shapiro-Wilk</i> para os ensaios de caracterização física dos materiais filtrantes.....	86
TABELA 11 – Teste de <i>T-Student</i> para os ensaios de caracterização física dos materiais filtrantes.....	86
TABELA 12 – Teste <i>T.test</i> para os ensaios de caracterização física dos materiais filtrantes.....	87
TABELA 13 – Resultados dos ensaios de lixiviação para o carvão antracito.....	88
TABELA 14 – Resultados dos ensaios de lixiviação para a Zeólita WATERCEL-ZF-0410 [®]	89
TABELA 15 – Resultados de pH para os ensaios de lixiviação.....	90
TABELA 16 – Taxas de filtração aplicadas nas baterias de ensaio de filtração piloto.....	90
TABELA 17 – Ensaios de determinação de parâmetros de qualidade: ensaio 1.....	111
TABELA 18 – Ensaios de determinação de parâmetros de qualidade: ensaio 2.....	112
TABELA 19 – Ensaios de determinação de parâmetros de qualidade: ensaio 3.....	113
TABELA 20 – Ensaios de determinação de parâmetros de qualidade: ensaio 4.....	114

LISTA DE SIGLAS

ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
AEPG – Associação dos Engenheiros de Ponta Grossa
APHA – American Public Health Association
ASTM – American Society for Testing and Materials
AWWA – American Water Works Association
CAG – carvão ativado granular
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
CT – carbono total
COT – carbono orgânico total
CTC – capacidade de troca iônica
DF – dupla filtração
DPD – N,N-diethyl-p-phenylenediamine
EDS – Energy Dispersive Spectroscopy
ETA – estação de tratamento de água
ETL – estação de tratamento de lodo
FD – filtração direta
FDD – filtração direta descendente
FEG – Field Emission Electro Gun
IAP – Instituto Ambiental do Paraná
ITA – Instituto Tecnológico de Aeronáutica
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MPa – mega Pascal
NBR – Norma Brasileira
SAA – sistema de abastecimento de água
SANEPAR – Companhia de Saneamento do Paraná
TPTZ – 2,4,6-Tripyridyl-s-triazine
UEPG – Universidade Estadual de Ponta Grossa
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
UNESCO – United Nation Educational Scientific and Cultural Organization
UNICENTRO – Universidade do Centro Oeste
VMP – valor máximo permitido
WQA – Water Quality Association

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	15
1.1.	CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	15
1.2.	JUSTIFICATIVA.....	17
2.	OBJETIVOS.....	18
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1.	A DISPONIBILIDADE DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO.....	19
3.2.	CONCEITO DE IMPUREZA E QUALIDADE DA ÁGUA.....	20
3.3.	OCORRÊNCIA DE FERRO E MANGANÊS EM MANANCIAS.....	22
3.4.	FORMAS PREDOMINANTES DO FERRO E DO MANGANÊS NA ÁGUA	24
3.5.	DANOS E TOXICIDADE REFERENTES À OCORRÊNCIA DE FERRO E MANGANÊS NA ÁGUA.....	25
3.6.	REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS.....	26
3.6.1.	Permuta Iônica.....	28
3.6.2.	Aeração seguida de Filtração.....	30
3.6.3.	Oxidação química seguida de filtração.....	33
3.6.4.	Oxidação catalítica em meio filtrante.....	35
3.6.5.	Outros processos de remoção de ferro e manganês.....	39
3.7.	FILTRAÇÃO ADSORTIVA UTILIZANDO ZEÓLITA NATURAL.....	40
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1.	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ELEMENTAR.....	44
4.2.	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	46
4.3.	ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO DOS MATERIAIS FILTRANTES CARVÃO ANTRACITO E ZEÓLITA.....	51
4.4.	FILTRAÇÃO EM ESCALA PILOTO.....	56
4.4.1.	Projeto e implantação do Filtro Piloto.....	56
4.4.2.	Ensaio de filtração piloto.....	62
4.4.3.	Determinação de parâmetros físico-químicos.....	67
4.4.4.	Descrição da Estação de Tratamento de Água de Castro: ETA-Iapó.....	72

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	76
5.1. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ELEMENTAR.....	76
5.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	83
5.3. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO DOS MATERIAIS FILTRANTES DOS MATERIAIS FILTRANTES CARVÃO ANTRACITO E ZEÓLITA.....	88
5.4. FILTRAÇÃO EM ESCALA PILOTO.....	90
5.4.1. Análise de Perda de Carga.....	91
5.4.2. Análise de Parâmetros de Qualidade.....	99
6. CONCLUSÕES.....	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	118

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A água é um recurso natural que agrega valor econômico, estratégico e social. Por ser essencial à existência do ser humano e à manutenção dos ecossistemas do planeta, pode ser classificado como um bem comum de toda a humanidade (BROWN *et al.*, 2000).

Aproximadamente 97,50% da água do planeta está depositada nos mares e oceanos, cerca de 2,50% é classificada como água doce, mas em sua maior porção encontram-se em geleiras ou regiões subterrâneas (aquíferos) de difícil acesso, sendo que apenas 0,007% desta água doce está depositada em locais de fácil acesso para o consumo humano, como em rios e lagos (SHIKLOMANOV, 1998).

Segundo Barlow e Clarke (2003), estima-se que cerca de mais de um bilhão de pessoas não tem acesso à água potável e a serviços de saneamento básico, e que, em um período de 25 anos, até 2/3 da população mundial estará vivendo com severa escassez de água doce.

A água possui uma série de impurezas que a caracterizam fisicamente, quimicamente e biologicamente (AZEVEDO NETO *et al.*, 1978). Estas características determinam o grau de qualidade da água e, conseqüentemente, o grau de tratamento a ser efetuado para que esta água seja disponibilizada para consumo. Assim, o conceito de impureza de uma água é relativo, pois é função do uso que se pretende dar a água (DI BERNARDO E PAZ, 2009).

O ferro é um metal abundante na natureza, ocorrente habitualmente em águas subterrâneas sob a forma de bicarbonato ou de sulfato e em águas de reação ácida, sobretudo em minas, sob a forma de sulfato (CLEASBY, 1975), em águas superficiais também se apresenta sob a forma de sulfato (DI BERNARDO E DANTAS, 2005). Pode aparecer associado ao manganês e/ou ao sulfato de hidrogênio, sendo moléculas de difícil remoção. O sucesso da resolução deste tipo de problema, no tratamento de águas de abastecimento, depende das características físico-químicas do sistema (CONNER, 2000).

Existem várias opções que podem ser utilizadas separadamente ou em conjunto, para reduzir ou remover o ferro, bem como manganês e sulfato de hidrogênio, na estação de tratamento de água. Dependendo das condições de aplicação, os métodos convencionais existentes podem ser distribuídos pelos seguintes grupos (AWWA, 2011; WQA, 1983, CLEASBY, 1975): Permuta Iônica; Aeração seguida de filtração; Oxidação Química seguida de filtração; Oxidação Catalítica em meio filtrante confinado.

Todas estas soluções têm em comum a adição de duas ou mais unidades de processo no sistema de tratamento, unidades estas que exigirão ampliação construtiva civil e eletromecânica da estação de tratamento de água, bem como, ampliação dos custos operacionais, uma vez que, algumas destas soluções requerem mão-de-obra especializada, automatização e aquisição de novos produtos químicos (AWWA, 2011). Em adição, existe ainda a questão de disposição dos efluentes gerados por estas novas unidades de processo, que não são passíveis de tratamento nas estações de tratamento de lodo – ETL convencionais (RICHTER, 2001).

A Portaria Federal n.º 2914/2011, do Ministério da Saúde, que estabelece os padrões de potabilidade da água para consumo humano no Brasil, fixa os seguintes valores máximos permissíveis na água tratada para o ferro (Fe) de 0,30 mg.L⁻¹ e para o manganês (Mn) de 0,10 mg.L⁻¹ (BRASIL, 2011).

Vários mananciais subterrâneos e superficiais explorados e eletivos para futura exploração, no Estado do Paraná, apresentam concentrações elevadas de ferro e manganês, necessitando de processos de tratamento complexos e dispendiosos, considerando ser o abastecimento público (SANEPAR, 2013a; CONNER, 2000) que, em alguns casos, somente capturam os íons metálicos na etapa de tratamento e os depositam, posteriormente, na rede de distribuição de água, na qual podem ser novamente liberados na água por hidrólise (AWWA, 2011).

Estima-se a seguinte ocorrência, em concentrações elevadas, de ferro e manganês, nos mananciais do Estado do Paraná (SANEPAR, 2013a):

- Em 12% dos mananciais superficiais em exploração;
- Em 4% dos mananciais subterrâneos em exploração;
- Em 27% dos mananciais superficiais com capacidade de exploração;
- Em 43% dos mananciais subterrâneos com capacidade de exploração (poços perfurados).

Um exemplo desta situação são os mananciais de abastecimento de água do município de Castro – PR, que apresentam concentrações elevadas destes metais, os quais são tratados a partir de três processos adicionais de tratamento no ciclo convencional, a saber: pré-oxidação, inter-oxidação e quelação (PAZ, 2013).

1.2. JUSTIFICATIVA

Vários mananciais subterrâneos e superficiais explorados e eletivos para futura exploração, no Estado do Paraná, apresentam concentrações elevadas de ferro e manganês, necessitando de processos de tratamento complexos e dispendiosos, para o tratamento de águas de abastecimento público (SANEPAR, 2013a; CONNER, 2000) que, em alguns casos, somente capturam os íons metálicos na etapa de tratamento e os depositam, posteriormente, na rede de distribuição de água e em reservatórios, os quais podem ser novamente liberados na água por hidrólise (AWWA, 2011).

Um exemplo desta situação são os mananciais de abastecimento de água do município de Castro – PR, que apresentam concentrações elevadas destes metais, gerando a necessidade de inserção de mais três processos de tratamento no ciclo convencional, a saber, pré-oxidação, inter-oxidação e quelação, sendo que os dois primeiros são efetivados por cloração, gerando uma situação propícia à formação de compostos organoclorados, e o terceiro, possibilita a deposição destes metais nas unidades localizadas e lineares do sistema de abastecimento de água do município de Castro (PAZ, 2013).

Neste sentido, uma alternativa técnica para remoção de ferro e manganês, utilizando um sistema de tratamento convencional, seria substituição da etapa de filtração rápida descendente existente por um processo de filtração adsortiva.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Propor um processo alternativo para a remoção de ferro (Fe) e manganês (Mn) de águas de abastecimento público, por meio de filtração descendente a gravidade, com a aplicação de meio filtrante adsorvente disponível comercialmente.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este projeto tem como objetivos específicos:

- Caracterizar morfolologicamente e de forma elementar o material adsorvente e o seu comparativo, a saber, o carvão antracito, através de microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV-FEG) e de espectroscopia de energia dispersiva (EDS);
- Caracterizar fisicamente o material adsorvente e o seu comparativo, a saber, o carvão antracito, através de ensaios de granulometria, massa específica, tamanho efetivo e coeficiente de desuniformidade;
- Determinar a composição de lixiviados gerados pelo material adsorvente e o seu comparativo, a saber, o carvão antracito;
- Realizar ensaios de filtração descendente adsorvente em escala piloto, com o adsorvente em estudo (Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®]), para determinação de parâmetros operacionais e da eficiência de remoção de ferro e manganês.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A DISPONIBILIDADE DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO

A água é um recurso natural que agrega valor econômico, estratégico e social. Por ser essencial à existência do ser humano e à manutenção dos ecossistemas do planeta, pode ser classificado como um bem comum de toda a humanidade (BROWN *et al.*, 2000).

Aproximadamente 97,50% da água do planeta está depositada nos mares e oceanos, cerca de 2,50% é classificada como água doce, mas em sua maior porção encontram-se em geleiras ou regiões subterrâneas (aquíferos) de difícil acesso, sendo que apenas 0,007% desta água doce está depositada em locais de fácil acesso para o consumo humano, como em rios e lagos (SHIKLOMANOV, 1998).

Em termos de disponibilidade renovável de água doce, estimam-se as seguintes porcentagens continentais: África com 10,00%, América do Norte com 18,00%, América do Sul com 23,10%, Ásia com 31,60%, Europa com 7,00%, Oceania com 5,30% e Antártida com 5,00% (UNESCO, 2003).

Estudos indicam que o Brasil detém 13,80% da água doce superficial do mundo, com uma disponibilidade hídrica per capita em torno de $1.835 \text{ m}^3.\text{hab}^{-1}.\text{ano}^{-1}$. A maior disponibilidade para captação está na Região Amazônica, com cerca de 70,00% da água disponível para uso. Os 30,00% restantes distribuem-se desigualmente pelo país, atendendo hoje cerca de 93,00% da população brasileira, contudo, somente 66,00% passam por tratamento adequado antes de serem disponibilizados para o consumo humano (FREITAS E SANTOS, 1999).

Diversas regiões do planeta enfrentam, atualmente, uma crise severa de falta de água potável para o consumo humano. A UNESCO indica que esta crise tem forte relação com a ausência de gestão dos recursos hídricos, interesses econômicos e falta de políticas públicas sustentáveis (UNESCO, 2003).

Cerca de onze países da África e nove do Oriente Médio, atualmente, não têm água potável para consumo humano. A situação também é crítica no México, Hungria, Índia, China, Tailândia e Estados Unidos (UNESCO, 2003).

Segundo Barlow e Clarke (2003), estima-se que cerca de mais de um bilhão de pessoas não tem acesso à água potável e a serviços de saneamento básico, e que, em um período de 25 anos, até 2/3 da população mundial estará vivendo em uma situação de severa escassez de água doce.

Especialistas acreditam que em cerca de 20 anos a água se tornará um *commodity* em crise, tal como o petróleo, tanto no que diz respeito à sua qualidade como à sua disponibilidade (BROWN *et al.*, 2000).

3.2. CONCEITO DE IMPUREZA E QUALIDADE DA ÁGUA

A água pura não existe na natureza, uma vez que, esta é um solvente universal (AZEVEDO NETO *et al.*, 1978). A água para consumo humano deve ser potável, não sendo quimicamente pura, pois a presença de certos minerais na água é essencial à saúde humana (BABBITTI *et al.*, 1976).

A água poluída é aquela que teve contato com fontes de efluentes não tratados ou outros líquidos em suspensão, tornando-se ofensiva para a visão e o olfato. A água contaminada é aquela que foi poluída pelo contato com materiais tóxicos, bactérias e/ou outras substâncias deletérias que a tornam imprópria para o consumo humano. A água infectada é aquela contaminada por organismos patogênicos (BABBITTI *et al.*, 1976).

A água possui uma série de impurezas que a caracterizam fisicamente, quimicamente e biologicamente (AZEVEDO NETO *et al.*, 1978). Estas características determinam o grau de qualidade da água e, conseqüentemente, o grau de tratamento a ser efetuado para que esta água seja disponibilizada para consumo. Assim, o conceito de impureza de uma água é relativo, pois é função do uso que se pretende dar a água (DI BERNARDO E PAZ, 2009).

A qualidade da água distribuída, após o processo de tratamento, também pode ser alterada em função de: (1) ocorrência de corrosão nas tubulações metálicas; (2) processos de lavagem e limpeza do sistema distribuidor, sem um sistema de manobras adequado, que desprendem e deslocam resíduos indesejados; contaminação por micro-organismos patogênicos presentes no solo e através de vazamentos; (3) interligações clandestinas; (4) liberação de metais depositados na rede, anteriormente, seja por precipitação, através de processos oxidativos, ou seja, por reversão de processo de quelação, através de hidrólise contínua; (5) proliferação de bactérias ferruginosas nocivas (MYNENI *et al.*, 1999; BABBITTI *et al.*, 1976).

Um corpo hídrico é classificado como manancial quando suas características com relação à sua qualidade e disponibilidade o enquadram como apto para exploração. A água captada de um manancial é denominada de água bruta (DI BERNARDO E PAZ, 2009). Na água bruta são encontradas vários tipos de impurezas, algumas mais comuns e outras com características especiais. Elas são classificadas quanto à sua natureza (naturais ou artificiais),

quanto à sua aquisição (por águas meteóricas, superficiais, subterrâneas ou pelo sistema de abastecimento), quanto à forma de apresentação e seus principais efeitos (em suspensão, em estado coloidal e em dissolução) (AZEVEDO NETO *et al.*, 1978).

As impurezas presentes na água são incorporadas nas fases de seu ciclo hidrológico, a saber: (1) precipitação atmosférica, que incorpora impurezas existentes na atmosfera e, em casos menos frequentes, micro-organismos patogênicos; (2) escoamento superficial, com incorporação de minerais, matéria orgânica, compostos orgânicos etc.; (3) infiltração do solo, com incorporação de compostos solúveis que foram inadequadamente dispostos no solo, como nos casos de fossas negras e lixiviados de lixões; (4) despejos diretos de águas residuárias, resíduos sólidos, esgotos sanitários e resíduos líquidos industriais, que favorecem a formação de algas (DI BERNARDO E PAZ, 2009; AZEVEDO NETO *et al.*, 1978).

Com relação ao tipo de impureza incorporada, pode-se classificar a água bruta como (CONNER, 2000; AZEVEDO NETO *et al.*, 1978):

- Água bruta com impurezas naturais: as impurezas incorporadas são elementos comuns da atmosfera ou do solo, tais como gases, sais, micro-organismos comuns etc.;
- Água bruta com impurezas artificiais: as impurezas são incorporadas por substâncias lançadas na atmosfera ou na própria água por atividade antrópica, tais como gases de processos industriais, queimadas, despejos de esgotos domésticos e industriais, lixiviados provenientes da decomposição de resíduos sólidos etc.;
- Água bruta com impurezas em águas meteóricas: as impurezas incorporadas são poeiras, nitrogênio, gás carbônico, gás sulfídrico, cloretos e substâncias radioativas.

Com relação ao tipo de manancial, pode-se classificar a água bruta como (CONNER, 2000; AZEVEDO NETO *et al.*, 1978):

- Água bruta com impurezas em águas superficiais: as impurezas são provenientes de argilas, siltes, algas, micro-organismos diversos, matéria orgânica simples ou complexada, sais metálicos, cloretos, nitratos, nitritos, metano e substâncias radioativas;

- Água bruta com impurezas em águas subterrâneas: as impurezas são adquiridas de micro-organismos diversos, bicarbonatos, carbonatos, sulfatos, gás sulfídrico, gás carbônico, sais metálicos, de cálcio, de magnésio e de flúor;
- Água bruta do sistema de abastecimento: micro-organismos diversos, sais de ferro de tubulações antigas, cloraminas por deficiência no processo de desinfecção, sais metálicos e metais pesados.

Com relação ao estado de incorporação da impureza, esta pode ser classificada como (CONNER, 2000; AZEVEDO NETO *et al.*, 1978):

- Impurezas em suspensão: bactérias, algas, protozoários, vírus, vermes, larvas, mosquitos, areia, silte, argila, resíduos industriais e domésticos;
- Impurezas em estado coloidal: substâncias de origem vegetal, corantes, sílica e vírus;
- Impurezas em dissolução: sais de cálcio e de magnésio, bicarbonatos, carbonatos, sulfatos, cloretos, sais de sódio e de potássio, fluoretos, ferro, manganês, dióxido de carbono, gás sulfídrico, nitrogênio, metano, nitritos e nitratos.

No tratamento de água de abastecimento, as impurezas em dissolução, como ferro e manganês em elevadas concentrações, exigem a implantação de mais um processo de tratamento em uma unidade de tratamento convencional.

3.3. OCORRÊNCIA DE FERRO E MANGANÊS EM MANANCIAIS

O ferro é um metal abundante na natureza, ocorre habitualmente em águas subterrâneas, que contenham apreciáveis quantidades de dióxido de carbono dissolvido (30 – 50 mg.L⁻¹), sob a forma solúvel de bicarbonato ferroso ou de sulfito e em águas de reação ácida, sobretudo em minas, sob a forma de sulfato (DI BERNARDO E DANTAS, 2005; CLEASBY, 1975).

No solo e em minerais, o ferro ocorre na forma de óxido férrico insolúvel, ou na forma de carbonatos insolúveis, como a siderita (FeCO₃) (WALDE, 1985).

Ao aparecer associado ao manganês e/ou ao sulfito de hidrogênio, faz parte de um trio, designado no tratamento de águas por “triângulo das Bermudas”, por serem moléculas de

difícil remoção, contudo, com a vantagem de que o processo de remoção de um dos componentes pode ser aplicado à remoção dos demais (MORUZZI E REALI, 2012; CONNER, 2000).

No Brasil, é comum a ocorrência de ferro em mananciais subterrâneos com águas agressivas, ou seja, com pH baixo, ricas em gás carbônico e sem oxigênio dissolvido, sob a forma de bicarbonato ferroso dissolvido. O ferro ocorre em mananciais superficiais que apresentam aluviões, matéria orgânica (frequentemente no estado coloidal), poluição por resíduos industriais e atividades de mineração, normalmente na forma trivalente (Fe^{3+}) (RICHTER E AZEVEDO NETO, 2007; GALVIN, 1996).

O ferro tem como característica conferir à água um sabor metálico e manchar roupas, louças sanitárias, pavimentos, paredes e no geral, tudo com que entre em contato, mesmo quando presente em pequenas quantidades, ou seja, a partir de $0,30 \text{ mg.L}^{-1}$ de ferro (AZEVEDO NETO *et al.*, 1978). Em adição, a presença de ferro em quantidades acima de $0,50 \text{ mg.L}^{-1}$ inviabiliza o uso da água para fins industriais, quando esta é insumo a ser incorporado ao processo industrial (RICHTER E AZEVEDO NETO, 2007).

O manganês tem menor ocorrência em águas de abastecimento do que o ferro e, geralmente, a sua ocorrência está associada à presença do ferro. Ocorre no solo ou mineralizado, geralmente, na forma de dióxido mangânico. Sua forma solúvel ocorre, geralmente, em águas subterrâneas na forma de bicarbonato manganoso. Na forma insolúvel, ocorre mineralizado como carbonato insolúvel, sendo os mais abundantes a rodocrosita (MnCO_3) e a pirolusita (MnO_2) (MORUZZI E REALI, 2012, WALDE, 1985).

De remoção mais difícil, os danos causados pela presença de manganês, em águas para consumo humano, se assemelham aos danos causados pela presença de ferro, sua coloração púrpura confere limitações de ordem estética à utilização desta água, contudo em maior escala do que os problemas provocados pela presença de ferro (RICHTER E AZEVEDO NETO, 2007).

O ferro e o manganês, encontrados em águas de pH baixo e na ausência de oxigênio, apresentam-se em formas quimicamente reduzidas e solúveis. Se forem oxidados, formam precipitados, que conferem cor à água, de vermelho a preto, no caso do ferro, e de púrpura a preto, no caso do manganês (GALVIN, 1996).

A presença destes metais na água, em concentrações elevadas, podem alterar suas características físico-químicas e organolépticas, bem como, comprometem a qualidade dos sistemas de distribuição de água, pela deposição destes elementos (TEKERLEKOPOULOU E VAYENAS, 2007). Em adição, o ferro e o manganês possibilitam a formação e proliferação

de bactérias ferruginosas nocivas, pois são substratos para o crescimento destas (RICHTER E AZEVEDO NETO, 2007).

O ferro e o manganês podem ocorrer complexados com a matéria orgânica presente na água, formando complexos orgânicos e quelatos, que imprimem dificuldade a remoção por processos oxidativos (SNOEYINK E JENKINS, 1980). No caso do ferro, o íon Fe(III) complexado com a matéria orgânica é mais estável do que o íon Fe(II) , ou seja, o primeiro terá maior disposição de permanência na água (AWWA, 2011).

Para o manganês, é mais rara a formação de complexados orgânicos ou inorgânicos em águas naturais superficiais, uma vez que, o processo de hidroxilação do Mn(IV) é mais forte do que o íon Fe(III) com $[\text{OH}]^-$ (SNOEYINK E JENKINS, 1980).

3.4. FORMAS PREDOMINANTES DO FERRO E DO MANGANÊS NA ÁGUA

O ferro e o manganês apresentam-se dissolvidos na água em diferentes formas, que dependem intrinsecamente do pH (AWWA, 2011).

Como hidróxidos complexos, o ferro pode estar presente na forma de ferro trivalente (Fe^{3+}), como hidróxido férrico (Fe(OH)_3), e na forma divalente (Fe^{2+}), como hidróxido ferroso (Fe(OH)_2) (CLEASBY, 1975).

O manganês se apresenta na forma divalente [Mn^{2+}], como hidróxido manganoso (Mn(OH)_2) e como óxido de manganês (MnO_2), e na forma tetravalente (Mn^{4+}), como hidróxido mangânico (Mn(OH)_4) ou como permanganato (MnO_4) (CLEASBY, 1975).

Outros complexos inorgânicos do ferro e manganês, presentes na água, se apresentam na forma de bicarbonatos, sulfatos ou fosfatos. Como complexos orgânicos, apresentam-se associados a ácidos húmicos e fúlvicos, formando complexos estáveis, como quelatos (BECKETT, 1990).

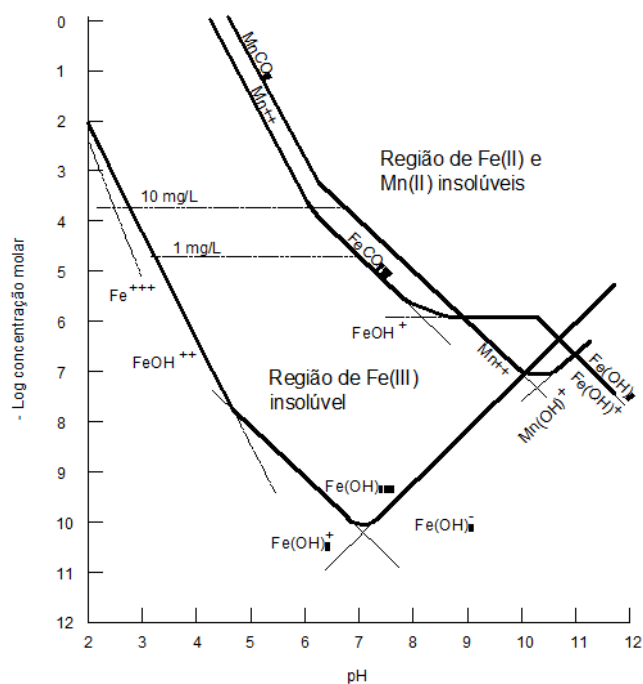
Na forma de precipitados tem-se (CLEASBY, 1975):

- Fe (II) precipitado, dependendo da alcalinidade do meio, formará (Fe(OH)_2);
- Fe (III) precipitado formará (Fe(OH)_3);
- Mn (II) precipitado formará (Mn(OH)_2) ou (MnCO_3);
- Mn (IV) precipitado formará (MnO_2).

Em ambientes alcalinos, o ferro e o manganês precipitam na presença de carbonatos como a cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e soda cáustica (NaOH) (AWWA, 2011).

Na Figura 01, é apresentada a solubilidade das espécies de ferro e de manganês, em função do pH, com concentração total de carbonato de 10^{-3} M.

FIGURA 01 – Solubilidade das espécies de ferro e manganês em função do pH



Fonte: Adaptado de O'CONNOR, 1999.

Da análise da Figura 01, verifica-se que o ferro divalente e o manganês divalente precipitam como carbonato, em quase sua totalidade, em torno do pH 8,50. Para a precipitação como hidróxidos, é necessário um pH em torno de 11,00.

Mikalakos *et al.* (1997) indicam um pH em torno de 7,50 para precipitação do ferro e de 8,50 para precipitação do manganês, por processo oxidativo a base de cloro.

3.5. DANOS E TOXICIDADE REFERENTES À OCORRÊNCIA DE FERRO E MANGANÊS NA ÁGUA

Além dos problemas já citados, anteriormente, como conferir cor a elementos que entram em contato com a água com excesso de ferro e manganês, causar sabor e odor desagradáveis à água, interferência em processos industriais, deposição e incrustação de tubulações, existem outros problemas de ordem sanitária, causados pela ocorrência em

concentrações elevadas de ferro e manganês, nas águas de abastecimento, tais como (AWWA, 2011; WONG, 1984):

- Poluição de unidades lineares (como sistemas de adução, tubulações de manobra da estação de tratamento de água e sistema de distribuição de água tratada) e unidades localizadas (como unidades de decantação, de filtração e de reservação) por proliferação de bactérias ferrugionas, como a *Crenothrix*, *Leptothrix* e *Gallionella* (ATKINS E SINGH, 1982; ELLIS, 1929);
- Deterioração contínua de unidades industriais de abrandamento (WONG, 1984).

Vários estudos afirmam não haver toxicidade relacionada à presença de ferro na água, sendo as suas objeções somente de ordem organoléptica e operacional (SHARMA, 2001; CULP E CULP, 1974; ELLIS, 1929). Contudo, segundo Rozema (1998), o ferro e o manganês constam da lista de metais essenciais que, quando em excesso, podem ser tóxicos, tais como o cobalto, cobre, molibdênio, selênio e zinco.

Galvin (1996) afirmou que a ingestão de elevados níveis de ferro pode causar a ruptura de vários tecidos humanos, uma vez que, o ferro está presente no corpo humano na hemoglobina, citocromos e várias enzimas antioxidantes. Em adição, o consumo de água com elevados teores de manganês, a partir de $14,00 \text{ mg.L}^{-1}$, pode causar danos cerebrais.

Guilarte (2010), em um estudo com pessoas da terceira idade, identificou uma correlação entre os níveis de manganês no corpo e o desenvolvimento do Mal de Parkinson.

3.6. REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS

O sucesso da remoção destes elementos químicos de um sistema de abastecimento de água depende das características físico-químicas deste sistema. Nas características físicas incluem-se (AWWA, 2011):

- Os sistemas de recalque e de transporte de fluido instalados;
- As vazões operacionais;
- A temperatura da água.

Relativamente às características químicas da água deverão considerar-se (AWWA, 2011):

- O valor de pH;
- As concentrações de ferro, manganês e sulfito de hidrogênio;
- As concentrações de oxigênio presente na água;
- Presença de matéria orgânica.

Por condicionalismos de ordem geográfica e geológica as formas sob as quais o ferro ocorre na água são as mais variadas (ver Quadro 01). Em princípio, por imposição da legislação vigente, grandes quantidades de ferro não deverão ocorrer nas águas de abastecimento público.

QUADRO 01 – Formas do ferro na água

Forma	Tipo	Característica visível da água
Ferrosa Fe^{2+}	Ferro dissolvido; Ferro solúvel.	Água límpida
Férrica Fe^{3+}	Ferro oxidado sob a forma de óxido ou hidróxido; Ferro precipitado; Ferro insolúvel.	Água com coloração vermelho-alaranjada
Ferro na forma orgânica	Ferrobactérias; Quelatos de Ferro; Associado a compostos orgânicos como os ácidos húmicos.	Água sem coloração significativa, exceto quando associado com compostos orgânicos (cor marrom)
Ferro Coloidal	Sob a forma dispersa.	Água sem coloração significativa

Fonte: AWWA, 2011; RICHTER E AZEVEDO NETO, 2007.

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), o método mais utilizado, em saneamento ambiental, para remoção de ferro e de manganês é a oxidação em pH adequado, seja por processo de aeração ou por oxidação química.

Existem várias opções que podem ser utilizadas separadamente ou em conjunto, para reduzir ou remover o ferro, bem como o manganês e o sulfito de hidrogênio. Dependendo das condições de aplicação, os métodos convencionais existentes podem ser distribuídos pelos seguintes grupos (AWWA, 2011; WQA, 1983, CLEASBY, 1975):

- Permuta iônica;
- Aeração seguida de filtração;
- Oxidação química seguida de filtração;

- Oxidação catalítica em meio filtrante.

3.6.1. Permuta Iônica

A permuta iônica consiste em uma troca estequiométrica de íons de uma fase líquida por íons de uma resina permutadora (substância granular insolúvel). As resinas de permuta iônica podem ser usadas em várias aplicações industriais, tais como: abrandamento de águas, desmineralização, aplicações hidrometalúrgicas, refinação do açúcar e separações de produtos biológicos (COULSON E RICHARDSON, 1985).

Na Figura 02, está representado um esquema da estrutura de uma resina de permuta iônica constituída por uma matriz polimérica de estireno reticulado com divinilbenzeno (DVB) e um grupo funcional do tipo ácido (resina catiônica).

FIGURA 02 – Modelo de uma resina de permuta iônica catiônica



Fonte: Adaptado de CARBOTECNIA, 2014; RUTHVEN, 1984.

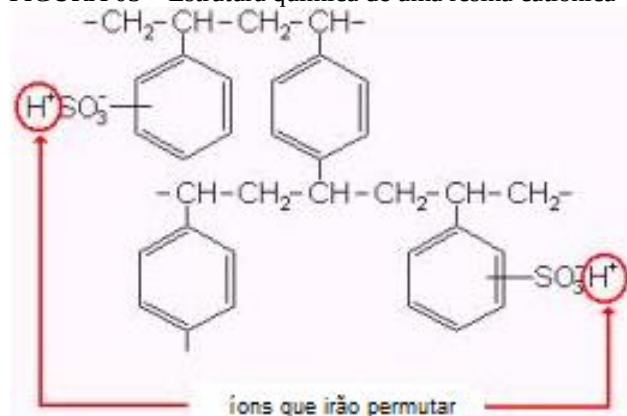
Na permuta iônica, para remoção de ferro e manganês, quando os mesmos estão presentes sob a forma iônica (dissolvida), é utilizada uma resina catiônica forte (em ciclo sódio), geralmente, as mesmas utilizadas em descalcificadores. No entanto, este método somente deve ser utilizado se as concentrações presentes forem reduzidas, com o sistema sem contato com ar (para evitar formação de precipitados) e há a necessidade de se regenerar o descalcificador antes que se atinja a exaustão da capacidade de permuta iônica do leito de resinas instalado, bem como, se a água afluyente for clorada, a unidade de permuta iônica

deverá ser precedida de um filtro de carvão ativado, para evitar a contaminação das resinas de troca iônica (LAUS *et al.*, 2006).

Existem dados de fabricantes que fixam o limite máximo de concentração em 5,00 mg.L⁻¹ de ferro dissolvido (ou de ferro + manganês) na água a ser tratada para eficiência de um sistema de permuta iônica (WQA, 1983). Em adição, o custo destas resinas é elevado, em média U\$ 1,61 / m³ de água tratada (valor incremental), por ser um material sintético. Sua utilização em um sistema de tratamento de água de abastecimento, requer a implantação de uma unidade de tratamento específica, além da estação de tratamento de água convencional, e de uma unidade específica de tratamento do efluente gerado pela regeneração do material, para sua disposição final, bem como, o controle operacional deve ser totalmente automatizado e rigorosamente controlado (QUIMINET, 2014; RIANE, 2008).

Na Figura 03, é apresentada a estrutura química de uma resina catiônica utilizada para remoção de ferro e manganês.

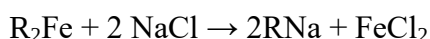
FIGURA 03 – Estrutura química de uma resina catiônica



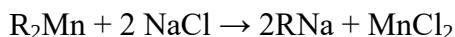
Fonte: Adaptado de COULSON E RICHARDSON, 1985.

A quantidade de regenerante utilizada deve também ser calculada especificamente para esta aplicação e a regeneração deve ser do tipo co-corrente (WQA, 1983).

O ferro e/ou manganês removidos desta forma obedecem à seguinte reação química (CLEASBY, 1975):



e



onde, R = resina catiônica.

Existe ainda a possibilidade de utilizar resina catiônica fraca ou carboxílica, recorrendo a uma regeneração especial (LAUS *et al.*, 2006).

Na Figura 04, é apresentada uma planta de tratamento por permuta iônica, para 13,00 L.s⁻¹.

FIGURA 04 – Planta de tratamento por permuta iônica



Fonte: PUROLITE, 2013.

3.6.2. Aeração seguida de Filtração

A aeração é um processo físico que permite o contato da água com o ar provocando a precipitação do ferro e manganês dissolvidos (ou no caso do sulfeto de hidrogênio o desprendimento de gases) (DI BERNARDO E DANTAS, 2005). É o método mais econômico para tratar grandes volumes de água, sendo, normalmente, seguido de filtração.

A remoção de ferro e manganês por processos de aeração é benéfica, pois além de imprimir a oxidação destes elementos, auxilia na remoção de outras substâncias voláteis deletérias presentes na água (MORUZZI E REALI, 2012).

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), a aeração é um processo de oxidação de primeira ordem, no caso da remoção do ferro, e de segunda ordem, no caso da remoção do manganês.

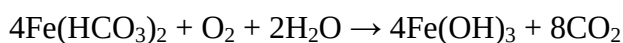
O pH da água e a presença de matéria orgânica, são fatores determinantes para o sucesso da remoção destes metais por processo de aeração. O aumento do pH, mantendo-se os outros parâmetros constantes (temperatura, etc.) é diretamente proporcional à taxa de oxidação do ferro solúvel com oxigênio molecular. A ocorrência de matéria orgânica é

inversamente proporcional à taxa de oxidação do ferro com oxigênio, devido à formação de compostos complexados (AWWA, 2011; DI BERNARDO E DANTAS, 2005).

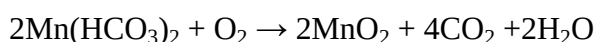
A conversão de ferro e manganês solúvel em precipitados tem influência direta do valor de pH da água a ser tratada. Para a precipitação do ferro por aeração é indicado um pH da água em torno de 7,00, já para a precipitação do manganês por este processo é indicado que a água apresente um pH em torno de 9,00 (DI BERNARDO E DANTAS, 2005).

Para concentrações de ferro acima de 10,00 mg.L⁻¹ e de manganês acima de 2,00 mg.L⁻¹ é recomendada a implantação de uma unidade sedimentadora (decantador primário) após o processo de oxidação, anterior à unidade de mistura rápida da estação de tratamento de ciclo completo convencional (AWWA, 2011).

As reações químicas de remoção de ferro e de manganês por aeração são (HDR ENGINEERING, 2001):



e



Os processos de aeração podem ser hidráulicos ou mecanizados, sendo que, qualquer que seja o método empregado, deverá ser seguindo de filtração. Entre os hidráulicos podem ser utilizados aeradores do tipo cascata e bandejas. Entre os mecanizados podem ser utilizados bocais aspersores, injetores de ar difuso e agitadores mecânicos (AWWA, 2011).

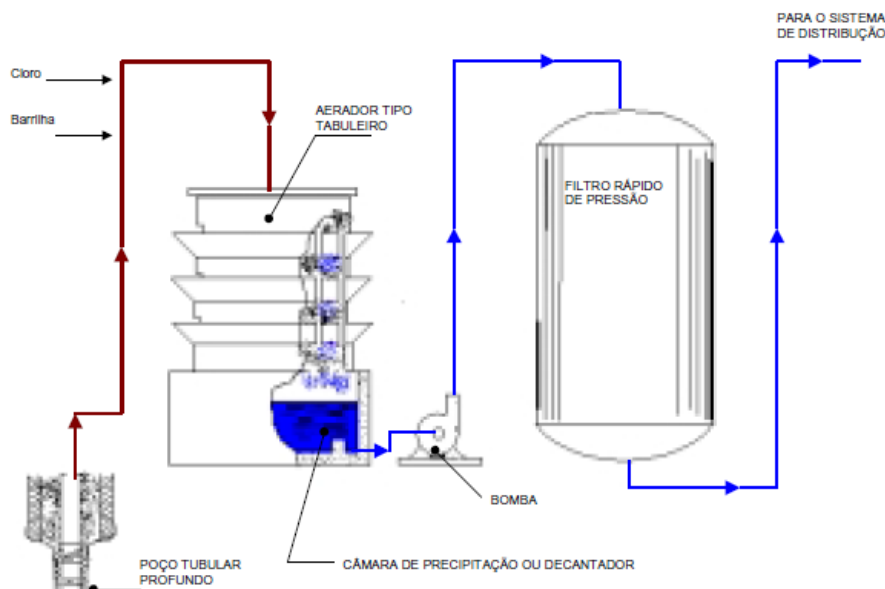
A aeração, seguida de filtração, é recomendada para águas com concentrações de ferro acima de 5,00 mg.L⁻¹, pois é uma solução que não implica em custos com adição de produtos químicos para formar os precipitados, contudo, deverá ser feito o controle do pH de entrada no aerador, o que acarretará a introdução de uma unidade de correção de pH, com adição de produtos químicos, anterior ao processo de aeração (EL-NAGGAR, 2010; AWWA, 2003).

A unidade de aeração-filtração consiste de uma unidade de correção de pH, uma unidade de aeração hidráulica ou mecânica, um tanque de retenção (equalizador e sedimentador) e filtros (Figura 05) (AWWA, 2003).

O oxigênio da atmosfera reage com o ferro e o manganês presentes na água e gera sais insolúveis de óxidos de ferro e manganês. A velocidade desta reação é função do pH da água, sendo mais rápida em valores mais básicos de pH, ou seja, podem ser necessários tempos de detenção de várias horas, após a aeração, para formação e sedimentação dos

precipitados, quando as concentrações dos metais são elevadas (DI BERNARDO E DANTAS, 2005). Neste sentido, os filtros de pressão de camada dupla, automatizados, são os mais indicados para um sistema de aeração seguida de filtração (AWWA, 2011).

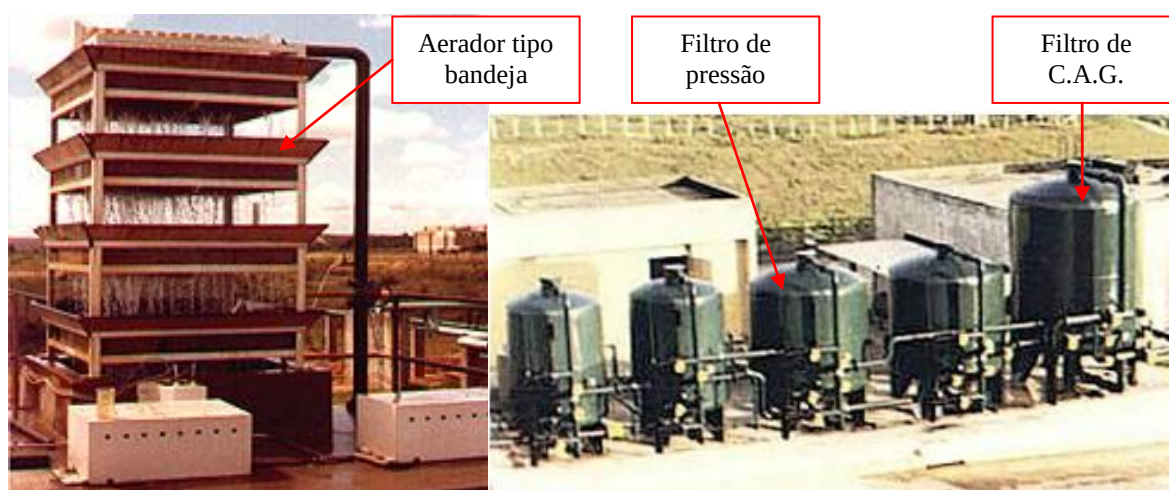
FIGURA 05 – Esquema de um sistema de aeração seguida de filtração



Fonte: Adaptado AWWA, 2003.

Na Figura 06, é apresentada a imagem de uma planta de tratamento por aeração-filtração.

FIGURA 06 – Planta de tratamento por aeração hidráulica e filtros de pressão



Fonte: ETA ENGENHARIA, 2014.

As desvantagens do processo de aeração-filtração são: (1) o alto custo inicial de implantação; (2) ampliação do tempo de tratamento da estação de tratamento de água de 20

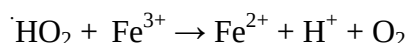
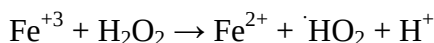
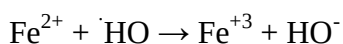
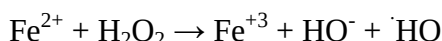
minutos a 2 horas; (3) implementação de tempos adicionais de detenção e tratamento complementar com oxidantes químicos se a concentração de manganês for superior a 1,00 mg.L⁻¹ (EL-NAGGAR, 2010; AWWA, 2003).

3.6.3. Oxidação química seguida de filtração

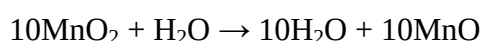
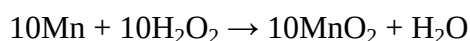
A oxidação química do ferro e/ou manganês dissolvidos é efetuada através da injeção de agentes oxidantes a base de oxigênio molecular, cloro ou permanganato, tais como o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), o ozônio (O₃), o gás cloro (Cl₂), o dióxido de cloro (ClO₂), o hipoclorito de sódio (NaClO) e o permanganato de potássio (KMnO₄) (BENEFIELD E MORGAN, 1990; CLEASBY, 1975).

As reações químicas de remoção de ferro e de manganês por adição de agentes oxidantes são (AWWA, 2011; BENEFIELD E MORGAN, 1990):

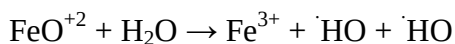
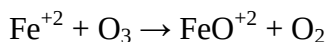
- Para o peróxido de hidrogênio (reação Fenton)



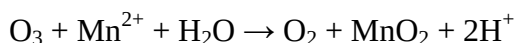
e



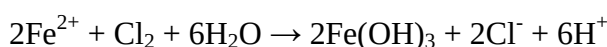
- Para ozônio



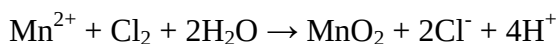
e



- Para gás cloro



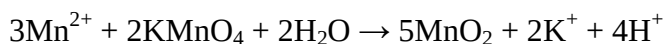
e



- Para o permanganato de potássio



e



Os produtos são aplicados por injetor em linha através de uma bomba dosadora, sendo a solução posteriormente conduzida para um tanque de contato, sendo que, o tempo de permanência requerido neste ponto depende das características da água e do oxidante aplicado. Após este tempo, a água deverá passar por processo de filtração direta, com meios filtrantes usuais ou especiais, ou ainda, combinados (CONNER, 2000).

Na Figura 07, é apresentado um esquema de um sistema de oxidação química seguida de filtração direta e, na Figura 08, a imagem de uma planta de tratamento.

FIGURA 07 – Esquema de um sistema de oxidação química e filtração pressurizada



Fonte: NATURALTEC, 2015.

FIGURA 08 – Planta de tratamento por oxidação química e filtros de pressão



Fonte: NATURALTEC, 2015.

As desvantagens do processo de oxidação química e filtração são: (1) o alto custo inicial de implantação e de operação para altas vazões; (2) ampliação do tempo de tratamento da estação de tratamento de água; (3) implementação de tempos adicionais de detenção e tratamento complementar com utilização de meios filtrantes especiais; (4) aumento no custo de energia elétrica da estação, uma vez que, o sistema operará automatizado no caso de utilização de filtros pressurizados (EL-NAGGAR, 2010; AWWA, 2003).

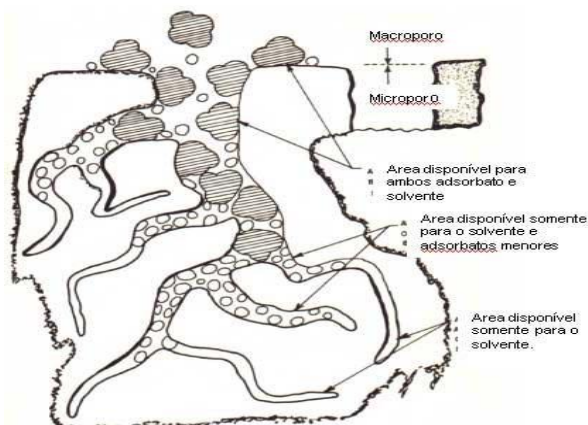
3.6.4. Oxidação catalítica em meio filtrante

A catálise é o aumento da velocidade de uma reação devido à adição de uma substância (catalisador). Existem dois tipos de catálise, a saber: (1) a homogênea, na qual o catalisador se dissolve no meio em que ocorre a reação; (2) e heterogênea que ocorre próximo ou na superfície entre duas fases, ou por intermédio de uma interface, como por exemplo, através de adsorção dos materiais reagentes (MCNAUGHT E WILKINSON, 1997).

Na oxidação catalítica, o processo de filtração, sobre pressão e temperatura controlada, propriamente dito, é o agente empreendedor do processo de remoção, através da ação adsorvente de meios filtrantes específicos (Figura 09) (CONNER, 2000).

Este método convencional de oxidação catalítica heterogênea em meio filtrante, também conhecido por filtração adsortiva, pode ocorrer de forma física e de forma química. Na primeira, forma física, a adsorção é reversível, pois ocorre a formação de multicamadas no meio adsorvente, já na segunda, forma química, há a ocorrência de interações iônicas entre o meio adsorvente e o adsorvato, formando monocamadas, sendo este processo denominado de quimissorção (VITALI, 2008).

FIGURA 09 – Exemplo de um grão de um material adsorvente



Fonte: adaptado de AlphaCarbo Industrial Ltda., 2014.

Um sistema de filtração adsortiva se destaca dos outros métodos convencionais, apresentados anteriormente, para tratamento de águas de abastecimento, por: ser mais compacto e ter um menor tempo de ciclo de tratamento; os meios filtrantes têm menor custo, por exemplo, que uma resina utilizada em permuta iônica; não necessita de uma unidade de decantação prévia, como no caso da aeração e oxidação química; o sistema de automatização é mais simplificado. Contudo, se assemelha aos processos anteriores por utilizar filtros com meios filtrantes específicos que podem requerer regeneração e/ou reativação periódicas (TEKERLEKOPOULOU e VAYENAS, 2007; SHARMA, 2001; CONNER, 2000).

Na Figura 10, é apresentada a imagem de uma planta de tratamento por oxidação catalítica em meio filtrante.

FIGURA 10 – Planta de tratamento por oxidação catalítica e filtros de pressão



Fonte: CONTROLL MASTER, 2014.

Os meios filtrantes específicos mais utilizados são:

- Manganite – É um dos materiais mais antigos para remoção de ferro, manganês e/ou sulfito de hidrogênio. O elevado estado de oxidação do manganês e o oxigênio disponível do próprio meio filtrante ($\text{MnO}[\text{OH}]$) permitem a reação. Neste tipo de filtros, a capacidade de oxidação deve ser periodicamente restabelecida, quer através de lavagem contra corrente com água (que contenha uma concentração razoável de O_2), quer passando pelo filtro uma solução de hipoclorito de sódio, não sendo aconselhável a sua aplicação em sistemas de produção de vapor. Atualmente, ainda se encontram em utilização este tipo de materiais, comercialmente pode-se citar o *Pyrolox*[®], sendo importados, nomeadamente os do tipo “*Pyrolusite*” (MnO_2) (CONNER, 2000).

- Zeólitas Sintéticas – Normalmente, designadas de “*Manganese Greensands*”, algumas das formas de zeólitas de sílica gel e resina catiônica poliesterénica importados podem ser utilizadas como camada para filtros de oxidação catalítica, como a *Green Sand Plus*[®], que possui um preço elevado. Este tipo de material é regenerado com sulfato de manganês ou permanganato de potássio, contudo, recentemente foi inserido no mercado zeólitas a base de alumina que não necessitam deste processo de regeneração (INVERSAND COMPANY, 2014; ZEOCELL, 2014).
- Dióxido de Manganês – Habitualmente, comercializados como *Birm*[®], *Aquamandix*[®], *CLACK MTM*[®], entre outros, são meios filtrantes importados que operam por oxidação catalítica, regeneráveis como os descritos anteriormente, a exceção do *Birm*[®], que também pode ser utilizado em filtros a gravidade, contudo não pode ser pré-oxidado com oxidantes a base de cloro, que provocam o esgotamento do seu revestimento catalítico. A concentração mínima de oxigênio dissolvido para estas aplicações é de cerca de 15,00% do valor do ferro total dissolvido. Este tipo de produto não é recomendado para a remoção de sulfito de hidrogênio da água. De um modo geral, este tipo de material filtrante é sensível ao valor de pH que deverá situar-se próximo da neutralidade ou na zona levemente alcalina. Para remoção de ferro, o pH ideal é aproximadamente 7,50 sendo preferível no caso do manganês que seja 8,50 (CLACK CORPORATION, 2014; ZEOCELL, 2014);
- Carvão Ativado e Carvão Adsorvente – o primeiro de origem vegetal e o segundo de origem mineral, são materiais que têm sido utilizados como meios filtrantes para remoção de ferro em baixas concentrações, até 1,50 mg.L⁻¹ (MADEIRA, 2003). Sua capacidade adsortiva está associada à alta porosidade destes materiais (YARDIM *et al.*, 2003). Possuem um baixo custo, quando comparados aos outros meios filtrantes, necessitam de pré-oxidação e operam em filtros pressurizados (STRELKO E MALIK, 2002);
- Zeólitas Naturais – são minerais com estrutura tridimensional e altamente porosos que tem capacidade de remoção de íons metálicos por possuir seletividade iônica, cadeia bem definida, estabilidade térmica e não necessitar de regeneração (DIMIRKOU E DOULA, 2008; OLIVEIRA E RUBIO, 2007). Algumas das zeólitas naturais importadas e utilizadas no Brasil são a Controll M.F.374[®],

KLINOPUR-Mn[®] e WATERCELL-ZF-0410[®] (CONTROLL MASTER, 2014; CELTA BRASIL, 2014).

Dantas *et al.* (2011) verificaram que para águas que apresentem elevadas concentrações de matéria orgânica dissolvida, o ferro e o manganês complexados não são removidos por um sistema de ciclo completo ou filtração direta, mesmo com a adição de pré-oxidação com cloro. Em adição, comprovaram que um sistema de coagulação com pH mais ácido, filtração em areia e filtração em carvão ativado granular seria mais eficiente na remoção de ferro e manganês complexados com matéria orgânica dissolvida, produzindo água com cor aparente inferior a 1 uH e turbidez inferior a 0,50 uT.

Babel e Kurniawan (2003) comprovaram a eficiência de utilização de diversos adsorventes de baixo custo, a base de Zeólita natural, na remoção de metais pesados, em comparação ao carvão ativado granular.

Taffarel e Rubio (2009), ao analisarem a capacidade adsorptiva de Zeólitas naturais, verificaram que as Zeólitas do tipo clinoptilota e mordenita apresentam maior capacidade para adsorção de manganês, já para remoção conjunta com ferro, a clinoptilota e a phillipsita são as mais predispostas.

Vistuba *et al.* (2015), em estudo comparativo de filtração em camada única com água decantada, verificaram que a Zeólita natural Controll M.F.374[®] e o CAG Carbotrat-P são eficientes na remoção de ferro e manganês.

As Zeólitas naturais, quando modificadas por processos físicos ou químicos, podem ampliar a sua predisposição de adsorção, como por exemplo, adsorção de compostos nitrogenados, adequando assim seu uso para outros tipos de tratamento, como o tratamento de efluentes industriais e de esgoto sanitário (WANG E PENG, 2010).

O Quadro 02 apresenta um comparativo acerca das técnicas apresentadas anteriormente para remoção de ferro e manganês de águas de abastecimento.

QUADRO 02 – Comparação entre as técnicas convencionais de remoção de ferro e manganês

Processo	Tempo	Nível Tecnológico	Eficiência	Custo	Regeneração e condicionantes
Permuta iônica ⁽¹⁾	Lento	Alto	Média	Elevado	Sim, mais de 3
Aeração	Lento	Baixo	Baixa	Baixo	Sim, menos de 3
Oxidação química ⁽¹⁾	Rápido	Alto	Alta	Moderado	Sim, mais de 3
Oxidação ⁽¹⁾⁽²⁾ catalítica	Rápido	Médio	Alta	Moderado	Sim, menos de 3

Fonte: AWWA, 2011; MCGIVNEY E KAWAMURA, 2008; CONNER, 2000.

(1) meio filtrante com afinidade para processo adsorptivo;

(2) adsorção química (quimissorção) e física.

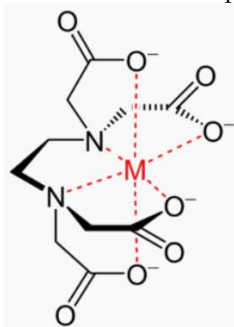
3.6.5. Outros processos de remoção de ferro e manganês

Como processos alternativos de remoção de ferro e manganês pode-se citar:

- Filtração Biológica – através de bioadsorção seletiva, utilizando mídias filtrantes que contenham bactérias, fungos e/ou algas bioadsorventes, que promovem processos de troca iônica, complexação, adsorção, micro precipitação e interações eletrostáticas (WANG E CHEN, 2009; VIJAYARAGHAVAN E YUN, 2008). As desvantagens deste método é o longo período de tempo demandado para a formação do biofilme, cerca de meses, e a hipersensibilidade dos bioadsorventes às pequenas alterações ambientais (TEKERLEKOPOULOU *et al.*, 2008);
- Filtração em membranas – é uma técnica nova no Brasil, para tratamento de água de abastecimento, que utilizam membranas constituídas de cerâmica ou material polimérico, com diferentes níveis de porosidade, que operam como barreiras seletivas, promovendo a retenção de partículas de difícil remoção. Para remoção de ferro e manganês, os processos de nanofiltração e eletrodialise, que utilizam membranas, são os mais eficientes. Necessitam de sistema de pré-oxidação e tanque de detenção, bem como, de sistema de regeneração. Sua principal desvantagem é o alto custo de investimento e operação do sistema de filtração por membrana.

Em adição, o processo de quelação tem sido utilizado pelas companhias de saneamento como uma alternativa para remoção de ferro e manganês. Este processo consiste na adição de um quelante à água filtrada (SANEPAR, 2013b).

FIGURA 11 – Exemplo da estrutura de um quelante



Fonte: WIKIPEDIA, 2015.

O quelante é um composto químico formado por um íon metálico ligado à uma estrutura heterocíclica de compostos orgânicos como aminoácidos, peptídeos ou polissacarídeos (PUROLITE, 2009) (Figura 11).

O processo consiste no encapsulamento dos íons metálicos de interesse pelo quelante. A estrutura formada após a quelação é chamada “núcleo quelado”, expressão essa derivada da palavra grega *khele*, significando garra em forma de pinça. No tratamento de água para abastecimento, os quelantes/complexantes mais utilizados são: Ácido Diaminatetracético – EDTA, ácido ascórbico, ácido cítrico e polifosfatos (SANEPAR, 2013b).

A principal desvantagem desta técnica é a deposição futura destes núcleos quelados na rede de distribuição, causando sua incrustação, ou em unidades de reservação, causando diminuição do volume útil, bem como, em processos de manobra da rede, manutenções ou adição de outros produtos químicos, estes núcleos quelados podem ser rompidos e liberarem o íon metálico capturado (AWWA, 2011).

A Figura 12 mostra um exemplo de tubulação incrustada após contínuo processo de quelação e reservatório com desprendimento de material quelado depositado.

FIGURA 12 – Exemplo de tubulação incrustada e reservatório com material quelado depositado



Fonte: a autora.

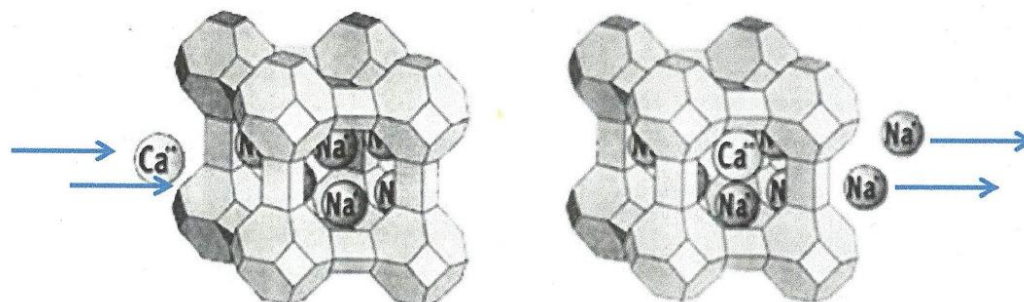
3.7. FILTRAÇÃO ADSORTIVA UTILIZANDO ZEÓLITA NATURAL

Dentre os métodos convencionais e alternativos para remoção de ferro e manganês, apresentados anteriormente, o que se apresenta como mais simplificado tecnicamente para o tratamento de águas de abastecimento é a filtração adsortiva utilizando Zeólita natural (INGLEZAKIS E ZORPAS, 2014).

A Zeólita natural é um mineral, com estrutura tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , presente em certas rochas vulcânicas, com interesse recente sob a ótica de prospecção (INGLEZAKIS E ZORPAS, 2014; MONTE E RESENDE, 2005). A ocorrência de cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos, em associação ao alumínio trivalente em sua

composição, conferem à Zeólita natural a propriedade de troca iônica (Figura 13) (DAL BOSCO *et al.*, 2004).

FIGURA 13 – Representação esquemática de troca iônica



Fonte: MONTE E RESENDE, 2005.

As suas propriedades físico-químicas, tais como, cristalinidade, estabilidade térmica, cadeia bem definida, alto grau de hidratação, baixa densidade, alta porosidade e seletividade iônica, fazem com que este material tem uma excelente capacidade de remoção de íons metálicos, tais como: íons de cálcio e magnésio, para abrandamento de águas, íons de ferro, manganês e enxofre, íons de cromo, cádmio e chumbo (SOLACHE-RÍOS *et al.*, 2010; DIMIRKOU E DOULA, 2008; FONSECA *et al.*, 2006; CORTES-MARTINEZ *et al.*, 2004; BARBEL E KURNIAWAN, 2003).

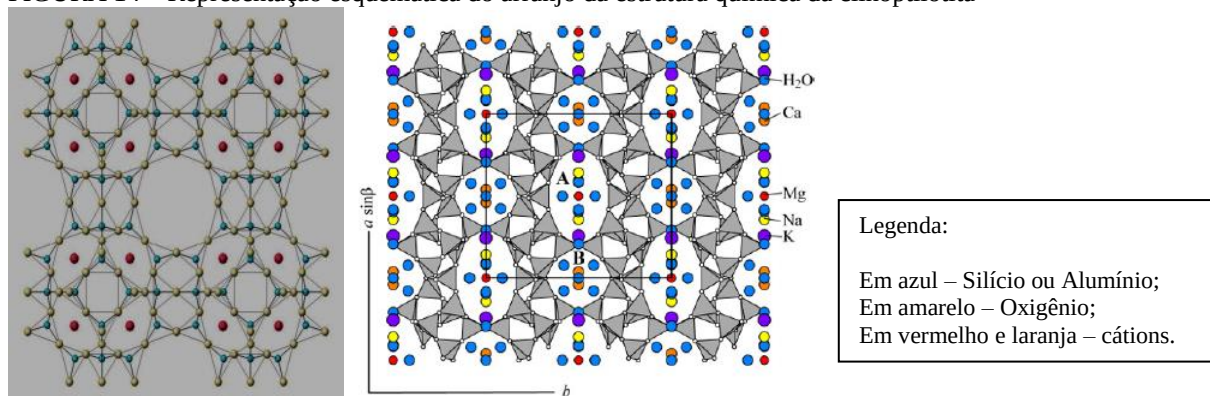
Destacam-se, nestes casos, as espécies clinoptilolita, considerada a mais abundante, phillipsita, cabazita e modernita, pela possibilidade de reutilização sem perda da capacidade de adsorção, por ser facilmente ativada ou ampliada sua capacidade de adsorção (catálise) por oxidantes a base de cloro, sem sofrer desagregamento de camadas (INGLEZAKIS E ZORPAS, 2014; WANG E PENG, 2010; TAFFAREL E RUBIO, 2009).

Os principais produtores de Zeólitas naturais são em primeiro lugar a China, em segundo lugar o Japão e a Coreia e em terceiro lugar Cuba, sendo que também há ocorrência de jazidas em outros países como a Turquia, África do Sul e Canadá. No Brasil, a prospecção de Zeólitas ainda encontra-se em fase de levantamento, sendo indicadas como regiões promissoras a Formação Corda na Bacia do Parnaíba, no Maranhão e Tocantins, a Formação Andantina na Bacia do Paraná, em São Paulo, e a Formação Botucatu na Bacia do Paraná (CELTA BRASIL, 2014; INGLEZAKIS E ZORPAS, 2014; TAFFAREL E RUBIO, 2009).

Dentre as espécies de Zeólitas naturais citadas, a clinoptilolita e a phillipsita (Figura 14) são as mais indicadas para tratamento de água que contenham ferro e manganês, por ter maior predisposição de troca iônica com íons destes metais e suas formas oxidadas

(INGLEZAKIS E ZORPAS, 2014), sendo que a clinoptilotita apresenta melhor eficiência para elevadas concentrações de manganês (BARLOKOVÁ E ILAVSKÝ, 2010; DOULA, 2006; CABRERA *et al.*, 2005; ERDEM *et al.*, 2004).

FIGURA 14 – Representação esquemática do arranjo da estrutura química da clinoptilotita



Fonte: MONTE E RESENDE, 2005.

O meio filtrante comercial, de matriz zeolítica do tipo clinoptilotita, denominado WATERCELL-ZF-0410[®], apresentam densidade em torno de 0,98 g.cm⁻³ e granulometria de 0,40 a 1,00 mm (CELTA BRASIL, 2014), mais fino do que o carvão antracito utilizado como material de segunda camada em filtros rápidos descendentes a gravidade, a saber, granulometria de 0,80 a 1,10 mm (CARBOCRI, 2014).

Uma proposta de configuração menos complexa e eficiente para remoção de ferro e manganês de águas de abastecimento seria a simplificação do método convencional mais vantajoso, a saber, oxidação catalítica em meio filtrante, utilizando um material adsorvente, a saber, a Zeólita natural, em uma unidade convencional de filtração, a saber, um filtro rápido descendente a gravidade de dupla camada, com troca somente do material de segunda camada sem alterações significativas de sua tipologia construtiva e operacional (carreira de filtração, carga hidráulica, processo de lavagem, oxidação a base de cloro etc.).

Diante do exposto, a técnica selecionada para a pesquisa de remoção de ferro e manganês foi a de oxidação catalítica em meio filtrante, visando à adaptabilidade da técnica de filtração adsorptiva à filtração convencional.

Como material adsorvente foi selecionado a Zeólita WATERCELL-ZF-0410[®], clinoptilotita proveniente de Cuba, fornecido pela empresa Indústria Celta Brasil Ltda., localizada em Cotia – SP, por possuir características físicas semelhantes à do carvão antracito.

A composição química e as características físicas desta Zeólita são apresentadas no Quadro 03, a seguir.

QUADRO 03 – Composição química e características físicas da Zeólita WATERCELL-ZF-0410[®]

Composição Química (%)		Características Físicas	
SiO ₂	62,36	Ponto de Fusão	1300 °C
Al ₂ O ₃	13,14	Massa específica aparente	0,98 g.cm ⁻³
Fe ₂ O ₃	1,63	pH	7,60
CaO	2,72	Capacidade de troca catiônica (CTC)	1,57 meq.g ⁻¹
MgO	1,22	Granulometria	0,40 a 1,00 mm
Na ₂ O	3,99	Coefficiente de desuniformidade	1,45
K ₂ O	1,20	Altura do meio filtrante	0,80 m
TiO ₂	0,45	Expansão na retrolavagem	de 20% a 30%
FeO	0,81	pH aconselhável para remoção de Fe	6,80
CaO	5,78	pH aconselhável para remoção de Mn	8,50
P ₂ O ₅	0,09	Oxidação recomendada de cloro	1,00 mg.L ⁻¹ a 2,00 mg.L ⁻¹
H ₂ O	3,44	Custo	R\$ 15,00 / kg

Fonte: CELTA BRASIL, 2014; CABRERA *et al.*, 2005.

Em adição, o fabricante da Zeólita WATERCELL-ZF-0410[®] indica que a vida útil média deste material, nas condições operacionais recomendadas, seriam de 6 anos, considerando a proporção de 100 kg de material para cada 1 m³.h⁻¹ de vazão, bem como, a eficiência deste material seria para concentrações máximas do ferro na água de 6,00 mg.L⁻¹ e de manganês de 2 mg.L⁻¹.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas de pesquisa executadas foram:

- Caracterização morfológica e elementar do material adsorvente e o seu comparativo, a saber, o carvão antracito, através de microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV-FEG) e de espectroscopia de energia dispersiva (EDS);
- Caracterização física do material adsorvente e o seu comparativo, a saber, o carvão antracito, através de ensaios de granulometria, massa específica, tamanho efetivo e coeficiente de desuniformidade;
- Determinação da composição de lixiviados gerados pelo material adsorvente e o seu comparativo, a saber, o carvão antracito;
- Ensaios de filtração descendente adsortiva em escala piloto, com o adsorvente em estudo (Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®]), para determinação de parâmetros operacionais e da eficiência de remoção de ferro e manganês.

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

4.1. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ELEMENTAR

Na produção ou análise de materiais, é necessária a avaliação de sua microestrutura, a fim de identificar as correlações microestrutura – defeitos – propriedades do material, bem como, prever as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas. Uma das técnicas mais utilizadas para este tipo de análise é a Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV (GOLDESTINE *et al.*, 1992).

Na MEV, a amostra a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons. Como resultado da interação deste feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas (elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons *Auger*, fótons, raios X característicos, etc.). Estas radiações são captadas e fornecem informações características sobre a amostra, tais como: topografia da superfície, composição, cristalografia, etc. (GOLDESTINE *et al.*, 1992). Uma das opções de MEV é a Microscopia de

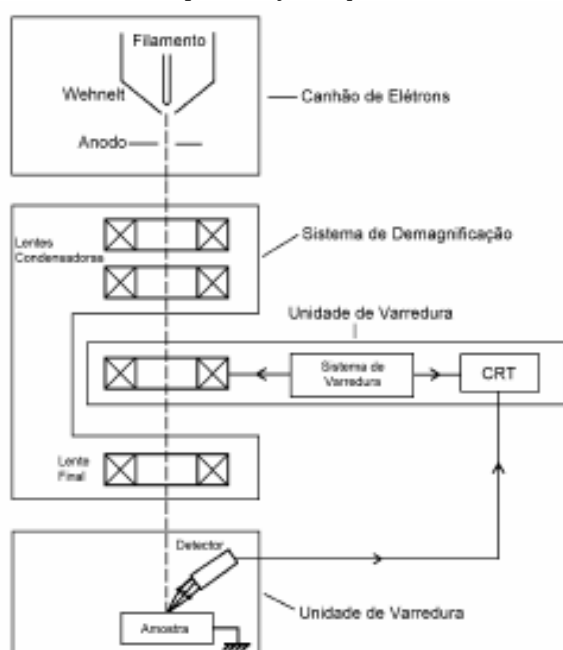
Alta Resolução ($> 10.000X$) com emprego da varredura por efeito de campo (*field emission electron gun* – FEG).

A detecção dos raios X emitidos pela amostra pode ser realizada pela medida de sua energia dispersiva (*energy dispersive spectroscopy* – EDS), para identificação da composição química da amostra. Na EDS, considera-se que acima de 10% em peso um elemento esteja presente em grande quantidade, entre 1 e 10% em pequena quantidade e menor que 1% apenas traços (DEDAVID *et al.*, 2007).

A caracterização por MEV-FEG foi realizada em um microscópio eletrônico de alta resolução com uma configuração com detector de micro análise EDS, da marca *TESCAN*, modelo *MIRA3*. O recobrimento homogêneo das amostras foi efetuado com uma camada fina de ouro-paládio (Au/Pd), em média de 8 nm, pelo método de *Sputtering*, por um tempo de 19 segundos, em um metalizador a plasma da marca *QUORUM*, modelo *Polaron SC7620*, no Complexo de Laboratórios Multiusuários – C-Labmu, da Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG. O método utilizado para a caracterização morfológica e elementar dos materiais em análise foi o descrito na ASTM E1382-97 (ASTM, 1997). Todos os procedimentos de caracterização morfológica elementar foram realizados em triplicata, com todos os equipamentos previamente calibrados.

Na Figura 15, é apresentado, esquematicamente, os componentes do microscópio eletrônico de alta resolução utilizado.

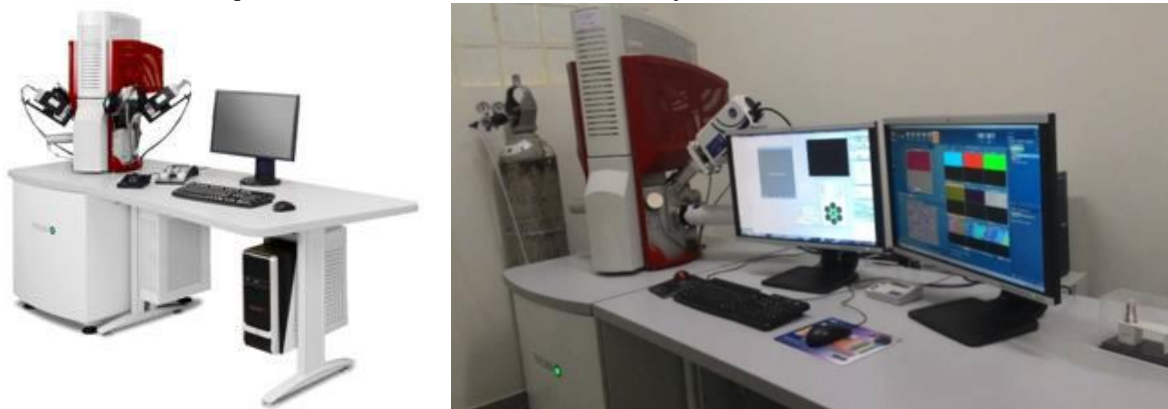
FIGURA 15 – Representação esquemática do microscópio microeletrônico de varredura de alta resolução



Fonte: Adaptado de GOLDESTINE *et al.*, 1992.

Nas Figuras 16 a 17, são apresentadas as imagens dos equipamentos utilizados supramencionados e dos ensaios.

FIGURA 16 – Microscópio eletrônico de varredura de alta resolução



Fonte: SHIMADZU, 2015; a autora.

FIGURA 17 – Metalização das amostras



Fonte: a autora.

4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

A determinação das características físicas granulométricas do meio filtrante é indispensável para a seleção de materiais e elaboração de projetos de filtros para tratamento de água.

Assim, foram realizados ensaios de caracterização física do material adsorvente, a saber, a Zeólita WATERCELL-ZF-0410[®], que foi fornecida pela empresa Indústrias Celta Brasil Ltda., situada em Cotia – SP, e de seu comparativo o carvão antracito utilizado na ETA-Iapó.

Os ensaios de caracterização física foram realizados no Laboratório de Mecânica dos Solos da Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, segundo os procedimentos descritos nas normas brasileiras da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, a saber: NBR-7.181/1994 – Ensaio de Granulometria; NBR-14.234/1998 – Ensaio de Determinação de massa específica, tamanho efetivo e coeficiente de desuniformidade (ABNT,

1998, 1994). A granulometria utilizada do material adsorvente para os ensaios foi de 0,4 – 1,0 mm.

Como se tratavam de amostras deformadas e secas, foram utilizados 2,00 kg de amostra para cada ensaio. Inicialmente, foi efetuado o quarteamento das amostras até a obtenção da amostra representativa de 125,00 g de massa seca. Na Figura 18, é apresentada a sequência do processo de quarteamento.

FIGURA 18 – Quarteamento das amostras



Fonte: a autora.

Para o peneiramento foram utilizadas as peneiras da série de *Tyler* #14, #28, #48, #100 e #200, onde a peneira de maior abertura permitia a passagem 100% dos grãos da amostra e as demais aberturas foram equiespaçadas seguindo uma progressão geométrica, com a peneira de menor abertura com dimensão imediatamente inferior ao tamanho estipulado da menor partícula.

O tempo de peneiramento foi de 10 minutos para cada ensaio. Os grãos retidos em cada peneira foram recolhidos e pesados. Para a pesagem foi utilizada uma balança semi-analítica com precisão de 0,01 g.

Todos os procedimentos de caracterização física foram realizados em triplicata, com calibração prévia de todos os equipamentos utilizados. A Figura 19 apresenta o processo de peneiramento e pesagem.

FIGURA 19 – Peneiramento das amostras



Fonte: a autora.

Foram calculadas, em seguida, as porcentagens acumuladas retidas em cada peneira e no prato de fundo para efetuar o traçado da curva granulométrica do material em escala semi-logarítmica. Para o cálculo das porcentagens foi utilizada a equação (1) (NOGUEIRA, 2005):

$$P_{r(\#i)} = \left(\frac{M_{S(\#i)}}{\sum M_{S(\#i)}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde,

$P_{r(\#i)}$ = porcentagem retida na peneira “i” ou no prato de fundo [%]

$M_{S(\#i)}$ = massa de sólidos retida na peneira “i” ou no prato de fundo [g]

$\sum M_{S(\#i)}$ = somatório das massas dos sólidos retidos em cada peneira e no prato de fundo [g]

Da curva de granulometria, foram obtidos os tamanhos efetivos D_{10} , D_{30} e D_{60} de interesse para análise de materiais granulares para compor meios filtrantes.

O coeficiente de desuniformidade dos materiais analisados foi calculado a partir da equação (2) (NOGUEIRA, 2005):

$$C_D = D_{60}/D_{10} \quad (2)$$

Onde,

C_D = coeficiente de desuniformidade

D_{60} = diâmetro abaixo do qual de situam 60% em peso das partículas [mm]

D_{10} = tamanho efetivo equivalente a 10% do material passante [mm]

O coeficiente de curvatura foi calculado utilizando a equação (3), a seguir (NOGUEIRA, 2005):

$$C_C = \frac{(D_{30})^2}{D_{10} \times D_{60}} \quad (3)$$

Onde,

C_C = coeficiente de curvatura

D_{30} = diâmetro abaixo do qual de situam 30% em peso das partículas [mm]

A massa específica foi obtida a partir da equação (4), a seguir (NOGUEIRA, 2005):

$$\rho = M_T/V \quad (4)$$

Onde,

ρ = massa específica seca [g.cm⁻³]

M_T = massa total da amostra [g]

V = volume total da amostra [cm³]

Na Tabela 01, são apresentadas as características físicas e operacionais fornecidas pelo fabricante acerca do carvão antracito.

TABELA 01 – Características físicas e operacionais do carvão antracito, segundo o fabricante

Parâmetro	Característica
Granulometria [mm]	0,80 a 1,10
Tamanho efetivo [mm]	1,00
Coeficiente de desuniformidade	1,40
Tamanho do grão menor [mm]	0,71
Tamanho do grão maior [mm]	2,83
Coeficiente de esfericidade	0,65
Porosidade [%]	45 a 50
Coloração	Cinza escuro
Forma	Granular
Densidade aparente [g.cm ⁻³]	0,85
Ponto de fusão [°C]	3.500
Dureza [Mohs]	2,70
Custo [R\$.kg ⁻¹]	7,60
Velocidade de lavagem [m.min ⁻¹]	Não informado
Tempo de lavagem [min]	Não informado
Expansão do leito de lavagem [%]	Entre 15 e 20
Taxa de filtração [m ³ .m ⁻² .h ⁻¹]	10 a 20
Vida útil máxima [anos]	10

Fonte: adaptado CARBOCRI, 2014.

Na Tabela 02, são apresentados os dados fornecidos pelo fabricante acerca da Zeólita WATERCEL-ZF-0410®.

TABELA 02 – Características físicas e operacionais da Zeólita WATERCEL-ZF-0410®, segundo o fabricante

Parâmetro	Característica
Granulometria [mm]	0,40 a 1,00
Tamanho efetivo [mm]	0,65
Coeficiente de desuniformidade	1,45
Tamanho do grão menor [mm]	0,30
Tamanho do grão maior [mm]	2,50
Coeficiente de esfericidade	0,65
Porosidade [%]	40 a 60
Coloração	Marrom escuro
Forma	Granular
Densidade aparente [g.cm ⁻³]	0,98
Ponto de fusão [°C]	1.300
Dureza [Mohs]	3,50
Custo [R\$.kg ⁻¹]	15,00
Velocidade de lavagem [m.min ⁻¹]	0,50 a 0,70
Tempo de lavagem [min]	Entre 6 e 10
Expansão do leito de lavagem [%]	Entre 15 e 20
Taxa de filtração [m ³ .m ⁻² .h ⁻¹]	10 a 15
Vida útil máxima [anos]	6

Fonte: adaptado CELTA BRASIL, 2014.

Em termos de custos para substituição do carvão antracito pela Zeólita, considerando os dados dos fabricantes apresentados nas Tabelas 01 e 02, pode-se inferir um custo adicional imediato de R\$ 7,40 / kg.

4.3. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO DOS MATERIAIS FILTRANTES CARVÃO ANTRACITO E ZEÓLITA

No processo de tratamento de água, em uma estação de tratamento de ciclo completo, são gerados resíduos, com uma parcela de sólidos suspensos sedimentáveis, nos procedimentos de descarga de decantadores, lavagem de filtros, drenagens parciais de canais e câmaras, lavagem de tanques de produtos químicos e descarte de água tratada que não atende aos padrões de potabilidade (RICHTER, 2001).

No Brasil, os resíduos produzidos nas estações de tratamento de água são classificados como resíduos sólidos (RICHTER, 2001). Considerando a disposição final deste resíduo, uma das análises a ser efetuada é a determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de ensaios de lixiviação (DI BERNARDO E PAZ, 2009; ABNT, 2004).

Os ensaios de lixiviação foram realizados no Laboratório de Química L-30 (DEQUIM), da UEPG, com amostras secas do carvão antracito e da Zeólita em estudo, segundo o que descreve a norma brasileira NBR-1.005/2004 (ABNT, 2004), com adequação do procedimento de “Lixiviação para resíduos contendo teor de sólidos igual a 100%” para análise de material granular, uma vez que, a norma supramencionada trata da determinação de lixiviados de resíduos sólidos.

O método utilizado da norma foi o de lixiviação para resíduos contendo teor de sólidos igual a 100% e sem voláteis, realizados em quatro etapas, a saber: preparação do extrato lixiviado, agitação, filtração a vácuo, determinação dos parâmetros.

Foram utilizadas 100,00 g de amostra e uma solução de extração em quantidade 20 vezes a massa utilizada da amostra. A solução de extração utilizada foi o ácido acético glacial (HOAc) P.A.. Para controle do pH foram utilizados ácido clorídrico (HCl) P.A. a 1 mol – para acidificação mantendo a solução com pH em torno de $4,93 \pm 0,05$ – e hidróxido de sódio (NaOH) P.A. a 1 mol, para basificação da solução.

A mistura amostra/solução de extração foi aquecida a uma temperatura de 25 °C e agitada por 5 minutos em um agitador magnético. O volume da solução foi complementado, em balão volumétrico, com água deionizada, até completar 1,00 L de solução de lixiviado.

As soluções de lixiviado foram submetidas à agitação de 30 r.p.m., por 18 horas, a temperatura ambiente, em um Jarrest da marca MILAN, modelo JT-203. Em seguida, as soluções foram submetidas à filtração a vácuo. Foram efetuadas medidas de pH do filtrado, a fim de adequar as alíquotas à etapa posterior de preservação das amostras.

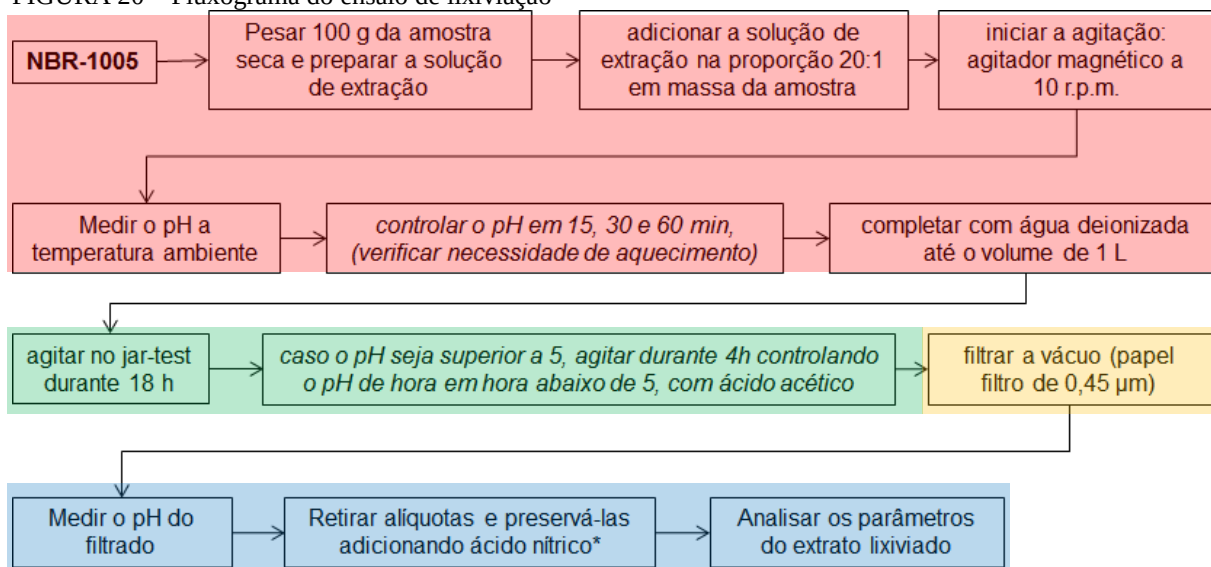
Como foram procedidas análise de metais, as amostras filtradas foram preservadas através de acidificação em uma pequena alíquota, conforme o estabelecido em *AWWA-APHA-WPCI-Standard methods for the examination of water and wastewater* (AWWA/ APHA, 2012). Para preservação das amostras filtradas foi adicionado o ácido nítrico (HNO_3) P.A. a 1 mol, até que a solução atingisse um pH em torno de $2 \pm 0,05$.

Em seguida, foi determinada e analisada a composição do extrato lixiviado (amostra filtrada preservada) através de espectrometria de massa. Estas análises foram terceirizadas e efetuadas pelo Laboratório TECLAB, localizado em São José dos Pinhais – PR, laboratório contratado pela Companhia de Saneamento do Paraná – Sanepar.

Todos os procedimentos do ensaio de lixiviação foram realizados em triplicada por par de amostra, com calibração prévia de todos os equipamentos utilizados.

Nas Figuras 20 a 23, são apresentados os procedimentos do ensaio de lixiviação.

FIGURA 20 – Fluxograma do ensaio de lixiviação

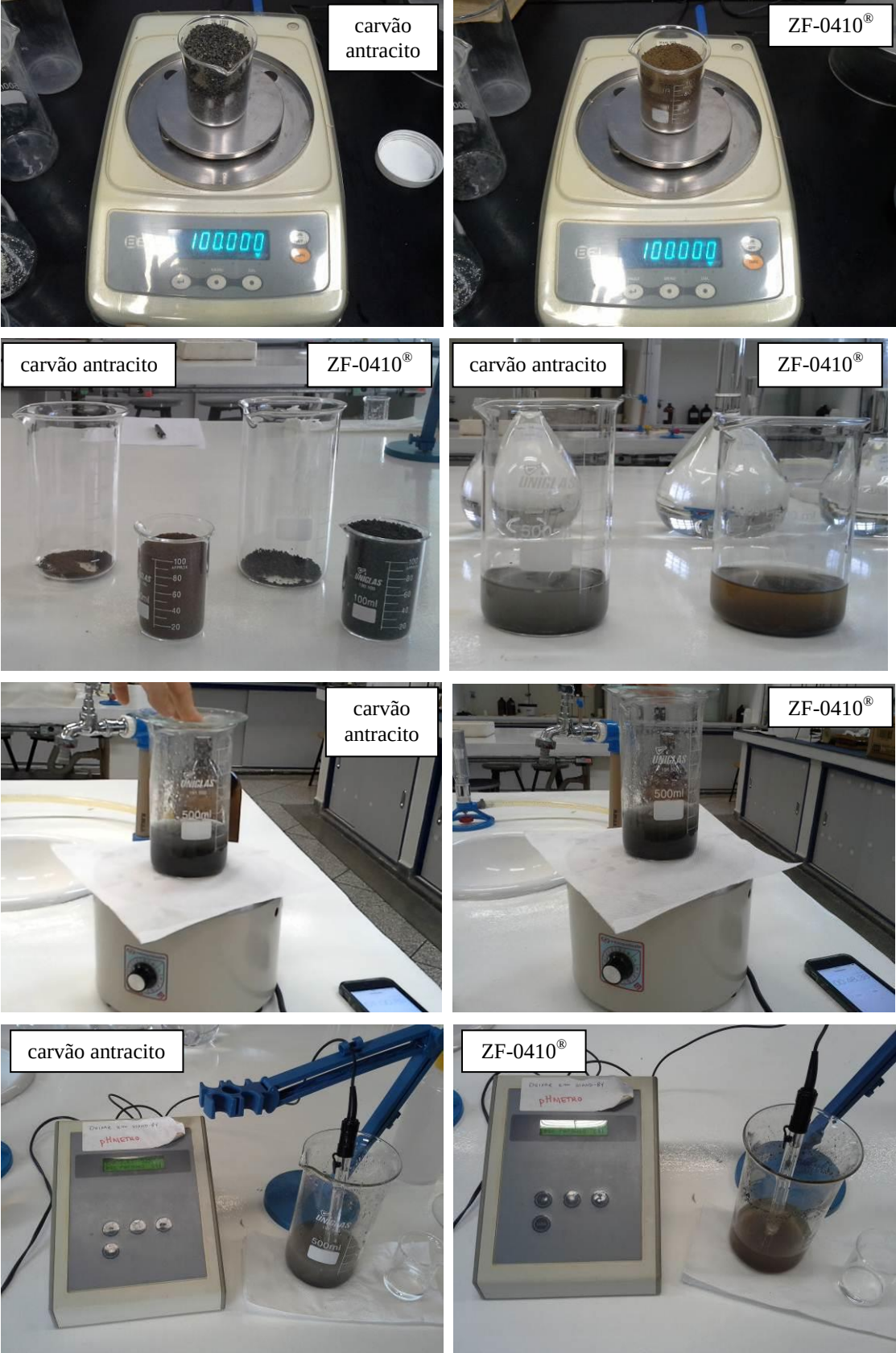


* O tempo máximo de armazenamento das amostras preservadas é de 180 (cento e oitenta) dias.

Legenda: primeira etapa; segunda etapa; terceira etapa; quarta etapa.

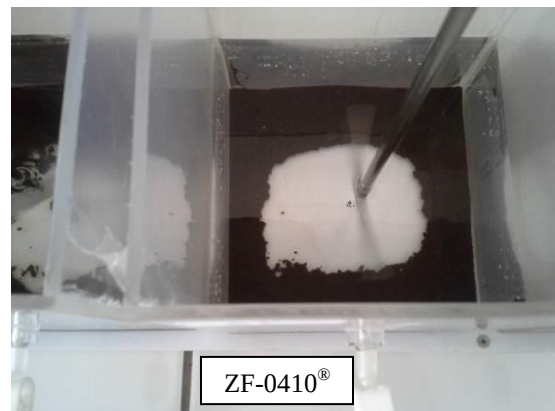
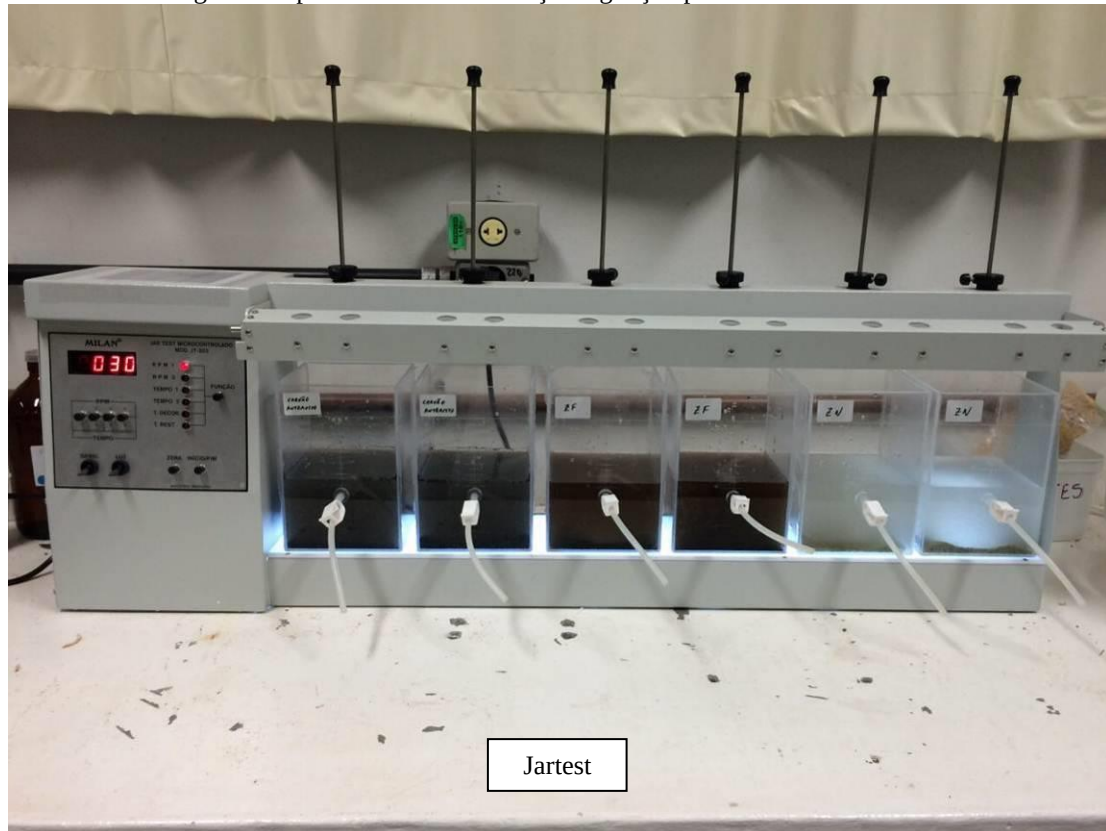
Fonte: a autora.

FIGURA 21 – Primeira etapa do ensaio de lixiviação: preparação do extrato lixiviado



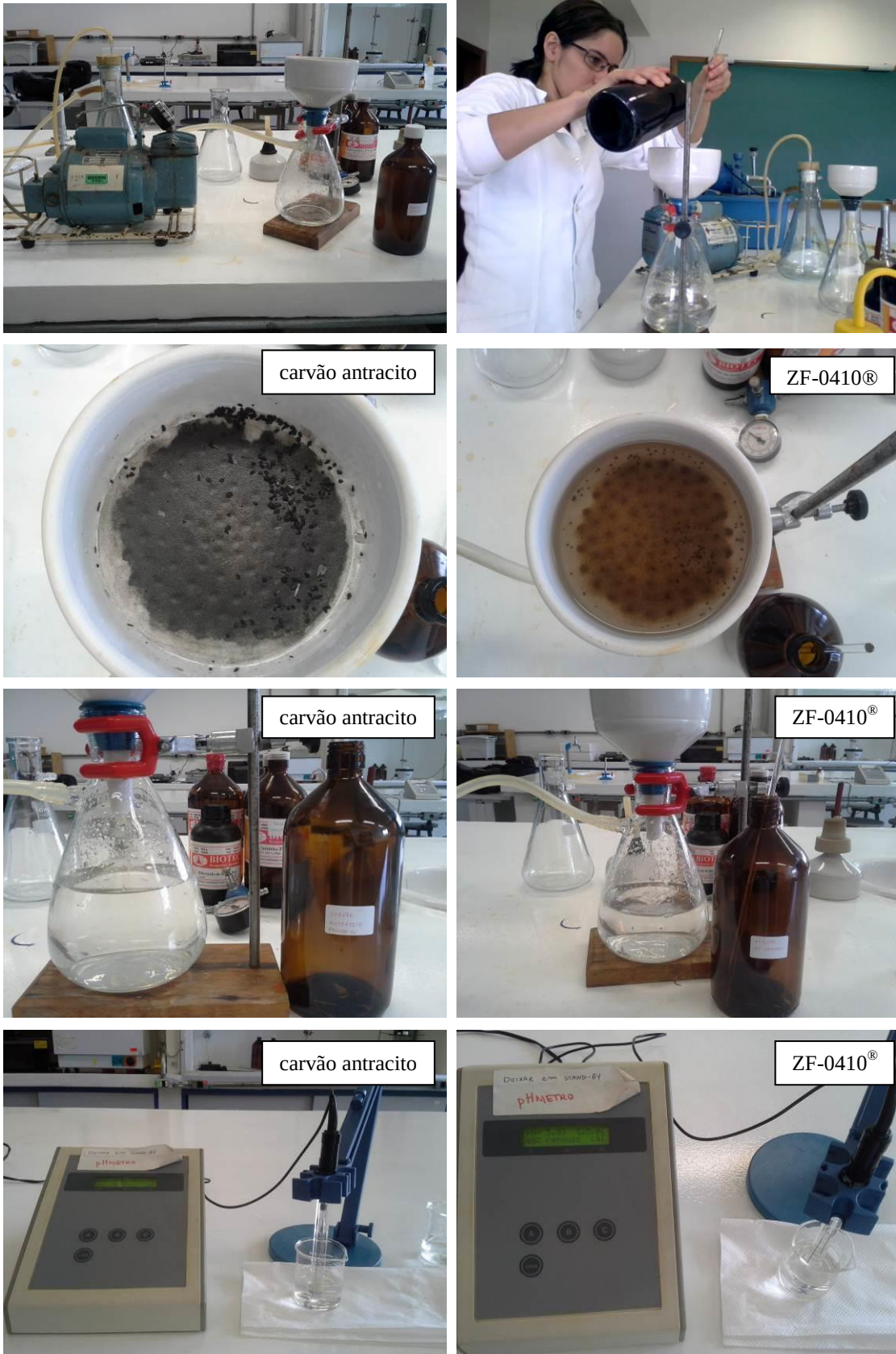
Fonte: a autora.

FIGURA 22 – Segunda etapa do ensaio de lixiviação: agitação por 18 h



Fonte: a autora.

FIGURA 23 – Terceira etapa do ensaio de lixiviação: filtração a vácuo e medida de pH



Fonte: a autora.

Em adição, não foi efetuada a caracterização das águas de lavagem tanto dos filtros da ETA, como do filtro piloto, sendo esta análise necessária para projeto do sistema de tratamento de efluentes (estação de tratamento de lodo – ETL).

4.4. FILTRAÇÃO EM ESCALA PILOTO

4.4.1. Projeto e implantação do Filtro Piloto

Foi projetado, confeccionado e instalado um filtro em escala piloto para determinação dos parâmetros operacionais de utilização da Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®], fornecida pela empresa Indústrias Celta Brasil Ltda., localizada em Cotia – SP, bem como verificação da sua eficiência na remoção de ferro e manganês.

Para que fosse possível efetuar a análise comparativa operacional do filtro piloto com o sistema de filtração da ETA-Iapó, foram fixadas as seguintes características para elaboração do projeto do filtro piloto:

- Filtro rápido, a gravidade, com filtração descendente e ação de profundidade;
- Dupla camada de filtração com areia e material adsorvente, em substituição ao carvão antracito;
- Meio suporte em camadas de brita graduada, sendo três camadas com granulometria decrescente no sentido ascensional;
- Operação em taxa constante, com encerramento da carreira de filtração em 16 horas (período operacional da ETA-Iapó);
- Água de operação do filtro piloto proveniente dos decantadores da ETA-Iapó;
- Lavagem do filtro piloto somente com água.

É recomendado pelo fabricante da Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®] uma taxa de filtração de 10 a 15 m³.m⁻².h⁻¹, em filtro fechado e camada única de Zeólita. Sendo assim, foram consideradas, de forma equitativa, para dimensionamento e ensaio do filtro piloto as taxas média de 125 m³.m⁻².dia⁻¹, mínima de 100 m³.m⁻².dia⁻¹ e máxima de 150 m³.m⁻².dia⁻¹.

Cabe ressaltar que, as taxas de filtração indicadas pelo fabricante resultarão em filtros com áreas maiores em escala real, quase o dobro, quando comparados com as taxas de filtração usuais para filtros rápidos de camada dupla.

A Equação 5 foi utilizada para o cálculo das vazões nominais (RICHTER E AZEVEDO NETO, 2007):

$$q = Q/A \quad (5)$$

Onde,

q = taxa de filtração [$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$]

Q = vazão nominal [$\text{m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$]

A = área do filtro [m^2]

Para o cálculo das vazões nominais de ensaio foi pré-fixado um diâmetro de 150 mm para o filtro piloto. Os cálculos resultaram nas seguintes vazões nominais de projeto: $Q_{\text{máx}} = 0,030 \text{ L.s}^{-1}$; $Q_{\text{méd}} = 0,025 \text{ L.s}^{-1}$; $Q_{\text{mín}} = 0,020 \text{ L.s}^{-1}$.

É recomendada pelo fabricante a altura de 0,80 m para o meio filtrante adsorvente, em filtro fechado e camada única de Zeólita, contudo, como o comparativo é o sistema de filtração em operação na ETA-Iapó, foram determinadas as alturas das camadas filtrantes de acordo com as recomendações técnicas para filtros rápidos convencionais.

A areia utilizada como primeira camada foi a mesma utilizada na ETA-Iapó. Na Tabela 03, são apresentadas as principais características físicas e operacionais da areia, segundo o fabricante.

TABELA 03 – Características físicas e operacionais da areia, segundo o fabricante

Parâmetro	Característica
Granulometria [mm]	0,60 a 1,20
Tamanho efetivo [mm]	0,40 a 0,60
Coefficiente de desuniformidade	1,40 a 1,60
Tamanho do grão menor [mm]	0,40
Tamanho do grão maior [mm]	1,40
Coefficiente de esfericidade	0,80
Porosidade [%]	35 a 45
Coloração	branca
Forma	Granular
Densidade aparente [g.cm^{-3}]	1,45
Ponto de fusão [$^{\circ}\text{C}$]	1.830
Dureza [Mohs]	7,00
Custo [$\text{R}\$. \text{kg}^{-1}$]	1,10
Velocidade de lavagem [m.mim^{-1}]	0,60 a 0,80
Tempo de lavagem [min]	Entre 10 e 15
Expansão do leito de lavagem [%]	Entre 20 e 30

Fonte: adaptado AQUASTORE, 2014.

Segundo a AWWA (2011), para filtros de camada dupla é recomendada uma altura da camada de areia de 0,15 a 0,30 m. Para esta pesquisa, foi adotado o valor intermediário de 0,20 m. Para a segunda camada, é recomendada uma altura de 0,60 a 0,80 m. De forma análoga, foi adotado o valor intermediário de 0,70 m.

Para verificação das alturas adotadas foi utilizada a relação apresentada na Equação (6), a seguir (DI BERNARDO E DANTAS, 2005):

$$\sum \left(\frac{L_{Zeólita}}{D_{10(Zeólita)}} + \frac{L_{areia}}{D_{10(areia)}} \right) \geq 1000 \Rightarrow \text{atende} \quad (6)$$

Onde,

$L_{Zeólita}$ = altura da camada de Zeólita [mm]

L_{areia} = altura da camada de areia [mm]

$D_{10(Zeólita)}$ = tamanho efetivo para Zeólita [mm]

$D_{10(areia)}$ = tamanho efetivo para areia [mm]

O cálculo desta verificação resultou em um valor de 1.100,48, para $D_{10(Zeólita)} = 0,95$ mm e $D_{10(areia)} = 0,55$ mm, adequado à relação apresentada.

Richter e Azevedo Neto (2007) recomendam uma altura total de camada suporte de 0,30 a 0,55 m, para filtros rápidos a gravidade. Considerando a perda de carga referente à utilização de uma placa perfurada telada como fundo falso, foi adotada uma altura total de camada suporte de 0,40 m, com a seguinte configuração no sentido ascensional:

- 0,100 m de brita graduada de 3/4" a 1.1/2";
- 0,100 m de brita graduada de 1/2" a 3/4";
- 0,075 m de brita graduada de 1/4 a 1/2";
- 0,075 m de brita graduada de 1/8" a 1/4";
- 0,050 m de camada torpedo com areia grossa.

A distribuição das subcamadas da camada suporte foi calculada utilizando a relação da Equação (7) (RICHTER E AZEVEDO NETO, 2007):

$$C = 300 \log(d) \quad (7)$$

Onde,

C = espessura da subcamada [mm]

d = diâmetro médio do material [mm]

A altura máxima de água sobre o meio filtrante, recomendada para filtros rápidos a gravidade e dupla camada, é de 1,80 a 2,40 m (RICHTER E AZEVEDO NETO, 2007). Foi adotado o valor intermediário de 2,20 m, o que resultou em uma altura útil total de filtro de 3,50 m.

Para a operação de lavagem, em camada única, o fabricante da Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®] recomenda uma taxa de retrolavagem de 25 a 35 m³.m⁻².h⁻¹ e inferior em camada dupla com meio suporte do fabricante, bem como, indica a efetivação de um processo de retrolavagem por 3 horas ininterruptas antes da primeira operação do filtro, com a finalidade de eliminar impurezas do material, decorrentes do processo de fabricação. A taxa de lavagem inicial adotada, indicada pelo fabricante, foi de 28 m³.m⁻².h⁻¹, para uma expansão de 15% do meio filtrante e velocidade ascensional de 0,53 m.min⁻¹.

Em adição, o fabricante da Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®] indica que a vazão de lavagem seja no mínimo duas vezes superior à vazão de operação, considerando filtro fechado e camada única de Zeólita. Considerando a vazão máxima calculada de 1,77 L.min⁻¹, adotou-se inicialmente a vazão de lavagem de 3,50 L.min⁻¹.

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), para que seja garantida a condição de expansão mínima dos grãos maiores dos meios filtrantes que compõem o sistema de filtração, bem como, para que seja proporcionada a mistura parcial dos grãos maiores do meio filtrante de segunda camada com os grãos menores da areia, é recomendável que:

$$D_{90(\text{antracito})} = 3,50 \times D_{10(\text{areia})} \quad (8)$$

Onde,

$D_{90(\text{antracito})}$ = diâmetro abaixo do qual de situam 90% em peso das partículas [mm]

$D_{10(\text{areia})}$ = tamanho efetivo para areia [mm]

Utilizando a relação da equação (8), tem-se um valor recomendado de 1,925 mm para o $D_{90(\text{antracito})}$. O ensaio de granulometria forneceu o valor de 1,95 mm para o $D_{90(\text{Zeólita})}$. Considerando a substituição do antracito pela Zeólita, é satisfeita a condição de expansão mínima para os grãos maiores dos meios filtrantes.

Para verificação da velocidade ascensional foi utilizada a equação de Wen e Yu, a seguir (DI BERNARDO E DANTAS, 2005):

$$V_{mf} = \frac{\mu}{\rho_a \times D_{egmg}} \times \left(\sqrt{(33,7^2 + (0,0408 \times G_a))} - 33,7 \right) \quad (9)$$

Onde,

V_{mf} = velocidade mínima de fluidificação [m.s^{-1}]

μ = viscosidade absoluta da água [N s.m^{-2}]

ρ_a = massa específica da água a 20 °C [kg.m^{-3}]

D_{egmg} = tamanho equivalente dos grãos do meio granular [m]

G_a = número de Galileu

O valor resultante para V_{mf} da Zeólita, foi de $0,50 \text{ m.min}^{-1}$, equivalente ao valor indicado pelo fabricante.

Para verificação da intermescla entre os meios filtrantes, foi utilizada a relação de Arboleda, a seguir (AWWA, 2011):

$$\frac{d_2}{d_3} = \left(\frac{\rho_3 - \rho_a}{\rho_2 - \rho_a} \right)^\chi \quad (10)$$

Onde,

ρ_3 = densidade absoluta da zeólita [kg.m^{-3}]

ρ_2 = densidade absoluta da areia [kg.m^{-3}]

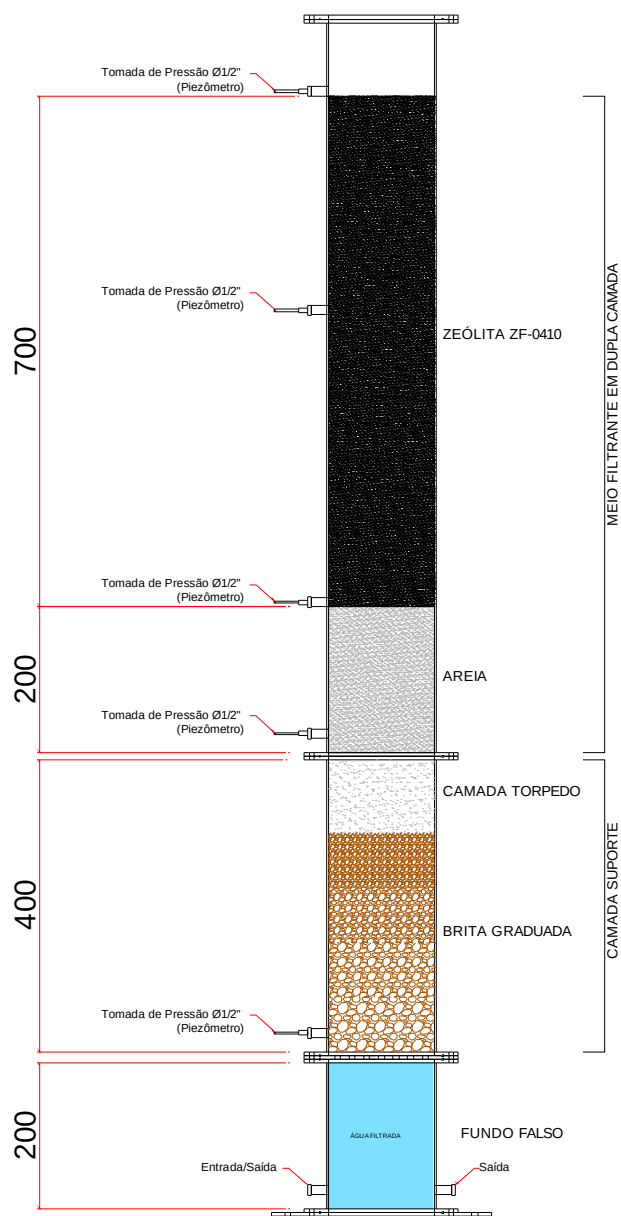
ρ_a = densidade da água [kg.m^{-3}]

χ = expoente que para o fluxo de transição é considerado 0,80

O valor resultante para a relação d_2/d_3 foi de 2. Segundo Arboleda, a relação que produz uma intermescla tal a melhorar a eficiência do filtro está entre 4 e 6.

Na Figura 24, é apresentado o projeto do filtro piloto.

FIGURA 24 – Projeto do Filtro Piloto



Fonte: a autora.

O filtro piloto foi confeccionado em acrílico, espessura 2,50 mm e diâmetro interno de 150 mm, na parte inferior, correspondente à camada suporte, fundo falso, meios filtrantes e carga hidráulica mínima, e em PVC branco, 0,75 MPa, com diâmetro nominal de 150 mm, em

sua parte superior, correspondente à carga hidráulica máxima, saída de água de lavagem, entrada de água decantada e extravasor (Figura 25).

FIGURA 25 – Filtro Piloto



Legenda:

C1 = camada suporte;
C2 = meio filtrante;
E1 = entrada de água decantada;
E2 = entrada de água de lavagem;
P = piezômetros;
S1 = saída de água filtrada;
S2 = saída de água drenada;
S3 = saída de água de lavagem

Fonte: a autora.

4.4.2. Ensaio de filtração piloto

As tomadas de pressão (piezômetros) foram instaladas em todas as interfaces de materiais de preenchimento, com uma tomada adicional instalada na metade da camada filtrante de Zeólita (Figura 26). As tomadas de pressão foram efetuadas a cada hora, no período das 7:00 h às 23:00 h.

A unidade de alimentação do filtro piloto foi uma caixa de nível constante com capacidade de 500 L (Figura 27), abastecida diretamente com água decantada da ETA-Iapó, através de uma tomada de água instalada na tubulação de saída dos decantadores, imediatamente após o ponto de inter-cloração da estação (Figura 28), garantindo assim a

condição inicial de pré-oxidação da água afluyente ao filtro, indicada pelo fabricante da Zeólita.

As características da ETA-Iapó, unidades construtivas, dosagens aplicadas e processos operacionais são descritos posteriormente no item 3.4.4.

FIGURA 26 – Detalhe tomadas de pressão



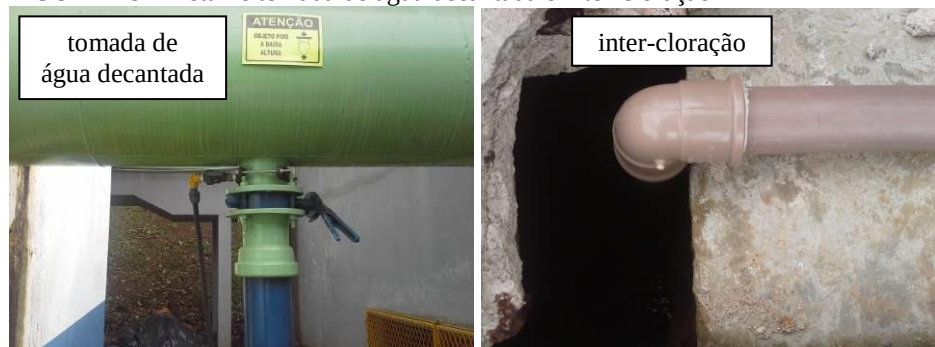
Fonte: a autora.

FIGURA 27 – Detalhe caixa de alimentação de nível constante



Fonte: a autora.

FIGURA 28 – Detalhe tomada de água decantada e inter-cloração



Fonte: a autora.

A lavagem do filtro foi efetuada a gravidade, a partir de uma caixa de 500 L (Figura 29), com controle de nível por chave-bóia elétrica e, inicialmente, com água filtrada

proveniente do recalque da unidade de coleta de água filtrada do filtro piloto (caixa de 250 L com controle de nível por chave-bóia elétrica).

FIGURA 29 – Detalhe das unidades de coleta de água filtrada e reservatório de água de lavagem



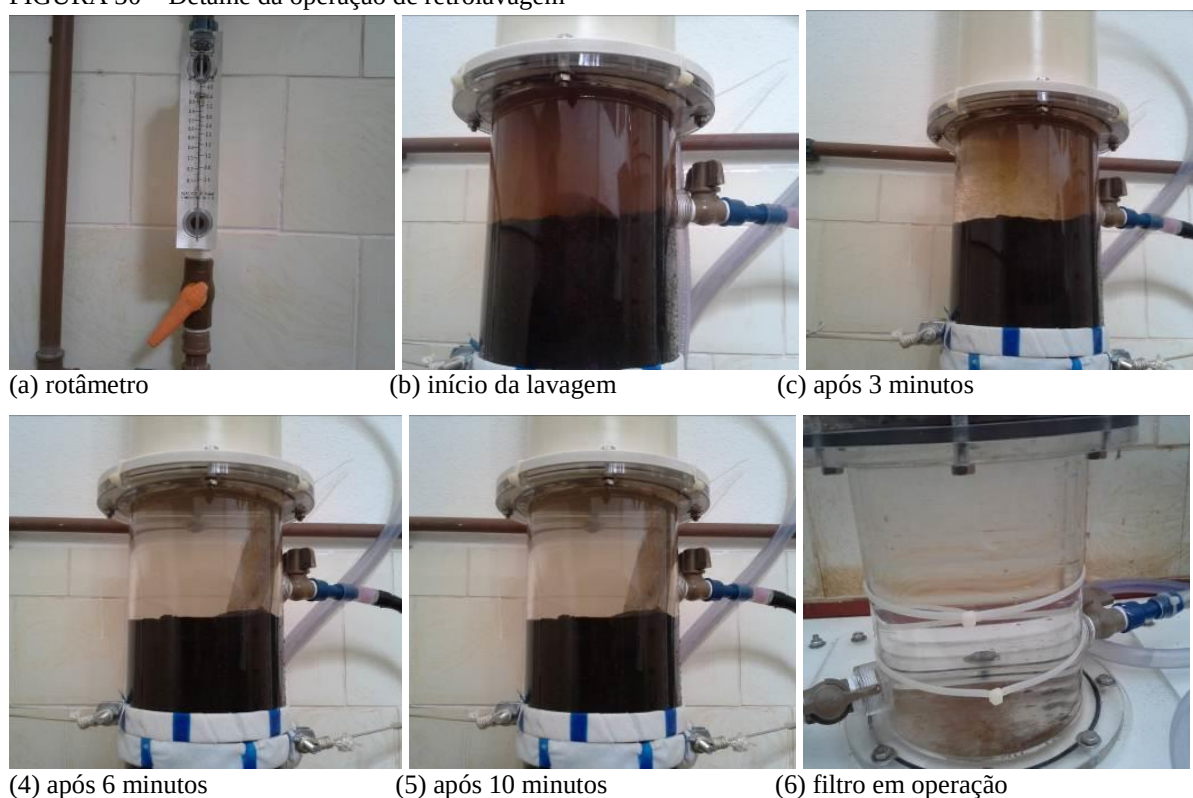
Fonte: a autora.

O fabricante da Zeólita recomenda a aplicação de $1 \text{ a } 2 \text{ mg.L}^{-1}$ de oxidante, antes do processo de filtração, para promover a precipitação dos metais de interesse, a saber, o ferro e o manganês, com um valor mínimo de $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloro livre, após a filtração. Como será utilizada a água decantada da ETA-Iapó, que passa por pré-cloração e inter-cloração, inicialmente, foram procedidos os ensaios de filtração piloto considerando a dosagem média de cloro gasoso aplicada na ETA, a saber, de $2,00 \text{ mg.L}^{-1}$ na pré-cloração e 2 mg.L^{-1} na inter-cloração.

Posteriormente, foram efetuados os ensaios de filtração com dosagem adicional de 3 a $5,00 \text{ mg.L}^{-1}$ de oxidante na câmara de nível constante, a saber, ácido tricloro-isocianúrico em pastilha, a fim de se determinar a dosagem adequada de oxidante para promoção do processo de adsorção da Zeólita, nas condições projetadas e operacionais do filtro piloto.

Nesta segunda etapa, a retrolavagem foi efetuada com água proveniente somente da Mina Santa Leopoldina, por 24 horas, antes de cada ensaio, a fim de se retirar as impurezas e residuais dos ensaios anteriores (Figura 30), utilizando uma vazão de lavagem três vezes superior à vazão máxima de operação (vazão experimental), colocando assim a unidade piloto em uma condição estável, para que os resultados de uma bateria de ensaios não sofresse influência nos seus resultados, decorrentes de produtos residuais da bateria de ensaios anterior, permitindo assim que fossem determinadas as condições operacionais de *start-up* da filtração e dosagem adequada de oxidante, a serem testadas em planta de tratamento, posteriormente.

FIGURA 30 – Detalhe da operação de retrolavagem

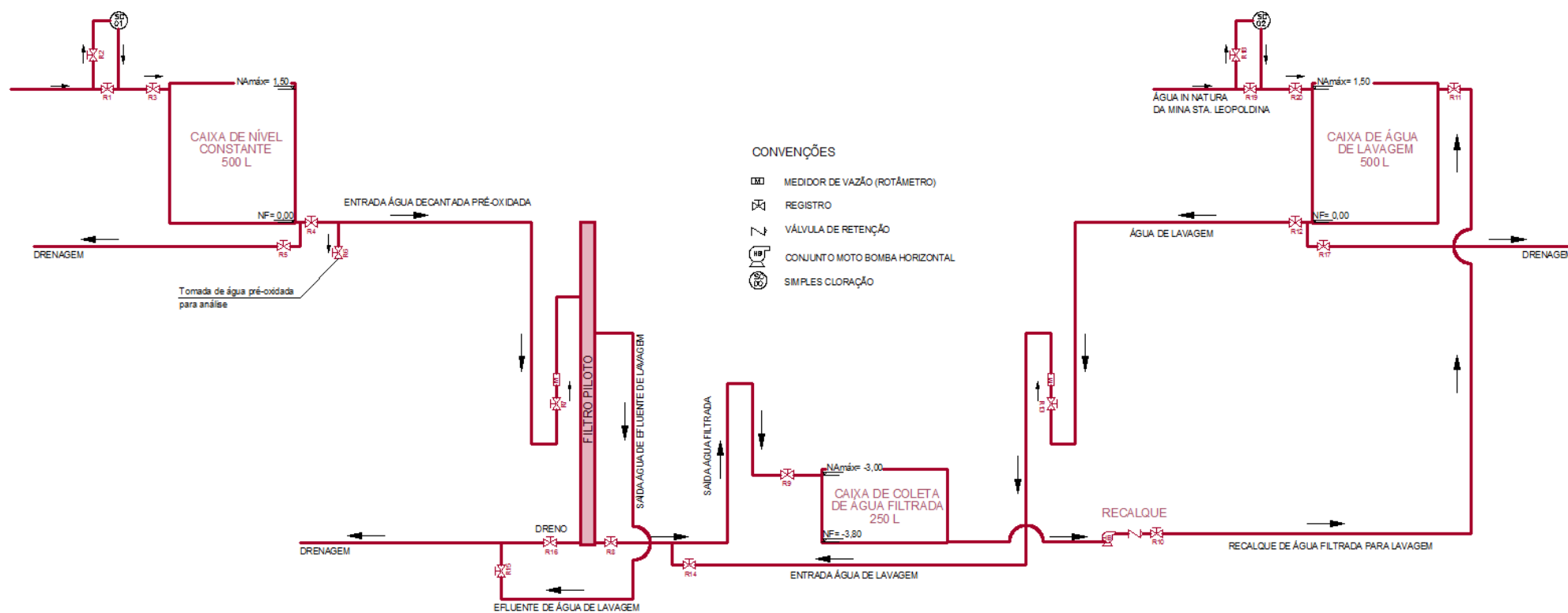


Fonte: a autora.

A água da mina foi previamente desinfetada, a partir da adição de ácido tricloro-isocianúrico, em pastilha, no reservatório de água de lavagem, em uma dosagem média de $1,00 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloro.

O esquema operacional do filtro piloto é apresentado na Figura 31.

FIGURA 31 – Esquema operacional do filtro piloto



Fonte: a autora.

4.4.3. Determinação de parâmetros físico-químicos

As coletas de amostras foram efetuadas a cada duas horas, durante os ensaios de filtração, conforme a recomendação da Portaria Federal do Ministério da Saúde n.º 2914/2011. Foram coletadas amostras de água bruta (anterior ao vertedouro da calha Parshall), coagulada (final da calha Parshall), decantada (final do canal de coleta de água decantada), pré-oxidada (caixa de nível constante da unidade piloto) e filtradas (da tubulação de saída comum dos filtros da ETA-Iapó e da tubulação de saída de água filtrada da unidade piloto), tendo sido coletados 250 mL por amostra (Figura 32). Em adição, não foi efetuada a digestão química das amostras para identificação de espécies complexadas de Fe e Mn com matéria orgânica dissolvida.

Os parâmetros físico-químicos analisados, da água bruta e das águas filtradas da ETA-Iapó e da unidade piloto, para verificação da eficiência de remoção de ferro e manganês estão descritos na Tabela 04.

FIGURA 32 – Coletas de amostras



Fonte: a autora.

TABELA 04 – Parâmetros físico-químicos analisados

Parâmetro	VMP	Equipamento	Método
Ferro total [mg.L ⁻¹]	0,30	Fotocolorímetro DR-890 da <i>Hach</i> ®	<i>TPTZ</i> ⁽¹⁾
Manganês total [mg.L ⁻¹]	0,10		Persulfato ⁽²⁾
Cor aparente [uH]	15,00		Platino-Cobalto ⁽²⁾
Turbidez [uT]	0,50	Turbidímetro 2100P da <i>Hach</i> ®	Nefelométrico ⁽²⁾
pH	6,00 – 9,50	pHmetro DM-22 da Digimed	Potenciométrico ⁽²⁾

Fonte: a autora.

Nota: VMP – valor máximo permitido, segundo a Portaria Federal do Ministério da Saúde n.º 2914/2011.

(1) Método colorimétrico 2,4,6-Tripyridyl-s-triazine - *TPTZ* (COLLINS *et al.*, 1959);

(2) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (AWWA/APHA, 2012).

O fabricante da Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®] recomenda que a água pré-filtro seja pré-oxidada. Neste sentido, foram também analisados os parâmetros de controle, segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (AWWA, 2012):

- Temperatura (método termômetro padrão) para o ar na área da ETA e água bruta;
- Cloro livre (método Colorimétrico *N,N*-diethyl-*p*-phenylenediamine – DPD, utilizando o Fotocolorímetro DR-890 da Hach[®]) para as águas coagulada, decantada, pré-oxidada e filtradas da ETA-Iapó e da unidade piloto;
- Turbidez (método Nefelométrico, utilizando Turbidímetro 2100P da Hach[®]) para a água decantada.

Todos os equipamentos utilizados foram previamente calibrados e certificados pela Sanepar antes da efetivação dos ensaios.

O método TPTZ é um método colorimétrico, desenvolvido por Collins *et al.* (1959), para determinação de ferro total presente na água, a partir da adição do reagente 2,4,6-Tripyridyl-*s*-triazine à amostra de interesse, que promove à precipitação do ferro total contido na amostra. Após a reação, a leitura do espectro de absorção do ferro fornece a concentração de ferro total contida na amostra. Como equipamentos para efetivação desta leitura, podem ser utilizados fotocolorímetros de absorção atômica, espectrofotômetros de massa e cromatógrafos.

Foi utilizado o reagente TPTZ em forma de sachê, para 10 mL de amostra e tempo de reação de 3 minutos. O branco de comparação, para a água bruta, é a água deionizada e para as demais, a própria água de amostra. A presença de ferro na amostra é caracterizada pela formação visível de um complexo com coloração azulada. A leitura de ferro total foi realizada em um Fotocolorímetro DR-890 da Hach[®]. Na Figura 33, está ilustrado o ensaio de determinação do ferro total.

O método Persulfato é um método também colorimétrico, descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (AWWA/APHA, 2012), para determinação de manganês presente na água, a partir da oxidação de compostos manganosos solúveis, pelo persulfato de amônia, para formar o permanganato. Este método consiste de cinco etapas: (1) adição de um reagente especial à amostra de interesse, a base de sulfato de mercúrio, ácido nítrico, ácido fosfórico e nitrato de prata, e estabilização do pH com peróxido

de hidrogênio; (2) aquecimento da solução reagente especial+amostra em chapa aquecedora, para redução volumétrica; (3) adição do persulfato de amônia, com tempo de reação de 1 min, sob aquecimento, para precipitação dos compostos manganosos; (4) resfriamento da solução e leitura da alíquota de 10 mL.

O branco de comparação, para a água bruta, é a água deionizada e para as demais, a própria água de amostra.

A presença de manganês na amostra é caracterizada pela formação visível de um complexo com coloração rosácea. A leitura de manganês foi realizada em um Fotocolorímetro DR-890 da *Hach*[®]. Na Figura 34, é ilustrado o ensaio de determinação do manganês.

FIGURA 33 – Ensaio de determinação de ferro total



(a) ensaio com água bruta

(b) comparativo com água bruta, filtrada da ETA e filtrada da piloto



(c) equipamento de leitura

(d) sachês com reagente TPTZ

Fonte: a autora.

FIGURA 34 – Ensaio de determinação de manganês (continua)



(a) reagentes químicos utilizados

(b) pesagem do persulfato de amônia

Fonte: a autora.

FIGURA 34 – Ensaio de determinação de manganês (final)



(c) homogeneização



(d) aquecimento filtrada da piloto e filtrada da ETA

(e) solução com água bruta e filtrada da piloto
Fonte: a autora.

(f) solução com água bruta e filtrada da ETA

O método colorimétrico Platino-Cobalto, descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (AWWA/APHA, 2012), determina a cor aparente e verdadeira da água, a partir da leitura do espectro de absorção de cores devido à presença de materiais suspensos e dissolvidos na água, medidos em unidade de cor Platino-Cobalto ou unidades Hazen. Este método consiste de três etapas: (1) elaboração da amostra de branco com a água deionizada; (2) preparo da amostra de interesse; (3) leitura da alíquota de 10 mL.

Para a pesquisa, foi determinada somente a cor aparente das amostras, por ser esta a medida operacional da ETA-Iapó. A leitura de cor aparente foi realizada em um Fotocolorímetro DR-890 da *Hach*®. A Figura 35 ilustra o ensaio de determinação da cor.

O método Nefelométrico é um método colorimétrico, descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (AWWA/APHA, 2012), para determinação da turbidez presente na água, também a partir da leitura do espectro de absorção de cores devido à presença de materiais coloidais e suspensos na água, medidos em unidade de turbidez – uT. Este método consiste de leitura direta da alíquota de 15 mL da amostra preparada de interesse em equipamento adequado.

A leitura de turbidez foi realizada em um Turbidímetro 2100P da *Hach*®. Na Figura 36, está ilustrado o ensaio de determinação da turbidez.

O método Potenciométrico, descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (AWWA/APHA, 2012), foi utilizado para determinação do pH da

água. Este método consiste de leitura direta, em equipamento adequado, a partir da imersão de um eletrodo de medida na alíquota de 40 mL da amostra de interesse.

A leitura do pH foi realizada em um pHmetro DM-22 da Digimed. Na Figura 37, é ilustrado o ensaio de determinação do pH.

FIGURA 35 – Ensaio de determinação de cor aparente



amostras de interesse e brancos preparados

Fonte: a autora.

FIGURA 36 – Ensaio de determinação de turbidez



Fonte: a autora.

FIGURA 37 – Ensaio de determinação de pH



Fonte: a autora.

Para a medida da temperatura, foi utilizado um termômetro padronizado, conforme procedimento descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (AWWA, 2012), com leitura direta dos termômetros utilizados na ETA-Iapó.

O método Colorimétrico *N,N*-diethyl-*p*-phenylenediamine – DPD, descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (AWWA, 2012), determina

as concentrações de cloro livre e cloro total, a partir da adição de reagentes de conversão para dióxido de cloro à amostra de interesse. Este método consiste de três etapas: (2) adição do reagente 1 (CL2-1) e reagente 2 (CL2-2) à amostra de interesse; (3) leitura da alíquota de 10 mL de solução.

A presença de cloro livre na amostra é caracterizada pela formação visível de um complexo com coloração vermelha a rosácea. O branco de comparação, para a água bruta é a água deionizada e para as demais a própria água de amostra. A leitura do cloro livre foi realizada em um Fotocolorímetro DR-890 da *Hach*[®]. Na Figura 38, está ilustrado o ensaio de determinação do cloro livre.

FIGURA 38 – Ensaio de determinação de cloro livre



(a) adição de reagentes



(b) água bruta, filtrada e pré-oxidada



(c) coagulada e decantada

Fonte: a autora.

Em adição, para esta pesquisa não foram efetuadas medidas de carbono orgânico total, compostos organoclorados e análise de digestão das amostras para verificação da complexação de ferro e manganês com a matéria orgânica dissolvida, em virtude da limitação do tempo de desenvolvimento da pesquisa e limitação da disponibilidade de recursos técnicos e financeiros para estas análises.

4.4.4. Descrição da Estação de Tratamento de Água de Castro: ETA-Iapó

As informações apresentadas, a seguir, foram retiradas do Termo de Referência de elaboração do Estudo Técnico Preliminar de Ampliação do SAA-Castro, de autoria da própria autora, sendo propriedade intelectual da mesma e da Sanepar.

O Sistema de Abastecimento de Água da sede urbana do município de Castro é abastecido por três mananciais superficiais, a saber, Mina Santa Leopoldina, Rio São Cristóvão e Rio Iapó (Figura 39).

A Mina Santa Leopoldina apresenta boa qualidade, com baixos índices de turbidez, alterada somente nos períodos onde há chuvas fortes.

A água do Rio São Cristóvão apresenta excesso de ferro e manganês, segundo classificação da Resolução Conama n.º 357/2005 para seu enquadramento. A aplicação de oxidante (Cloro Gasoso) como pré-cloração é considerada no processo como pré-tratamento.

O Rio Iapó também apresenta excesso de ferro, segundo classificação da Resolução Conama n.º 357/2005 para seu enquadramento, contudo, em menor quantidade em relação ao Rio São Cristóvão, necessitando de pré-tratamento.

FIGURA 39 – Mananciais superficiais de abastecimento de Castro



Fonte: a autora.

Em adição, há ausência de vegetação ciliar em vários trechos da bacia dos mananciais, a montante das captações de água, com degradação das nascentes e corpos hídricos pelas atividades de drenagem, pecuária de leite, agricultura intensa, lançamentos eventuais de efluentes de granjas e suinocultura.

A Tabela 05 apresenta as características da água bruta afluyente à ETA-Iapó, proveniente da mistura das águas dos três mananciais superficiais de abastecimento supramencionados.

TABELA 05 – Características da água bruta

Parâmetro	Média	Desvio padrão
Temperatura [°C]	20,00	2,80
pH	6,60	0,40
Alcalinidade [mg CaCO ₃ .L ⁻¹]	21,50	12,90
Condutividade elétrica [µS.cm ⁻¹]	79,30	16,60
Turbidez [uT]	19,70	3,50
Cor aparente [uH]	340,00	28,00
Cor verdadeira [uH]	18,00	14,00
CT [mg C.L ⁻¹]	16,80	2,80
COT [mg C.L ⁻¹]	6,40	3,00
Ferro [mg.L ⁻¹]	1,10	0,18
Manganês [mg.L ⁻¹]	0,28	0,10
E. Coli [NPM.100mL ⁻¹]	Variável de 30 a 150	-
Coliformes totais [NMP]	Variável 2000 e 8500	-

Fonte: a autora.

Notas: CT = carbono total; COT = carbono orgânico total.

A ETA-Iapó é do tipo tratamento convencional de ciclo completo (Figura 40), efetua o tratamento da água bruta proveniente dos três mananciais superficiais. Projetada para operar com uma capacidade nominal de $432 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, opera hoje uma vazão de $540 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, em $18 \text{ h} \cdot \text{dia}^{-1}$, com uma perda média de processo de 2,65% do volume tratado. A ETA é composta pelas seguintes unidades:

- a) 01 unidade de mistura rápida hidráulica do tipo calha Parshall;
- b) 01 unidade de mistura lenta hidráulica, com flocculador de chicanas verticais (tipo colmeia), composto por três canais;
- c) 02 unidades de clarificação com decantadores de alta taxa (decantação acelerada), com placas transversais de fibrocimento;
- d) 16 unidades de filtração direta descendente com filtros rápidos, camada dupla areia e antracito.

FIGURA 40 – ETA-Iapó



Fonte: a autora.

A operação de lavagem da ETA-Iapó é efetuada também somente com água. O decantador opera com uma velocidade ascensional de $12,8 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, considerada elevada para a configuração lamelar do decantador.

Os filtros operam com uma taxa teórica de filtração de $202,30 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$, sem carga hidráulica uniforme, fazendo com que nas operações de lavagem os filtros operem com taxa constante, com retirada simultânea de mais de dois filtros da bateria para lavagem.

Em face disto, na ocorrência de turbidez elevada, é aplicado polímero como auxiliar de floculação no último canal do flocculador, para aumento da velocidade de sedimentação no decantador.

Para desinfecção e remoção de ferro e manganês, é adicionado cloro. Os pontos de aplicação são estratégicos e foram definidos operacionalmente, operam de forma combinada e/ou alternada, conforme a época do ano e/ou necessidade operacional, a saber: na entrada da

calha Parshall; ao final da mistura rápida; ao final dos floculadores; na saída dos decantadores; na entrada dos reservatórios locados na ETA.

A época dos ensaios, as unidades de aplicação de cloro operantes eram três, a saber: na entrada da calha Parshall; ao final dos decantadores; na entrada dos reservatórios locados na ETA.

A Tabela 06 apresenta os dados dos processos químicos aplicados na ETA-Iapó.

TABELA 06 – Processos químicos aplicados na ETA-Iapó

Processo	Produto químico aplicado	Quantidade média aplicada [mg.L ⁻¹]
Pré-tratamento	pré-oxidação com cloro gasoso	2,00*
Alcalinização	hidróxido de sódio (soda cáustica)	8,00*
Coagulação	cloreto de polialumínio	28,00
Auxiliar de floculação	polímero sintético	0,10
Desinfecção	cloro gasoso	2,00
Remoção de Fe e Mn	cloro gasoso	2,00
Fluoretação	fluossilicato de sódio	0,80
Correção de pH	hidróxido de sódio (soda cáustica)	8,00*
Quelação	Orto-polifosfato	0,40

Fonte: a autora.

* quando necessário.

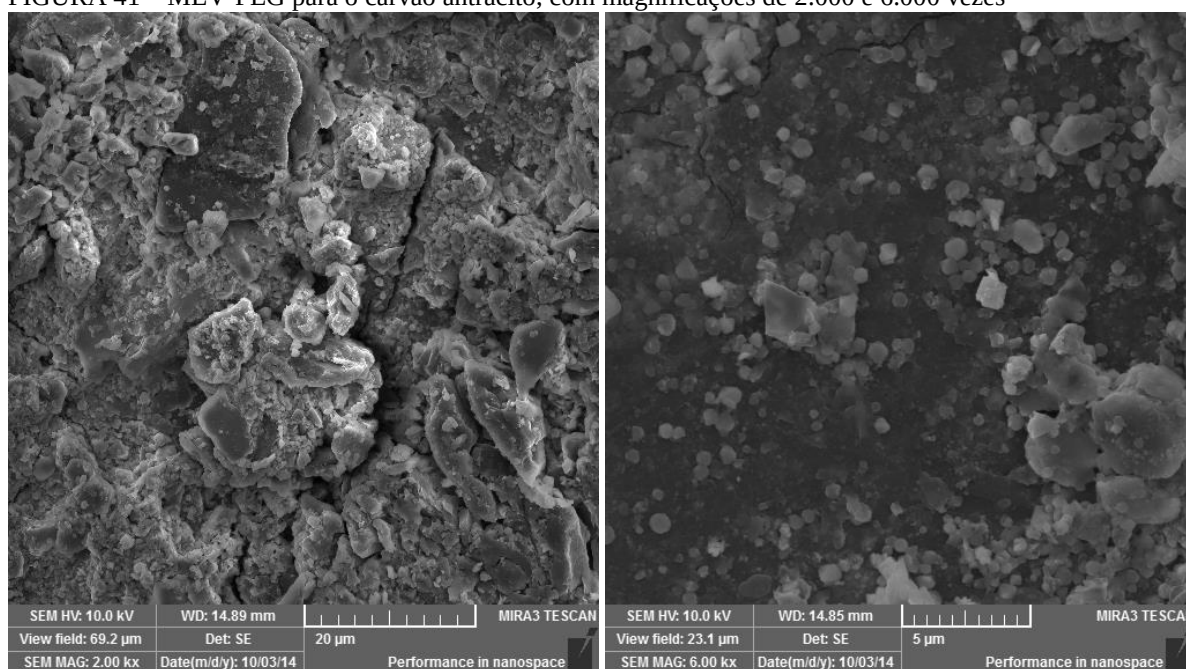
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ELEMENTAR

Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) foram efetuados com o carvão antracito, utilizado na ETA-Iapó, e com a Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®], em várias magnificações.

Na Figura 41, são apresentadas as micrografias para o carvão antracito.

FIGURA 41 – MEV-FEG para o carvão antracito, com magnificações de 2.000 e 6.000 vezes

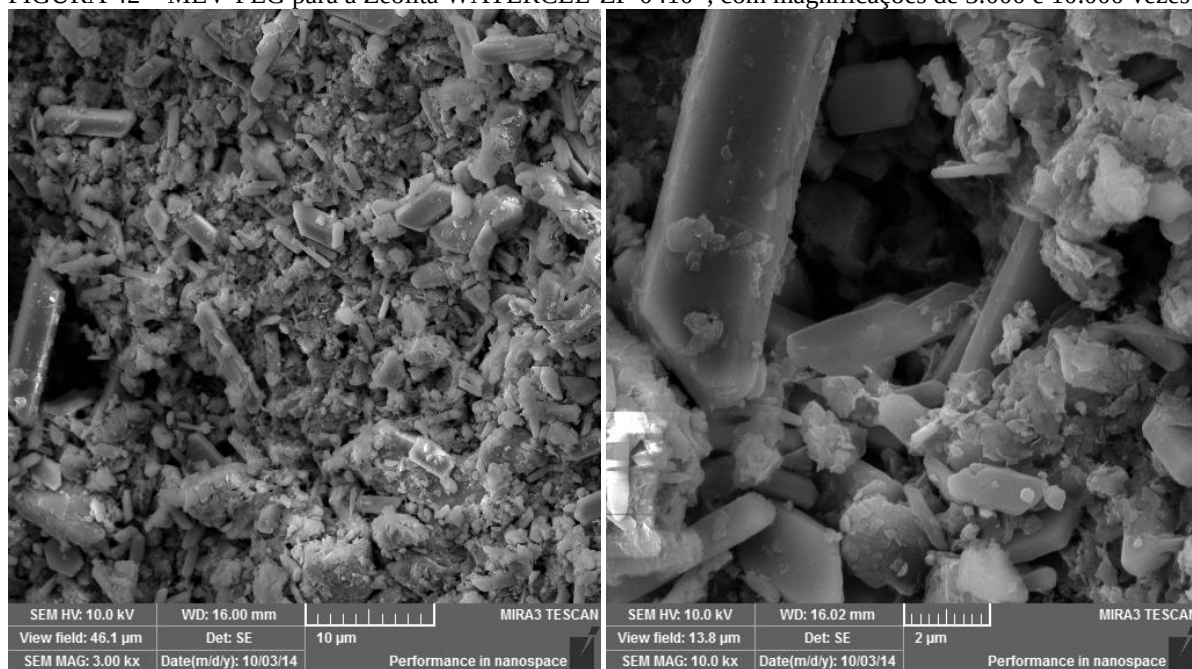


Fonte: a autora.

Da análise das imagens, verificou-se a ocorrência de estruturas irregulares, com característica lamelar e medianamente porosa, que favorecem em baixa escala a adsorção para o carvão antracito. Trata-se de um material amorfo. Foram observados aglomerados claros de formato esférico, com tamanhos na faixa de 0,50 µm, característicos da presença de carbono grafite, já os aglomerados escuros são característicos da ocorrência de metais. O tamanho médio do grão foi de 1,10 mm, valor dentro da faixa indicada pelo fornecedor de 0,71 a 2,83 mm.

Na Figura 42, são apresentadas as micrografias para a Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®].

FIGURA 42 – MEV-FEG para a Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®], com magnificações de 3.000 e 10.000 vezes



Fonte: a autora.

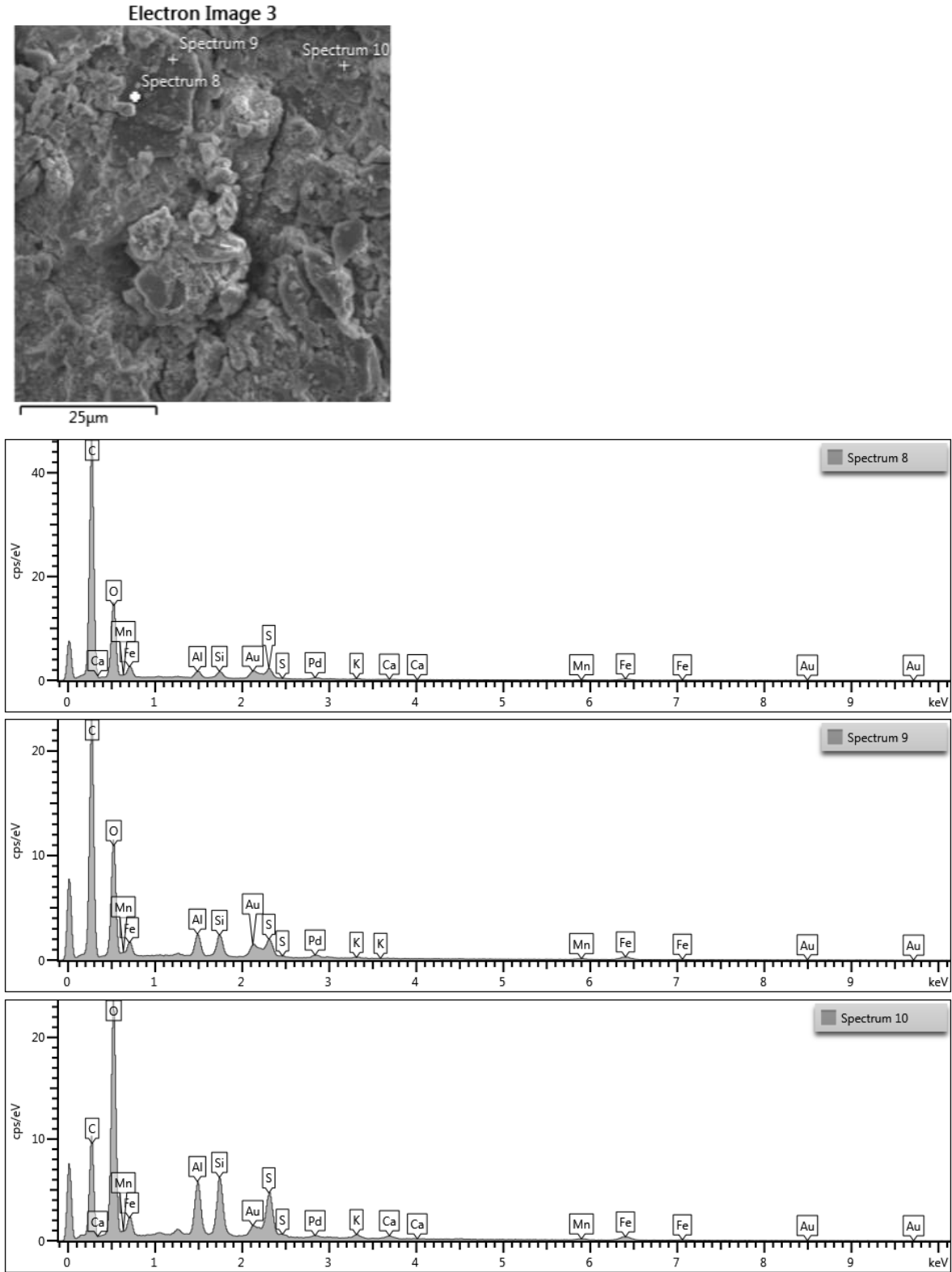
Da análise das imagens, verificou-se a ocorrência de estruturas irregulares, com característica fraturada e altamente microporosa, material cristalino, o que favorece as propriedades de adsorção da Zeólita. Foram observados aglomerados claros de formato prismático tetraédrico, com tamanhos na faixa de 0,20 µm, característicos da presença de óxidos metálicos, que corroboram as informações fornecidas pelo fabricante. O tamanho médio do grão foi de 0,80 mm, valor dentro da faixa indicada pelo fornecedor de 0,40 a 1,00 mm.

Tanto o carvão antracito, como a Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®], apresentaram superfícies rugosas.

A micro análise foi efetuada através da espectroscopia de raio X, por dispersão de energia ou EDS, para caracterização e identificação da composição das amostras, qualitativamente e semi-quantitativamente, em pontos específicos da imagem gerada na MEV-FEG. As medidas da composição foram retiradas em peso atômico por elemento químico, por ser esta a medida mais precisa para análises qualitativas.

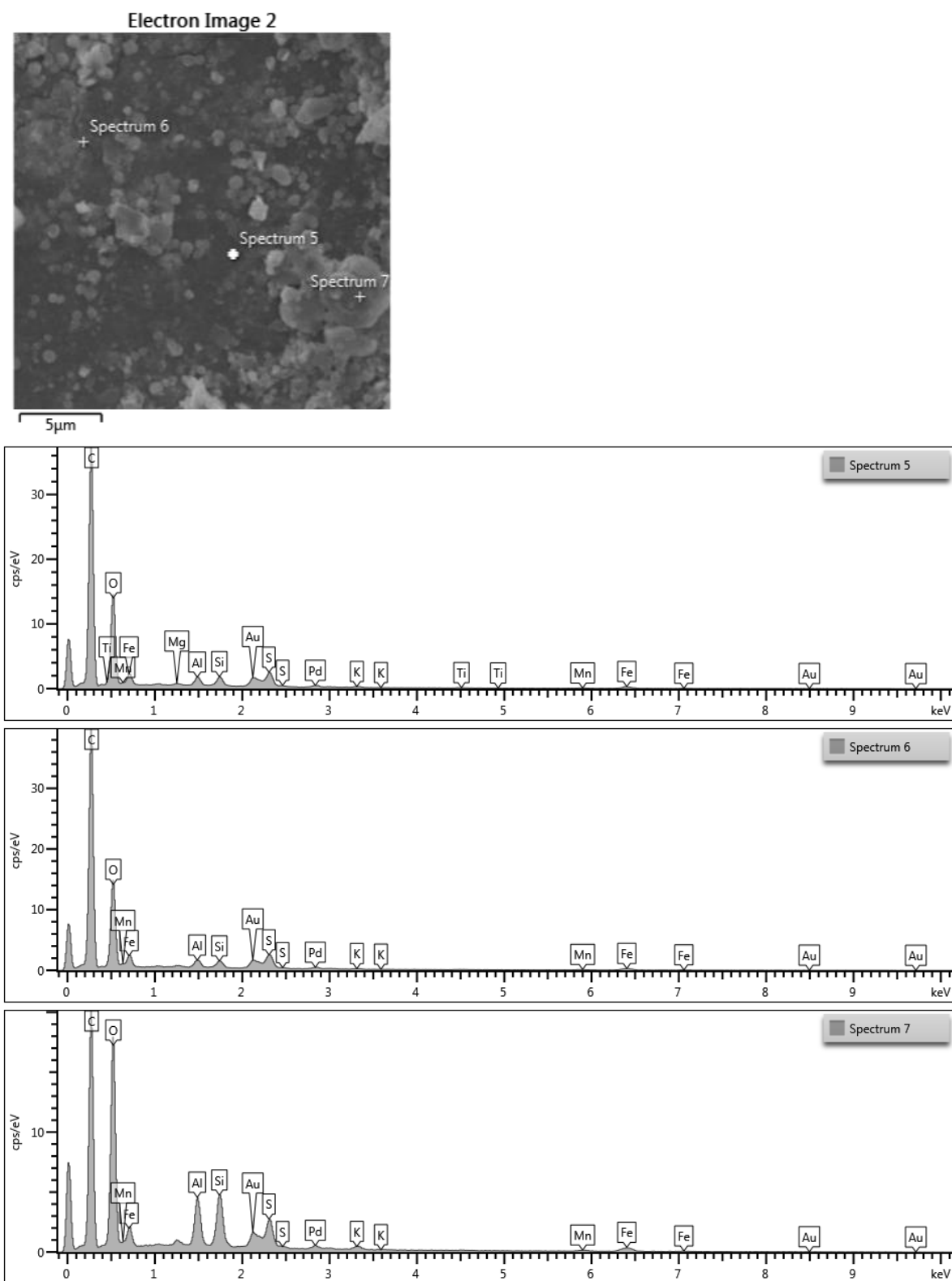
Nas Figuras 43 e 44, estão apresentados os espectros gerados para as áreas selecionadas da amostra de carvão antracito. A Tabela 07 apresenta os valores médios de composição da amostra de carvão antracito.

FIGURA 43 – Espectros de EDS correspondente à amostra de carvão antracito, com magnificação de 2.000 vezes



Fonte: a autora.

FIGURA 44 – Espectros de EDS correspondente à amostra de carvão antracito, com magnificação de 6.000 vezes



Fonte: a autora.

TABELA 07 – Composição da amostra de carvão antracito, segundo a análise por EDS

Elemento Químico	% Atômica média
C	26,969
O	66,392
Na	0,018
Mg	0,019
Al	0,664
Si	0,655
S	2,368
K	0,085
Ti	0,003
Ca	1,206
Mn	0,192
Fe	1,005

Fonte: a autora.

Os resultados da análise elementar, para o carvão antracito, com relação à composição química dos sítios de maior interesse da amostra, mostraram que os elementos majoritários presentes em primeira ordem são o carbono e o oxigênio, e em segunda ordem o silício, o cálcio e o ferro. Qualitativamente, o carvão antracito teria maior predisposição para adsorção de ferro do que de manganês.

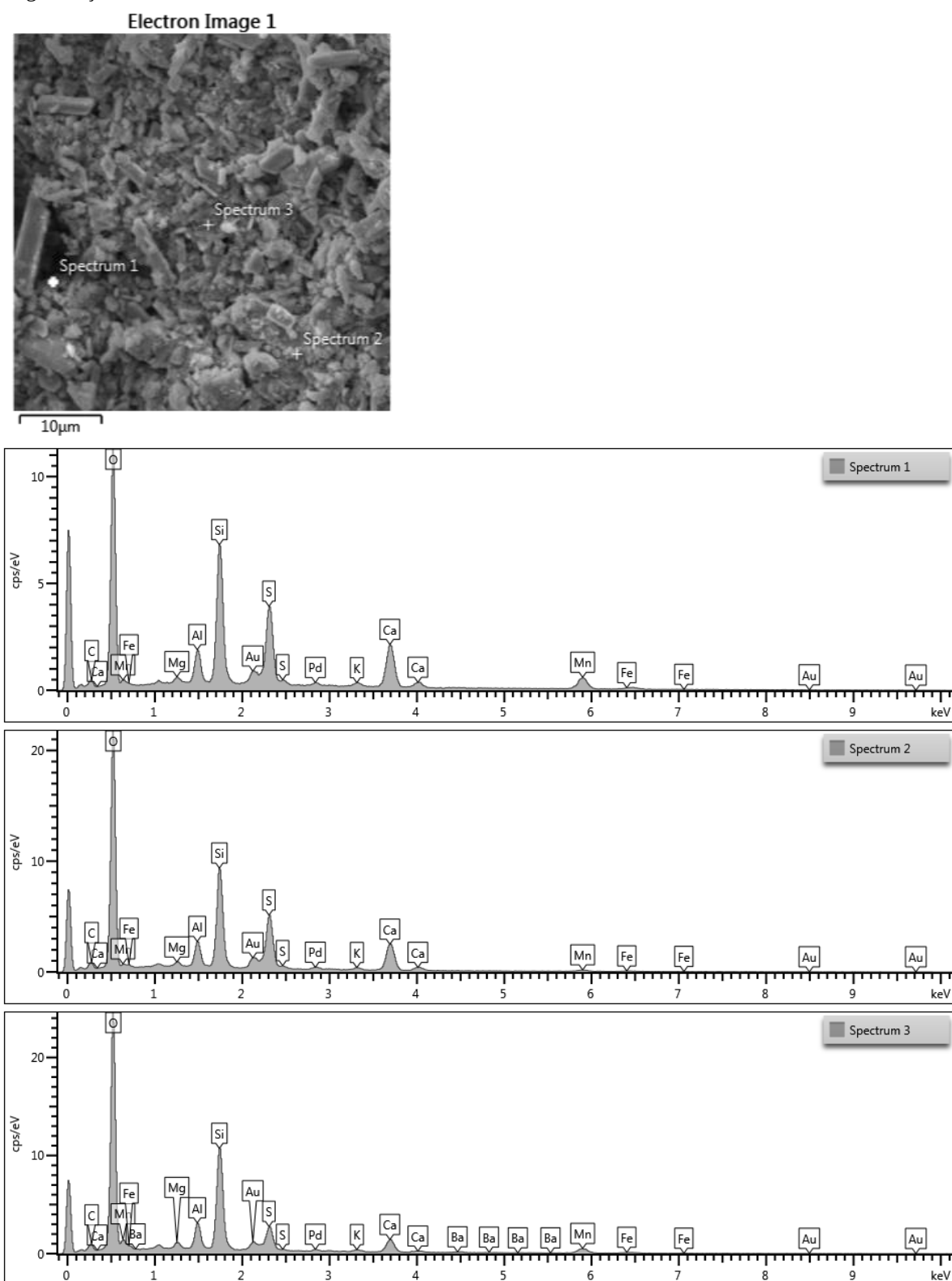
Nas Figuras 45 e 46, estão apresentados os espectros gerados para as áreas selecionadas da amostra de Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®]. A Tabela 08 apresenta os valores médios de composição da amostra de Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®].

TABELA 08 – Composição da amostra da Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®], segundo a análise por EDS

Elemento Químico	% Atômica média
C	10,363
O	64,312
Mg	0,447
Al	2,100
Si	9,132
S	4,022
K	0,427
Ca	3,942
Mn	3,777
Fe	0,703
Ba	0,063

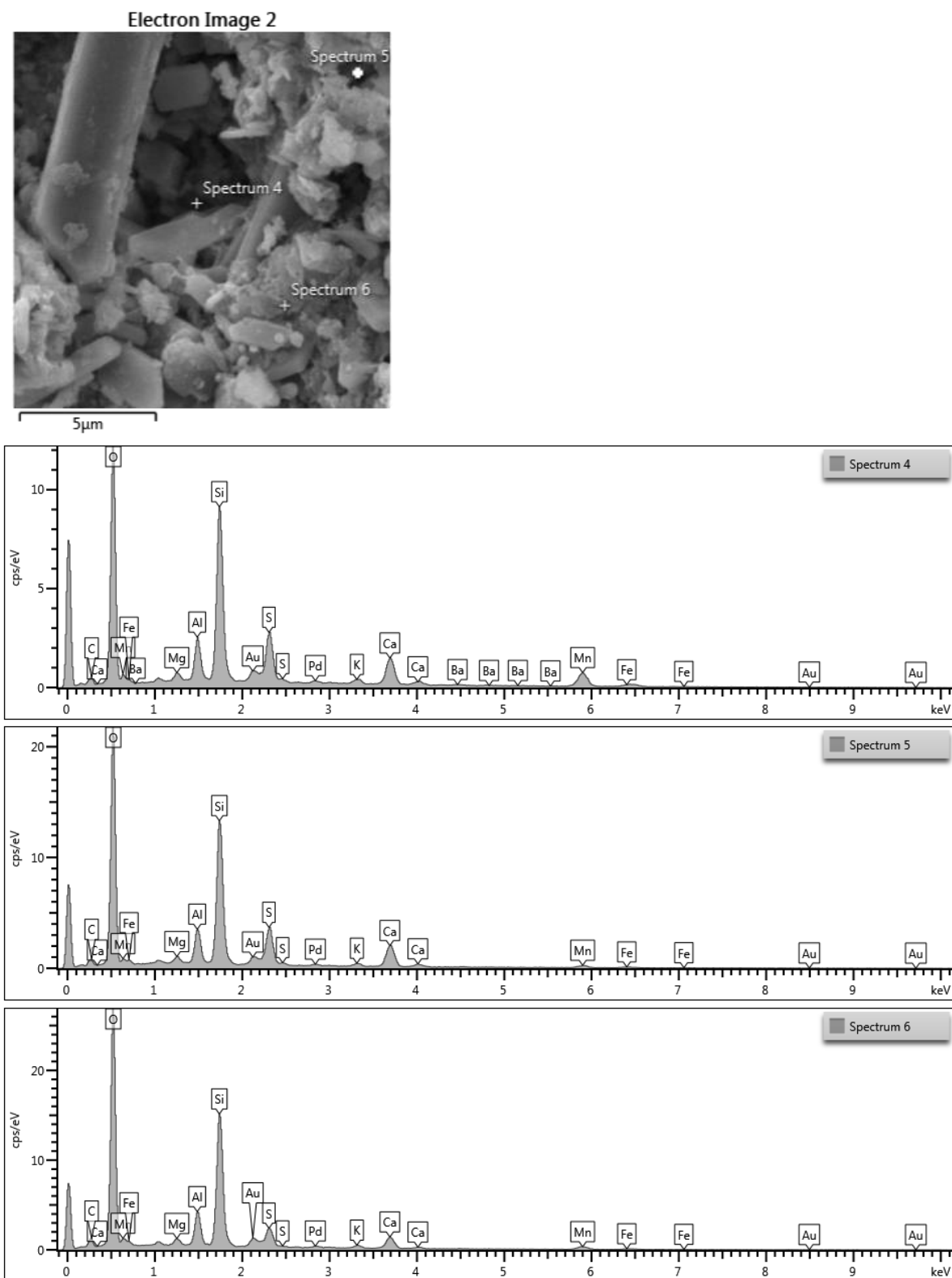
Fonte: a autora.

FIGURA 45 – Espectros de EDS correspondente à amostra de Zeólita WATERCEL-ZF-0410®, com magnificação de 3.000 vezes



Fonte: a autora.

FIGURA 46 – Espectros de EDS correspondente à amostra de Zeólita WATERCEL-ZF-0410®, com magnificação de 10.000 vezes



Fonte: a autora.

Os resultados da análise elementar, para a Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®], com relação à composição química dos sítios de maior interesse da amostra, mostraram que os elementos majoritários presentes em primeira ordem são o carbono e o oxigênio, e em segunda ordem silício, enxofre, cálcio, manganês, alumínio e o ferro. Qualitativamente, a Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®] teria predisposição para adsorção de ferro, manganês e enxofre.

Do ponto de vista catalítico, esta análise fornece aproximadamente os teores de metais acessíveis ao líquido reativo e, portanto, susceptíveis de serem adsorvidos na Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®].

5.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

O ensaio de granulometria foi realizado para a determinação da porcentagem em peso que cada faixa, específica de tamanho de partículas, representava na massa total ensaiada. Através dos resultados obtidos nesse ensaio, foi possível a construção da curva de distribuição granulométrica, importante para a classificação dos materiais, bem como, para a estimativa dos parâmetros de projeto do filtro piloto. A determinação da granulometria das amostras foi feita apenas por peneiramento, sem sedimentação, por se tratar de material granular.

Nas Figuras 47 e 48, são apresentadas as curvas granulométricas das amostras analisadas de carvão antracito e da Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®].

A Tabela 09, a seguir, apresenta os resultados das características físicas calculadas, a partir dos resultados dos ensaios de granulometria, para os materiais filtrantes em estudo.

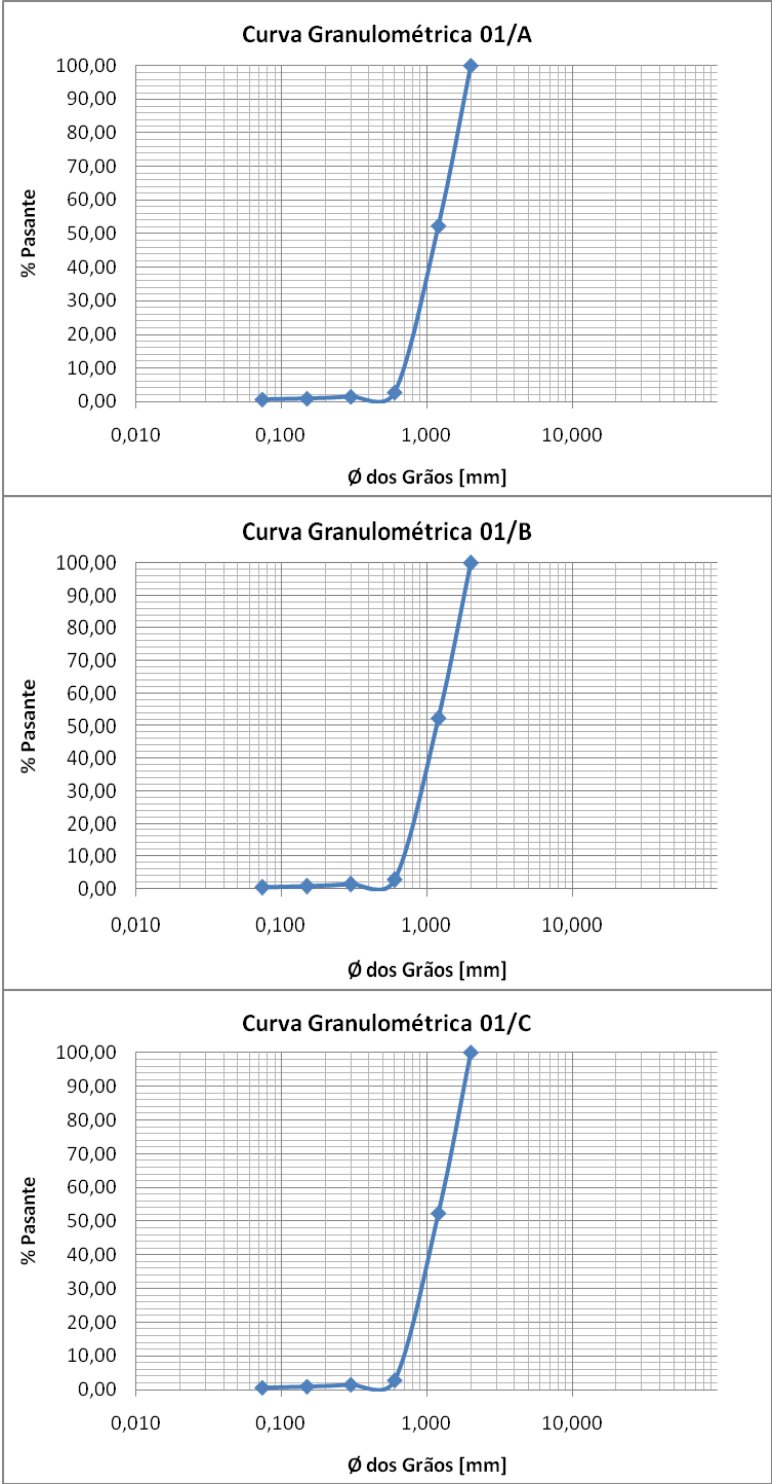
TABELA 09 – Características físicas calculadas para os materiais filtrantes em estudo

Parâmetro	Carvão antracito ⁽¹⁾	Carvão antracito ⁽²⁾	WATERCEL-ZF-0410 [®] (1)	WATERCEL-ZF-0410 [®] (2)
Granulometria [mm]	0,80 a 1,10	0,60 a 2,00	0,40 a 1,00	0,35 a 1,10
Tamanho efetivo [mm]	1,00	1,60	0,65	0,95
Coefficiente de desuniformidade	1,40	1,28	1,45	1,61
Coefficiente de curvatura	-	1,29	-	1,15
Coloração	Cinza escuro	Cinza escuro	Marrom escuro	Marrom escuro
Forma	Granular	Granular	Granular	Granular
Massa específica seca [g.cm ⁻³]	0,85	0,96	0,98	0,98

Fonte: a autora.

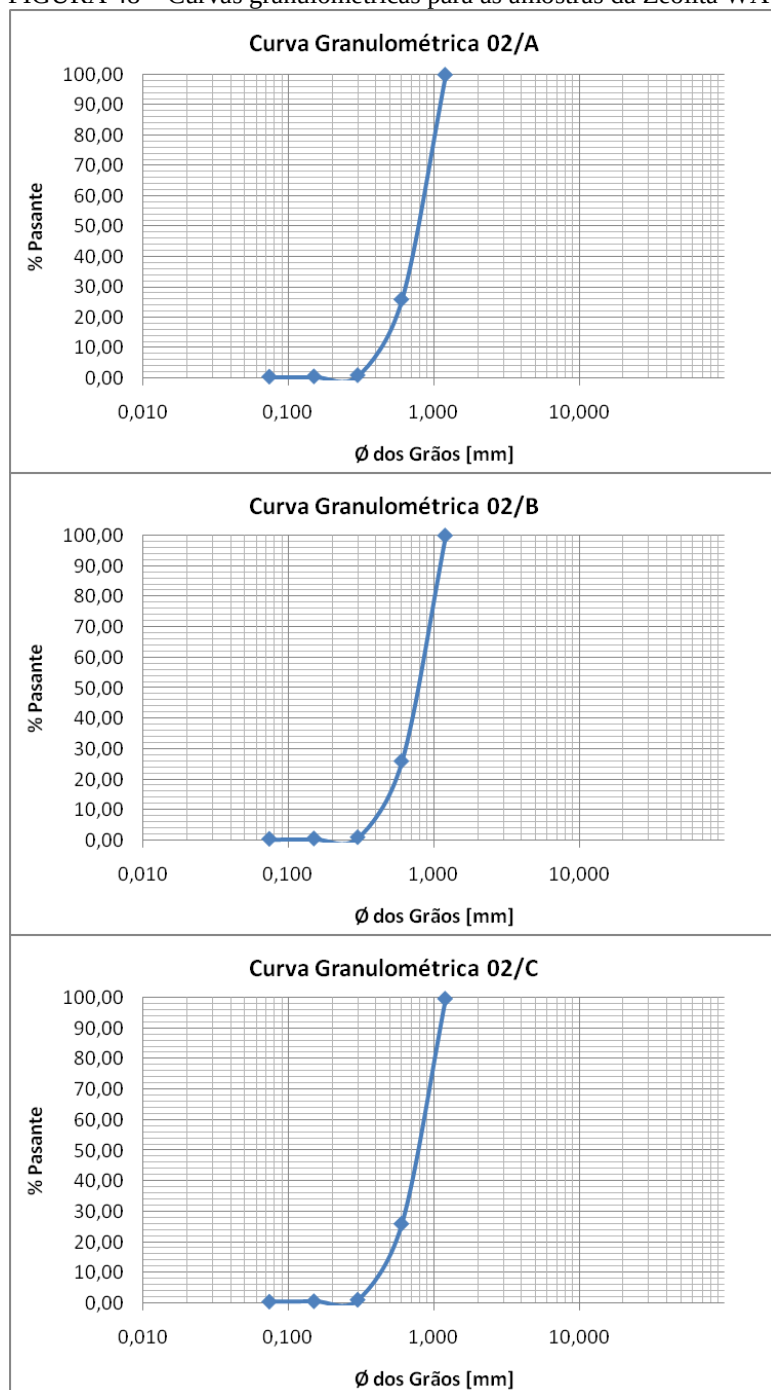
⁽¹⁾ dados dos fabricantes; ⁽²⁾ valores médios calculados; parâmetros selecionados para a análise estatística.

FIGURA 47 – Curvas granulométricas para as amostras de carvão antracito



Fonte: a autora.

FIGURA 48 – Curvas granulométricas para as amostras da Zeólita WATERCEL-ZF-0410®



Fonte: a autora.

Como os valores calculados diferem equitativamente dos valores apresentados pelos fabricantes, foram efetuados testes estatísticos de hipóteses para os parâmetros: tamanho efetivo, coeficiente de desuniformidade e massa específica seca.

O teste selecionado foi o teste bilateral paramétrico de hipótese sobre a média populacional, na distribuição de *T-Student*, por se tratar de amostra pequena (número da amostra < 30, com n=9), com distribuição normal e com variância populacional desconhecida.

Para testar a normalidade das amostras, foi utilizado o teste de normalidade de *Shapiro-Wilk*, por ser este o teste que não apresenta limitação para o tamanho da amostra. Os testes foram efetuados utilizando o software livre “R” versão 3.1 e o nível de significância adotado para os testes de normalidade foi de 1% (ou $\alpha = 0,01$, ou seja, nível de confiança de 99%). A Tabela 10 apresenta os valores resultantes do teste de *Shapiro-Wilk*.

TABELA 10 – Teste de *Shapiro-Wilk* para os ensaios de caracterização física dos materiais filtrantes

Parâmetro	W calculados		p-value		W tabelado
	Carvão antracito	WATERCEL-ZF-0410®	Carvão antracito	WATERCEL-ZF-0410®	
Tamanho efetivo [mm]	0,8272	0,8276	0,04158	0,04202	0,764
Coefficiente de desuniformidade	0,8272	0,8272	0,04158	0,04158	
Massa específica seca [g.cm ⁻³]	0,8272	0,8276	0,04158	0,04199	

Fonte: a autora.

Os testes de normalidade de *Shapiro-Wilk* indicaram que as amostras, dos parâmetros analisados, seguem uma distribuição normal, onde $W \text{ calculado} > W \text{ tabelado}$ ou $p\text{-value} > \alpha = 0,01$.

Os testes de *T-Student* foram realizados ao nível de significância de 1% (ou $\alpha = 0,01$, ou seja, nível de confiança de 99%) e retornaram os seguintes valores (Tabela 11).

TABELA 11 – Teste de *T-Student* para os ensaios de caracterização física dos materiais filtrantes

Parâmetro	T-Student calculado		T-crítico inferior ($\alpha/2=0,005$)	T-crítico superior ($1-\alpha/2=0,995$)
	Carvão antracito ⁽¹⁾	WATERCEL-ZF-0410® ⁽¹⁾		
Tamanho efetivo [mm]	2,4316	1,2431	-2,3060	2,3060
Coefficiente de desuniformidade	-0,4755	0,6656		
Massa específica seca [g.cm ⁻³]	0,4347	0,0045		

Fonte: a autora.

⁽¹⁾ estatística dos valores médios.

Da análise da Tabela 11, verificou-se que todas as médias amostrais se equivalem estatisticamente às médias dos valores indicados pelos fabricantes para os parâmetros avaliados, pois a estatística dos valores médios estão dentro do intervalo para o T-crítico, logo os materiais podem ser utilizados como materiais filtrantes de segunda camada do filtro piloto.

Para verificação da existência de diferença entre as médias calculadas, para os parâmetros tamanho efetivo, coeficiente de desuniformidade e massa específica seca, do carvão antracito e da Zeólita WATERCEL-ZF-0410®, foi utilizado o teste estatístico paramétrico de hipótese da diferença de médias “teste T” ou *T.test*, bilateral, para variâncias

desconhecidas e amostras homocedásticas, por se tratar de amostra pequena (número da amostra < 30 , com $n=9$), com distribuição normal e com variância populacional desconhecida.

O *T.teste* retornou os seguintes valores (Tabela 12).

TABELA 12 – Teste *T.test* para os ensaios de caracterização física dos materiais filtrantes

Parâmetro	<i>T.test</i> calculado	T-crítico ($\alpha/2=0,005$ e G.L.=16)
Tamanho efetivo [mm]	1,8525	
Coefficiente de desuniformidade	-0,9510	-2,9208
Massa específica seca [g.cm ⁻³]	-0,0703	

Fonte: a autora.

Da análise da Tabela 12, verificou-se que as médias para os demais parâmetros não diferem estatisticamente (*T.test* calculado $>$ T-crítico), ou seja, existe equivalência física entre os materiais carvão antracito e Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®], indicando assim que esta Zeólita pode ser utilizada como material filtrante de segunda camada em uma unidade de filtração que utilize o carvão antracito, ou ainda, que podem ser utilizados os critérios de projeto da literatura de filtros rápidos a gravidade, de dupla camada, no dimensionamento do filtro com a Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®] como segunda camada.

Desta forma, para dimensionamento do filtro piloto foram adotados os parâmetros calculados para a Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®].

Foi efetuada, também, a análise individual dos parâmetros calculados, a fim de se verificar a uniformidade e graduação dos materiais em análise.

O tamanho efetivo é o ponto característico da curva granulométrica para medir a finura de um material, que corresponde ao ponto de 10%, tal que 10% das partículas do solo possuem diâmetros inferiores a ele. Os resultados indicaram que a Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®] apresenta uma maior quantidade de finos do que o carvão antracito.

O coeficiente de desuniformidade representa a distribuição do tamanho das partículas do material. Valores próximos de 1,00 indicam uma curva granulométrica quase vertical, com os diâmetros variando em um intervalo pequeno, enquanto que, para valores maiores a curva granulométrica irá se abatendo e aumentando o intervalo de variação dos diâmetros (NOGUEIRA, 2005; CAPUTO, 1985). Quanto menor o valor do coeficiente de desuniformidade e próximo de 1,00, mais uniforme será o material granular e, portanto, mais profunda resultará a penetração de impurezas e mais longa será a duração da carreira de filtração (DI BERNARDO E DANTAS, 2005). Ambos os materiais apresentaram coeficiente de desuniformidade próximos de 1,00.

O coeficiente de curvatura é uma medida da forma e da simetria da curva granulométrica. Para um material bem graduado, o valor do coeficiente de curvatura, deverá estar entre 1 e 3 (NOGUEIRA, 2005; CAPUTO, 1985). Portanto, a distribuição do tamanho de partículas é proporcional, de forma que os vazios entre as partículas maiores são praticamente ocupados pelas partículas menores. Os dois materiais analisados apresentaram coeficientes de curvatura dentro da faixa supramencionada, indicando que ambos são materiais bem graduados.

5.3. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO DOS MATERIAIS FILTRANTES DOS MATERIAIS FILTRANTES CARVÃO ANTRACITO E ZEÓLITA

Uma das características a ser analisada no emprego de um novo material, como meio filtrante, é a sua adequação em relação à liberação de substâncias orgânicas e inorgânicas, que possam trazer riscos de contaminação ao solo ou corpos hídricos.

Os ensaios de lixiviação foram realizados com adaptação da norma brasileira NBR-10.005/2004 (ABNT, 2004). Para avaliação das concentrações dos elementos lixiviados foram utilizados os parâmetros da Tabela X, da Resolução Conama n.º 357/2005, que trata das condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos (CONAMA, 2005), sendo esta referência utilizada pelo Instituto Ambiental do Paraná – IAP (órgão fiscalizador) para fins de licenciamento ambiental para projeto do sistema de tratamento de efluentes (estação de tratamento de lodo – ETL) e disposição em aterros sanitários.

As Tabelas 13 e 14 apresentam os elementos químicos detectados pela espectrometria de massa dos lixiviados, para o carvão antracito e a Zeólita WATERCEL-ZF-0410®.

TABELA 13 – Resultados dos ensaios de lixiviação para o carvão antracito

continua			
Parâmetro	Concentração no lixiviado [mg.L ⁻¹]	VMP [mg.L ⁻¹]	Situação
Alumínio dissolvido	1,77	N.E.	N.E.
Arsênio total	< 0,10	0,50	atende
Bário total	< 1,00	5,00	atende
Cádmio total	0,02	0,20	atende
Cromo total	< 0,10	0,50	atende
Cobre total	< 0,05	1,00	atende
Ferro dissolvido	1,15	15,00	atende
Mercúrio total	< 0,01	0,01	atende
Molibdênio total	< 1,00	N.E.	N.E.
Níquel total	0,44	2,00	atende
Chumbo total	1,21	0,50	não atende

TABELA 13 – Resultados dos ensaios de lixiviação para o carvão antracito

Parâmetro	Concentração no lixiviado [mg.L ⁻¹]	VMP [mg.L ⁻¹]	Situação
Selênio total	< 0,01	0,30	atende
Estanho total	< 1,00	4,00	atende
Zinco total	2,13	5,00	atende

Fonte: a autora.

Notas: VMP – valor máximo permitido de acordo com Conama n.º 357/2005 ; N.E. – não estabelecida.

TABELA 14 – Resultados dos ensaios de lixiviação para a Zeólita WATERCEL-ZF-0410®

Parâmetro	Concentração no lixiviado [mg.L ⁻¹]	VMP [mg.L ⁻¹]	Situação
Alumínio dissolvido	0,15	N.E.	N.E.
Arsênio total	< 0,10	0,50	atende
Bário total	< 1,00	5,00	atende
Cádmio total	0,01	0,20	atende
Cromo total	< 0,10	0,50	atende
Cobre total	< 0,05	1,00	atende
Ferro dissolvido	0,03	15,00	atende
Mercurio total	< 0,01	0,01	atende
Molibdênio total	< 1,00	N.E.	N.E.
Níquel total	0,11	2,00	atende
Chumbo total	0,11	0,50	atende
Selênio total	< 0,01	0,30	atende
Estanho total	< 1,00	4,00	atende
Zinco total	0,10	5,00	atende

Fonte: a autora.

Notas: VMP – valor máximo permitido de acordo com Conama n.º 357/2005; N.E. – não estabelecida.

Dentre os elementos químicos detectados, o alumínio, ferro, chumbo e zinco foram os metais que mais lixiviam para a solução com carvão antracito.

Para o carvão antracito, verifica-se a possibilidade de incorporação de chumbo, acima do VMP, na água de lavagem de filtros que utilizem esse material como meio filtrante. Sendo assim, o sistema de tratamento do efluente deste resíduo deverá prever a remoção deste metal. Deverá também ser considerada a presença deste metal no sistema de disposição final deste resíduo, quando da troca do meio filtrante. Não foi detectada a ocorrência de manganês no lixiviado para o carvão antracito. Em adição, apesar de não haver indicação para o alumínio na Tabela X, da Resolução Conama n.º 357/2005, sendo o VMP de 0,10 mg.L⁻¹ deste elemento químico, para enquadramento e classificação de corpos hídricos Classe II-Águas Doces desta mesma resolução, bem como, considerando que o agente coagulante adicionado no tratamento seja a base de sais de alumínio, recomenda-se atentar também para adequação de sua concentração nos processos de tratamento dos efluentes ou disposição final de resíduos.

Dentre os elementos químicos detectados o alumínio foi o metal que mais lixiviou para a solução com a Zeólita WATERCEL-ZF-0410®.

Para a Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®], não foi detectada a ocorrência de manganês no lixiviado, bem como, todas as concentrações dos elementos químicos, detectados pela espectrometria de massas, estão dentro dos valores máximos permitidos, indicando que, possivelmente, não haverá a incorporação, acima do VMP, destes metais na água de lavagem em filtros que utilizem esse material como meio filtrante, bem como, possivelmente, não ocorrerá desprendimento destes metais, acima do VMP, no sistema de disposição final deste resíduo. Entretanto, tal como verificado para o lixiviado do carvão antracito, recomenda-se atentar também para adequação da concentração de alumínio nos processo de tratamento dos efluentes ou disposição final de resíduos.

Com relação ao pH, ambos os lixiviados sofreram um decréscimo em relação ao pH inicial da água, contudo, dentro da faixa indicada para manutenção da Classe II-Águas Doces de enquadramento do corpo hídrico. A Tabela 15, a seguir, apresenta estes valores.

TABELA 15 – Resultados de pH para os ensaios de lixiviação

Material filtrante	pH inicial	pH lixiviado	VMP
Carvão antracito	7,34	6,50	6,00 a 9,00
WATERCEL-ZF-0410 [®]	7,38	6,45	6,00 a 9,00

Fonte: a autora.

Nota: VMP – valor máximo permitido para enquadramento e classificação de corpos hídricos Classe II-Águas Doces, segundo Resolução Conama n.º 357/2005 (CONAMA, 2005).

5.4. FILTRAÇÃO EM ESCALA PILOTO

Os ensaios de filtração em escala piloto foram realizados das 7:00 h às 23:00 h, ininterruptamente. O fluxo de operação do filtro piloto foi descendente, com taxa de filtração constante e carga hidráulica variável, em cada bateria de ensaios, com carreira de filtração fixada em 16 horas.

A eficiência da filtração piloto foi verificada para as taxas mínima, média e máxima calculadas, a saber, $120 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$, $125 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ e $150 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$. A Tabela 16 apresenta as taxas de filtração aplicadas por bateria de ensaio no filtro piloto.

TABELA 16 – Taxas de filtração aplicadas nas baterias de ensaio de filtração piloto

Parâmetro	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4
Taxa [$\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$]	125,00	150,00	120,00	125,00
Vazão afluente [$\text{L}.\text{min}^{-1}$]	1,50	1,77	1,20	1,50
Vazão lavagem [$\text{L}.\text{min}^{-1}$]	3,50 ⁽¹⁾	3,50 ⁽¹⁾	4,50 ⁽²⁾	4,50 ⁽²⁾
Tempo de contato [s]	50	42	62	50

Fonte: a autora.

Notas: (1) vazão de lavagem = 2 x vazão máxima (valor recomendado pelo fabricante); (2) vazão de lavagem = 3 x vazão máxima (valor experimental).

Cabe ressaltar que, as taxas de filtração indicadas pelo fabricante são inferiores a taxa teórica dos filtros da ETA-Iapó, a saber, $202,30 \text{ m}^3.\text{m}^2.\text{dia}^{-1}$.

5.4.1. Análise de Perda de Carga

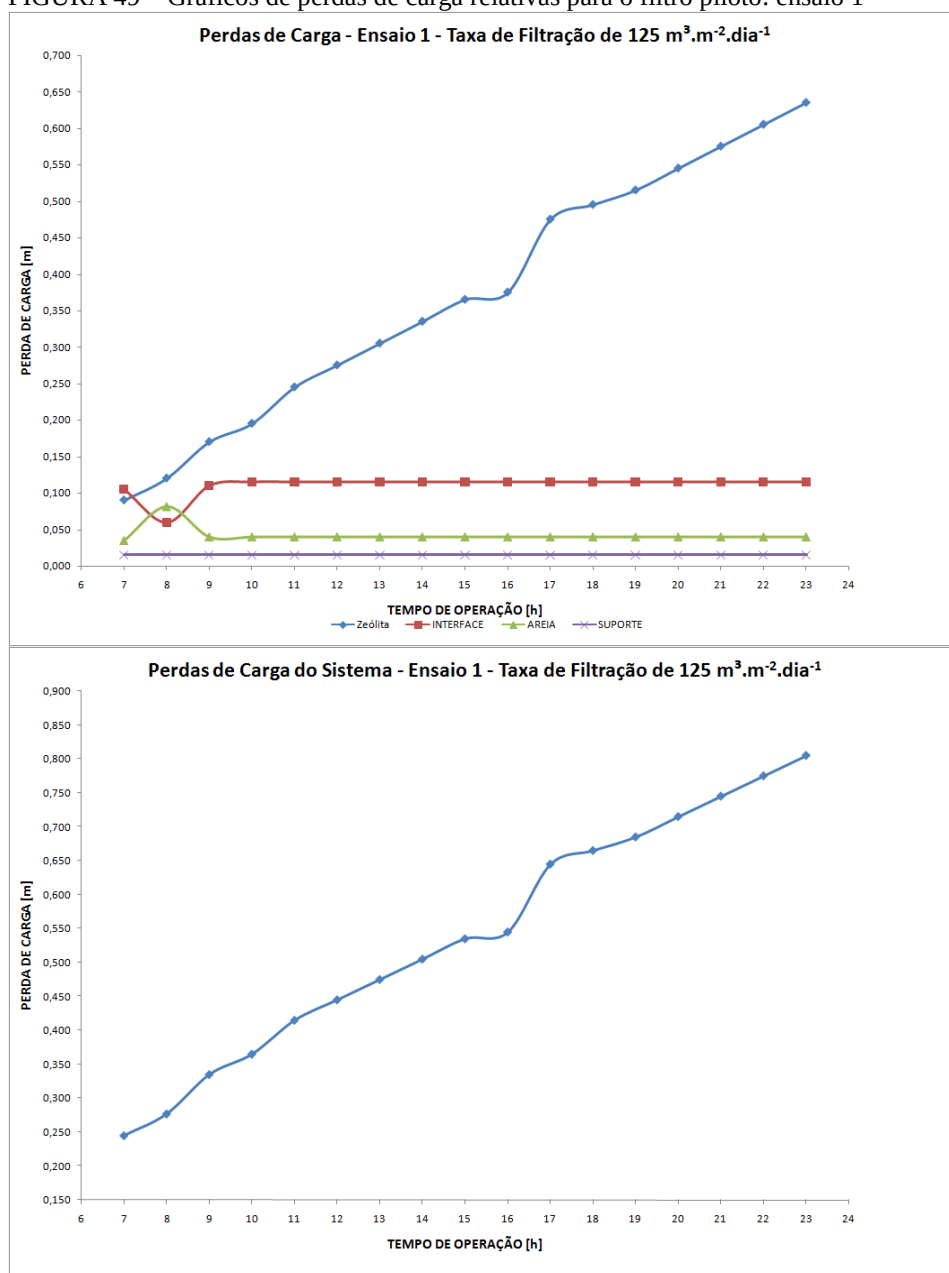
A perda de carga do filtro piloto foi determinada pela diferença entre as medidas de piezômetros consecutivos (subcamadas). As leituras piezométricas foram efetuadas a cada 1 hora, com a primeira leitura realizada as 7:00 h e a última as 23:00 h. Nas Figura 49 a 52, são apresentados os resultados para as perdas de carga observadas no filtro piloto, para as quatro baterias de ensaios de filtração.

- Ensaio 1

Da análise dos gráficos da Figura 49, ensaio 1, verificou-se que:

- A filtração ultrapassou a carga máxima fixada para o filtro piloto (saturação da subcamada 1 de Zeólita), a saber, 2,20 m, somente nas duas últimas horas do ensaio 1, o que indica a presença de finos nesta camada, uma vez que, a perda de carga nas camadas subjacentes permaneceram constantes a maior parte do ensaio, logo a filtração com ação de superfície foi bem mais significativa que a filtração com ação de profundidade, nesta bateria de ensaio;
- Após a primeira hora de filtração, houve um acréscimo de 4,70 cm na perda de carga da camada de areia (subcamada 3), coincidente a um decréscimo, de mesma proporção, na perda de carga da camada de interface da Zeólita (subcamada 2), indicando a ocorrência de saturação do topo filtrante nesta primeira hora, contudo, com estabilização da perda de carga após à segunda hora de filtração, em virtude do estreitamento dos canais e o consequente aumento da velocidade intersticial, que fez com que as partículas retidas nesta camada fossem arrastadas para a subcamada inferior;
- A perda de carga total do sistema foi de 80,50 cm, sendo que a maior parte da perda de carga do filtro piloto ocorreu na subcamada 1 de Zeólita, correspondendo a um percentual médio de 68,87% da perda de carga total do sistema, corroborando a ocorrência, inicialmente, de filtração com ação de superfície.

FIGURA 49 – Gráficos de perdas de carga relativas para o filtro piloto: ensaio 1



Fonte: a autora.

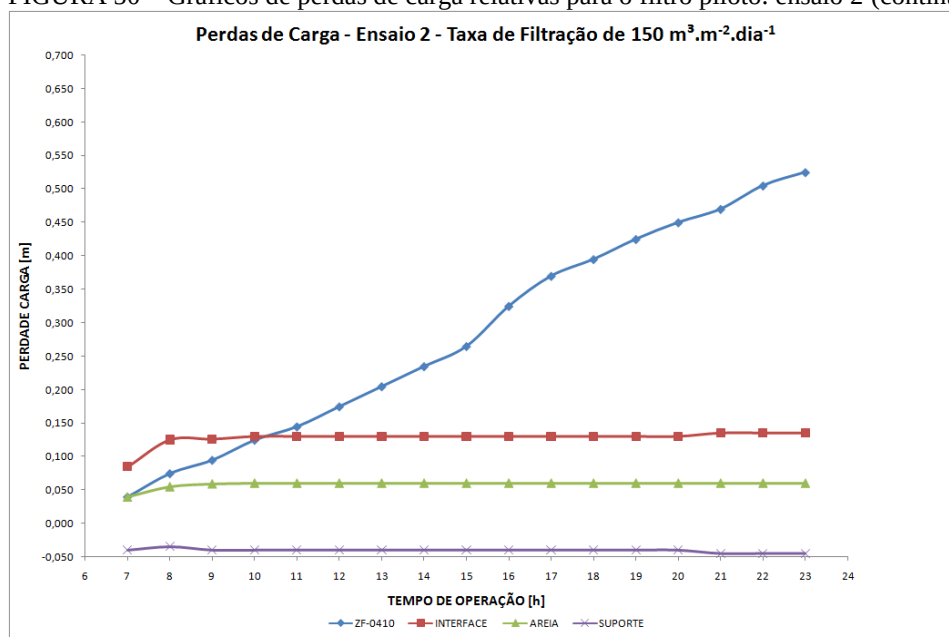
- Ensaio 2

Da análise dos gráficos da Figura 50, ensaio 2, verificou-se que:

- O término da filtração não coincidiu com a carga máxima fixada para o filtro piloto, a saber, 2,20 m, em nenhuma das subcamadas, indicando que o fim da carreira de filtração não foi atingindo, bem como, a perda de carga nas camadas subjacentes permaneceram constantes a maior parte do ensaio;

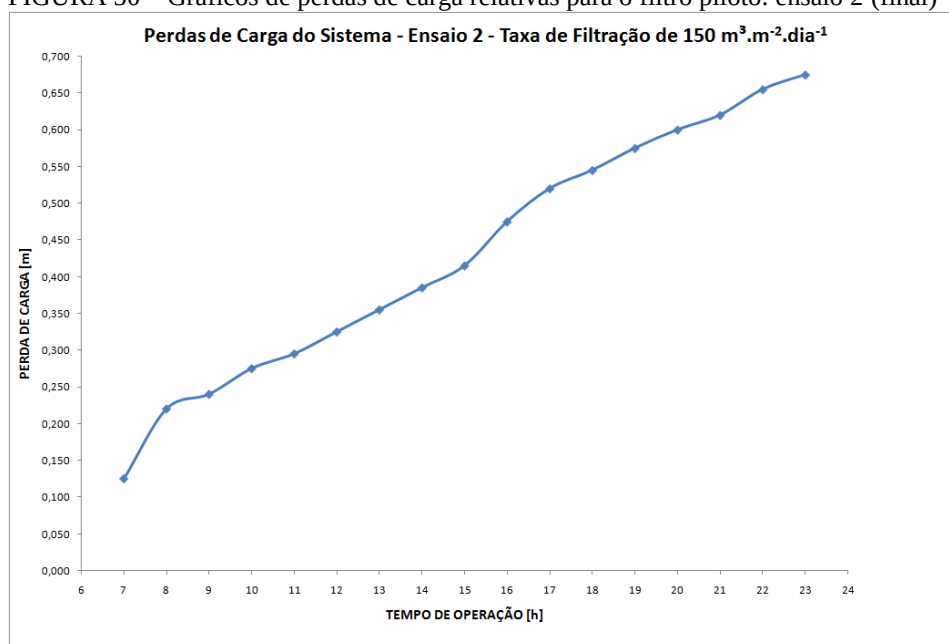
- Até a terceira hora de filtração, a perda de carga na camada de interface da Zeólita (subcamada 2) foi superior à perda de carga da camada acima desta (subcamada 1), indicando o início da ocorrência da filtração com ação de profundidade na camada de Zeólita;
- A camada suporte apresentou perda de carga negativa, indicando colmatagem desta subcamada durante o ensaio. Cabe ressaltar que, até esta bateria de ensaio, foi efetuada a retrolavagem de primeira etapa (ver página 17, do item 4. MATERIAIS E MÉTODOS) e sem aplicação adicional de oxidante (ver página 20, do item 4. MATERIAIS E MÉTODOS), conforme recomendado pelo fabricante da Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®];
- A perda de carga total do sistema foi de 67,50 cm, sendo que a maior parte da perda de carga do filtro piloto ocorreu na subcamada 1 de Zeólita, correspondendo a um percentual médio de 66,10% da perda de carga total do sistema, inferior ao do ensaio 1, indicando uma progressão da ação de profundidade, contudo, lenta.

FIGURA 50 – Gráficos de perdas de carga relativas para o filtro piloto: ensaio 2 (continua)



Fonte: a autora.

FIGURA 50 – Gráficos de perdas de carga relativas para o filtro piloto: ensaio 2 (final)



Fonte: a autora.

- Ensaio 3

Para esta bateria de ensaios foi efetuada a retrolavagem de segunda etapa (ver página 21, do item 4. MATERIAIS E MÉTODOS) e com aplicação adicional de oxidante (ver página 20, do item 4. MATERIAIS E MÉTODOS).

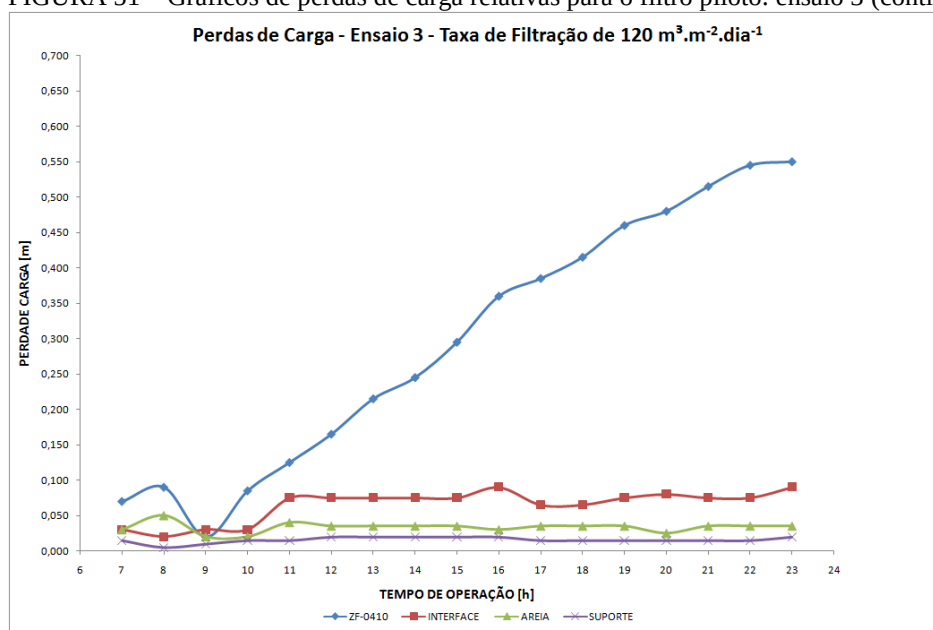
Da análise dos gráficos da Figura 52, verificou-se que:

- O término da filtração também não coincidiu com a carga máxima fixada para o filtro piloto, a saber, 2,20 m, em nenhuma das subcamadas, indicando que o fim da carreira de filtração não foi atingindo. Apesar da perda de carga nas camadas subjacentes permanecerem constantes a maior parte do ensaio, foram observadas pequenas flutuações para a subcamada 2 (interface da Zeólita) e a subcamada 3 (camada de areia), indicando a progressão da filtração com ação de profundidade;
- De forma análoga ao ensaio 1, houve um acréscimo de 3,00 cm na perda de carga da camada de areia (subcamada 3), na primeira hora de filtração, coincidente a um decréscimo, de mesma proporção, na perda de carga da camada de interface da Zeólita (subcamada 2), indicando a ocorrência de saturação do topo filtrante;
- Na segunda hora de filtração, ocorreu uma queda brusca de 7,00 cm na perda de carga da subcamada 1, igualando-a com a perda de carga da subcamada 3, mas

inferior à perda de carga da subcamada 2, indicando um arraste brusco das partículas retidas na subcamada 1 para a subcamada 2 inferior;

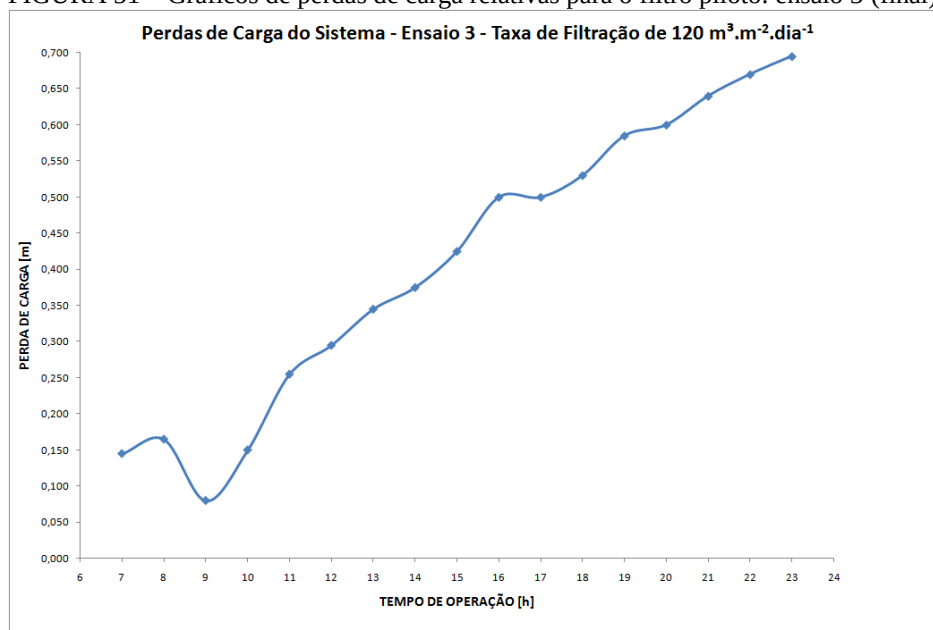
- A perda de carga total do sistema foi de 69,50 cm, sendo que a maior parte da perda de carga do filtro piloto ocorreu na subcamada 1 de Zeólita, correspondendo a um percentual médio de 72,18% da perda de carga total do sistema, superior a do ensaio anterior, indicando a ocorrência de maior retenção de partículas;
- Ao comparar a perda de carga do ensaio 3 com a perda de carga do ensaio 1, percebe-se que, com a retrolavagem e oxidação indicada pelo fabricante da Zeólita, o filtro reteve os finos desprendidos da Zeólita, juntamente com as partículas da água decantada, no ensaio 1, com atenuação lenta desta condição no ensaio 2 (ainda nas condições operacionais indicadas pelo fabricante da Zeólita). Já para o ensaio 3, percebe-se a retenção gradual somente das partículas da água decantada, com cessação do desprendimento de finos da Zeólita, corroborado por uma redução de 7,50 cm na altura do material filtrante de segunda camada.

FIGURA 51 – Gráficos de perdas de carga relativas para o filtro piloto: ensaio 3 (continua)



Fonte: a autora.

FIGURA 51 – Gráficos de perdas de carga relativas para o filtro piloto: ensaio 3 (final)



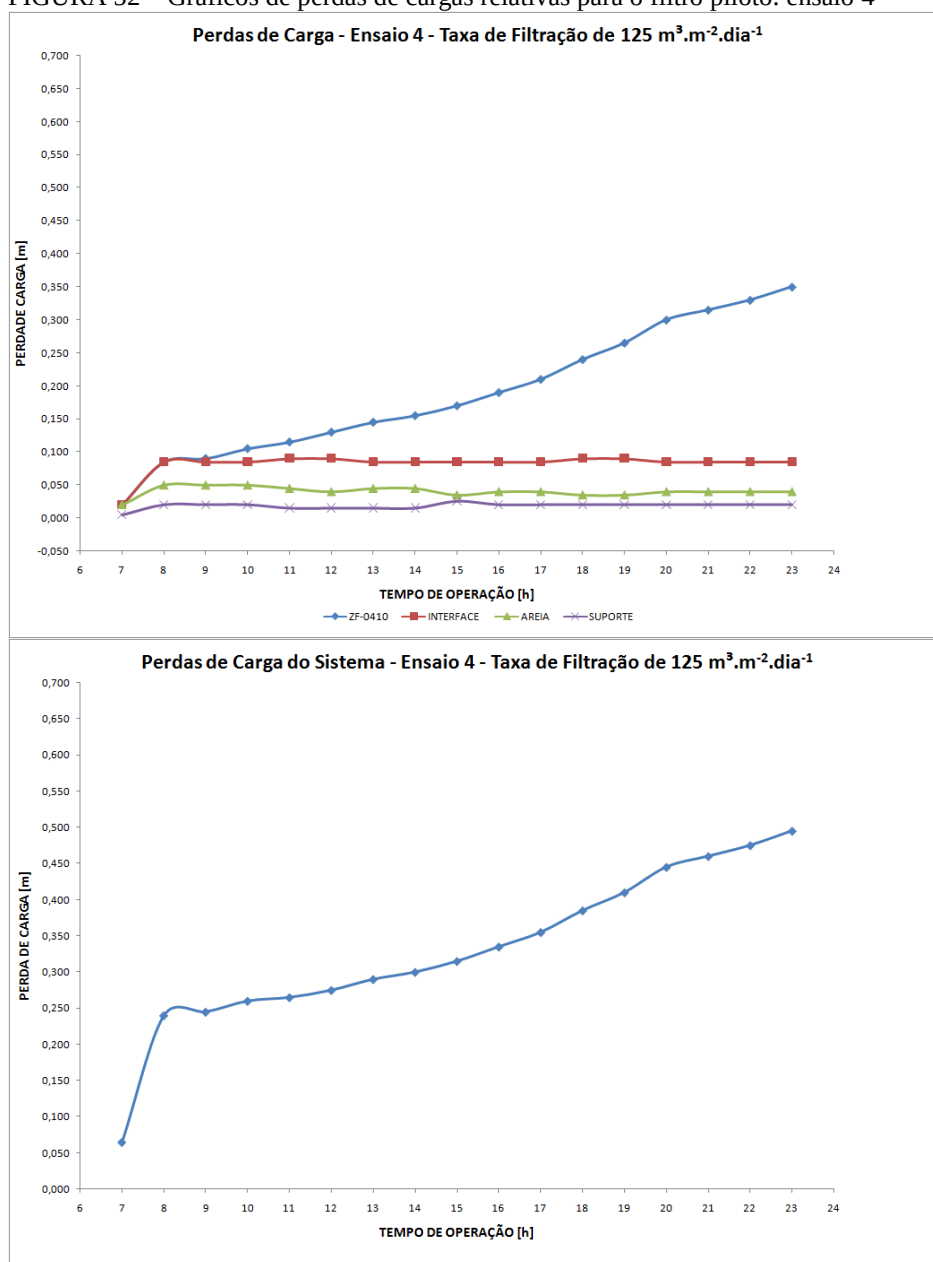
Fonte: a autora.

- Ensaio 4

Para o quarto ensaio foi efetuada a retrolavagem de segunda etapa (24 horas ininterruptas) e dosagem adicional de oxidante. Da análise dos gráficos da Figura 48, verificou-se que:

- O término da filtração encerrou com perda de carga na subcamada 1 de 35,00 cm e no sistema de 49,50 cm, indicando que o fim da carreira de filtração não foi atingindo, com pequenas flutuações nos valores de perda de carga das camadas subjacentes, contudo, constantes a maior parte do ensaio, indicando a progressão da filtração com ação de profundidade em todo o meio filtrante;
- A perda de carga na subcamada 1 de Zeólita correspondeu a um percentual de 57,26% da perda de carga total do sistema, indicando a ocorrência de melhor distribuição para a retenção de partículas nesta camada;
- O filtro sofreu uma estabilização inicial, indicando que todo o meio filtrante tornou-se eficiente na remoção das partículas da água decantada, como deve ocorrer na filtração com ação de profundidade.

FIGURA 52 – Gráficos de perdas de cargas relativas para o filtro piloto: ensaio 4

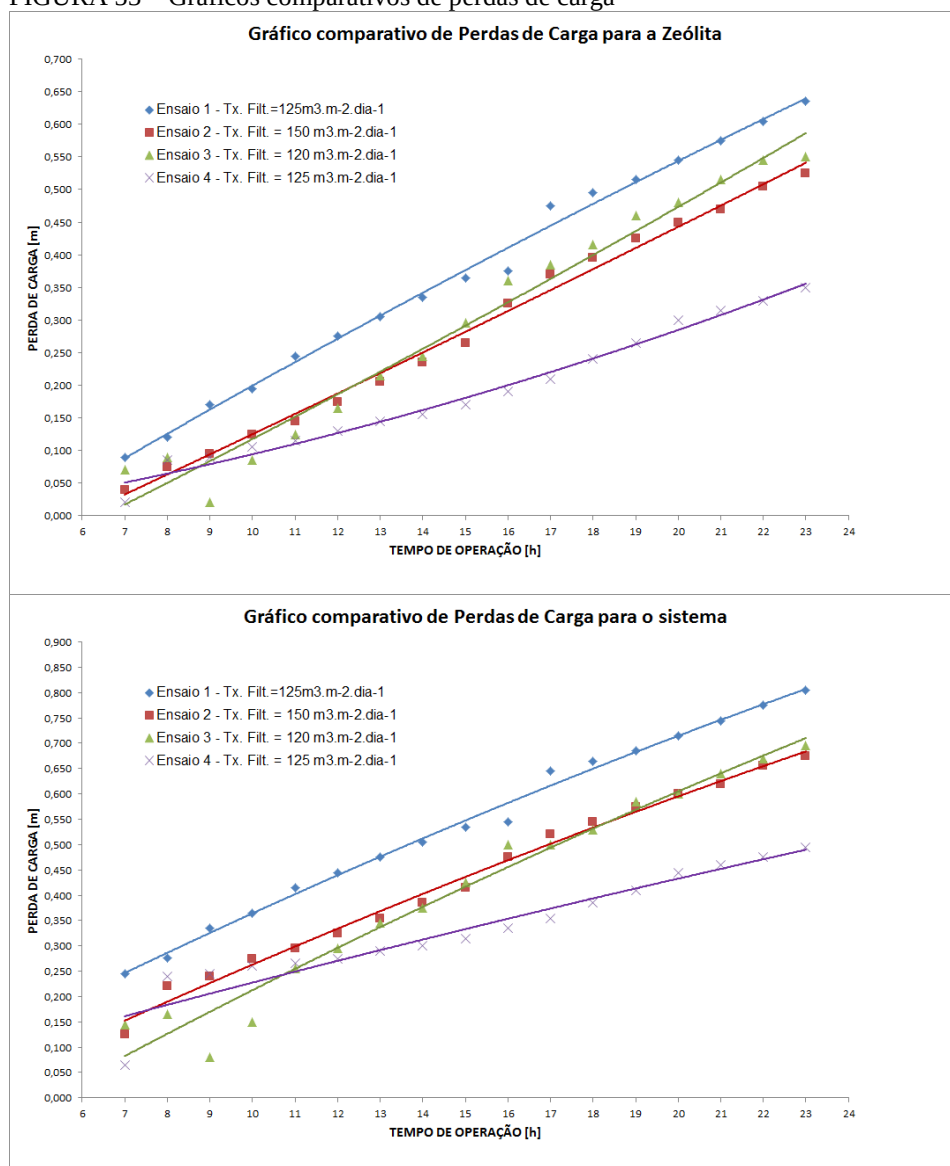


Fonte: a autora.

A Figura 53 apresenta os gráficos comparativos de perda de carga entre as quatro baterias de ensaios, para a subcamada 1 (Zeólita) e para o sistema.

Os gráficos apresentados na Figura 53 corroboram a situação de estabilização inicial da filtração, evidenciada pela diminuição progressiva da inclinação da curva de tendência de maior correlação, a saber, polinomial.

FIGURA 53 – Gráficos comparativos de perdas de carga



Fonte: a autora.

Assim, para um filtro rápido, a gravidade, com filtração descendente, ação de profundidade, dupla camada de filtração com areia e Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®] (material adsorvente em substituição ao carvão antracito), podem ser estipulados os seguintes parâmetros operacionais:

- 1) O filtro deverá ser pré-lavado ininterruptamente por 24 horas, com água que apresente baixo índice de turbidez;
- 2) Deverá ser adicionado oxidante a água afluyente ao filtro, sendo que o contato se dará no próprio meio filtrante, sem a necessidade de implantação de uma unidade anterior (câmara de contato ou decantador secundário) ao filtro;

- 3) A vazão de lavagem deverá ser três vezes a vazão máxima de operação do filtro;
- 4) A carreira de filtração poderá se estender ao próximo período operacional da ETA, compensando assim o acréscimo da vazão de lavagem supramencionado.

Em adição, como a Zeólita é um material mais fino, deverá ser pré-avaliada a questão de utilização em sistemas que utilizam ar e água para lavagem de filtros, para que não haja perda de material ou mescla inadequada na interface.

5.4.2. Análise de Parâmetros de Qualidade

A Portaria Federal n.º 2914/2011, do Ministério da Saúde, indica que para filtração rápida sejam efetuadas análises de conformidade a cada duas horas. Assim, as coletas de amostras para análise de parâmetros foram efetuadas a cada 2 horas, com a primeira coleta realizada às 7:00 h e a última às 23:00 h. Foram efetuadas coletas das águas bruta, coagulada, decantada, filtrada da ETA-Iapó e filtrada do filtro piloto.

Os ensaios para determinação dos parâmetros de qualidade foram realizados nos intervalos entre leituras piezométricas e coletas de amostras, ou seja, simultaneamente ao processo de filtração, dispensando assim a necessidade de preservação das amostras coletadas.

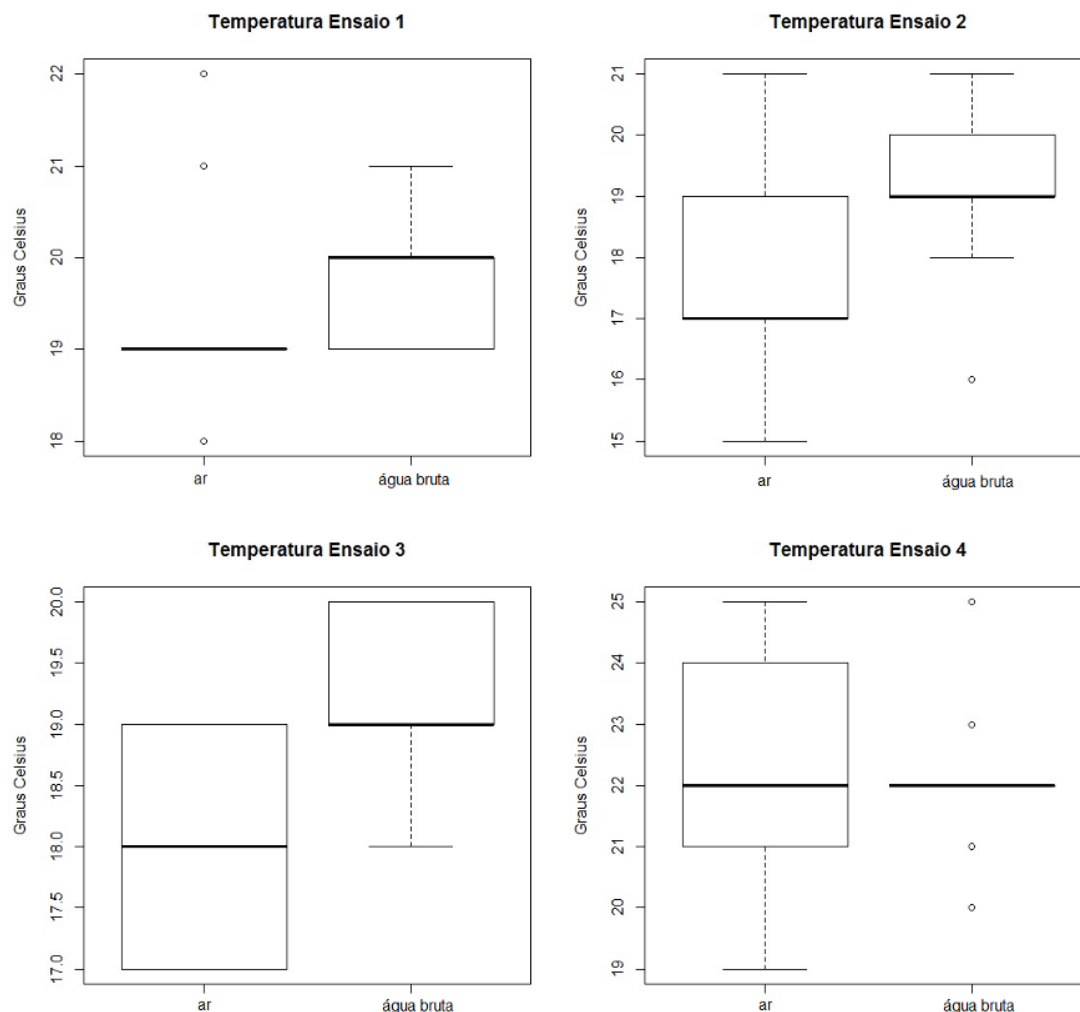
Os ensaios foram efetuados aplicando-se, no filtro piloto, a taxa média de filtração de $125 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ para a primeira e última bateria, a taxa máxima de filtração de $150 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ para a segunda bateria e a taxa mínima de filtração de $120 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ para a terceira bateria.

A última bateria de ensaios foi efetuada a fim de se verificar e corroborar se os parâmetros operacionais estipulados, a partir dos ensaios anteriores, seriam válidos.

Nas Tabelas 17 a 20, são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de determinação de parâmetros de qualidade para as quatro baterias de ensaios.

O diagrama de caixa é uma ferramenta estatística utilizada para localizar e analisar a variação de uma variável dentre diferentes grupos de dados, ou seja, pode ser utilizado para uma comparação visual entre uma ou mais amostras distintas, referentes a um mesmo parâmetro. Nas Figuras 54 a 59, são apresentados os gráficos do tipo diagrama de caixa, que indicam as variações iniciais e finais dos parâmetros medidos, a saber: temperatura, pH, cor, turbidez, ferro e manganês.

FIGURA 54 – Diagramas de caixa para o parâmetro medido Temperatura



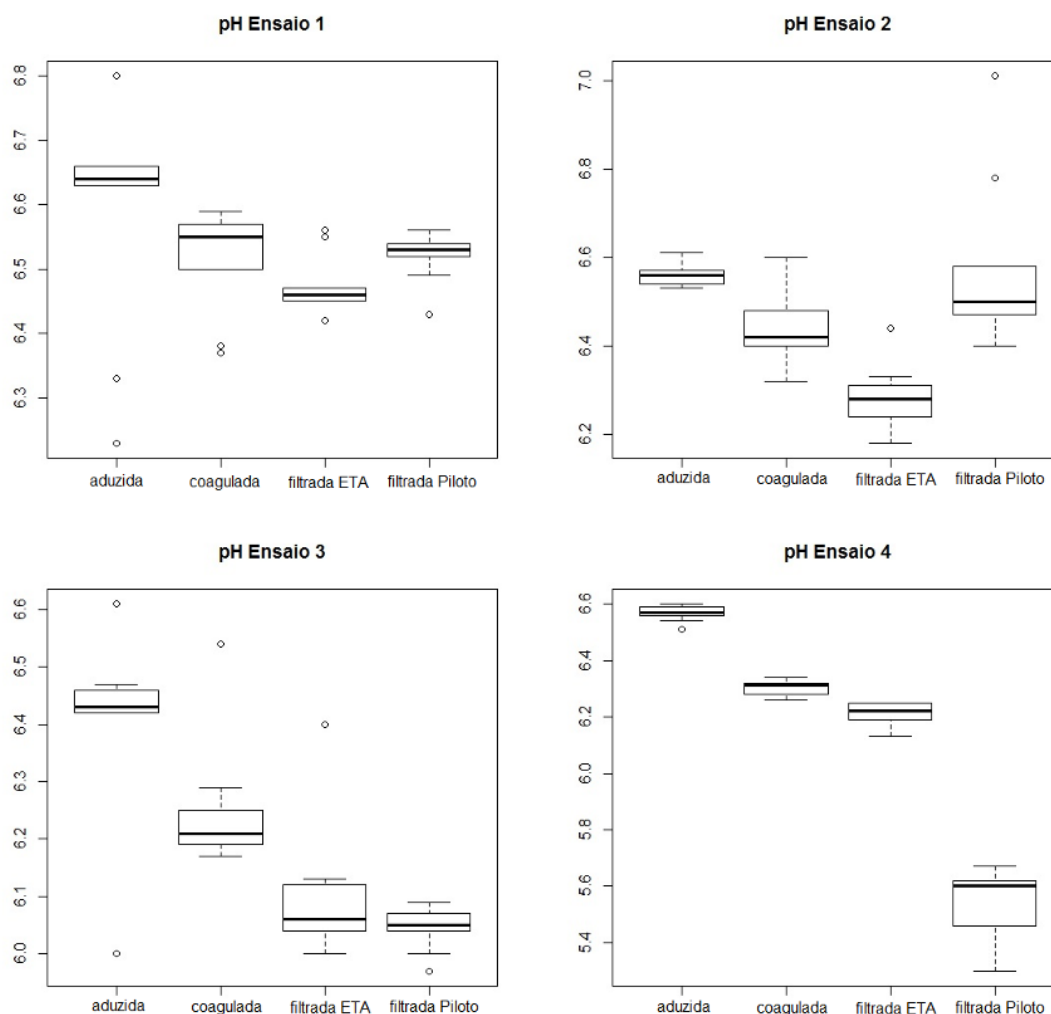
Fonte: a autora.

A temperatura exerce influência sobre a velocidade das reações químicas. Da análise dos gráficos da Figura 54, verificou-se que a temperatura da água bruta manteve-se em média 1 °C acima da temperatura ambiente, de forma contínua, corroborando assim que, durante o período de ensaio, não foram necessárias variações bruscas nas dosagens de produtos químicos utilizados na ETA, pela operação.

Em adição, verificou-se que a maior temperatura foi observada no quarto ensaio de filtração, a saber, média de 22 °C e máxima de 25 °C, já a menor temperatura ocorreu no segundo ensaio, a saber, média de 19,11 °C e mínima de 16 °C.

Para a precipitação de ferro, através de processos oxidativos, a faixa de pH mais favorável é de 6,50 a 7,50, já para remoção do manganês, a faixa de pH favorável seria de 8,00 a 9,50.

FIGURA 55 – Diagramas de caixa para o parâmetro medido pH



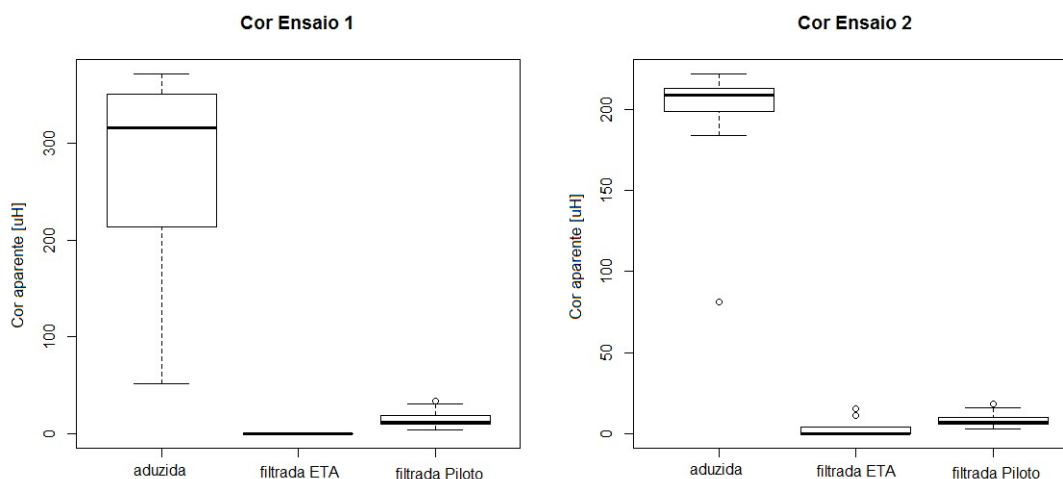
Fonte: a autora.

Da análise dos gráficos da Figura 55, verificou-se que:

- O pH médio para a água aduzida foi de 6,53, favorável à precipitação do ferro, mas não favorável à precipitação do manganês. Em adição, o pH médio de todos os ensaios, para a água aduzida, está dentro da faixa indicada de 6,00 a 9,00, para água Classe II, indicada no Conama 357/2005;
- Houve um decréscimo, em média de 0,15, em todos os ensaios, no valor do pH da água coagulada, associado ao processo de pré-cloração da ETA (cloro livre médio na saída da unidade de mistura rápida de 0,13 mg.L⁻¹);
- De forma análoga, para a água filtrada da ETA, houve um decréscimo médio de 0,26, no valor do pH, em relação à água aduzida, associado ao processo de inter-cloração da ETA (cloro livre médio na entrada dos filtros de 1,03 mg.L⁻¹);

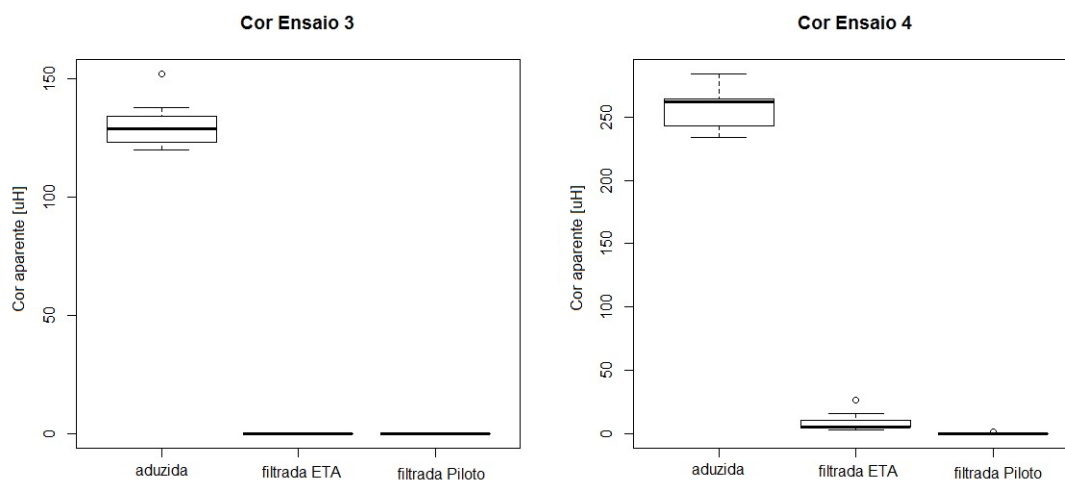
- O valor médio do pH da água filtrada da ETA, para todos os ensaios, está dentro da faixa indicada de 6,00 a 9,00, para água tratada, apresentada na Portaria Federal do Ministério da Saúde n.º 2914/2011;
- O pH médio da água filtrada do filtro piloto, nos dois primeiros ensaios (6,52 e 6,58), manteve-se acima do pH médio da água filtrada pela ETA, ou seja, sem a oxidação adicional;
- Já no terceiro ensaio, com processo de oxidação adicional no filtro piloto, os valores médios de pH se equivaleram e, no quarto ensaio, houve um decréscimo significativo no valor do pH da água filtrada do filtro piloto, a saber, valor médio de 5,54, inferior à faixa indicada de 6,00 a 9,00, para água tratada, apresentada na Portaria, logo, imprimindo a necessidade de correção do pH ao final do sistema de tratamento, para este sistema de filtração;
- Considerando que, nos dois últimos ensaios, a oxidação adicional média foi a mesma, o decréscimo no valor do pH, para o quarto ensaio, pode ser associado à variação na taxa de filtração do filtro piloto, a saber, de $120 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ (taxa mínima) no terceiro ensaio e de $125 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ no quarto ensaio (taxa média).

FIGURA 56 – Diagramas de caixa para o parâmetro medido Cor Aparente (continua)



Fonte: a autora.

FIGURA 56 – Diagramas de caixa para o parâmetro medido Cor Aparente (final)



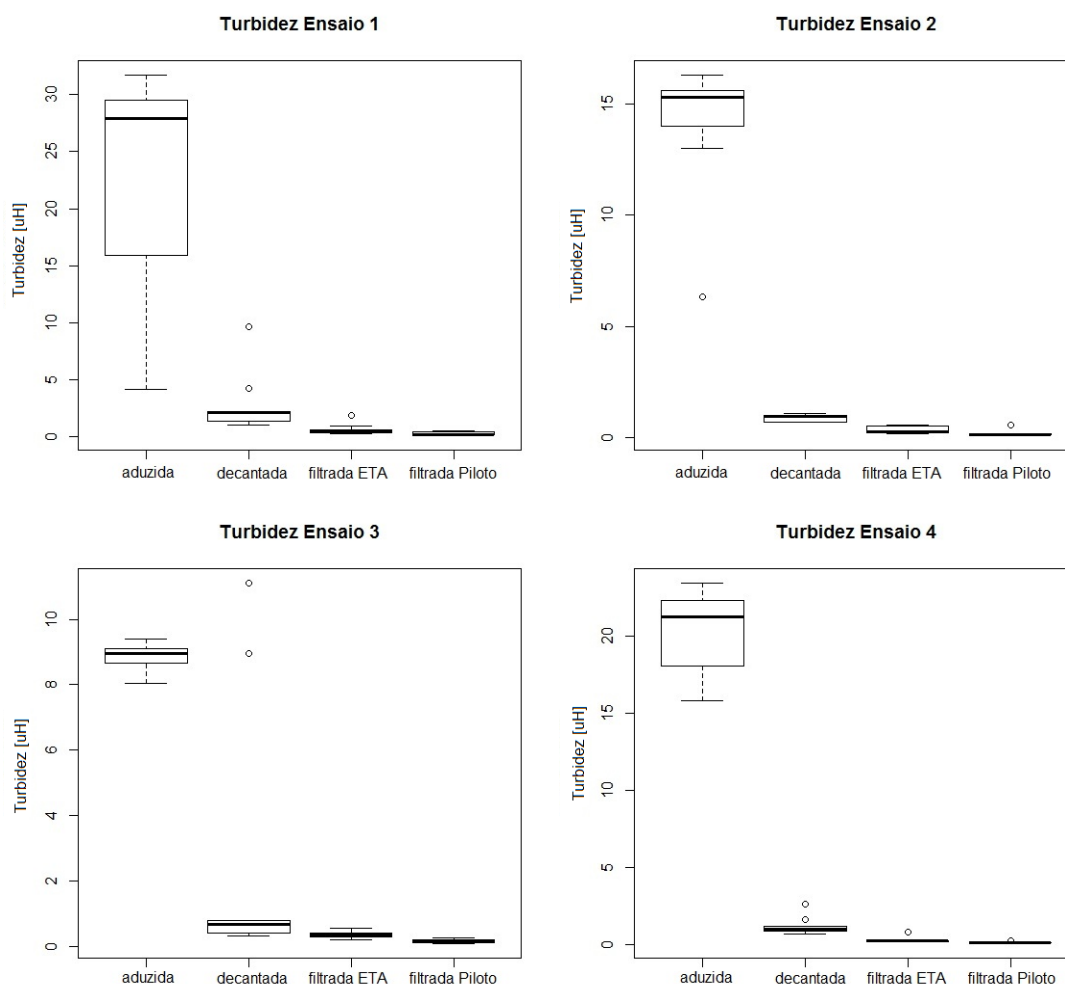
Fonte: a autora.

Da análise dos gráficos da Figura 56, verificou-se que:

- Ambos os processos de filtração, ETA e filtro piloto, promoveram a remoção da cor aparente;
- No primeiro ensaio, com taxa média de filtração ($125 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$) para o filtro piloto, observou-se uma remoção de 100% da cor aparente para a água filtrada da ETA, em relação à água aduzida, e de 93,90% para a água filtrada do filtro piloto, com um valor médio para esta de 15,78 uH, indicando a presença de finos nesta água que conferem cor (ferro e/ou manganês), em concordância com a análise de perda de carga, para este ensaio;
- O valor médio supramencionado, para a água filtrada do filtro piloto, no primeiro ensaio, está acima do valor de 15,00 uH, indicado na Portaria Federal do Ministério da Saúde n.º 2914/2011;
- Para o segundo ensaio, a remoção média da filtrada da ETA foi de 98,28%, em relação à água aduzida, e da filtrada do filtro piloto foi de 95,29%, com melhoria da eficiência de remoção para esta última;
- Já no terceiro ensaio, com a oxidação adicional e taxa mínima ($120 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$) de filtração para o filtro piloto, a eficiência média de remoção de cor aparente pelo filtro piloto atingiu 100%, em relação à água aduzida, em equivalência com a eficiência de remoção de cor aparente da ETA;
- No último ensaio, também com oxidação adicional e taxa média de filtração, o filtro piloto apresentou melhor eficiência de remoção de cor aparente do que a

ETA, com remoção média de 99,91%, em relação à água aduzida, para 96,59% da ETA. Cabe ressaltar que, neste ensaio, houve registro de cor em apenas uma medida do filtro piloto, a saber, as 11:00h, 1 uH.

FIGURA 57 – Diagramas de caixa para o parâmetro medido Turbidez



Fonte: a autora.

Da análise dos gráficos da Figura 57, verificou-se que:

- Ambos os processos de filtração, ETA e filtro piloto, promoveram a remoção da turbidez, sendo que, em todos os ensaios, a água filtrada do filtro piloto apresentou valor médio abaixo do valor máximo permitido (VMP) de 0,50 uT indicado pela Portaria Federal do Ministério da Saúde n.º 2914/2011, para água filtrada por filtração rápida;
- No primeiro ensaio, com taxa média de filtração ($125 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$) no filtro piloto, observou-se uma remoção média de 96,98% da turbidez para a água filtrada da

ETA, em relação à aduzida, e de 98,65% para a água filtrada do filtro piloto, com um valor médio para esta de 0,29 uT, indicando a presença de finos nesta água, em concordância com a análise de perda de carga;

- Já no segundo ensaio, com taxa de filtração máxima ($150 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$) no filtro piloto, foi observado um aumento da eficiência de remoção de turbidez para ambos os sistemas de filtração, de 97,66% para a ETA, em relação à água aduzida, e 98,72% para o filtro piloto, reflexo direto do aumento da eficiência de remoção de turbidez no decantador da ETA (a saber, 86,82% de remoção no primeiro ensaio e 93,83% de remoção no segundo ensaio, em relação à água aduzida);
- Para o terceiro ensaio, com taxa de filtração mínima ($120 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$) e oxidação adicional no filtro piloto, a eficiência de remoção de turbidez, em relação à aduzida, decaiu, sendo de 98,19% para o filtro piloto e de 96,05% para a ETA, contudo, mantendo-se com valores médios abaixo do VMP de 0,50 uT da Portaria, a saber, 0,16 uT para o filtro piloto e 0,35 uT para ETA;
- No quarto ensaio, com taxa média de filtração ($125 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$) e oxidação adicional no filtro piloto, a eficiência de remoção de turbidez, em relação à aduzida, aumentou, sendo de 99,30% para o filtro piloto e de 98,51% para a ETA, com valores médios abaixo do VMP de 0,50 uT da Portaria, a saber, 0,14 uT para o filtro piloto e 0,30 uT para ETA.

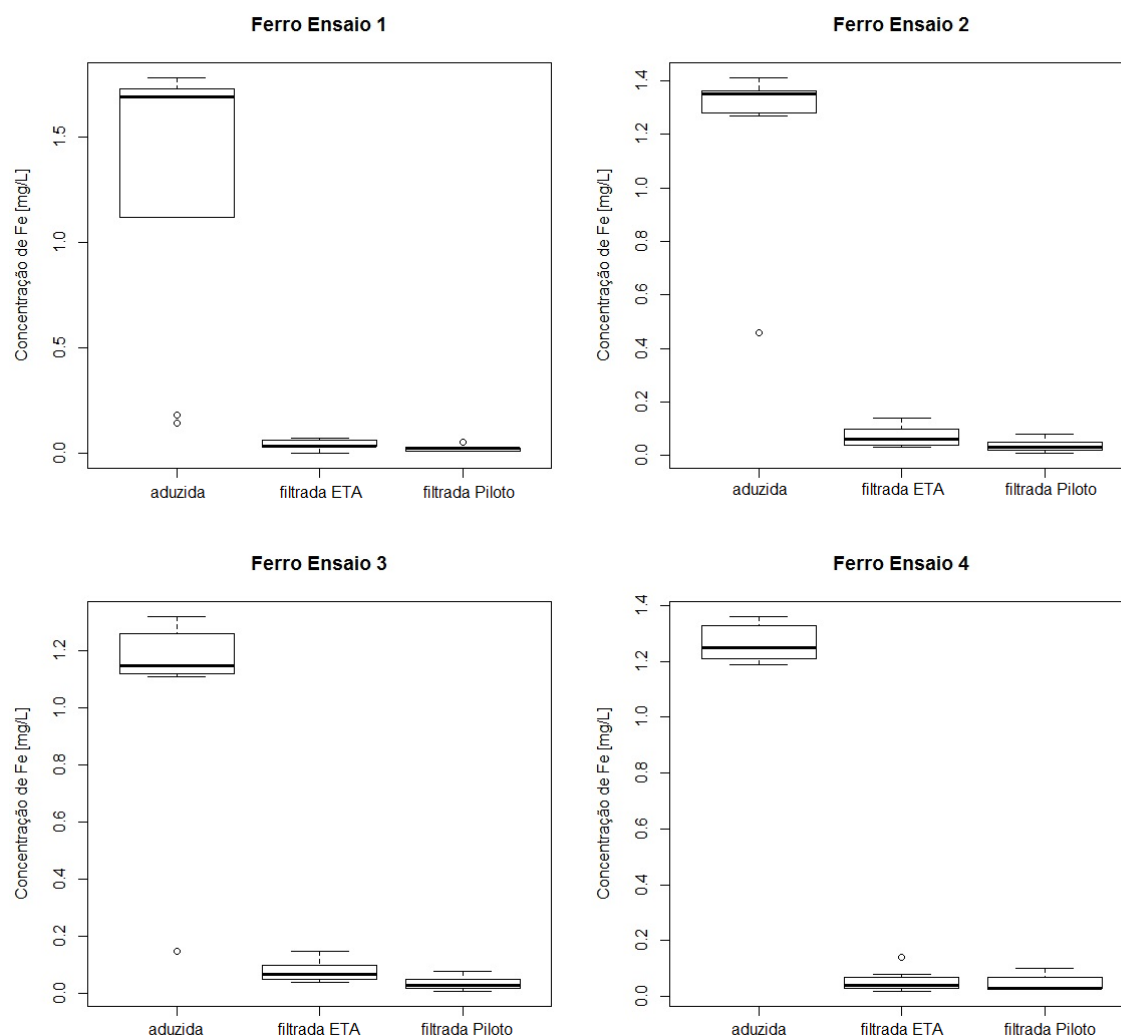
A água aduzida, afluenta à ETA-Iapó, apresenta concentrações de ferro e manganês acima dos valores máximos permitidos para o padrão de potabilidade, indicados na Portaria Federal do Ministério da Saúde n.º 2914/2011, de 0,30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para o ferro total e 0,10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para o manganês, imprimindo a necessidade de tratamento em ciclo completo com adição dos processos complementares de pré-cloração, inter-cloração e quelação.

Para a água aduzida analisada nos quatros ensaios, foram encontrados valores médios de 1,31 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 1,24 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 1,08 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e 1,27 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para o ferro total, com uma média de pico de 1,47 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e mínimo de 0,49 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Já para o manganês, para a água aduzida, foram encontrados os valores médios de 0,28 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 0,21 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 1,08 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e 0,28 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, com uma média de pico de 0,33 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e mínimo de 0,05 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Em adição, não foi verificado, em nenhum dos ensaios, um padrão temporal de valores máximos e/ou mínimos para as concentrações de ferro e manganês, na água aduzida.

FIGURA 58 – Diagramas de caixa para o parâmetro medido Ferro Total



Fonte: a autora.

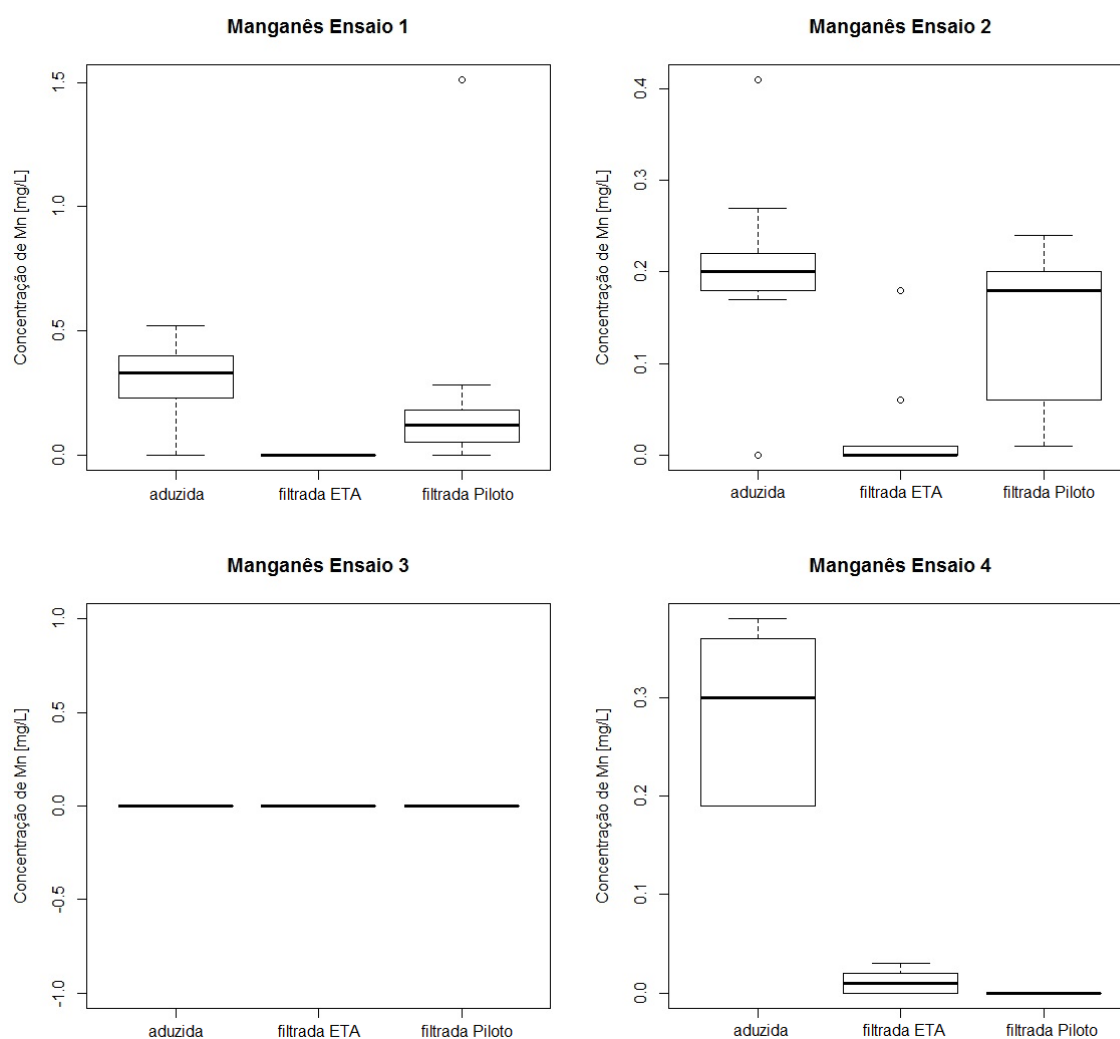
Da análise dos gráficos da Figura 58, verificou-se que:

- Ambos os processos de filtração, ETA e filtro piloto, foram eficientes na remoção de ferro, apresentando, em todos os ensaios, valores médios e máximos abaixo do valor máximo permitido (VMP) de $0,30 \text{ mg.L}^{-1}$, indicado pela Portaria Federal do Ministério da Saúde n.º 2914/2011, para água filtrada por filtração rápida;
- No primeiro ensaio, com taxa média de filtração ($125 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$) no filtro piloto, observou-se uma remoção de ferro média de 96,95% para a água filtrada da ETA, em relação à aduzida, e de 98,47% para a água filtrada do filtro piloto, com um valor médio para esta de $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$;
- Já no segundo ensaio, com taxa de filtração máxima ($150 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$) no filtro piloto, foi observado um decréscimo da eficiência de remoção de ferro para ambos

os sistemas de filtração, de 94,35% para a ETA, em relação à água aduzida, e 96,77% para o filtro piloto;

- Para o terceiro ensaio, com taxa de filtração mínima ($120 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$) e oxidação adicional no filtro piloto, a eficiência de remoção de ferro, em relação à aduzida, foi de 96,29% para o filtro piloto e de 95,59% para a ETA, contudo, mantendo-se com valores médios abaixo do VMP de $0,30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ da Portaria, a saber, $0,04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para o filtro piloto e $0,08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para ETA;
- No quarto ensaio, com taxa média ($125 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$) de filtração e oxidação adicional no filtro piloto, as eficiências de remoção de ferro, em relação à aduzida, se equivaleram, com uma porcentagem de remoção de 96,06% e concentração de ferro total de $0,05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, para ambos os processos de filtração.

FIGURA 59 – Diagramas de caixa para o parâmetro medido Manganês



Fonte: a autora.

Da análise dos gráficos da Figura 59, verificou-se que:

- No primeiro ensaio, com taxa média ($125 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$) de filtração no filtro piloto, observou-se uma remoção de manganês de 100% para a água filtrada da ETA, em relação à aduzida;
- O filtro piloto não apresentou eficiência de remoção de manganês no primeiro ensaio em 55,56% das análises feitas neste ensaio, tendo apresentado um valor máximo de concentração de $1,51 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ na amostra das 13:00 h, muito acima da concentração de manganês verificada na água aduzida para o mesmo horário, a saber, $0,42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Este pico de concentração de manganês coincide com o período de estabilização das subcamadas 2 e 3 e saturação do topo filtrante da subcamada 1, com arraste de material para o meio suporte, verificada na análise de perda de carga do primeiro ensaio, ou seja, houve liberação adicional de manganês na água filtrada, proveniente dos finos ainda restantes da Zeólita, bem como, a oxidação proveniente da ETA não se apresentou como suficiente para promoção da adsorção completa do manganês pela Zeólita;
- No segundo ensaio, com taxa de filtração máxima ($150 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$) o filtro piloto não apresentou eficiência para remoção de manganês, com um valor médio de $0,14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, com 66,67% das análises feitas neste ensaio apresentando valores acima do VMP da Portaria. A ETA apresentou eficiência de remoção de 85,71% para este ensaio e com valor médio de $0,03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e apenas um valor acima ($0,18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) do VMP da Portaria;
- Cabe ressaltar que, em relação ao primeiro ensaio, apesar de não ter alcançando eficiência, o filtro piloto melhorou a sua capacidade de remoção de manganês, no segundo ensaio, com redução do valor médio de concentração da água filtrada de $0,27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para $0,14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, coincidindo com a melhora do processo de filtração verificada na análise de perda de carga para o segundo ensaio;
- Para o terceiro ensaio, com oxidação adicional no filtro piloto e com taxa de filtração mínima ($120 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$), não foi possível verificar a eficiência de remoção de manganês, pois nenhuma das amostras de água aduzida apresentou concentração detectável para o este metal (o aparelho não mede as espécies complexadas, pois não foi efetuada a digestão química das amostras);

- As análises das amostras de água filtrada do filtro piloto, no terceiro ensaio, também não apresentaram concentração detectável de manganês, indicando que: (1) não houve mais liberação de material fino pela camada de Zeólita, em virtude da pré-lavagem adicional; (2) que a redução da taxa de filtração tem influência positiva, no sentido de que imprimiu um maior tempo de contato; (3) e de que, com a oxidação adicional, toda a camada de Zeólita foi ativada (catálise) para remoção deste metal. Estas observações são corroboradas pela melhora na eficiência de remoção dos outros parâmetros (cor, turbidez e ferro), bem como, pela estabilização da filtração, no filtro piloto, relatado na análise de perda de carga para o ensaio 3;
- No quarto ensaio, com oxidação adicional no filtro piloto e com taxa de filtração média ($125 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$), o filtro piloto alcançou eficiência de 100% para remoção de manganês, mantendo a eficiência de remoção dos outros parâmetros analisados (cor, turbidez e ferro), superando a eficiência da filtração da ETA em sua totalidade.

Em relação ao cloro aplicado para oxidação dos metais em análise, tem-se:

- Nos ensaios 1 e 2, as concentrações médias de cloro livre de $0,19 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,13 \text{ mg.L}^{-1}$, para a água coagulada, e de $1,05 \text{ mg.L}^{-1}$ e $1,03 \text{ mg.L}^{-1}$ para a água decantada, foram insuficientes para promover o processo adsorptivo do filtro piloto, o que implicou em aplicação de uma cloração adicional nos dois últimos ensaios para esta unidade de filtração;
- Nos ensaios 3 e 4, além das concentrações médias de cloro livre imprimidas à ETA, foi acrescentado ao sistema de filtração piloto uma concentração adicional de cloro, em média $2,86 \text{ mg.L}^{-1}$, no ensaio 3, e $2,90 \text{ mg.L}^{-1}$, no ensaio 4;
- O residual médio de cloro livre na água filtrada do filtro piloto foi de $1,61 \text{ mg.L}^{-1}$, no ensaio 3, e de $1,51 \text{ mg.L}^{-1}$, no ensaio 4, indicando um consumo médio aproximado de cloro, nesta unidade de filtração, de $2,50 \text{ mg.L}^{-1}$;
- Verificou-se que, por se tratar de um sistema aberto e de dupla camada, a demanda de cloro será superior à indicado pelo fabricante da Zeólita.

Assim, para um filtro rápido, a gravidade, com filtração descendente, ação de profundidade, dupla camada de filtração com areia e Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®] (material adsorvente em substituição ao carvão antracito), pode-se inferir que:

- 1) A configuração proposta de filtração areia + Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®], em um sistema de ciclo completo, considerando os demais parâmetros operacionais e de dimensionamento apresentados anteriormente, é eficiente na remoção de cor, turbidez, ferro e manganês;
- 2) Para a configuração proposta de filtração areia + Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®], é indicada a dosagem mínima de 2,50 mg.L⁻¹ e máxima de 3,20 mg.L⁻¹, anterior à unidade de filtração;
- 3) As taxas mínima e média foram as mais eficientes para o processo de adsorção, indicando que um tempo de contato do cloro com a água decantada de 50 s a 60 s é suficiente para promoção da remoção de ferro e manganês na configuração proposta de filtração areia + Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®] e demais parâmetros.

TABELA 17 – Ensaios de determinação de parâmetros de qualidade: ensaio 1

HORAS	LCO	TEMPERAT.		ADUZIDA - (IN-NATURA)					COAGULADA		DECANTADA		FILTRADA ETA						FILTRADA PILOTO					
		Ar (1)	Água (1)	pH	Cor (2)	Turb. (3)	Fe (4)	Mn (4)	pH	Cloro (4)	Turb. (3)	Cloro (4)	pH	Cor (2)	Turb. (3)	Fe (4)	Mn (4)	Cloro (4)	pH	Cor (2)	Turb. (3)	Fe (4)	Mn (4)	Cloro (4)
	Sup.	22,00	21,00	6,80	372,00	31,70	1,78	0,52	6,59	0,27	9,67	1,10	6,56	n.d.	1,85	0,07	n.d.	0,35	6,56	34,00	0,51	0,05	1,51	0,04
	Inf.	18,00	19,00	6,23	51,00	4,19	0,14	n.d.	6,37	0,05	1,05	1,00	6,42	n.d.	0,26	n.d.	n.d.	n.d.	6,43	4,00	0,14	0,01	n.d.	0,01
7:00		18,00	19,00	6,80	214,00	15,90	1,12	0,23	6,59	0,17	9,67	1,09	6,42	n.d.	0,62	0,06	n.d.	0,25	6,53	16,00	0,23	0,01	0,28	0,01
9:00		19,00	19,00	6,66	279,00	22,20	1,67	0,29	6,55	0,21	1,70	1,00	6,45	n.d.	0,99	0,07	n.d.	0,18	6,54	6,00	0,43	0,02	0,18	0,01
11:00		19,00	19,00	6,63	316,00	27,90	1,69	0,40	6,56	0,25	1,05	1,02	6,47	n.d.	0,33	0,03	n.d.	0,35	6,55	12,00	0,51	0,02	0,07	0,04
13:00		19,00	19,00	6,66	351,00	28,00	1,71	0,42	6,50	0,21	1,06	1,02	6,45	n.d.	0,26	0,03	n.d.	n.d.	6,49	10,00	0,26	0,02	1,51	0,01
15:00		22,00	21,00	6,63	370,00	29,70	1,76	0,35	6,57	0,26	2,11	1,05	6,55	n.d.	0,40	0,03	n.d.	n.d.	6,56	31,00	0,23	0,02	0,12	0,01
17:00		21,00	21,00	6,64	372,00	31,70	1,78	0,33	6,55	0,27	4,23	1,08	6,46	n.d.	0,55	0,03	n.d.	n.d.	6,43	34,00	0,42	0,01	0,18	0,02
19:00		19,00	20,00	6,33	51,00	4,90	0,18	n.d.	6,37	0,05	1,34	1,06	6,56	n.d.	0,51	n.d.	n.d.	0,02	6,52	19,00	0,17	0,01	n.d.	0,01
21:00		19,00	20,00	6,23	52,00	4,19	0,14	n.d.	6,38	0,05	2,12	1,10	6,46	n.d.	0,31	0,02	n.d.	n.d.	6,53	4,00	0,14	0,05	n.d.	0,01
23:00		19,00	20,00	6,66	323,00	29,50	1,73	0,52	6,59	0,20	2,24	1,06	6,42	n.d.	1,85	0,07	n.d.	n.d.	6,52	10,00	0,20	0,01	0,05	0,01
média		19,44	19,78	6,58	258,67	21,55	1,31	0,28	6,52	0,19	2,84	1,05	6,47	0,00	0,65	0,04	0,00	0,09	6,52	15,78	0,29	0,02	0,27	0,01
máx.		22,00	21,00	6,80	372,00	31,70	1,78	0,52	6,59	0,27	9,67	1,10	6,56	0,00	1,85	0,07	0,00	0,35	6,56	34,00	0,51	0,05	1,51	0,04
mín.		18,00	19,00	6,23	51,00	4,19	0,14	0,00	6,37	0,05	1,05	1,00	6,42	0,00	0,26	0,00	0,00	0,00	6,43	4,00	0,14	0,01	n.d.	0,01

Notas: n.d. = não detectável; medição de cloro livre; medição de cor aparente; medição de ferro total.

(1) em graus Celsius [°C];

(2) em unidades Hazen [uH];

(3) em unidades nefelométricas de turbidez [uT];

(4) em miligramas por litro [mg.L⁻¹].

TABELA 18 – Ensaios de determinação de parâmetros de qualidade: ensaio 2

HORAS	LCO	TEMPERAT.		ADUZIDA - (IN-NATURA)					COAGULADA		DECANTADA		FILTRADA ETA						FILTRADA PILOTO					
		Ar (1)	Água (1)	pH	Cor (2)	Turb. (3)	Fe (4)	Mn (4)	pH	Cloro (4)	Turb. (3)	Cloro (4)	pH	Cor (2)	Turb. (3)	Fe (4)	Mn (4)	Cloro (4)	pH	Cor (2)	Turb. (3)	Fe (4)	Mn (4)	Cloro (4)
	Sup.	21,00	21,00	6,61	222,00	16,30	1,41	0,41	6,60	0,16	1,07	1,11	6,44	15,00	0,56	0,14	0,18	1,08	7,01	18,00	0,54	0,08	0,24	0,06
	Inf.	15,00	16,00	6,53	81,00	6,34	0,46	n.d.	6,32	0,06	0,67	1,00	6,18	n.d.	0,19	0,03	n.d.	0,09	6,40	3,00	0,10	0,01	0,01	n.d.
7:00		17,00	19,00	6,57	204,00	15,40	1,27	0,20	6,40	0,15	1,07	1,02	6,44	15,00	0,56	0,06	0,01	0,62	7,01	18,00	0,54	0,05	0,01	0,03
9:00		17,00	19,00	6,57	210,00	15,60	1,36	0,27	6,60	0,13	0,67	1,03	6,33	11,00	0,21	0,05	0,18	0,66	6,78	6,00	0,16	0,05	0,02	0,01
11:00		17,00	19,00	6,56	213,00	15,00	1,35	0,20	6,42	0,12	0,98	1,03	6,28	n.d.	0,22	0,03	n.d.	0,84	6,56	10,00	0,14	0,05	0,06	0,02
13:00		20,00	20,00	6,54	209,00	14,00	1,33	0,22	6,32	0,16	0,70	1,03	6,31	n.d.	0,25	0,10	n.d.	0,48	6,58	10,00	0,12	0,02	0,20	0,03
15:00		21,00	21,00	6,59	220,00	16,10	1,38	0,41	6,32	0,15	0,94	1,00	6,18	4,00	0,29	0,11	0,06	0,80	6,47	7,00	0,12	0,03	0,24	0,04
17:00		19,00	21,00	6,61	222,00	16,30	1,36	0,22	6,43	0,15	0,75	1,11	6,26	n.d.	0,23	0,08	n.d.	0,78	6,45	16,00	0,10	0,02	0,22	0,05
19:00		17,00	19,00	6,53	81,00	6,34	0,46	n.d.	6,51	0,06	0,67	1,01	6,24	n.d.	0,19	0,04	0,01	0,09	6,48	7,00	0,16	0,01	0,18	n.d.
21:00		16,00	18,00	6,54	199,00	15,30	1,41	0,18	6,41	0,14	1,05	1,02	6,20	n.d.	0,51	0,14	n.d.	0,63	6,40	5,00	0,16	0,08	0,18	0,06
23:00		15,00	16,00	6,54	184,00	13,00	1,28	0,17	6,48	0,12	1,00	1,00	6,30	n.d.	0,52	0,04	n.d.	1,08	6,50	3,00	0,12	0,02	0,19	0,03
média		17,67	19,11	6,56	193,56	14,12	1,24	0,21	6,43	0,13	0,87	1,03	6,28	3,33	0,33	0,07	0,03	0,66	6,58	9,11	0,18	0,04	0,14	0,03
máx.		21,00	21,00	6,61	222,00	16,30	1,41	0,41	6,60	0,16	1,07	1,11	6,44	15,00	0,56	0,14	0,18	1,08	7,01	18,00	0,54	0,08	0,24	0,06
mín.		15,00	16,00	6,53	81,00	6,34	0,46	0,00	6,32	0,06	0,67	1,00	6,18	0,00	0,19	0,03	0,00	0,09	6,40	3,00	0,10	0,01	0,01	0,00

Notas: n.d. = não detectável; medição de cloro livre; medição de cor aparente; medição de ferro total.

(1) em graus Celsius [°C];

(2) em unidades Hazen [uH];

(3) em unidades nefelométricas de turbidez [uT];

(4) em miligramas por litro [mg.L⁻¹].

TABELA 19 – Ensaios de determinação de parâmetros de qualidade: ensaio 3

HORAS	LCO	TEMPERAT.		ADUZIDA - (IN-NATURA)					COAGULADA		DECANTADA			FILTRADA ETA						FILTRADA PILOTO					
		Ar (1)	Água (1)	pH	Cor (2)	Turb. (3)	Fe (4)	Mn (4)	pH	Cloro (4)	Turb. (3)	Cloro (4)	Cloro (4)	pH	Cor (2)	Turb. (3)	Fe (4)	Mn (4)	Cloro (4)	pH	Cor (2)	Turb. (3)	Fe (4)	Mn (4)	Cloro (4)
	Sup.	19,00	20,00	6,61	152,00	9,39	1,32	n.d.	6,54	0,08	11,10	1,02	5,16	6,40	n.d.	0,55	0,15	n.d.	0,37	6,09	n.d.	0,28	0,08	n.d.	4,11
	Inf.	17,00	18,00	6,00	120,00	8,03	0,15	n.d.	6,17	n.d.	0,33	1,00	1,80	6,00	n.d.	0,20	0,04	n.d.	n.d.	5,97	n.d.	0,10	0,01	n.d.	0,14
7:00		17,00	19,00	6,61	134,00	8,76	1,14	n.d.	6,25	0,06	0,78	1,00	1,80	6,04	n.d.	0,30	0,04	n.d.	0,33	6,05	n.d.	0,22	0,02	n.d.	0,66
9:00		17,00	19,00	6,00	138,00	8,94	1,26	n.d.	6,19	n.d.	11,10	1,02	2,30	6,13	n.d.	0,25	0,10	n.d.	0,37	6,08	n.d.	0,28	0,03	n.d.	1,02
11:00		19,00	20,00	6,46	133,00	9,20	1,15	n.d.	6,29	0,04	8,94	1,00	2,14	6,12	n.d.	0,30	0,05	n.d.	n.d.	6,05	n.d.	0,22	0,05	n.d.	0,24
13:00		19,00	20,00	6,43	129,00	9,11	0,15	n.d.	6,23	0,06	0,68	1,00	2,13	6,05	n.d.	0,45	0,07	n.d.	0,25	6,04	n.d.	0,16	0,03	n.d.	0,14
15:00		19,00	20,00	6,42	124,00	8,65	1,12	n.d.	6,17	0,06	0,81	1,00	5,16	6,00	n.d.	0,37	0,07	n.d.	0,24	6,05	n.d.	0,13	0,02	n.d.	1,49
17:00		18,00	19,00	6,43	123,00	8,51	1,27	n.d.	6,21	0,08	0,63	1,00	4,23	6,06	n.d.	0,41	0,15	n.d.	0,18	6,09	n.d.	0,10	0,02	n.d.	3,12
19:00		18,00	19,00	6,47	122,00	9,07	1,19	n.d.	6,54	0,05	0,40	1,00	2,20	6,11	n.d.	0,55	0,08	n.d.	0,09	6,07	n.d.	0,12	0,08	n.d.	2,47
21:00		17,00	18,00	6,46	152,00	9,39	1,32	n.d.	6,17	0,07	0,33	1,00	2,63	6,01	n.d.	0,20	0,12	n.d.	n.d.	6,00	n.d.	0,15	0,01	n.d.	1,28
23:00		17,00	18,00	6,42	120,00	8,03	1,11	n.d.	6,21	0,05	0,41	1,00	3,13	6,40	n.d.	0,34	0,05	n.d.	0,34	5,97	n.d.	0,10	0,08	n.d.	4,11
média		17,89	19,11	6,41	130,56	8,85	1,08	0,00	6,25	0,05	2,68	1,00	2,86	6,10	0,00	0,35	0,08	0,00	0,20	6,04	0,00	0,16	0,04	0,00	1,61
máx.		19,00	20,00	6,61	152,00	9,39	1,32	0,00	6,54	0,08	11,10	1,02	5,16	6,40	0,00	0,55	0,15	0,00	0,37	6,09	0,00	0,28	0,08	0,00	4,11
mín.		17,00	18,00	6,00	120,00	8,03	0,15	0,00	6,17	0,00	0,33	1,00	1,80	6,00	0,00	0,20	0,04	0,00	0,00	5,97	0,00	0,10	0,01	0,00	0,14

Notas: n.d. = não detectável; medição de cloro livre; medição de cor aparente; medição de ferro total.

(1) em graus Celsius [°C];

(2) em unidades Hazen [uH];

(3) em unidades nefelométricas de turbidez [uT];

(4) em miligramas por litro [mg.L⁻¹].

TABELA 20 – Ensaios de determinação de parâmetros de qualidade: ensaio 4

HORAS	LCO	TEMPERAT.		ADUZIDA - (IN-NATURA)					COAGULADA		DECANTADA			FILTRADA ETA						FILTRADA PILTO					
		Ar (1)	Água (1)	pH	Cor (2)	Turb. (3)	Fe (4)	Mn (4)	pH	Cloro (4)	Turb. (3)	Cloro (4)	Cloro (4)	pH	Cor (2)	Turb. (3)	Fe (4)	Mn (4)	Cloro (4)	pH	Cor (2)	Turb. (3)	Fe (4)	Mn (4)	Cloro (4)
	Sup.	25,00	25,00	6,60	284,00	23,40	1,36	0,38	6,34	0,18	2,61	1,04	5,81	6,25	26,00	0,83	0,14	0,03	0,15	5,67	1,00	0,28	0,10	n.d.	2,71
	Inf.	19,00	20,00	6,51	234,00	15,80	1,19	0,19	6,26	0,13	0,69	1,01	1,13	6,13	3,00	0,22	0,02	n.d.	n.d.	5,30	n.d.	0,09	0,03	n.d.	0,02
7:00		19,00	20,00	6,56	281,00	23,40	1,34	0,36	6,28	0,18	2,61	1,03	4,53	6,18	16,00	0,83	0,14	n.d.	0,12	5,67	n.d.	0,28	0,07	n.d.	2,32
9:00		20,00	21,00	6,60	284,00	22,30	1,36	0,36	6,28	0,18	0,87	1,02	5,81	6,22	26,00	0,23	0,08	n.d.	0,14	5,55	n.d.	0,16	0,07	n.d.	2,46
11:00		21,00	22,00	6,51	262,00	22,50	1,31	0,38	6,32	0,17	0,89	1,01	3,08	6,25	5,00	0,27	0,03	0,01	n.d.	5,30	1,00	0,13	0,03	n.d.	2,71
13:00		25,00	25,00	6,57	264,00	21,70	1,33	0,30	6,30	0,16	1,17	1,03	2,19	6,19	6,00	0,22	0,04	0,03	0,01	5,43	1,00	0,15	0,03	n.d.	2,67
15:00		24,00	22,00	6,60	262,00	21,20	1,25	0,29	6,31	0,17	1,14	1,04	1,13	6,13	3,00	0,24	0,04	0,02	0,01	5,46	n.d.	0,09	0,03	n.d.	2,04
17:00		24,00	22,00	6,59	250,00	20,20	1,20	0,30	6,34	0,16	0,78	1,03	1,15	6,21	3,00	0,22	0,04	n.d.	0,15	5,60	n.d.	0,10	0,05	n.d.	1,27
19:00		24,00	22,00	6,57	234,00	18,02	1,19	0,19	6,26	0,15	0,69	1,03	2,44	6,22	10,00	0,27	0,02	n.d.	0,07	5,63	n.d.	0,12	0,10	n.d.	0,09
21:00		22,00	23,00	6,54	235,00	15,80	1,21	0,19	6,32	0,13	1,64	1,03	2,66	6,25	5,00	0,24	0,07	0,02	0,01	5,61	n.d.	0,10	0,03	n.d.	0,02
23:00		21,00	22,00	6,56	243,00	16,10	1,22	0,19	6,33	0,13	1,02	1,03	3,14	6,25	5,00	0,22	0,03	0,01	0,01	5,62	n.d.	0,10	0,03	n.d.	0,02
média		22,22	22,11	6,57	257,22	20,14	1,27	0,28	6,30	0,16	1,20	1,03	2,90	6,21	8,78	0,30	0,05	0,01	0,06	5,54	0,22	0,14	0,05	0,00	1,51
máx.		25,00	25,00	6,60	284,00	23,40	1,36	0,38	6,34	0,18	2,61	1,04	5,81	6,25	26,00	0,83	0,14	0,03	0,15	5,67	1,00	0,28	0,10	0,00	2,71
mín.		19,00	20,00	6,51	234,00	15,80	1,19	0,19	6,26	0,13	0,69	1,01	1,13	6,13	3,00	0,22	0,02	0,00	0,00	5,30	0,00	0,09	0,03	0,00	0,02

Notas: n.d. = não detectável; medição de cloro livre; medição de cor aparente, medição de ferro total.

(1) em graus Celsius [°C];

(2) em unidades Hazen [uH];

(3) em unidades nefelométricas de turbidez [uT];

(4) em miligramas por litro [mg.L⁻¹].

6. CONCLUSÕES

Da análise de caracterização morfológica e elementar, pode-se concluir que:

- 1) O carvão antracito tem baixa capacidade de adsorção e que, qualitativamente, teria maior predisposição para adsorção de ferro do que de manganês;
- 2) A Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®] tem alta capacidade de adsorção e que, qualitativamente, tem predisposição para adsorção de ferro, manganês e enxofre;
- 3) Do ponto de vista catalítico, os teores de metais identificados e acessíveis a um líquido reativo e, portanto, susceptíveis de serem adsorvidos na Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®], podem ser removidos de forma conjunta;
- 4) A Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®] tem maior predisposição para remoção de ferro e manganês do que o carvão antracito.

Da análise de caracterização física, pode-se concluir que:

- 1) A Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®] é um material uniforme, bem graduado e, apesar de apresentar uma maior quantidade de finos do que o carvão antracito, possui equivalência física com o carvão antracito, considerando os parâmetros de análise tamanho efetivo, coeficiente de desuniformidade, forma e massa específica;
- 2) Esta Zeólita pode ser utilizada como material filtrante de segunda camada em uma unidade de filtração que utilize o carvão antracito, ou ainda, que podem ser utilizados os critérios de projeto da literatura para filtros rápidos a gravidade e de dupla camada, no dimensionamento de um filtro com a Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®] como segunda camada.

Da análise de lixiviação, pode-se concluir que:

- 1) Possivelmente, não haverá desprendimento, acima do valor máximo permitido na Resolução Conama n.º 357/2005, dos metais detectados no extrato lixiviado para a água de lavagem de um filtro que utilize esse material como meio filtrante, bem

como, possivelmente, não ocorrerá desprendimento destes metais no sistema de disposição final deste resíduo;

- 2) Apesar de não haver indicação para o alumínio na Tabela X, da Resolução Conama n.º 357/2005, mas considerando que o agente coagulante adicionado no tratamento seja à base de sais de alumínio e que foi verificada a presença de alumínio no lixiviado da Zeólita e do carvão antracito, é recomendado atentar para sua concentração nos processo de tratamento dos efluentes da estação de tratamento de água ou disposição final de resíduos.

Da análise de filtração piloto, pode-se concluir que:

- 1) É viável a concepção de um projeto de filtro a gravidade, com filtração descendente, ação de profundidade e dupla camada de filtração, utilizando a Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®] como material de segunda camada;
- 2) Deve ser adicionado oxidante a água afluyente ao filtro, sendo que o contato se dará no próprio meio filtrante, sem a necessidade de implantação de uma unidade anterior (câmara de contato ou decantador secundário) ao filtro;
- 3) A vazão de lavagem deve ser três vezes a vazão máxima de operação do filtro;
- 4) A carreira de filtração pode se estender ao próximo período operacional da estação de tratamento de água, compensando assim o acréscimo da vazão de lavagem supramencionado;
- 5) A configuração proposta de filtração areia + Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®], em um sistema de ciclo completo, considerando os demais parâmetros operacionais e de dimensionamento apresentados anteriormente, é eficiente na remoção de cor, turbidez, ferro e manganês;
- 6) Para a configuração proposta de filtração areia + Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®], deverá ser adotada a dosagem mínima de cloro de 2,50 mg.L⁻¹ e máxima de 3,20 mg.L⁻¹, anterior à unidade de filtração;
- 7) O filtro deverá operar, preferencialmente, nas taxas mínima e média de projeto, com tempo de contato do cloro com a água decantada de 50 s a 60 s.

Como recomendação para trabalhos futuros tem-se:

- 1) Análise da carreira de filtração máxima da configuração proposta de filtração areia + Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®] e ampliações das taxas de filtração;
- 2) Análise da predisposição de remoção de outros metais, como por exemplo, o selênio;
- 3) Análise da eficiência de utilização da Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®] em sistemas de filtração direta descendente (FDD) e de dupla filtração (DF), para remoção de ferro e manganês;
- 4) Análise da eficiência da utilização da Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®] em sistema de filtração com taxa declinante variável;
- 5) Estudo das condições ideais para lavagem de filtros quando utilizar ar e água para meio filtrante composto de areia + Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®], a fim de evitar perda de material durante a lavagem de filtro;
- 6) Análise comparativa da eficiência de remoção de ferro e manganês entre o carvão ativado granular e a Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®], utilizando as mesmas taxas de filtração;
- 7) Análise da eficiência de utilização de outros oxidantes, tais como, dióxido de cloro, permanganato e ozônio;
- 8) Análise da remoção das formas complexadas de ferro e manganês com matéria orgânica dissolvida utilizando a Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®];
- 9) Análise da capacidade de adsorção de diferentes metais pela Zeólita WATERCEL-ZF-0410[®], através de estudos de cinética e isothermas de adsorção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-10.005**: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 20 p., 2004.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-14.234**: Produtos químicos para tratamento de água de abastecimento - Carvão antracitoso - Especificação e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 16 p., 1998.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-7181**: Solo – Análise Granulométrica. Rio de Janeiro, 13 p., 1994.

ALPHACARBO. **Oxidação Catalítica**. Disponível em: <<http://www.ALPHACARBO.com.br>> Acesso em 05 jul 2015.

AWWA/APHA – AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION / AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 22. ed. Washington: APHA, 1496 p., 2012.

AQUASTORE. **Areia Filtrante**. Disponível em: <<http://www.aquastore.com.br>> Acesso em 18 ago 2014.

ASTM – American Society for Testing and Materials. **E1382 – 97: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis**. Pennsylvania: ASTM, 14 p., 1997.

ATKINS, A.S.; SINGH, R. N. A. Study of Acid and Ferruginous Mine Water in Coal Mining Operations. **International Journal of Mine Water**, v. 2, p. 37-57, 1982.

AWWA – AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. **Water Quality and Treatment – A Handbook on Drinking Water**. 6. ed. New York: McGraw-Hill, 1696 p., 2011.

AWWA – AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. **Water Treatment: Principles and Practices of Water Supply Operations**. Denver: AWWA, 3. ed., 252 p., 2003.

AZEVEDO NETO, J. M. de; MANFRINI, C.; CAMPOS, J. R.; POVINELLI, J.; PARLATORE, A. C.; HESPANOL, I.; ROSSIN, A. C.; YAGUINUMA, S. **Técnica de Abastecimento e Tratamento de Água**. 2. ed. São Paulo: CETESB, vol. 1 e 2, 951 p., 1978.

BABBITT, H. E.; DOLAND, J. J.; CLEASBY, J. L. **Abastecimento de Água**. 1. ed. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda, 592 p., 1976.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, p. 219-243, 2003.

BARLOW, M.; CLARKE, T. **O ouro Azul: como as grandes corporações estão se apoderando da água doce do nosso planeta**. São Paulo: M. Books, 296 p., 2003.

BARLOKOVÁ, D.; ILAVSKÝ, J. Removal of Iron and Manganese from Water Using Filtration by Natural Materials. **Polish J. of Environ. Stud.**, v. 19, n. 6, p. 1117-1122, 2010.

BECKETT, R. **The surface chemistry of humic substances in aquatic systems**. In: Surface and colloid chemistry in natural Waters and water treatment. New York: Plenum Press, p. 3-20, 1990.

BENEFIELD, L. D.; MORGAN, J. M. **Chemical Precipitation**. In: AWWA. Water Quality and Treatment. A Handbook of Community Water Supplies. 4. ed. New York: McGraw-Hill, p. 641-707, 1990.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria Federal n.º 2914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade**. 17 p., 2011.

BROWN, L.; FLAVIN, C.; FRENCH, H. **Estado Mundo 2000**. 1. ed. Salvador: UMA Editora, 288 p. 2000.

CABRERA, C.; GABALDON, C.; MARZAL, P. Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 80, p. 477-481, 2005.

CAPUTO, H. P. **Mecânica dos Solos e suas aplicações**. 5. ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC S/A, 219 p., 1985.

CARBOCRI. **Carvão Antracitoso**. Disponível em: <<http://www.carbocri.com.br/>> Acesso em 17 ago 2014.

CARBOTECNICA. **Resinas Catiônicas**. Disponível em: <<http://www.carbotecnica.info/producto/medio-resina-cationica-para-suavizadores/>> Acesso em 14 abr 2014.

CELTA BRASIL. **Boletins Técnicos: Zeólitas naturais - clinoptilolita**. Cotia: Indústrias Celta Brasil Ltda., 22 p., 2014.

CLACK CORPORATION. **Water Treatment Components and Blow Molding**. Disponível em: <<http://www.clackcorp.com>> Acesso em 06 jul 2015.

CLEASBY, J. L. Iron and Manganese removal – a case study. **Journal AWWA**, v. 67, n. 3, p. 147-149, 1975.

COLLINS, P. F.; DIEHL, H.; SMITH, G. F. 2,4,6-Tripyridyl-s-triazine as Reagent for Iron. Determination of Iron in Limestone, Silicates, and Refractories. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 11, p. 1862-1867, 1959.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução n.º 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. 23 p., 2005.

CONNER, H. The Trouble Trio – An overview of detention and removal techniques. **WATER QUALITY ASSOCIATION – WQA Convention**. Long Beach, 42 p., 2000.

CONTROLL MASTER. **Oxidação Catalítica**. Disponível em: <<http://www.controllmaster.com.br>> Acesso em 05 jul 2015.

CORTES-MARTINEZ, R.; MARTINEZ-MIRANDA, V.; SOLACHE-RIOS, M.; GARCIA-SOSA, I. Evaluation of natural and surfactant-modified zeolites in the removal of cadmium from aqueous solutions. **Separation Science and Technology**, v. 39, p. 2711-2730, 2004.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Chemical Engineering**. 2. ed. Vol. II, Oxford: Pergamon Press, 790 p., 1985.

CULP, G. L.; CULP, R. L. **New concepts in water purification**. New York: Van Nostrand Reinhold Co, 305 p., 1974.

DAL BOSCO, S. M.; JIMENSEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. Aplicação da zeólita natural esolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção. **Eclética Química**. 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, de ferro e de manganês em água com matéria orgânica dissolvida por meio da pré-oxidação, coagulação, filtração e adsorção em carvão ativado granular. **Revista DAE**, v. maio, p. 46-55, 2011.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e preparação de amostras: Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIUCRS, 60 p., 2007.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2. ed. São Carlos: Rima, vol. 1 e 2, 1584 p., 2005.

DI BERNARDO, L.; PAZ, L. P. S. **Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água**. 1. ed. São Carlos: LDIBE, vol. 1, 868 p., 2009.

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

DOULA, M. K. Removal of Mn^{2+} ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe oxide system. **Water Research**, v. 40, n. 17, p. 3167–3176, 2006.

ELLIS, D. **Iron Bacteria**. London: Methuen & CO. LTD., 179 p., 1929.

EL-NAGGAR, H. M. **Development of Low-Cost Technology for the Removal of Iron and Manganese from Ground Water in Siwa Oasis**. Journal Egypt Public Health Association, v. 85, n. 3, p. 169-188, 2010.

ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DONAT, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, p.309-314, 2004.

ETA ENGENHARIA. **Aeração Hidráulica e Filtros de Pressão**. Disponível em: <<http://www.etaeng.com.br/produtos-eta.html> > Acesso em 15 fev 2014.

FREITAS, M. A. V. DE; SANTOS, A. H. M. **Importância da água e da formação hidrológica**. In: FREITAS, M. A. V. DE (Ed.). O estado das águas no Brasil: perspectivas de gestão e informação de recursos hídricos. Brasília: ANEEL / MME-SRH / OHM, p. 13-16, 1999.

GALVIN, R. M. Occurrence of metals in waters: an overview. **Water AS**, v. 22, n. 1, p. 7-18, 1996.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHIL, P.; JOY, D. C.; ROMIG JR, A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. 1. ed. New York: Plenum Press, 820 p., 1992.

GUILARTE, T. R. Manganese and Parkinson Disease – A critical review and new findings. **Environmental Health Perspectives**, v. 118, n. 8, p. 1071-1080, 2010.

HDR ENGINEERING INC. **Handbook of Public Water Systems**. New York: John Wiley and Sons, 2. ed, 1152 p., 2001.

INGLEZAKIS, V. J.; ZORPAS, A. A. **Handbook of Natural Zeolites**. 1. ed. Romania: Bentham e-books, 570 p., 2014.

INVERSAND COMPANY. **GreenSand Plus™. Advanced Performance Media for Water Filtration**. Disponível em: <<http://www.inversand.com>>. Acesso em 06 jul 2015.

LAUS, R.; LARANJEIRA, M. C. M.; MARTINS, A. O.; FÁVERE, V. T.; PEDROSA, R. C.; BENASSI, J. C.; GEREMIAS, R. Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro(III) e manganês(II) de águas contaminadas pela mineração de carvão. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 34-39, 2006.

MADEIRA, V. S. **Desenvolvimento de um carvão adsorvente para a remoção de íons ferro**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina UFSC, 89 p.

MCGIVNEY, W. T.; KAWAMURA, S. **Cost Estimating Manual for Water and Wastewater Treatment Facilities**. 1. ed. New Jersey: John Wiley and Sons, 197 p., 2008.

MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. **Compendium of Chemical Terminology**. In: IUPAC. The Gold Book: versão iterativa (em ingles). 2. ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.

MICHALAKOS, G. D.; NIEVA, J. M.; VAYENAS, D. V.; LYBERATOS, G. Removal of iron from potable water using a trickling filter. **Water Research**, v. 31, n. 5, p. 991-996, 1997.

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**, v. 4, n. 1, p. 29-43, 2012.

MONTE, M. B. M.; Resende, N. G. A. M. CT2005-144-00 Comunicação Técnica. **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**. Rio de Janeiro: CELTA, 6 p., 2009.

MYNENI, S. C. B.; BROWN, J. T.; MARTINEZ, G. A.; MEYER-ILSE, W. Imaging of humic substance macromolecular structures in water and soils. **Science**, v. 286, n. 12, 1999.

NATURALTEC. **Filtração de Água - Filtros para Retirada de Ferro e Manganês com Zeólitos**. Disponível em: <<http://www.naturaltec.com.br>> Acesso em 05 jul 2015.

NOGUEIRA, J. B. **Mecânica dos Solos - Ensaios de Laboratório**. São Carlos: EESC-USP, 212 p., 2005.

O'CONNOR, J. T. **Iron and Manganese**. In: AWWA. Water Quality and Treatment. A Handbook of Public Water Supplies, 5. ed. New York: McGraw-Hill, 1163 p., 1999.

OLIVEIRA, C. R.; RUBIO, J. Adsorption of íons onto treated natural zeolite. **Materials Research**, v. 10, n. 4, p. 407–412, 2007.

PAZ, E. C. **Estudo de Concepção do Sistema de Abastecimento de Água de Castro – PR**. Ponta Grossa: Sanepar, 15 p., 2013.

PUROLITE. **Ions Exchange Resins for Ultrapure Water – Aplication Guide**. In: UltraClean Aplication Guide, Wales: Purolite, 6 p., 2013.

QUIMINET. **Permuta Iônica**. Disponível em: <<http://www.quiminet.com/>> Acesso em 05 jul 2014.

RIANE, J. C. **Utilização de Resinas de Troca Iônica em Efluentes de Galvanoplastia**. São Paulo. 2008. Tese (Doutor em Engenharia), Universidade de São Paulo – USP, 117 p.

RICHTER, C. A. **Tratamento de Lodos de Estações de Tratamento de Água**. 1. ed. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., 102 p., 2001.

RICHTER, C. A; AZEVEDO NETTO, J. M. **Tratamento de Água: Tecnologia Atualizada**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 332 p., 2007.

ROZEMA, T. Toxicidade de metais em humanos. **Revista de Oxidologia**, v. 6, p. 22-30, 1998.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 453 p., 1984.

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

SANEPAR – COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ. **Excelência em Tratamento de Água**. Boletim Técnico, 2013b.

SHARMA, S. K. **Adsorptive Iron Removal from Groundwater**. Delft. 2001. Dissertation (Degree of Doctor), UNESCO-IHE: Institute for Water Education, 220 p.

SHIKLOMANOV, I. A. **World Water Resources: a new appraisal and assessment for the 21th century**. Paris: UNESCO, 76 p., 1998.

SHIMADZU. **MEV-FEG TESCAN MIRA3**. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com.br>> Acesso em 05 jul 2015.

SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. **Water Chemistry**. New York: John Wiley and Sons, 1. ed, 480 p., 1980.

SOLACHE-RÍOS, M. J.; VILLALVA-COYOTE, R.; DÍAZ-NAVA, M. C. Sorption and Desorption of Remazol Yellow by a Fe-Zeolitic Tuff. **Journal Mexican Chemical Society**, v. 59, n. 1, p. 59 – 68, 2010.

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

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

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

TEKERLEKOPOULOU, A. G.; VAYENAS, D.V. Ammonia, iron and manganese removal from potable water using trickling filters. **Desalination**, v. 210, p. 225-235, 2007.

UNITED NATION EDUCATIONAL SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION - UNESCO. **Água para todos - Água para la vida: resumen. Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo**. Paris: UNESCO, 36 p., 2003.

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

VISTUBA, J. P.; CORAL, L. A.; PIZZOLATTI, B. S.; VITALI, L.; NAGEL-HASSEMER, M. E.; LAPOLLI, F. R.; RECIO, M. Á. L. 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, 2015.

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

WALDE, D. H. G. **Geologia do Manganês**. In: Brasil. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Pesquisa Mineral. Principais depósitos minerais do Brasil. Brasília: DNMP, v. 2, cap. 10, p. 123-126, 1985.

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

WANG, S.; PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 11-24, 2010.

WIKIPEDIA. **QUELATOS**. Disponível em: <<http://www.wikipedia.com.br>> Acesso em 17 fev 2016.

WONG, J. M. Chlorination-filtration for iron and manganese removal. **Jornal AWWA – Research & Technology**, p. 76-79, 1984.

WQA – WATER QUALITY ASSOCIATION. **Water Treatment Fundamentals**. Lisle: WQA, 175 p., 1983.

ZEOCELL. **Final Report Summary - ZEOCELL (Nanostructured electrolyte membranes based on polymer-ionic liquids-zeolite composites for high temperature PEM fuel cell)**. In: Community Research and Development Information Society – CORDIS. Zaragoza, 12 p., 2014.