

## I-027 - ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE FERRO E MANGANÊS UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PARA TRATAMENTO DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO

**Jacqueline Pereira Vistuba<sup>(1)</sup>**

Bacharel em Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Mestranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

**Flávio Rubens Lapolli**

Professor Associado do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Engenheiro Civil pela UFSC. Mestre em Engenharia de Produção pela UFSC. Doutor em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo (USP) e Université de Montpellier II (França).

**Luiz Fernando Lemos**

Engenheiro Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Especialista em Educação e Meio Ambiente pela Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC). Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Gerente Geral do Sistema de Água e Esgoto (SAE) do Grupo Habitasul de Florianópolis-SC.

**Janine Smania Alano**

Engenheira Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Coordenadora de Qualidade do Sistema de Água e Esgoto (SAE) do Grupo Habitasul de Florianópolis-SC.

**Maria Ángeles Lobo Recio**

Professora Visitante no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. Química pela Universidad Complutense de Madrid (U.C.M.). Mestre em Química pela U.C.M. Doutora em Química pela U.C.M.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Campus Universitário – Trindade – Florianópolis, SC. - CEP: 88010-970 Brasil - Tel: +55 (48) 3721-7750 - e-mail: [jacquepv14@gmail.com](mailto:jacquepv14@gmail.com)

### RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a remoção de Fe e Mn da água bruta da Estação de Tratamento de Água de Jurerê Internacional, localizada no município de Florianópolis-SC, e de uma solução sintética utilizando carvão ativado Carbotrat Premium® como material adsorvente. Foram efetuados estudos cinéticos nas duas amostras, cujos perfis apresentaram-se semelhantes. O carvão ativado mostrou bons resultados para a adsorção de Fe e Mn nas duas amostras, tendo uma eficiência de remoção maior de 94% para o Fe e 62,6% para o Mn na água bruta. O modelo que melhor adequou os dados experimentais foi o de pseudo segunda-ordem, apresentando coeficientes de correlação maiores que 0,99 para ambos metais estudados. Também verificou-se, por meio do ensaio de lixiviação, se o material poderia liberar compostos indesejáveis. Entretanto, as concentrações dos elementos analisados no lixiviado se adequaram aos padrões de potabilidade estabelecidos pelas legislações consultadas. Em função dos resultados obtidos, o carvão ativado poderia ser empregado em um leito filtrante para a remoção de Fe e Mn de águas em ETAs.

**PALAVRAS-CHAVE:** água de abastecimento, adsorção, carvão ativado, ferro, manganês

### INTRODUÇÃO

A potabilidade da água para consumo humano, livre de microrganismos patogênicos e substâncias químicas nocivas à saúde, é de extrema importância para a prevenção de doenças da população. As águas de abastecimento podem ter diferentes substâncias presentes na sua composição, como por exemplo, os íons metálicos Ferro (Fe) e Manganês (Mn), os quais podem alterar suas propriedades estéticas e organolépticas. Estes elementos, quando em elevadas concentrações, aumentam o nível de turbidez da água além de causarem problemas nos sistemas de distribuição da mesma (VAYENAS; TEKERLEKOPOULOU, 2008). Além disso, o Fe e o Mn são substratos para o crescimento de bactérias em águas e quando estes microrganismos morrem provocam odor e sabor desagradáveis (GOUZINIS et al., 1998). Por isso, o Ministério da Saúde atribuiu à Portaria 518, de 25 de março de 2004, o controle e a vigilância da qualidade das águas, assim como os Valores Máximos Permitidos (VMP) para as características físico-químicas e biológicas das mesmas (BRASIL, 2005).



Os métodos convencionais para a remoção de metais em níveis traço (aeração, precipitação, coagulação/floculação e filtração) muitas vezes requerem condições especiais de operação. Geralmente, são utilizados agentes oxidantes fortes ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) que podem formar compostos indesejáveis, como por exemplo, trihalometanos, que são substâncias potencialmente cancerígenas (ROCCARO et al., 2007). Ou ainda, gerar resíduos com elevado teor de metais, especialmente o Alumínio, no caso da aplicação de coagulantes como  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , que apresenta sérios riscos ambientais, além de estar associado a doenças como anemia microcítica e Mal de Alzheimer (MERCÊ; FELCMAN; RECIO, 2008; MENDES; COELHO, 2007).

O aumento do número de etapas a serem realizadas em uma Estação de Tratamento de Água (ETA) pode tornar o processo de remoção inviável. Por exemplo, após um processo de precipitação de íons, sejam na forma de hidróxidos, óxidos, carbonatos ou sulfatos, é necessária a filtração dos sólidos suspensos e a clarificação da água tratada; isto eleva os custos com produtos químicos e consumo de energia (KATSOYIANNIS; ZOUBOULIS, 2004).

Estudos mostram que cátions metálicos podem ser removidos eficientemente por filtros de areia e carvão ativado granular revestidos com óxidos de ferro, no entanto, estes materiais devem ser revestidos periodicamente, tendo as mesmas desvantagens que os processos anteriores (DERMATAS; MENG, 2004).

Diante disso, surgiu uma nova abordagem para os processos de filtração e adsorção para a remoção de metais, denominado de “filtração adsortiva”. Este processo consiste na modificação de uma matriz de filtragem, que permite simultaneamente a sorção de metais pesados, assim como a remoção de partículas de metais por filtração (KATSOYIANNIS; ZOUBOULIS, 2002). Um exemplo deste tipo de adsorvente é o carvão ativado, que apresenta uma estrutura porosa com elevada área superficial, que aumenta sua capacidade de adsorção contribuindo para a redução de sabor e odor à água (STRELKO; MALIK, 2002; OKONIEWSKA et al., 2007). Além disso, o carvão ativado tem a propriedade de eliminar subprodutos derivados dos processos de desinfecção (compostos clorados e trihalometanos), pesticidas, herbicidas e matéria orgânica natural (FRANCISCHETTI, 2004).

O carvão ativado é adequado para a “filtração adsortiva”, sendo capaz de remover íons metálicos com mais eficiência quando comparado com o processo convencional de coagulação, permitindo a reutilização dos adsorventes sem a adição de reagentes químicos, isto é, diminuindo a formação de lodo, e ainda, reduzindo custos operacionais (MADEIRA, 2003).

Este trabalho teve como objetivo estudar a cinética de remoção de Fe e Mn em água de abastecimento utilizando o carvão ativado Carbotrat Premium<sup>®</sup>. Neste trabalho foi testada sua eficiência quanto à remoção de Fe e Mn em concentrações menores que 1 ppm.

Também foi realizado um estudo de lixiviação do Carbotrat Premium<sup>®</sup> para verificar a adequação do material como adsorvente a ser empregado em processos de tratamento de águas de abastecimento.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Caracterização das amostras

Para os ensaios cinéticos coletou-se uma amostra de 2000 mL de água bruta (pH = 7,35) proveniente da Estação de Tratamento de Água (ETA) de Jurerê Internacional. Esta amostra foi acondicionada em um recipiente de plástico devidamente limpo e armazenado em geladeira.

Uma solução sintética de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,668 mg  $\text{L}^{-1}$ ) e  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0,381 mg  $\text{L}^{-1}$ ) foi preparada a fim de permitir uma comparação do perfil cinético da água bruta e verificar se a possível presença de substâncias húmicas nesta última interfere na remoção de Fe(II) e Mn(II) pelo adsorvente. Esta solução foi ajustada para pH 6,85 com solução tampão  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$  para aproximar o pH desta solução ao pH da água bruta, permitindo uma comparação melhor entre as curvas.

A caracterização das amostras foi realizada de acordo com os padrões estabelecidos pela legislação vigente, que segue as especificações do *Standard Methods of Examination for Water and Wastewater* (APHA, 2005) e está descrita na Tabela 1.

**Tabela 1. Parâmetros físico-químicos determinados para a solução sintética e água bruta.**

Parâmetros	Solução Sintética	Água Bruta
pH	6,85	7,35
Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	4,28	0,305
Turbidez (uT)	-	3,79
Temperatura (°C)	24 ±2	24 ±2
Ferro (mg L <sup>-1</sup> )	0,668	0,645
Manganês (mg L <sup>-1</sup> )	0,381	0,273

O carvão ativado Carbotrat Premium® foi fornecido pela Carbonífera Criciúma S.A. em Santa Catarina. Este apresenta em sua composição, basicamente, óxidos e hidróxidos de ferro e carvão mineral. Este carvão é utilizado no tratamento de água potável, água industrial e no tratamento terciário de efluentes industriais. O Carbotrat Premium atua como meio filtrante na remoção física de cor e turbidez e como meio adsorvente na remoção química de cátions e ânions solúveis na água. Para os ensaios com este adsorvente foi utilizada a granulometria de 0,75 - 1,20 mm. O valor ideal de pH para a remoção de Fe, indicado pelo fornecedor, é superior a 6,5. No estudo para a remoção de Mn, o pH ideal deve ser superior a 8,0. As propriedades físicas do material adsorvente encontram-se na Tabela 2.

**Tabela 2. Características físicas do Carbotrat Premium® segundo a NBR 14.324.**

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

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

### Estudo de lixiviação do material adsorvente

O ensaio de lixiviação foi realizado a fim de avaliar as características do lixiviado e determinar se estas estão adequadas aos padrões de potabilidade definidos pela Portaria 518/2004 do Ministério da Agricultura (BRASIL, 2005) e pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 1993).

Uma amostra de 10 g de carvão ativado (Carbotrat Premium) foi misturada com 200 mL de água ultra-pura (pH = 6,21) em um recipiente de 500 mL. Este recipiente foi colocado em um agitador a 29 rpm por um período de 18 horas, em temperatura ambiente. Após o término da agitação, o lixiviado foi filtrado em membrana de acetato de celulose (porosidade de 0,45 µm) para a remoção dos sólidos suspensos, e em seguida, determinou-se o pH (pHmetro ALFAKIT – AT 310). O filtrado foi acondicionado em frascos de polietileno e acidificado com HNO<sub>3</sub> (1,0%) para posteriores análises químicas por Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) modelo Elan 6000 (Perkin Elmer-Sciex, Thornhill, ON, Canadá (HONG; JO; YUN, 2009)).

### Lavagem do material adsorvente para os ensaios cinéticos

Previamente à realização dos ensaios cinéticos realizou-se um procedimento de lavagem do carvão ativado para verificar a possível liberação de Fe e Mn para a solução. Para isso, em um erlenmeyer de 500 mL pesou-se 100 g do adsorvente, juntamente com 300 mL de água ultra-pura. Este erlenmeyer foi colocado em um shaker (RECIPROCAL SHAKER – 3506-1) sob agitação constante (13 batidas/minuto) durante o período de uma hora. O procedimento foi repetido até o momento em que a concentração dos íons remanescentes se



mantivesse constante e no menor valor possível. Após a lavagem do adsorvente, o mesmo foi acondicionado em uma bandeja a fim de secar ao ar livre. A partir daí, os ensaios cinéticos em batelada puderam ser realizados.

### **Cinética de adsorção de Fe e Mn pelo carvão ativado**

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

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

Em erlenmeyers individuais (250 mL) foram pesados 0,5000g do material adsorvente e adicionados 50 mL de amostra (solução sintética ou água bruta) de concentração de Fe e Mn conhecidas. O tempo de agitação variou entre 5 – 240 min. Durante os primeiros 50 min de agitação coletaram-se amostras a cada 5 min e posteriormente a cada hora. Os sobrenadantes foram filtrados em membrana de acetato de celulose (porosidade de 0,45 µm) para a remoção dos sólidos suspensos. Os filtrados foram acondicionados em frascos de polietileno para a determinação direta das concentrações remanescentes de Fe e Mn, empregando os métodos colorimétricos Ferrozine® e PAN®, respectivamente, e utilizando o Espectrofotômetro HACH – DR/4000U.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Caracterização do carvão ativado**

A caracterização do carvão ativado Carbotrat Premium® foi realizada por EDX e difração de raios-x. Os resultados das análises estão apresentados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. A análise química semi-quantitativa de EDX permitiu observar que dentre os elementos selecionados o carbono é o elemento majoritário, seguido pelo ferro e oxigênio. Estes dois últimos estão provavelmente na forma de óxido de ferro. A confirmação desta suposição foi observada pela análise de difração de raios-x, que revelou a presença de óxido de ferro na composição do carvão, referente ao mineral magnetita. Além deste, foram identificados outros minerais na amostra de carvão, como Caulinita, Moscovita, Chamosita, entre outras, utilizando a base de dados JCPDS sendo que boa parte dos picos presentes na amostra foram sobrepostos aos picos de referência.

**Tabela 3. Resultados das análises de EDX do carvão ativado Carbotrat Premium®.**

<b>Elementos</b>	<b>Porcentagem em massa</b>
C	45,89
O	14,80
Al	6,71
Na	1,11
Si	10,59
S	2,43
Cl	0,46
K	2,18
Ti	1,37
Fe	12,57
Mg	0,16
Mn	1,73
<b>Total</b>	<b>100</b>

**Tabela 4. Composição química do carvão ativado Carbotrat Premium®.**

JCPDS	Mineral	Fórmula Química
29-1488	Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
83-2466	Quartzo	$\text{SiO}_2$
45-1353	Greenalita	$\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
10-0404	Chamosita	$\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
29-1490	Caulinita-montmorillonita	$\text{NaO}_3\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$
74-0345	Moscovita	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
03-0055	Diquita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
013 0162	Óxido de Manganês	$\text{Mn}_3\text{O}_4$

**Estudo de lixiviação do material adsorvente**

Este estudo de lixiviação teve como objetivo avaliar os possíveis riscos de contaminação da água de abastecimento quando o carvão ativado fosse utilizado como material filtrante. A Tabela 5 apresenta as concentrações dos elementos no lixiviado, assim como seus valores máximos permitidos pelos padrões de potabilidade da água definidos pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde e pela Organização Mundial da Saúde (WHO).

Os padrões estabelecidos pela WHO são semelhantes aos da Portaria 518/2004, entretanto não definem o valor máximo permitido para metais como Alumínio, Cálcio e Ferro. Apenas a concentração de Mn (526,47 µg/L) está acima do padrão permitido tanto pela WHO como pela 518/2004. O pH do lixiviado não se alterou após o ensaio, estando de acordo com o valor estabelecido pelos padrões de potabilidade.

**Tabela 5. Resultado dos ensaios de lixiviação do carvão ativado.**

PARÂMETROS	PADRÕES DE POTABILIDADE		Concentração do lixiviado
	(µg L <sup>-1</sup> )		(µg L <sup>-1</sup> )
	PORTARIA MS <sup>(a)</sup>	WHO <sup>(b)</sup>	Carvão Ativado
pH	6,0-9,5	6,5-8,0	6,03
Al	200	ND <sup>(c)</sup>	2,88
As	10	10	0,21
Ca <sup>(e)</sup>	500x10 <sup>3</sup>	ND	265x10 <sup>3</sup>
Cd	5	3	0,02
Cr	50	50 <sup>(d)</sup>	0,04
Cu	2000	2000	8,26
Fe	300	ND	84,16
Mg	ND	ND	775,81
Mn	100	500	526,47
Ni	ND	20	12,93
Pb	10	10	0,06
Se	10	10	5,25
Zn	5000	3000	186,35

(a) Padrões de Potabilidade definidos pelo Ministério da Saúde (Portaria 518/2004, Brasil)

(b) Padrões de Potabilidade definidos pela Organização Mundial da Saúde (Switzerland, 1993)

(c) ND - Padrões não definidos

(d) Concentração de Cr<sup>6+</sup>

(e) Em forma de CaCO<sub>3</sub>

**Preparação do material adsorvente para os ensaios cinéticos**

O carvão ativado utilizado como material adsorvente no presente estudo possui em sua composição óxidos de ferro e hidróxidos de manganês provenientes do processo de fabricação (CARBONÍFERA CRICIÚMA S.A.) Portanto, antes da realização dos ensaios cinéticos de adsorção foi necessário lavá-lo para eliminar o Fe e o Mn presentes no adsorvente (Tabela 5), os quais poderiam lixiviar para a solução provocando interferências nos resultados. Na Figura 1 está apresentado o gráfico de concentração de Fe e Mn em função do número de lavagens para o carvão ativado. Como observado nos ensaios de lixiviação, inicialmente ocorreu a lixiviação de Mn para a solução, no entanto após a terceira lavagem do material, houve uma redução de 54,5% na lixiviação. Contudo, o material ainda foi lavado até o momento em que a concentração de Mn se mantivesse

estável, o que ocorreu a partir da sexta lavagem, onde a concentração de Mn remanescente corresponde a 3% do total.

Quanto ao teor de Fe na composição do carvão ativado, a lixiviação deste metal não ocorreu de forma tão significativa na primeira lavagem quanto o Mn. Entretanto, realizou-se a lavagem do material a fim de amenizar as interferências do mesmo no ensaio cinético. Observou-se que a partir da oitava lavagem, o material não apresentou variação expressiva na concentração dos íons Fe remanescente, indicando estabilidade do carvão ativado.

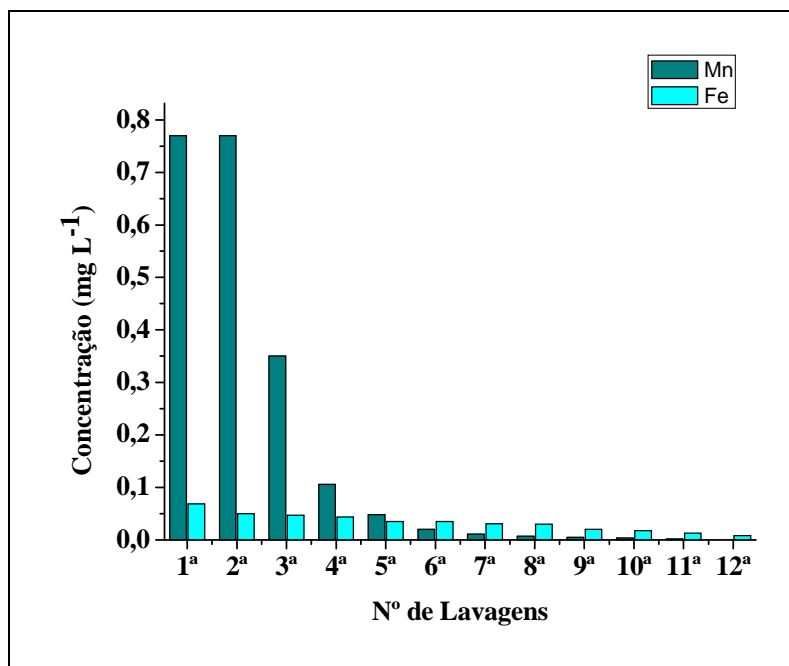


Figura 1. Lavagem do carvão ativado – Carbotrat Premium®.

### Cinética de adsorção de Fe e Mn pelo carvão ativado

A Figura 2 representa a porcentagem de remoção de Fe e Mn na solução sintética e na água bruta em função do tempo de adsorção.

Na Figura 2(a), em apenas 5 minutos de contato com o material, a concentração de Fe na solução sintética e na água bruta reduziu 32% e 42%, respectivamente. Após 180 minutos de agitação, obteve-se 63,2% da remoção de Fe da solução sintética pelo carvão ativado, atingindo sua estabilidade. Entretanto, neste mesmo tempo, a remoção de Fe da água bruta foi mais eficiente (92,9%). Após 240 minutos de agitação, ocorreu a remoção máxima do Fe em ambas as amostras (65,8% solução sintética e 94% água bruta).

O comportamento da adsorção do Mn pelo carvão em ambas as amostras foi semelhante. A Figura 2(b) mostra uma adsorção muito rápida logo nos primeiros 5 minutos, representando uma eficiência de 37% e 42% para a solução sintética e água bruta, respectivamente. O equilíbrio de adsorção do Mn foi atingido próximo das duas horas para ambas as amostras mostrando uma eficiência de remoção de 57% (solução sintética) e 60% (água bruta). A remoção máxima de Mn das amostras foi de 59,1% (solução sintética) e 62,6% (água bruta).

Se comparada com a remoção de Fe, o Mn teve menor adsorção pelo carvão. Este fato deve ter ocorrido devido ao valor do pH (6,85-7,35), já que o valor ideal indicado pelo fabricante para remoção de Mn é pH  $\geq$  8,0.

Os percentuais de remoção tanto de Fe quanto de Mn foram maiores para a água bruta da ETA que para a solução sintética. Este fato poderia ser explicado em base à presença de substâncias húmicas na água bruta, as quais poderiam complexar os íons metálicos, sendo que o Carbotrat Premium® adsorveria também estas substâncias. Estudos adicionais serão efetuados para confirmar esta hipótese.



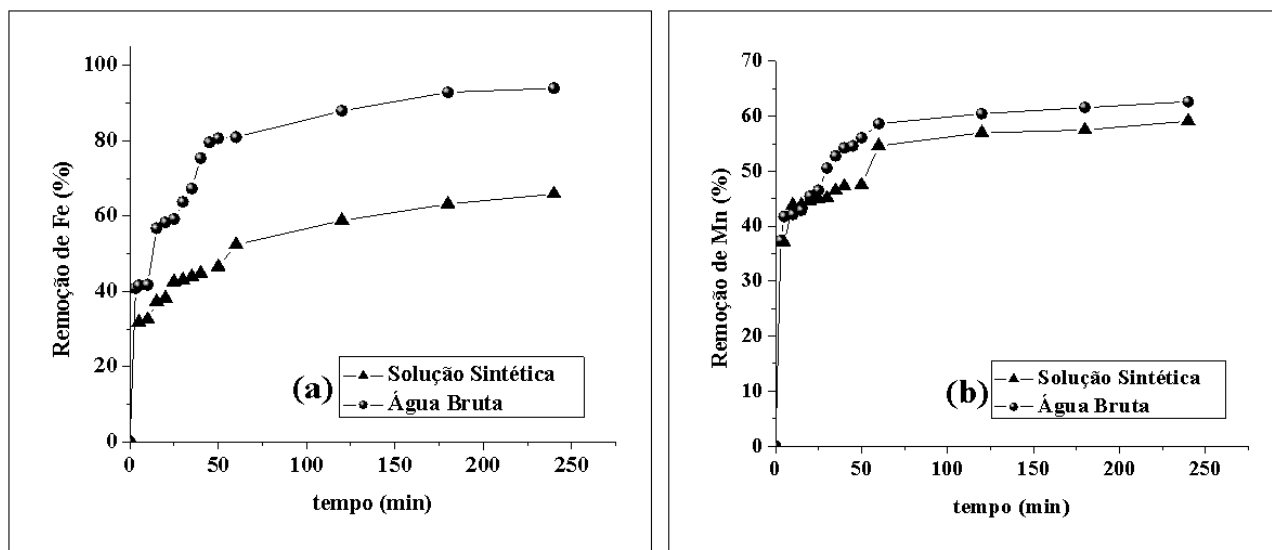


Figura 2. Variação da concentração de Fe (a) e Mn (b) adsorvidos pelo carvão ativado (Carbotrat Premium®) em função do tempo à temperatura ambiente ( $24 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Para verificar o mecanismo cinético que rege o processo de adsorção, os dados cinéticos foram avaliados seguindo os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula, sendo que a validade desses modelos pode ser interpretada pela linearidade dos gráficos  $\log(q_e - q_t)$  vs.  $t$ ,  $(t/q_t)$  vs.  $t$  e  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$ , respectivamente. Uma correlação positiva dos dados cinéticos determinados justifica o mecanismo de adsorção do Ferro e Manganês pelo carvão ativado.

A equação de pseudo primeira-ordem é representada pela equação abaixo:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (1)$$

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

A equação de pseudo segunda-ordem baseada na capacidade de adsorção no equilíbrio, pode ser expressa pela equação (2):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (2)$$

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

O modelo cinético de difusão intrapartícula consiste em um modelo simples no qual a velocidade de difusão intrapartícula pode ser obtida pela linearização da curva representada pela equação (3):

$$q_t = k \cdot t^{1/2} \quad (3)$$

Dentre as equações lineares e seus respectivos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) apresentados na Tabela 6, a equação de pseudo segunda-ordem, baseada na capacidade de adsorção no equilíbrio, adequou melhor os dados experimentais ( $R^2 = 0,998$  e  $R^2 = 0,999$ ) para a cinética de adsorção de Fe na solução sintética e na água



bruta, respectivamente. O mesmo comportamento foi observado para a cinética de adsorção de Mn em ambas as amostras [ $R^2 = 0,999$  (solução sintética) e  $R^2 = 0,999$  (água bruta)]. Isto evidencia uma quimissorção como etapa determinante do mecanismo de adsorção e não uma transferência de massa em solução.

**Tabela 6. Modelos cinéticos e seus respectivos coeficientes de correlação obtidos a partir dos ensaios cinéticos de adsorção de Fe e Mn no carvão ativado a partir da solução sintética e da água bruta.**

MODELO CINÉTICO	SOLUÇÃO SINTÉTICA		ÁGUA BRUTA	
	Fe	Mn	Fe	Mn
	$y = a + bx$ ( $R^2$ )	$y = a + bx$ ( $R^2$ )	$y = a + bx$ ( $R^2$ )	$y = a + bx$ ( $R^2$ )
<b>Pse. 1ª Ordem</b>	$y = -1,6164 - 0,0062x$ (0,996)	$y = -2,1183 - 0,0069x$ (0,957)	$y = -1,4706 - 0,0092x$ (0,982)	$y = -2,2405 - 0,0079x$ (0,964)
<b>Pse. 2ª Ordem</b>	$y = 354,05 + 21,733x$ (0,998)	$y = 341,06 + 43,458x$ (0,999)	$y = 189,05 + 15,801x$ (0,999)	$y = 366,55 + 57,371x$ (0,999)
<b>Difusão Intrap.</b>	$y = 0,0182 + 0,0018x$ (0,982)	$y = 0,0145 + 5,94 \cdot 10^{-4}x$ (0,942)	$y = 0,0258 + 0,0027x$ (0,912)	$y = 0,010 + 5,1 \cdot 10^{-4}x$ (0,909)

A Tabela 7 apresenta os parâmetros cinéticos de adsorção calculados a partir do modelo de pseudo segunda-ordem tanto para solução sintética, quanto para água bruta. A quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) calculada pôde ser comparada com o valor determinado experimentalmente. Sendo que o erro relativo foi de 4,5% na adsorção de Fe, e 2,0-2,3% na adsorção de Mn, confirmando que os resultados experimentais se adequaram à cinética de pseudo segunda-ordem.

A adequação do modelo de pseudo segunda-ordem quando comparada com o modelo de pseudo primeira-ordem é confirmada quando comparados os valores de  $q_e$  calculados e experimental de pseudo primeira ordem. Na análise da solução sintética, houve uma discrepância de 45% e 66% na adsorção de Fe e Mn, respectivamente. Para os dados da água bruta, a diferença entre os  $q_e$  (calculado e experimental) foi de 44% na adsorção de Fe e 66% na adsorção de Mn, praticamente o mesmo erro entre as amostras.

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

**Tabela 7. Parâmetros cinéticos calculados a partir do modelo de pseudo segunda-ordem para a adsorção de Fe e Mn pelo carvão ativado.**

Elemento	Solução Sintética				Água Bruta			
	$k_2^a$	$q_{e,cal.}^b$	$q_{e,exp.}^c$	Erro (Relativo) (%)	$k_2^a$	$q_{e,cal.}^b$	$q_{e,exp.}^c$	Erro (Relativo) (%)
<b>Fe</b>	1,55	0,0444	0,0422	4,5	1,32	0,0633	0,0606	4,5
<b>Mn</b>	6,15	0,0226	0,0219	2,3	8,98	0,0174	0,0171	2,0

<sup>a</sup> constante de velocidade de adsorção em  $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$

<sup>b</sup> quantidade adsorvida no equilíbrio calculada em  $mg \cdot g^{-1}$

<sup>c</sup> quantidade adsorvida no equilíbrio experimental em  $mg \cdot g^{-1}$

## CONCLUSÃO

As análises de EDX juntamente com as análises de difração de raio-x permitiram identificar a presença de diferentes óxidos na composição do carvão ativado, sendo que boa parte é óxido de ferro confirmando as informações dadas pelo fabricante.

Os parâmetros avaliados no ensaio de lixiviação estão de acordo com os padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde e pela Organização Mundial da Saúde (WHO) com exceção da concentração de Mn (526,47  $\mu g/L$ ).

Devido à composição de base do carvão ativado ser formada por hidróxidos de ferro e óxidos de manganês, a lavagem prévia do material foi necessária antes de qualquer ensaio laboratorial.





Os ensaios cinéticos realizados com a solução sintética e água bruta apresentaram um perfil semelhante para ambos os metais. Os dados experimentais se adequaram melhor ao modelo de pseudo segunda-ordem, já que os coeficientes de correlação linear foram  $R^2 = 0,999$  na adsorção de Fe e  $R^2 = 0,999$  na adsorção de Mn.

A adsorção da amostra de água bruta apresentou-se mais eficiente na remoção de Fe (94%) e Mn (62,6%) do que na solução sintética (Fe = 65,8% e Mn = 59,1%), em 240 minutos de agitação.

Em função dos resultados obtidos o carvão ativado poderia ser empregado em um leito filtrante para a remoção de Fe e Mn de uma ETA.

Faz-se necessário efetuar mais ensaios, com diferentes proporções adsorvente/água e com amostras de água de diferentes pontos da ETA, para determinar as melhores condições de remoção de Fe e Mn.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina e da Habitsul Empreendimentos Imobiliários LTDA.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA – American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20<sup>th</sup> ed. APHA-AWWA-WEF. New York, 2005
2. BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. **Portaria MS n.º 518/2004 / Ministério da Saúde**. – Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2005. 28 p.
3. CARBONÍFERA CRICIÚMA S. A. **Catálogo Produto CARBOTRAT PREMIUM**, 2008.
4. DERMATAS, D.; MENG, X. Removal of As, Cr and Cd by adsorptive filtration. **Global Nest: the Int. J.** v. 6, n. 1, p. 73-80, 2004.
5. FRANCISCHETTI, J. **Remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da filtração adsorptiva**. 2004. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
6. GOUZINIS, A.; KOSMIDIS, N.; VAYENAS, D. V.; LYBERATOS, G. Removal of Mn and simultaneous removal of  $\text{NH}_3$ , Fe and Mn from potable water using a trickling filter. **Water Res**, v 32, n. 08, p. 2442 – 2450, 1998.
7. GUIDELINES FOR DRINKING WATER QUALITY, World Health Organization (WHO), Geneva, Switzerland, 1993.
8. HONG, Jung-Ki.; JO, Ho Young.; YUN, Seong-Taek. Coal fly ash and synthetic coal fly ahs aggregates as reactive media to remove zinc from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 235-246, 2009.
9. KATSOYIANNIS, I. A.; ZOUBOULIS, A. I. Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. **Water Research**, v. 36, p. 5141-5155, 2002.
10. KATSOYIANNIS, I. A.; ZOUBOULIS, A. I. Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization. **Water Research**, v. 38, p. 1922-1932, 2004.
11. MADEIRA, V. S. **Desenvolvimento de um carvão adsorvente para a remoção de íons ferro**. 2003. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
12. MENDES, F. M.; COELHO, N. M. M. Estudo do uso da Moringa oleífera para remoção de prata e manganês em águas. Instituto e Química. Universidade Federal de Uberlândia. **Revista Eletrônica Horizonte Científico**, v. 01, nº 07, p. 01 – 18, 2007.
13. MERCÊ, A. L. R.(ed); FELCMAN, J.(ed); RECIO, M. A. L.(ed). **Molecular and Supramolecular Bioinorganic Chemistry: Applications in Medical Sciences**. Chapter 3 by EXLEY, C., ISBN: 978-1-60456-679-6, Editora Nova Publisher, New York, 2008.
14. OKONIEWSKA, E.; LANCH, J.; KACPRZAK, M.; NECZAJ, E. The removal of Manganese, iron and ammonium nitrogen on impregnated activated carbon. **Desalination**, v. 206, p. 251-258, 2007.



15. ROCCARO, P.; BARONE, C.; MANCINI, G.; VAGLIASINDI, F. G. A. Removal of manganese from water supplies intended for human consumption: a case study. **Desalination**, v. 210, p. 205-214, 2007.
16. STRELKO, V.; MALIK, D. J. Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 250, p213-220, 2002.
17. VAYENAS, D. V.; TEKERLEKOPOULOU, A. G. Simultaneous biological removal of ammonia, iron and manganese from potable water using a trickling filter. **Biochemical Engineering Journal**, v. 39, p. 215-220, 2008.
18. VITALI, L. Microesferas de quitosana obtidas via spray drying contendo os agentes quelantes 3,3bis-n,n,Di-(Carboximetil) Aminometil-o-cresol-sulfonaftaleína e 8-hidroxiquinoleína-5 ácido sulfônico como adsorvente para Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) em meio aquoso. 2008. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.