



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO
TOCANTINS
CAMPUS PALMAS
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA CIVIL**

MARCOS VINÍCIUS CARDOSO DOS REIS LOPES

**REMOÇÃO DE MANGANÊS DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO EMPREGANDO
ZEÓLITA COMERCIAL**

**PALMAS
2024**

MARCOS VINÍCIUS CARDOSO DOS REIS LOPES

**REMOÇÃO DE MANGANÊS DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO EMPREGANDO
ZEÓLITA COMERCIAL**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Coordenação do Curso de
Bacharelado em Engenharia Civil da
Unidade Palmas, do Instituto Federal do
Tocantins, como exigência à obtenção do
título de Bacharel em Engenharia Civil.

Orientador: Dr. Marcelo Mendes Pedroza

PALMAS

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Bibliotecas do Instituto Federal do Tocantins

L864r Lopes, Marcos Vinícius Cardoso Dos Reis
 Remoção de manganês de água de abastecimento empregando
 zeólita comercial / Marcos Vinícius Cardoso Dos Reis Lopes. –
 PALMAS, TO, 2024.
 56 f. : il. color.

 Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia
 Civil) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do
 Tocantins, Campus Palmas, PALMAS, TO, 2024.

 Orientador: Dr. Marcelo Mendes Pedroza

 1. Adsorção de manganês. 2. Água de abastecimento. 3. Zeólita.
 I. Pedroza, Marcelo Mendes. II. Título.

CDD 624

A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio, deste documento é autorizada para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica do IFTO com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

FOLHA DE APROVAÇÃO

MARCOS VINÍCIUS CARDOSO DOS REIS LOPES REMOÇÃO DE MANGANÊS DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO EMPREGANDO ZEÓLITA COMERCIAL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do Curso de Bacharelado em Engenharia Civil da Unidade Palmas, do Instituto Federal do Tocantins, como exigência à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Civil.

Aprovado em: 27 /06 /2024

BANCA AVALIADORA



Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza
Orientador (IFTO)



Prof. MSc. Evanuzia Miranda da Silva (IFTO)



Documento assinado digitalmente

CAMILA RIBEIRO RODRIGUES

Data: 03/07/2024 13:17:10-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. MSc Camila Ribeiro Rodrigues (UNIRG)

RESUMO

LOPES, Marcos Vinícius Cardoso dos Reis. **Remoção de manganês de água de abastecimento empregando zeólita comercial**. 2024. 56 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Engenharia Civil – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins. Palmas, 2024.

A dificuldade para remover o metal manganês em água de abastecimento, principalmente quando o elemento está na forma de íon solúvel, vem estimulando a busca por métodos de remoção mais simples e economicamente viáveis para tal finalidade. Diante deste cenário, o presente trabalho estudou a remoção de manganês em água de abastecimento, em processo de adsorção em batelada, utilizando zeólita comercial. Para tal objetivo, dois ensaios foram realizados, um em função da concentração de manganês e outro em relação ao tempo de contato. As condições experimentais para os dois ensaios foram fixadas em 0,2 g de zeólita, 30 mL de solução contendo MnSO_4 , pH 7,0, e temperatura a 30°C. Os resultados do ensaio para as isotermas mostraram que os processos de remoção foram eficientes, atingindo faixas de (98,50%). Foi observado que até o quarto frasco do primeiro experimento, a concentração de manganês no equilíbrio indicou faixas de até 0,1 mg/L indicando conformidade com o parâmetro de potabilidade do Ministério da Saúde para água potável. Tanto para a construção das isotermas e da cinética, foram utilizados o modelo estatístico de regressão linear simples, na qual a isoterma de Langmuir foi o modelo que descreveu melhor o equilíbrio da adsorção, apresentando um coeficiente de determinação R^2 (0,9862), capacidade máxima de adsorção de 1,786 (mg/g) e um fator de separação favorável (R_L) na faixa entre 0 e 1. Para os mecanismos cinéticos, o modelo de Pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu a taxa de adsorção em função do tempo, apresentando um R^2 (0,9992). Diante disso, de acordo com o que foi obtido com os resultados dos ensaios de adsorção, a zeólita comercial se demonstrou efetiva para remoção de manganês, e tem potencial para ser utilizada como um meio filtrante em tratamento de água.

Palavras-chave: Manganês. Água de abastecimento. Remoção. Adsorção. Zeólita.

ABSTRACT

LOPES, Marcos Vinícius Cardoso dos Reis. **Manganese removal supply water employing commercial zeolite.** 2024. 56 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Engenharia Civil – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins. Palmas, 2024.

The difficulty of removing manganese metal from water supplies, especially when the element is in soluble ion form, has stimulated the search for simpler and more economically viable removal methods for this purpose. Against this backdrop, this study investigated the removal of manganese from water supplies in a batch adsorption process using commercial zeolite. To this end, two tests were carried out, one depending on the concentration of manganese and the other on contact time. The experimental conditions for the two tests were set at 0.2 g of zeolite, 30 mL of solution containing MnSO_4 , pH 7.0, and a temperature of 30°C. The test results for the isotherms showed that the removal processes were efficient, reaching ranges of (98.50%). It was observed that up to the fourth bottle of the first experiment, the concentration of manganese in the equilibrium indicated ranges of up to 0.1 mg/L, indicating compliance with the Ministry of Health's potability parameter for drinking water. For the construction of the isotherms and kinetics, the simple linear regression statistical model was used, in which the Langmuir isotherm was the model that best described the adsorption equilibrium, showing a coefficient of determination R^2 (0.9862), a maximum adsorption capacity of 1.786 (mg/g) and a favorable separation factor (RL) in the range between 0 and 1. For the kinetic mechanisms, the Pseudo-second order model was the one that best described the adsorption rate as a function of time, with an R^2 (0.9992). Therefore, according to the results of the adsorption tests, the commercial zeolite proved to be effective in removing manganese and has the potential to be used as a filter medium in water treatment.

Keywords: Manganese. Supply water. Removal. Adsorption. Zeolite

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cores do manganês em função do seu número de oxidação	16
Figura 2 - Consumo Setorial de Manganês (%) - 2000	17
Figura 3 - Geometria molecular da zeólita.....	19
Figura 4 - Exemplos de zeólitas comerciais	20
Figura 5 - Etapas de um processo de tratamento de água.....	22
Figura 6 - Disposição das moléculas na superfície do adsorvente	27
Figura 7 - Exemplos de isotermas	30
Figura 8 - Atividades que foram desenvolvidas	34
Figura 9 - Zeólita comercial utilizada	35
Figura 10 - Mesa agitadora orbital modelo "Shaker TE 141"	35
Figura 11 - Filtração para separação de zeólita e material adsorvido	36
Figura 12 - Espectrofotômetro empregado nos testes.....	36
Figura 13 - Isoterma de Langmuir	39
Figura 14 - Isoterma de Freundlich.....	41
Figura 15 - Comportamento Cinético.....	43
Figura 16 - Eficiência de remoção de manganês no ensaio cinético	43
Figura 17 - Modelagem de Pseudo-primeira ordem	45
Figura 18 - Modelagem de Pseudo-segunda ordem	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do Manganês	15
Tabela 2 - Concentração de manganês em diversas fontes (valor máximo)	23
Tabela 3 - Diferenças entre adsorção física e química	26
Tabela 4 - Resultados do ensaio de adsorção em batelada para as isotermas (pH 7,0; T: 30°C; V: 30mL; t: 24h; Agitação: 120 rpm)	37
Tabela 5 - Variáveis calculadas para isotermas.....	39
Tabela 6 - Determinação do fator de separação (R_L)	40
Tabela 7 - Fator de separação	41
Tabela 8 - Resultados do ensaio cinético de adsorção em batelada (pH 7,0; T: 30 °C; V: 30 mL; Agitação: 120 rpm).....	42
Tabela 9 - Variáveis calculadas para os modelos	44
Tabela 10 - Resultados dos modelos.....	46
Tabela 11 - Comparativo com outros resultados de isotermas de manganês	47
Tabela 12 - Comparativo com outros resultados cinéticos de manganês	48
Tabela 13 - Análise de variância dos modelos.....	49

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al	Alumínio
ANOVA	Análise de Variância
°C	Graus Celsius
C _e	Concentração de adsorvato no equilíbrio
cm ³	Centímetros cúbicos
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
C ₀	Concentração inicial de adsorvato
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
E	Eficiência de remoção
ETA	Estação de tratamento de água
g	Gramas
H ₀	Hipótese nula
IFTO	Instituto Federal do Tocantins
IMnl	INTERNATIONAL MANGANESE INSTITUTE
Kcal	Quilocaloria
K _F	Constante de Freundlich
K _L	Constante de Langmuir
k ₁	Constante de taxa de Pseudo-primeira ordem
k ₂	Constante de taxa de Pseudo-segunda ordem
L	Litro
Ln	Logaritmo natural
Log	Logaritmo
m	massa
mg	Miligrama

min	Minutos
Mn ²⁺	Íon divalente de manganês
Mn ³⁺	Íon trivalente de manganês
MnO ₂	Pirusita (dióxido de manganês)
MnSO ₄	Sulfato de manganês
Mol	Moléculas
MS	Ministério da Saúde
NR	Norma Brasileira
pH	Potencial Hidrogeniônico
q _{max}	Capacidade máxima de adsorção
q _t	Quantidade de adsorvato adsorvida no tempo (t)
rpm	Rotações por minuto
R _L	Fator de separação
R ²	Coeficiente de determinação
Si	Silício
t	Tempo
T	Temperatura
u	Unidade de massa atômica
µg	Micrograma
v	Volume
WHO	WORLD HEALTH ORGANIZATION
1/n	Constante de heterogeneidade da superfície

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 PERGUNTA DE PESQUISA	13
3 JUSTIFICATIVA	13
4 OBJETIVOS	14
4.1 Objetivo Geral	14
4.2 Objetivos Específicos	14
5 REFERENCIAL TEÓRICO	15
5.1 Origem e características gerais do manganês	15
5.1.1 Manganês na água	17
5.2 Origem e características gerais da zeólita	18
5.2.1 Zeólita comercial	20
5.3 Tratamento de água convencional	21
5.4 Concentração de manganês na água potável	23
5.5 Processo de Adsorção	24
5.5.1 Adsorção Física	25
5.5.2 Adsorção Química	25
5.5.3 Zeólitas na Adsorção	26
5.5.4 Adsorção em Teste de Batelada	28
5.5.5 Adsorção em Coluna de Leito Fixo	29
5.6 Isotermas na Adsorção	29
5.6.1 Isoterma de Langmuir	30
5.6.2 Isoterma de Freundlich	31
5.7 Cinética na Adsorção	32
5.7.1 Modelo de Pseudo-primeira ordem	33
5.7.2 Modelo de Pseudo-segunda ordem	33
6 METODOLOGIA	34
6.1 Preparação da Solução Estoque	35
6.2 Isotermas de Adsorção	35
6.3 Cinética de Adsorção	37
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
7.1 Resultados da Adsorção de Manganês	37
7.1.1 Determinação das isotermas	38
7.1.2 Modelagem da isoterma de Langmuir	39

7.1.3 Modelagem da isoterma de Freundlich	41
7.2. Resultados Cinéticos	42
7.2.1 Modelagem Cinética de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem.....	44
8 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES	50
REFERÊNCIAS.....	52

1 INTRODUÇÃO

O manganês é um elemento encontrado abundantemente na crosta terrestre na forma de minerais, como a pirusita, rodocrosita manganita e braunita, tendo destaque a pirusita que é largamente utilizada na área industrial. Este metal está presente em diversas fontes de água, tais como em águas superficiais e subterrâneas. Quando entra em contato com a água, o manganês em excesso, provoca a contaminação do meio.

A contaminação de águas naturais por meio de altas concentrações de manganês, proveniente de processos de sedimentação e lixiviação, e a influência de ações antrópicas como a mineração, a agricultura e atividades industriais tem intensificado a introdução deste metal nos corpos hídricos disponíveis. As atividades pluviométricas também têm impulsionado este efeito, devido ao favorecimento de erosões de solo contaminado com manganês.

Massas de água contendo excesso de manganês sofrem alterações no seu equilíbrio químico. Reações com outros componentes presentes na água acontecem, e consequentemente geram compostos prejudiciais a saúde humana e ao ecossistema. Em condições normais, o manganês dissolvido na água se encontra em formato de íons metálicos (Mn^{2+}) (Vistuba, 2010).

No campo da hidrosfera, os excessos de manganês atuam como um elemento tóxico para os seres vivos, interferindo na produção de fotossíntese dos fitoplânctons (pequenas algas), alterações nas cadeias alimentares e consequentemente nos níveis tróficos do ecossistema, modificando assim a biodiversidade como um todo (Moruzzi; Reali, 2012).

Águas contaminadas com manganês podem apresentar coloração marrom, devido a reação com o oxigênio dissolvido, e consequentemente a liberação de óxidos e hidróxidos de manganês podem acontecer. Estes compostos, por sua vez, são insolúveis e ficam suspensos na água. O sabor do líquido também sofre alterações, devido a influência dos íons metálicos dissolvidos (Marques *et al*, 2017).

O manganês em baixa concentração proporciona benefícios para a saúde humana, uma vez que, o organismo humano necessita de pequenas quantidades para

um bom funcionamento do metabolismo. Por outro lado, em excesso, afetam a saúde dos seres vivos, através da interferência das transmissões de sinais nervosos e na capacidade cognitiva. Também, inviabilizam o uso da água para tarefas rotineiras da sociedade como por exemplo no preparo de alimentos (Wang; Wu, 2010).

Segundo Moruzzi e Reali (2012), a forma tradicional de remoção de manganês destinado ao abastecimento público se concentra em processos de oxidação, ao ser comparado com outras técnicas de remoção mais baratas. Para compostos mais complexos, a opção de emprego de um elemento filtrante sólido-líquido se demonstra promissora.

Diante da naturalidade da manifestação de manganês em corpos hídricos, os processos para sua remoção têm se intensificado gradativamente, a mecanismos que envolvem adsorção com o uso de algum elemento filtrante. Uma vez que o tratamento convencional de manganês necessita da adição de diversas substâncias oxidantes e várias etapas de trabalho em uma estação (Ocinski *et al*, 2016) (Wang; Wu, 2010).

Segundo Taffarel e Rubio (2010), os tratamentos empregando zeólitas em processos de adsorção apresentam benefícios econômicos, ao ser comparado com outros meios de remoção tradicionais, principalmente em relação aos custos operacionais, desde que os níveis de pH e concentração de matéria orgânica presentes no meio sejam favoráveis.

Com base nesses cenários, estudos e experimentos envolvendo adsorção de manganês com zeólita tem se expandindo mundo a fora, objetivando a sua consolidação como uma alternativa de processo de remoção de componentes indesejáveis de forma confiável e eficiente. Diante desse contexto, neste trabalho foi utilizado o elemento filtrante zeólita comercial, como meio de remoção de manganês em processo de adsorção para água de abastecimento.

2 PERGUNTA DE PESQUISA

A utilização da zeólita comercial como um material adsorvente no processo de remoção de concentração manganês em água de abastecimento é eficiente?

3 JUSTIFICATIVA

Um dos grandes problemas enfrentados para a remoção de manganês em água de abastecimento é a geração de subprodutos provenientes do processo de oxidação deste metal, que são prejudiciais à saúde humana. Outro fator que dificulta o processo de tratamento é a possibilidade de obstrução das tubulações do sistema de abastecimento por meio de compostos oxidados de manganês.

Uma característica que justifica o emprego de zeólita comercial em tratamento de água de abastecimento é a sua facilidade de troca iônica com o manganês e também pela sua forma altamente porosa, que possibilita a adsorção de componentes orgânicos e inorgânicos.

Outro fator que viabiliza o uso da zeólita é devida a sua capacidade regenerativa. Com o passar do tempo, este mineral diminui o fluxo de troca iônica com o manganês, e conseqüentemente necessita de uma regeneração simples para torná-la ativa novamente.

Em países em desenvolvimento como o Brasil, o uso de zeólita comercial é bastante recomendado em comparação com o carvão ativado, que tem uma produção e regeneração onerosa, e outros elementos filtrantes. Do ponto de vista econômico é bem mais barato, muito abundante e ambientalmente benigno (Erdem; Karapinar; Doe 2004).

Nesse contexto, pesquisas envolvendo a ação de zeólitas para remoção de manganês em água de abastecimento se mostra como uma opção de tratamento para metais pesados, uma vez que estes materiais são encontrados facilmente no mercado, devido as suas propriedades físico-químicas, e o seu poder regenerativo, que contribuem para a sustentabilidade ambiental.

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo estudar a remoção de manganês em meio aquoso através do processo de adsorção, empregando zeólita comercial.

4.2 Objetivos Específicos

- Realizar ensaios de adsorção de manganês em meio aquoso usando zeólita comercial;
- Verificar o ajuste dos dados experimentais através dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich;
- Avaliar a modelagem cinética através dos modelos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem.

5 REFERENCIAL TEÓRICO

5.1 Origem e características gerais do manganês

O manganês foi descoberto em 1774 por J.G.Gahan através de um experimento químico envolvendo a redução de um dióxido de manganês, denominada pirusita (MnO_2), mediante processos de aquecimento utilizando carbono. (Gerber ; Léonard, Hantson, 2002).

O manganês como forma de metal livre não é encontrado diretamente na natureza, mas em forma de minerais combinados. Principalmente com óxidos, sulfetos e silicatos. Com isso, para se obter o manganês puro é necessário que haja alguns processos de manuseio com estes minerais, como uma oxidação seguida de uma redução, refino ou purificação.

O manganês pertence ao grupo sete da tabela periódica, o chamado grupo de metais de transição. Em condições normais de temperatura e pressão (CNTP) se encontra em estado sólido, e tem alto poder reativo com outras substâncias. Também é utilizado em vários campos industriais, como em metalúrgicas, e laboratórios de química (Figueiredo, 2014). A Tabela 1 algumas propriedades importantes do elemento.

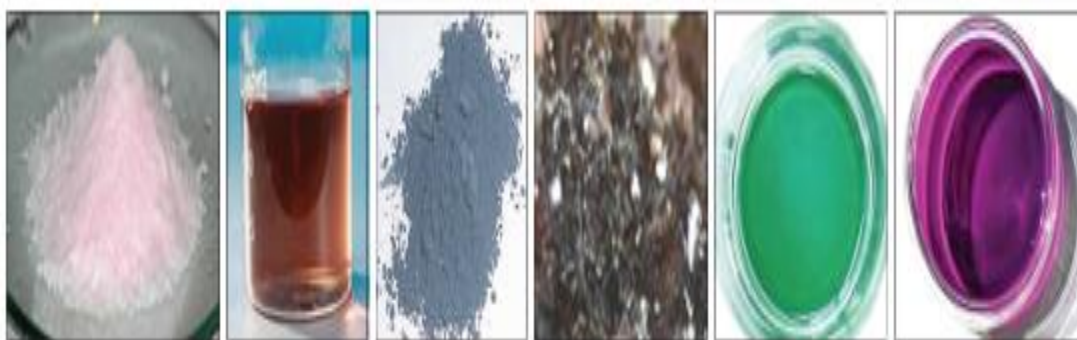
Tabela 1 - Propriedades do Manganês

Propriedades do Manganês	
Símbolo	Mn
Número Atômico	25
Massa Atômica (u)	54,938
Ponto de Fusão (°C)	1245
Ponto de Ebulição (°C)	2150
Densidade (g/cm ³)	7,3
Distribuição eletrônica	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

Fonte: Almeida (2010).

Em formato de metal puro, o manganês apresenta coloração cinza, mas ao ser submetido a procedimentos de oxidação podem formar compostos com diferentes tonalidades (Conselho Regional de Química - 4º Região São Paulo, 2023). A Figura 1 demonstra a variabilidade de cores possíveis.

Figura 1 - Cores do manganês em função do seu número de oxidação



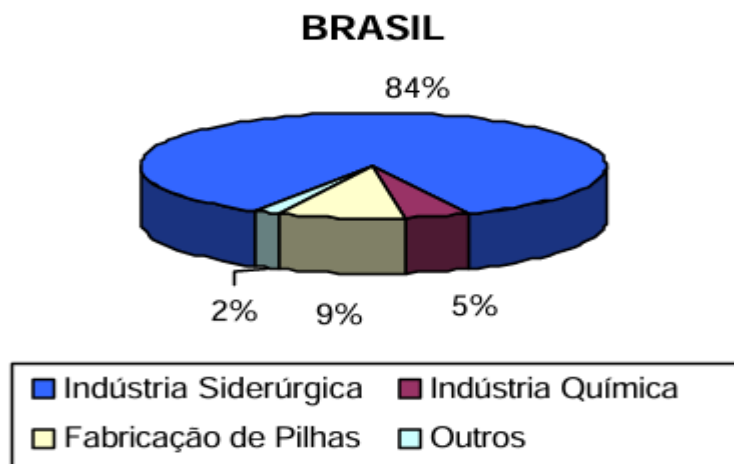
Fonte: Rocha e Afonso (2012).

As cores correspondem, respectivamente, da esquerda para direita: “sulfato de manganês MnSO_4 , solução do íon complexo $[\text{Mn}(\text{SO}_4)_2]^-$, em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , dióxido de manganês MnO_2 , manganato de potássio K_2MnO_4 , em KOH 1 mol L^{-1} e solução de permanganato de potássio KMnO_4 ” (Rocha e Afonso, 2012, p. 103-105).

No campo hídrico, estão presentes em rios, aquíferos, lagos, entre outras fontes. As consequências mais perceptíveis da incidência de manganês na água estão voltadas em alterações nos aspectos de cor, sabor, cheiro, manchas e no equilíbrio do ecossistema (Barros, 2001).

Outra característica importante do manganês é a influência no funcionamento metabólico humano, desde que em pequena concentração. Agindo na síntese de colágeno para formação óssea, proteção de células contra radicais livres e funções neurológicas de transmissões de sinais nervosos (Gerber ; Léonard, hantson, 2002) (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2022).

O Brasil é um grande produtor e consumidor de minério de manganês. Essas largas gerações de minério são destinadas, principalmente a indústria siderúrgica para confecção de ferroligas e também para a fabricação de pilhas. A consequência disto é a massiva quantidade de resíduos proveniente de descartes inadequados de pilhas no solo juntamente com os restos de manganês não aproveitado pelas indústrias, contribuindo assim com a contaminação do meio ambiente. A Figura 2 mostra os setores em que o manganês é mais consumido.

Figura 2 - Consumo Setorial de Manganês (%) - 2000

Fonte: Costa e Figueiredo (2001).

5.1.1 Manganês na água

A distribuição de água potável no globo provém de diferentes fontes, tais como rios, lagos, aquíferos subterrâneos dentre outros. Essa divisão ocorre de maneira desigual, em relação a disponibilidade para todos, devido a fatores, como a localização geográfica ou poder econômico das comunidades, o que consequentemente ocasionam em crises hídricas e em problemas de tratamento de amplitude global (Barros, 2001).

A introdução de manganês na água, como já mencionado neste trabalho, podem ocorrer de muitas maneiras, as mais comuns são: devido a fenômenos de erosão, lixiviação, atividades pluviométricas e ações antrópicas. Outro fator que contribui bastante, é a massiva emissão de efluentes contendo manganês dissolvido oriundos de indústrias e residências (Parrela; Santos, 2016).

Águas superficiais são mais propensas a introdução de manganês, devido a exposição direta a descarga de efluentes e resíduos de indústrias e residências. Enquanto que, as águas subterrâneas sofrem menor efeito, pois são protegidas por camadas rochosas que realizam a filtração natural do elemento (Parrela; Santos, 2016).

Estas liberações de manganês, ocasionam alterações químicas na água, como em seu aspecto visível. Nos sistemas de distribuição de água, podem reagir com

outros contaminantes e consequentemente formar depósitos no interior das tubulações, dificultando assim, o escoamento. Muitas vezes, em baixa concentração, podem passar despercebidas, necessitando de um maior monitoramento na rede (Silveira, 2017) (WHO, 2022).

Segundo Taffarel e Rubio (2010) em contato com água, o manganês se encontra em formato de íon divalente (Mn^{2+}), que é solúvel e principal poluidor, devido as suas propriedades organolépticas. Quando sofre oxidação, ele perde um elétron e passa para o formato de íon trivalente (Mn^{3+}) que é insolúvel.

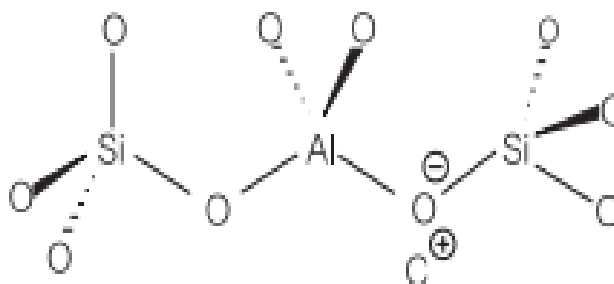
O problema do manganês em água ainda persiste ao longo do tempo, pois, o seu controle depende de muitas variáveis, tais como, a forma de tratamento de água adequado, padrões de uso de água potável, distribuição, e disposição final de resíduos e efluentes.

5.2 Origem e características gerais da zeólita

A zeólita foi descoberta em 1756 por um mineralista chamado A.F.Cronsted, através de experimentos em laboratório que envolviam o aquecimento deste mineral. Foi observado a liberação de água durante o processo de desidratação. Tal fenômeno fez com que cronsted denominasse o mineral como zeólita, que do grego se origina de zeo (ferver) e lithos (pedra) (Lacerda, 2015).

As zeólitas são constituídas por estruturas cristalinas de aluminossilicato hidratados, compostos de tetraedros de alumínio e silício ligados por átomos de oxigênio (AlO_4 e SiO_4) (Wang; Peng, 2010). As zeólitas possuem uma estrutura microporosa com alta área superficial específica e grande capacidade de troca iônica, tornando-as adequadas para a remoção de vários tipos de contaminantes (Lang *et al*, 2024). Dentre outras características importantes, podem se destacar a sua alta estabilidade a ambientes agressivos, regenerabilidade e variabilidade estrutural. A Figura 3 mostra a estrutura molecular da zeólita.

Figura 3 - Geometria molecular da zeólita



Fonte: Mascarenhas, Oliveira e Pastore (2001)

De acordo com Wang e Peng (2010), podem ser identificadas três componentes independentes dentro da estrutura da zeólita: como o formato do aluminossilicato, os cátions trocáveis e água zeolítica. As zeólitas, quanto a origem, são classificadas como naturais ou artificiais. Os naturais se manifestam em maior escala, pois são originadas por fenômenos terrestres, como por exemplo, atividades vulcânicas e depósitos sedimentares. Enquanto que as artificiais são sintetizadas em laboratório.

A relação (razão) entre os átomos de silício e Alumínio (Si/Al) é uma característica importante dentro das zeólitas, porque se houver um número maior de alumínio, a zeólita terá mais sítios de trocas disponíveis, fato que favorece o processo de troca iônica. Caso o número de silício for maior em sua estrutura, ela se tornará mais hidrofóbica e resistente (Ruthven, 1984).

Diferente dos demais materiais tradicionais utilizados em processos de adsorção, o tamanho dos diâmetros dos poros e microporos nas zeólitas é regido pela sua estrutura cristalina, enquanto que nos demais adsorventes a distribuição do tamanho e largura dos poros são controlados pelo processo tecnológico de fabricação das mesmas (Ruthven, 1984).

Estudos envolvendo a zeólita tem explorado os benefícios em relação a estrutura química do elemento, tanto para aplicação em processos de adsorção, catalisação e troca iônica. A utilização em tratamento de água, em indústrias farmacêuticas e no aproveitamento de resíduos de zeólita em atividades mineradoras, tem fortalecido a importância do uso do mineral (Lang *et al*, 2024).

5.2.1 Zéolita comercial

As zeólitas comerciais podem ser tanto naturais como sintéticas. São facilmente encontradas no mercado e indústrias especializadas no ramo. Devido a praticidade de ser adquirida, são fortemente utilizadas em setores como a agricultura, redes de abastecimento de água, tratamento de resíduos e também para desenvolvimento de pesquisas acadêmicas em geral (Azevedo, 2018). A Figura 4 mostra alguns tipos de zeólitas disponíveis no mercado.

Figura 4 - Exemplos de zeólitas comerciais



Fonte: Provequim (2023)

Em outrora, os principais elementos utilizados em processos de adsorção, eram o carvão ativado e a sílica em gel, entretanto, com o avanço da produção e estudos envolvendo zeólitas naturais e sintéticas, houve uma intensificação do método adsorativo por meio de adsorventes moleculares, aonde se destacou a zeólita, que naquela época se fortaleceu e ganhou espaço no mercado. (Ruthven, 1984).

O uso da zeólita comercial é muito significativo segundo Wang e Peng (2010), por ser um recurso abundante na natureza e barato, juntamente com o cenário crítico de crise hídrica, que assola o mundo, a sociedade caminha gradativamente a empregar técnicas de tratamento mais econômicas e ambientalmente sustentáveis.

Em áreas aonde a rede de abastecimento é precária e de baixa tecnologia, a adoção de tratamento contendo filtro de zeólitas é bastante recomendado, uma vez que, os processos de remoção de manganês são considerados complexos e de alto uso de produtos químicos para remover metais dissolvidos, como o permanganato de potássio (WHO, 2022) (BRASIL, 2017).

5.3 Tratamento de água convencional

De acordo com Netto *et al.* (1998), um sistema ideal de abastecimento de água é aquela capaz de atender as necessidades pessoais e sociais e humanas. Tais como, consumo próprio, utilização doméstica, uso industrial dentre outros. Sendo que a distribuição deste recurso deva ser racional, e com a melhor qualidade possível, do ponto de vista físico químico e biológico.

Um sistema de tratamento de água padrão, em sua essência, deve ser constituída segundo a Associação de Normas técnicas (ABNT) NBR 12216 (1992) que dispõem sobre tratamento de água de abastecimento, por etapas de captação, coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção.

O funcionamento de um sistema de tratamento de água, na ETA003 em Palmas (Tocantins), por exemplo, se inicia com a captação de água bruta do córrego Água Fria e em seguida, a água é bombeada para a ETA. Ao chegar na estação, a água transita através de um sistema de grades, que tem a finalidade de reter sólidos maiores presentes no meio.

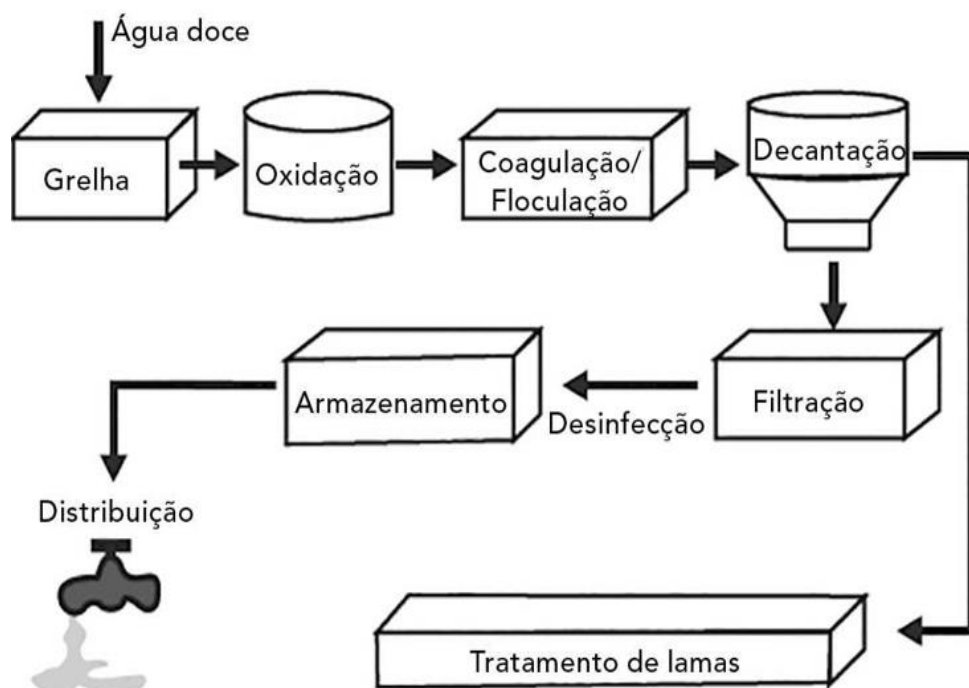
Posteriormente, a água sofre processo de coagulação através da adição de produtos químicos (sulfato de alumínio), na qual as partículas leves que estão suspensas são desestabilizadas e aglutinadas. Durante esta etapa, a água é agitada, para que ocorra uma mistura rápida e promover a uniformidade de neutralização. (BRK AMBIENTAL, 2020).

Em seguida, inicia-se a etapa de floculação, processo na qual são adicionados mais produtos químicos na água, com o objetivo de juntar as partículas e formar flocos maiores. Depois, acontece a decantação, etapa em que os flocos se sedimentam no fundo dos tanques separando-se da água. Na filtração, a massa hídrica passa em um meio filtrante, onde há mais retenção de partículas. (BRK AMBIENTAL, 2020).

Chegando na fase de desinfecção, são adicionados mais produto químico, geralmente, cloro, para matar bactérias e microrganismos. Na fase final, são adicionados flúor na água, para combater a incidência de cáries dentárias, e por fim o controle de pH.

A remoção tradicional de manganês nas ETAs está localizada nas etapas de oxidação (fase preliminar antes da coagulação), na qual o composto reage com o permanganato de potássio, dióxido de cloro, ozônio ou pela introdução de ar no sistema, e formam óxidos insolúveis, que se precipitam. Posteriormente, são retirados nas etapas de sedimentação e filtração (Silveira, 2017). A Figura 5 mostra um exemplo das etapas do processo de tratamento de água.

Figura 5 - Etapas de um processo de tratamento de água



Fonte: ENEM (2017)

Por outro lado, nem sempre todas essas etapas são atendidas, por causa de empecilhos, como inviabilidade tecnológica local. De acordo com a concepção básica sobre a implantação de um sistema de abastecimento da ABNT NBR 12211 (1992, p.1) dispõem que, a escolha deve ser feita observando a “melhor solução do ponto de vista técnico, econômico, financeiro e social”.

Diante disso, o emprego da zeólita como principal meio filtrante em água de abastecimento pode se tornar factível no futuro, uma vez que, ela atende requisitos básicos, como aspectos financeiros e ambientais, se comparada a outros elementos de função semelhante, como o carvão ativado, que é eficiente, mas, relativamente mais caro (Babel; Kurniawan, 2003).

5.4 Concentração de manganês na água potável

A concentração de manganês em água destinada ao consumo humano, são estabelecidos de acordo com os parâmetros de potabilidade de agências reguladoras e órgãos governamentais em cada país.

De acordo com o Ministério da Saúde (Brasil, 2021), após o processo de tratamento de água, a concentração final de manganês não pode ser superior a 0,1mg/L, para ser lançada na rede de distribuição. A Tabela 2 mostra as concentrações requeridas em diferentes fontes de água.

Tabela 2 - Concentração de manganês em diversas fontes (valor máximo)

Meio	Concentração	Referência
Águas doces	0,1 mg/L	CONAMA 357/2005
Águas salinas	0,5 mg/L	CONAMA 357/2006
Águas salobras	0,1 mg/L	CONAMA 357/2007
Água potável	0,1 mg/L	Portaria GM/MS 888/2021
Água subterrânea	100 µg/L	CONAMA 396/2008
Lançamento de efluentes	1,0 mg/L	CONAMA 430/2011

Fonte: Micro Ambiental

Segundo Sanzana *et al.* (2024), a ingestão de manganês dissolvido acima de concentrações de 0,2 mg/L pode afetar o sistema nervoso central e na capacidade cognitiva humana, pois nessa taxa, ele atua como uma neurotoxina. Por outro lado, mesmo em concentrações mais baixas, como em 0,02 mg/L, o manganês pode se

precipitar nas tubulações em formato de óxidos de manganês e causar obstruções, segundo a Organização Mundial da Saúde (WHO, 2022).

A concentração de manganês em água potável pode ser reduzida para taxas de 0,05 mg/L desde que empregado métodos de tratamento adequados, como por exemplo, a filtração adsortiva e troca iônica. Pelo fato de que a eficiência da remoção depende das características que o corpo hídrico se encontra, como por exemplo, o pH, acidez, turbidez e a forma em que o manganês se encontra dissolvido (WHO, 2022) (Vistuba, 2010).

Embora o manganês seja um elemento vital para o funcionamento do organismo, o excesso é prejudicial. De acordo com o Instituto Internacional de Manganês (IMnI, 2024) é recomendado o consumo diário de 1,8 mg de manganês para mulheres e 2,3 mg para homens. A ingestão de taxas maiores que as recomendadas pelo instituto, podem ocasionar riscos à saúde.

5.5 Processo de Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico que consiste na retenção de moléculas líquidas ou gasosas de substâncias chamadas adsorvatos, em uma superfície sólida que é chamado de adsorvente. Estas moléculas compostas por átomos e íons sofrem forças intermoleculares que os atraem para o adsorvente. O Tamanho da área de superfície influencia na capacidade de adsorção do adsorvente (Masel, 1996).

Na adsorção, a separação está relacionada com a força de ligação entre os dois componentes, estas forças podem ser fortes ou fracas. A força de Van der Waals, que é tipo de interação intermolecular fraco, é caracterizado por forças de dispersão (London), dipolo-dipolo ou dipolo induzido. E também a força de atração e repulsão eletrostática, caracterizado pela interação de íons de cargas opostas, íon-dipolo ou dipolo-dipolo (Ruthven, 1984).

Segundo Brunch (1997), o tempo de contato entre as moléculas do adsorvato com a superfície do adsorvente, depende diretamente da intensidade das forças intermoleculares atuantes. A escolha do adsorvente adequado depende das características em que o meio aquoso se apresenta, como por exemplo, a

concentração de contaminantes e pH. Os materiais mais utilizados são aqueles que possuem alta porosidade e área superficial, e seletividade iônica, como as zeólitas e carvão ativado (Shinzato, 2007).

Nascimento *et al.* (2014) diz que os processos de adsorção são baseados em três premissas: o estérico, que está relacionado a retenção de partículas por meio da porosidade do adsorvente, o equilíbrio da reação, que está ligada a seletividade dos íons, e a cinética, que se refere a capacidade de movimento das moléculas do adsorvato em distribuir-se no interior do adsorvente.

Os principais fatores para a escolha de um bom adsorvente para um processo de adsorção são: a alta seletividade, capacidade de adsorção e vida útil do material. Principalmente no quesito da seletividade, propriedade na qual pode depender da variação cinética da adsorção e também do fator de equilíbrio. (Ruthven, 1984).

Quanto a classificação, os processos de adsorção são divididos em duas formas, em função da intensidade das forças atuantes: adsorção física e química.

5.5.1 Adsorção Física

A adsorção física, também chamada de fisissorção, é o processo na qual a força de atração atuante é predominantemente do tipo Van der Waals. Este tipo de interação é fraco, e o equilíbrio com o meio aquoso é alcançado rapidamente, pois as moléculas retidas na superfície do adsorvente podem se desprender facilmente, o que a torna em um processo reversível e dinâmico (Shinzato, 2007).

Quando a concentração do contaminante é suficiente para cobrir toda a superfície do adsorvente é gerado uma monocamada de partículas. Se a concentração for aumentada ainda mais, serão geradas multicamadas sobre o adsorvente. Estas camadas, são importantes pois são utilizados como parâmetros para a determinação da capacidade adsorptiva do material empregado (Nascimento *et al.*, 2014).

5.5.2 Adsorção Química

Na adsorção química, também denominada de quimissorção, as moléculas são aderidas na superfície por meio de interações eletrostáticas entre as cargas (ânions e cátions) das moléculas dos componentes (Masel, 1996). Segundo Andia

(2009), os elétrons do adsorvato sofrem influências iônicas e a distribuição desses elétrons em torno do átomo mudam, neste momento ocorre a transferência de elétrons entre os dois.

A adsorção química ocorre dentro dos sítios ativos das moléculas do adsorvente, local específico, na qual acontece a interação das moléculas através de energia de ligação atuante sobre as mesmas.

Para Andia (2009) este tipo de interação é mais forte e estável quando comparado com a adsorção física por forças de Van der Waals. Outro ponto que facilita o processo na adsorção química, é a seletividade mais alta do reagente, ou seja, esta característica consiste na capacidade do adsorvente em preferir remover substâncias específicas em detrimento de outros presentes no meio, como por exemplo, a remoção de cátions pesados de metais. A Tabela 3 demonstra, algumas das principais diferenças entre os dois processos.

Tabela 3 - Diferenças entre adsorção física e química	
Fisiossorção	Quimiossorção
Forças de Van der Waals	Forças comparáveis a ligações químicas
A espécie adsorvida conserva sua natureza	A espécie adsorvida sofre uma transformação e origina-se uma espécie diferente
Seletividade baixa	Seletividade alta
Adsorção pode acontecer em multicamadas	Adsorção somente em monocamadas
Energia de ativação baixa	Energia de Ativação alta

Fonte: Andia (2009)

5.5.3 Zeólitas na Adsorção

A adsorção por meio de zeólitas, como já mencionado, acontece devido as suas características intrínsecas, como a alta porosidade, seletividade, área superficial, sítios ativos, dentre outros. Devido a estrutura do aluminossilicato, o íon do alumínio produz uma carga negativa na rede, e esta carga é compensada por cátions alcalinos

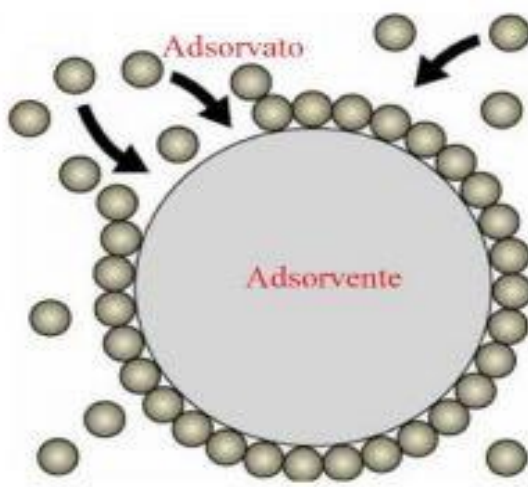
trocáveis como (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+}), estes mesmos cátions são trocados ionicamente por cátions de metais durante a adsorção (Erdem; Karapinar; Doe, 2004).

Desta maneira, a adsorção com o emprego da zeólita acontece predominantemente de forma química, quando uma solução contaminada de manganês entra em contato em seus poros e cavidades, a troca catiônica se materializa dentro dos sítios ativos, através dos componentes da estrutura cristalina tetraédrica da zeólita e íon do manganês dissolvido (Erdem; Karapinar; Doe, 2004).

A força eletrostática durante o processo de adsorção, dependendo do módulo de intensidade, podem ocasionar a liberação de altos níveis de calor, na ordem de 25-30 Kcal/mol, o que a caracteriza em um processo exotérmico. Este calor, por sua vez, indica o grau de resistência da ligação entre o adsorvato e a superfície do adsorvente (Ruthven, 1984).

Em determinado momento, o processo de adsorção chega ao equilíbrio, período em que a taxa de adsorção da zeólita se iguala a dessorção (íons que são liberados de volta para a solução), neste momento não ocorrem mudanças perceptíveis que possam ser constatados no leito (Andia, 2009). Um ponto importante, é que na adsorção química só serão adsorvidas as moléculas que conseguirem se conectar com os sítios ativos da zeólita. A Figura 6 ilustra como as moléculas se dispõem sobre a superfície do adsorvente.

Figura 6 - Disposição das moléculas na superfície do adsorvente



Parâmetros como o pH, diâmetro dos poros do adsorvente, granulometria, tempo de contato entre os componentes e concentração de contaminante influenciam diretamente no processo de adsorção (Reis; Leão; Cunha, 2017).

5.5.4 Adsorção em Teste de Batelada

Adsorção em teste de batelada consiste em um tipo de ensaio laboratorial na qual o adsorvente é introduzido em uma solução de pequeno volume contendo o contaminante, em uma plataforma agitada mecanicamente. Estes ensaios são realizados com tempo, pH, temperatura e concentração, previamente estabelecidos (Carvalho; Sampaio, 2024).

O pH na adsorção desempenha um papel importante para atingir graus de remoção contundentes, pois esse parâmetro influencia na variação da carga superficial eletrostática. Em pH mais baixo, as cargas das espécies tendem a ficar com carga positiva, enquanto em taxas elevadas de pH, formam complexos negativos com ânions. O tipo de carga do adsorvato afeta a interação com a superfície do adsorvente, causando assim, competitividade entre os íons para interagirem dentro dos sítios ativos (Franco, 2018).

Segundo Filho (2021), os resultados no ensaio em teste de batelada indicam as isotermas e a cinética da adsorção, o primeiro mostra o período em que as concentrações do adsorvato na solução e as retidas no adsorvente não sofrem mais alterações com o decorrer do tempo, e o segundo a taxa de adsorção na superfície do adsorvente. Com estes parâmetros é possível determinar a eficiência de remoção de um meio filtrante, como a zeólita, em água de abastecimento.

Outro aspecto determinante para a eficiência de remoção em teste de batelada é a granulometria do material utilizado, uma vez que, as partículas do adsorvente não possuem homogeneidade e os grãos se apresentam em diferentes dimensões, proporcionando assim em áreas superficiais e taxas de adsorções diferentes (Filho, 2021).

5.5.5 Adsorção em Coluna de Leito Fixo

Outro tipo de ensaio de adsorção é a coluna de leito fixo, nesta técnica, uma solução contendo o contaminante é bombeado de um reservatório até uma coluna contendo o adsorvente utilizado. Ao transitar dentro da coluna, o adsorvato entra em contato com o adsorvente e o processo de remoção acontece.

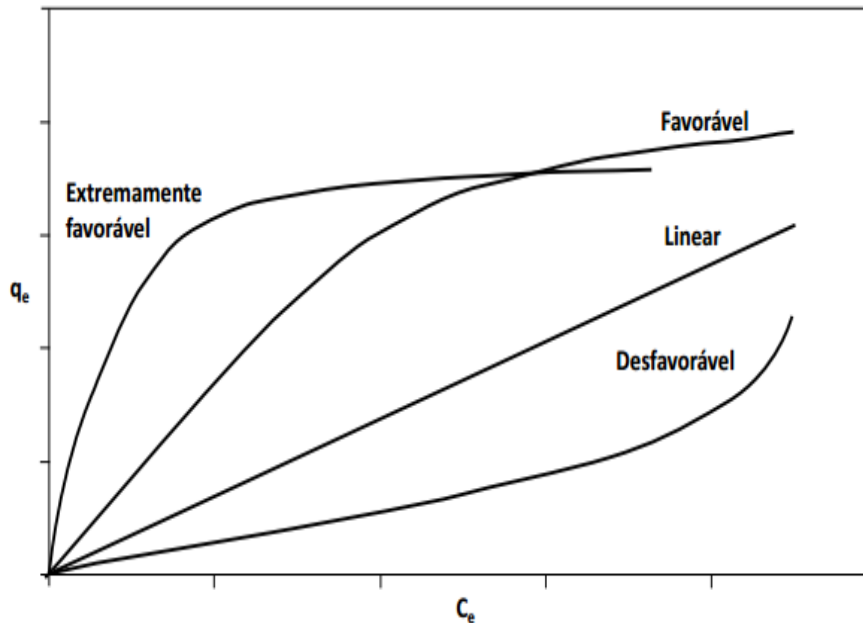
No decorrer do tempo, há uma variação da concentração do adsorvato efluente tratado, até que chegue no momento de equilíbrio, ou seja, a taxa de efluente se iguala ao do afluente. A vazão de bombeamento também é alterada para verificar a sua influência na taxa de adsorção (Memlak, 2019) (Nascimento *et al.*, 2014).

Segundo Nascimento *et al* (2014), após os testes, a coluna passa por uma lavagem para que haja uma renegação do meio filtrante, com o intuito de remover o adsorvato retido. Ensaios de adsorção em coluna de leito fixo são mais econômicos e eficientes para remoção de poluentes orgânicos e de efluentes em grande escala.

5.6 Isotermas na Adsorção

O conceito de uma isoterma em um processo de adsorção se refere a relação entre a quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente com a concentração remanescente de soluto na solução no ponto de equilíbrio. Isto acontece devido que, em um determinado tempo de contato entre os dois, o adsorvente atinge o limite de adsorção e a concentração do adsorvato permanece constante dentro da solução (Nascimento *et al*, 2014) (Ruthven, 1984).

As isotermas indicam informações sobre a capacidade de adsorção de um material empregado em relação as condições e dados experimentais específicos pré-estabelecidos, como por exemplo a temperatura, concentração, volume da solução e pH de ensaio. As isotermas são descritas quantitativamente por meio equações e gráficos de modelos matemáticos, as mais comuns são os modelos de Langmuir e Freundlich (Oliveira, 2006). A Figura 7 ilustra as isotermas.

Figura 7 - Exemplos de isotermas

Fonte: Adaptado de morais (2008)

5.6.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é um modelo que parte da premissa que a adsorção é feita em uma superfície homogênea, dentro dos sítios ativos, até que haja a formação de uma monocamada. Todos estes sítios são energeticamente equivalentes, e o processo de adsorção de um sítio não interfere na adsorção de um sítio adjacente, ou seja, são independentes. O equilíbrio no sistema de Langmuir é dinâmico, o que configura em uma taxa de adsorção e de dessorção equivalentes (Nascimento *et al.*, 2014). A isoterma de Langmuir é utilizada para caracterizar adsorventes quanto a eficiência de remoção e sua viabilidade. A isoterma pode ser expressa de acordo com a Equação 1.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

q_e = quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

q_{max} = capacidade máxima de adsorção (mg/g);

K_L = constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg);

C_e = concentração de adsorvato no equilíbrio (mg/L).

Com o intuito de facilitar os cálculos para descobrir os parâmetros de K_L e q_{max} , a equação de Langmuir pode ser moldada para a seguinte forma linearizada, descrita pela Equação 2.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (\text{Eq. 2})$$

Com base na equação acima, a construção de um gráfico de $C_e/q_e \times C_e$ permite obter os valores de K_L e q_{max} em função da equação da reta obtida, onde $1/q_{max}$ corresponde a inclinação e $1/(K_L q_{max})$ corresponde a intercepção da reta.

Outro parâmetro fundamental no modelo de Langmuir é o valor da constante adimensional R_L (fator de separação), este fator indica a favorabilidade da adsorção e é calculado em função de q_{max} e K_L . O módulo de R_L é obtido de acordo com a Equação 3.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

C_o = concentração inicial de adsorvato na solução (mg/L)

5.6.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich diz que o processo de adsorção ocorre em superfícies heterogêneas e em sítios de diferentes energias e que esta adsorção ocorre em múltiplas camadas. Ao contrário do modelo de Langmuir, esta isoterma não indica uma capacidade máxima de adsorção, mas admite que, a energia de adsorção vai diminuindo em escala logarítmica ao longo do processo (Ruthven, 1984). A isoterma de Freundlich pode ser descrita de acordo com a Equação 4.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 4})$$

Aplicando as propriedades do logaritmo, essa equação pode ser escrita na forma linear conforme a Equação 5.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:

q_e = quantidade de soluto adsorvido (mg/g);

C_e = concentração de equilíbrio em solução (mg/L);

$1/n$ = constante de heterogeneidade da superfície (Adimensional);

K_F = constante de Freundlich, que indica a capacidade de adsorção ((mg/g)(L/mg)^(1/n)).

5.7 Cinética na Adsorção

A cinética de adsorção refere-se a taxa de remoção das moléculas do adsorvato na superfície do adsorvente, em função do tempo. Durante a adsorção, existe a transferência de massa entre as moléculas do adsorvato e a superfície. Os processos cinéticos, juntamente com a transferência de massa, podem ser descritos pelas seguintes etapas (Delgado *et al*, 2021):

- As moléculas se movem da solução até a camada limite do fluido, que está próximo a superfície do adsorvente, por meio de difusão (processo em que as moléculas se movem de uma região de alta concentração para uma mais baixa);
- As moléculas ultrapassam a camada limite através da velocidade de agitação na solução, temperatura, viscosidade e outras propriedades;
- Ocorre a difusividade nos poros, ou seja, as moléculas transitam entre os macroporos e microporos, esse movimento depende diretamente do tamanho e diâmetro dos poros;
- As moléculas chegam nos sítios ativos e se mantêm pela influência de forças intermoleculares.

A seletividade cinética na adsorção é um fenômeno determinante na eficácia de remoção, ela descreve a variação das velocidades de adsorção entre as moléculas, ou seja, moléculas menores tendem a se reter nos poros com maior velocidade do que as maiores, e cátions diferentes tem afinidades diferentes pelos sítios. As separações cinéticas são em geral, realizadas em adsorventes de peneira molecular (Franco, 2018).

Analogicamente aos estudos das isotermas, o mecanismo cinético também é representado por modelos e equações matemáticas. Dentre os mais utilizados, destacam-se os modelos de cinética Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem.

5.7.1 Modelo de Pseudo-primeira ordem

A cinética de Pseudo-primeira ordem é um modelo que descreve a velocidade de adsorção, na qual a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos do adsorvente, em um determinado tempo considerado. Ela é descrita matematicamente de acordo com a Equação 6 (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Eq. 6})$$

Aplicando as propriedades matemáticas de integral, essa equação pode ser escrita na forma linear conforme a Equação 7.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde:

k_1 = constante de taxa de Pseudo-primeira ordem (1/min);

q_t = quantidade de adsorvato adsorvida no tempo (t) (mg/g);

q_e = quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg/g).

5.7.2 Modelo de Pseudo-segunda ordem

A cinética de Pseudo-segunda ordem é um modelo que descreve a velocidade de adsorção baseado na partilha de íons entre os componentes. Na qual a taxa de adsorção é regida por processos de quimissorção. Ela pode ser descrita de acordo com a Equação 8 (Ho; Mckay, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. 8})$$

Aplicando as propriedades matemáticas de integral, essa equação pode ser escrita na forma linear conforme a Equação 9.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde:

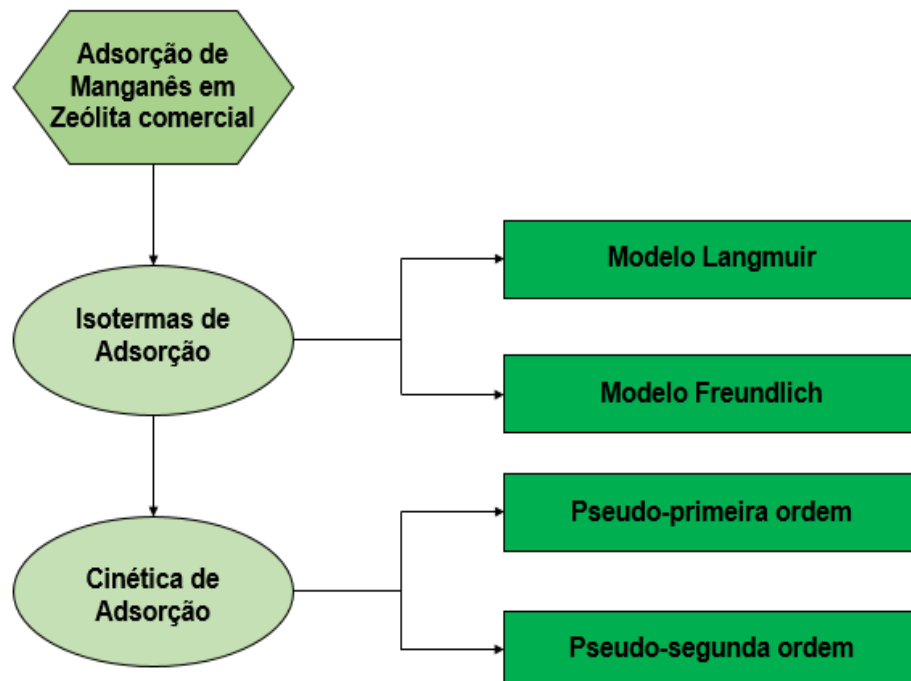
k_2 = constante de taxa de Pseudo-segunda ordem (g/mg/min).

A partir da construção de um gráfico de $(t/q_t) \times (t)$ é possível identificar os valores de q_e e k_2 em função da equação da reta obtida.

6 METODOLOGIA

As ações que foram realizadas neste estudo estão situadas de forma lógica e sequencial na Figura 8. As experimentações foram desenvolvidas no Laboratório de Inovação em Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética (LARSEN), localizado no Instituto Federal do Tocantins (IFTO), no Campus Palmas.

Figura 8 - Atividades que foram desenvolvidas



Fonte: O autor (2024)

6.1 Preparação da Solução Estoque

A solução estoque de 1 g/L de MnSO_4 será preparada dissolvendo o sal em água destilada. O reagente tem pureza analítica e foi adquirido da marca Merck.

6.2 Isotermas de Adsorção

Para o estudo das isotermas pesou-se 0,20 g de zeólita comercial (Figura 9) em onze frascos erlenmeyes diferentes, em seguida foi adicionado 30 mL de soluções de MnSO_4 , ajustadas para pH 7,0, com diferentes concentrações (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 mg/L). O sistema foi agitado à 120 rpm e 30 °C por 24 h. O procedimento foi realizado em uma Incubadora Shaker TE 141, conforme a Figura 10.

Figura 9 - Zeólita comercial utilizada



Fonte: O autor (2024)

Figura 10 - Mesa agitadora orbital modelo "Shaker TE 141"



Fonte: O autor (2024)

Em seguida o material foi filtrado para a retirada da zeólita contendo o manganês adsorvido. A Figura 11 demonstra esta etapa.

Figura 11 - Filtração para separação de zeólita e material adsorvido



Fonte: O autor (2024)

A concentração do manganês, após a adsorção, foi determinada por espectroscopia na região do visível (Figura 12). O valor da concentração a ser obtido é diretamente proporcional a quantidade de luz absorvida ou refletida na solução. O estudo das isotermas contou com a aplicação dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich.

Figura 12 - Espectrofotômetro empregado nos testes



Fonte: O autor (2024)

6.3 Cinética de Adsorção

Em treze frascos pesou-se 0,20 g da amostra de zeólita comercial e adicionou-se em cada um 30 mL de solução de MnSO_4 (8 mg/L), com o pH ajustado para 7,0. Em seguida, o sistema foi submetido a agitação de 120 rpm à 30 °C, utilizando uma mesa agitadora, sendo retirado um frasco nos tempos de 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 1440 e 1560 minutos. Assim, determinou-se a concentração do manganês nos diferentes tempos utilizando a metodologia descrita no item 6.2. O estudo da cinética de adsorção empregou os modelos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta etapa, serão apresentados os resultados obtidos pelo processo de adsorção de manganês com o uso de zeólita comercial, tanto quanto, a determinação das isotermas da adsorção e as modelagens cinéticas.

7.1 Resultados da Adsorção de Manganês

Para adquirir os resultados de adsorção de manganês foram realizados os experimentos em teste de batelada, na qual, a massa fixa de zeólita (0,2g) entrou em contato com diferentes concentrações de manganês em um volume de solução pré-definida (30mL), durante o período de um dia. Os resultados para o teste de adsorção estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados do ensaio de adsorção em batelada para as isotermas (pH 7,0; T: 30°C; V: 30mL; t: 24h; Agitação: 120 rpm)

Ensaio	Massa de Zeólita (g)	Concentração de manganês Co (mg/L)	Concentração de Equilíbrio Ce (mg/L)	Eficiência de Remoção (%)	Capacidade de adsorção qe (mg/g)
1	0,2	2	0,03	98,50	0,2955
2	0,2	3	0,04	98,67	0,4440
3	0,2	4	0,05	98,75	0,5925
4	0,2	5	0,1	98,00	0,7350
5	0,2	6	0,13	97,83	0,8805
6	0,2	7	0,18	97,43	1,0230
7	0,2	8	0,3	96,25	1,1550
8	0,2	9	0,5	94,44	1,2750

9	0,2	10	0,7	93,00	1,3950
10	0,2	11	0,8	92,73	1,5300
11	0,2	12	0,9	92,50	1,6650

Fonte: O autor (2024)

Nota-se que a eficiência de remoção foi diminuindo com o aumento da concentração de adsorvato em uma quantidade fixa de adsorvente. Verifica-se que, até o quarto frasco, a adsorção atinge resultados dentro do intervalo de 0 a 1,0 mg/L de manganês no equilíbrio.

A concentração de manganês no equilíbrio em cada frasco foi determinada pela espectroscopia da região do visível, e a eficiência de remoção foi calculada de acordo com a Equação 10.

$$E = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde:

E = Eficiência de remoção (%);

C_o = concentração inicial de manganês (mg/L);

C_e = concentração de manganês no equilíbrio (mg/L).

A capacidade de adsorção foi determinada de acordo com a Equação 11.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \cdot \frac{V}{1000} \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde:

q_e = capacidade de adsorção (mg/g);

m = massa de zeólita (g);

V = volume da solução (mL).

7.1.1 Determinação das isotermas

Com base nas informações anteriores, obtidas com o ensaio de batelada, foi possível determinar as variáveis necessárias para construir as isotermas de Langmuir

e Freundlich. O modelo estatístico de regressão linear foi utilizado para obter as isotermas com o auxílio da ferramenta Excel. A Tabela 5 mostra as variáveis obtidas para a modelagem das isotermas.

Tabela 5 - Variáveis calculadas para isotermas

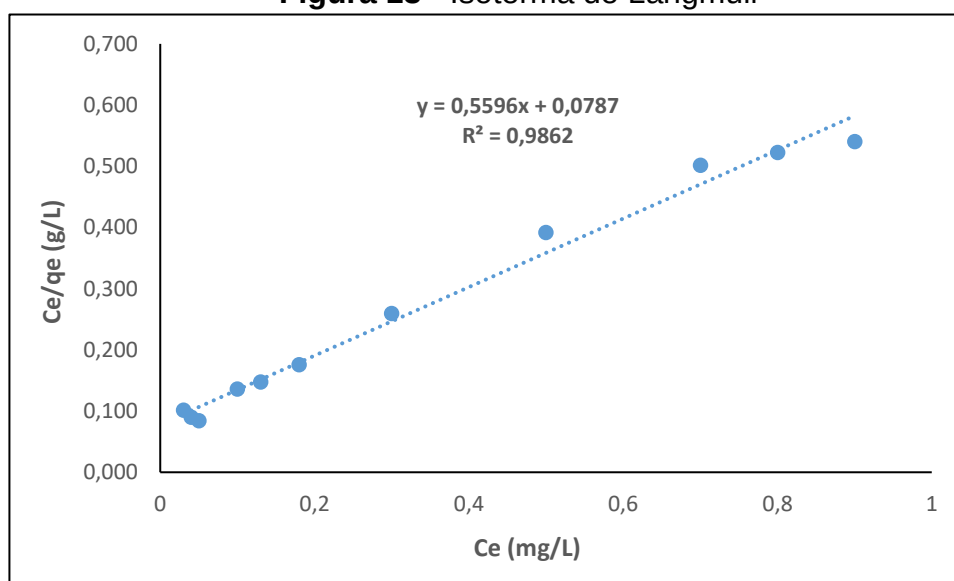
Ensaio	Ce (mg/L)	qe (mg/g)	Ce/qe (g/L)	Log Ce	Log qe
1	0,03	0,2955	0,102	-1,523	-0,529
2	0,04	0,4440	0,090	-1,398	-0,353
3	0,05	0,5925	0,084	-1,301	-0,227
4	0,1	0,7350	0,136	-1,000	-0,134
5	0,13	0,8805	0,148	-0,886	-0,055
6	0,18	1,0230	0,176	-0,745	0,010
7	0,3	1,1550	0,260	-0,523	0,063
8	0,5	1,2750	0,392	-0,301	0,106
9	0,7	1,3950	0,502	-0,155	0,145
10	0,8	1,5300	0,523	-0,097	0,185
11	0,9	1,6650	0,541	-0,046	0,221

Fonte: O autor (2024)

7.1.2 Modelagem da isoterma de Langmuir

Para a construção desta isoterma, foi aplicado a equação linear de Langmuir (Equação 2), no formato de um gráfico de abscissa (Ce) e ordenada (Ce/qe). O gráfico foi obtido através de regressão linear e está demonstrada pela Figura 13.

Figura 13 - Isotherma de Langmuir



Fonte: O autor (2024)

A equação da reta obtida pela regressão, indicou valores importantes para determinar a capacidade máxima de adsorção. Isto foi constatado, devido que, o coeficiente atrelado a variável independente (x) na equação de regressão é equivalente a razão $(1/q_{\max})$. Esta ocorrência pode ser elucidada ao compararmos as duas equações:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad \text{Equação linear de Langmuir (Eq. 2)}$$

$$\updownarrow \quad \updownarrow \quad \updownarrow$$

$$y = 0,5596x + 0,0787 \quad \text{Equação de regressão}$$

Dessa forma, temos que $(1/q_{\max}) = 0,5596$, que simplificando fica:

$q_{\max} = 1,786$ (capacidade máxima de adsorção mg/g).

Da mesma forma acontece para a determinação do K_L , sendo que $1/(K_L q_{\max}) = 0,0787$.

Que desenvolvendo a igualdade fica:

$K_L = 7,11$ (L/mg) que é a constante de interação adsorvato/adsorvente.

O coeficiente de determinação (R^2) fornecido pela regressão é uma medida estatística que indica o quão o modelo explica a variância da variável dependente, que no caso foi o (C_e/q_e) . Valores próximos de 1 indicam que o modelo tem um bom ajuste, que no caso foi o que aconteceu.

Conhecendo o valor de (K_L) , foi possível determinar o fator de separação (R_L) de acordo com a Equação 3. Os valores de R_L estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 - Determinação do fator de separação (R_L)

Ensaio	Co (mg/L)	K_L (L/mg)	R_L
1	2	7,11	0,066
2	3	7,11	0,045
3	4	7,11	0,034
4	5	7,11	0,027
5	6	7,11	0,023
6	7	7,11	0,020
7	8	7,11	0,017
8	9	7,11	0,015
9	10	7,11	0,014
10	11	7,11	0,013
11	12	7,11	0,012

Fonte: O autor (2024)

O valor do fator de separação indica o grau de favorabilidade da adsorção, e pode ser comparada com as faixas descritas pela Tabela 7.

Tabela 7 - Fator de separação

RL	Tipo de Isoterma
$RL > 1$	Desfavorável
$RL = 1$	Linear
$0 < RL < 1$	Favorável
$RL = 0$	Irreversível

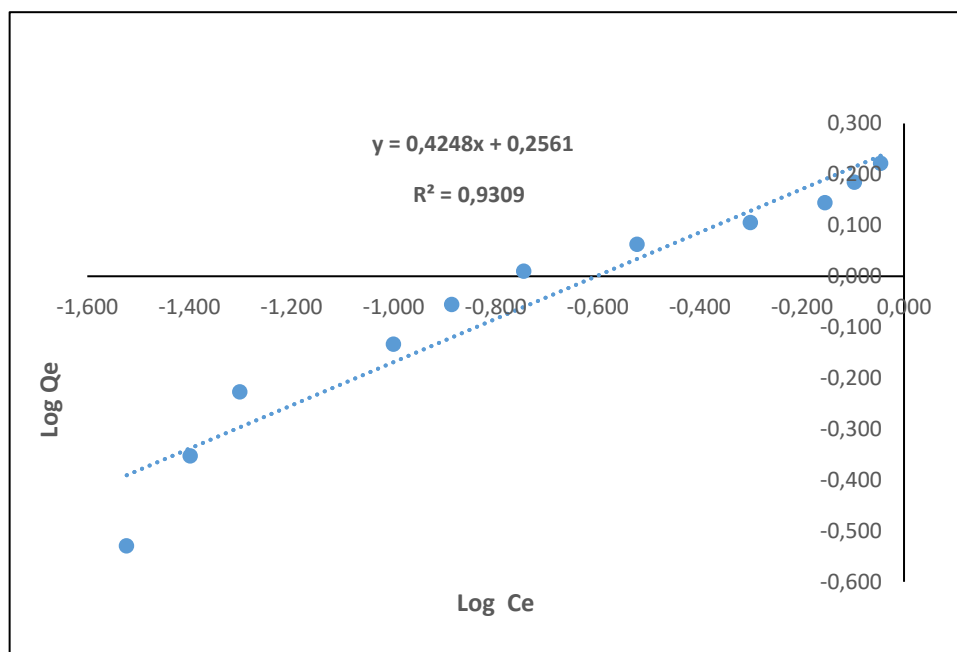
Fonte: Luz *et al.*, (2012)

Observa-se que o fator de separação apresentado na Tabela 6 está compreendido no intervalo de 0 a 1. Indicando que a adsorção é favorável.

7.1.3 Modelagem da isoterma de Freundlich

De maneira análoga a construção da isoterma de Langmuir, a modelagem de Freundlich foi obtido através do método de regressão linear, na qual, o gráfico desta vez, é em função dos dados de $(\text{Log } C_e)$ e $(\text{Log } q_e)$ apresentados na Tabela 5. O Gráfico obtido está demonstrado pela Figura 14.

Figura 14 - Isoterma de Freundlich



Fonte: O autor (2024)

Com base na igualdade dos coeficientes da equação de regressão com os da equação linear de Freundlich (Equação 5). Nota-se que:

$$1/n = 0,4248, \text{ portanto, } n = 2,35.$$

$$\text{Log}K_F = 0,2561, \text{ portanto } K_F = 1,29 ((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{(1/n)})$$

O valor de (n) indica a intensidade de adsorção e (K_F) indica a capacidade de adsorção. Valores de (n) situadas na faixa entre 1 e 10, indicam que a adsorção é favorável, que no caso foi o ocorrido.

7.2. Resultados Cinéticos

Para adquirir os resultados cinéticos de adsorção manganês, foram realizados os experimentos em teste de batelada, na qual, a massa fixa de zeólita (0,2g) entrou em contato com 8mg/L de concentração de manganês, em um volume de solução pré-definida de (30mL), durante tempos distintos. Os resultados para o teste de adsorção estão descritos na Tabela 8.

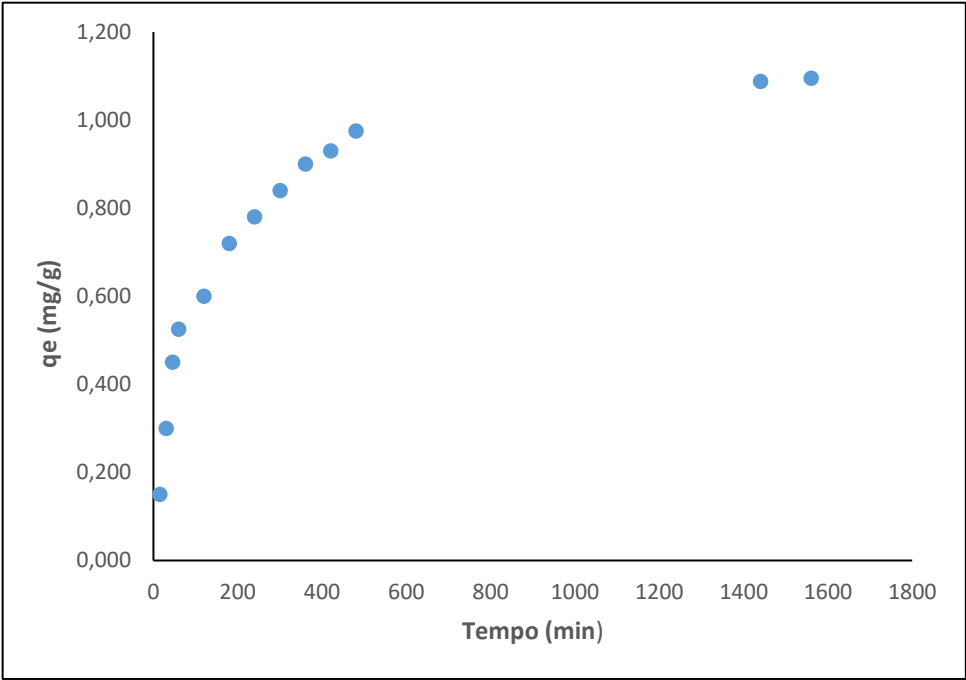
Tabela 8 - Resultados do ensaio cinético de adsorção em batelada (pH 7,0; T: 30 °C; V: 30 mL; Agitação: 120 rpm)

Ensaio	Tempo de contato (min)	Massa de Zeólita (g)	Concentração de manganês Co (mg/L)	Concentração de Equilíbrio Ce (mg/L)	Capacidade de adsorção qe (mg/g)
1	15	0,2	8	7	0,150
2	30	0,2	8	6	0,300
3	45	0,2	8	5	0,450
4	60	0,2	8	4,5	0,525
5	120	0,2	8	4	0,600
6	180	0,2	8	3,2	0,720
7	240	0,2	8	2,8	0,780
8	300	0,2	8	2,4	0,840
9	360	0,2	8	2	0,900
10	420	0,2	8	1,8	0,930
11	480	0,2	8	1,5	0,975
12	1440	0,2	8	0,75	1,088
13	1560	0,2	8	0,7	1,095

Fonte: O autor (2024)

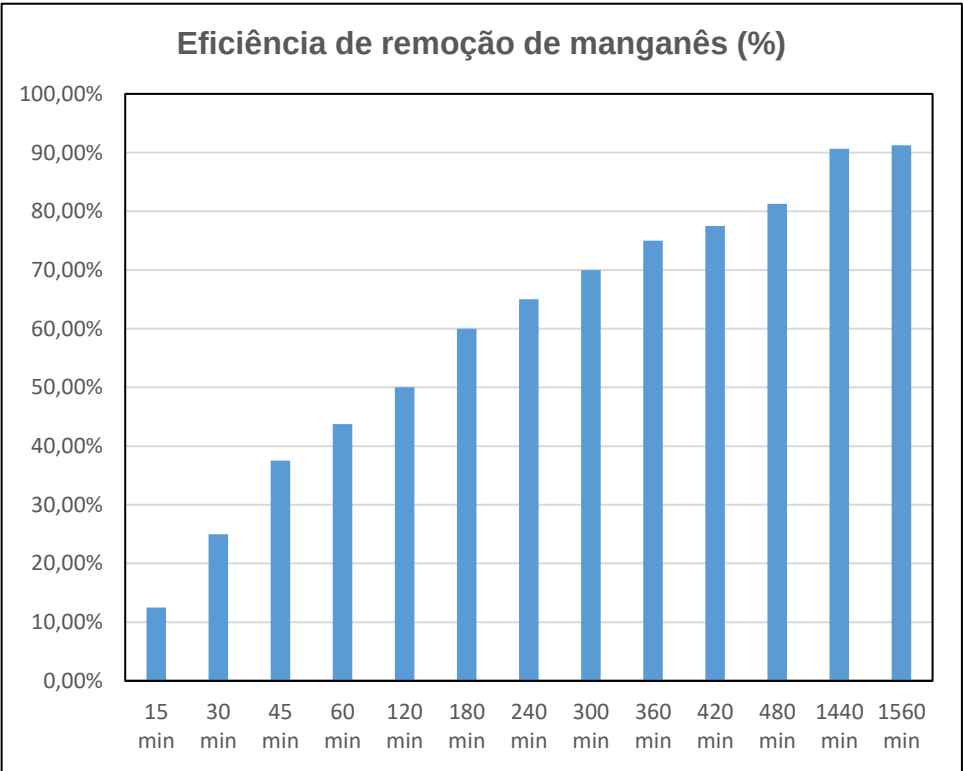
O comportamento cinético da adsorção foi descrito através do gráfico em função do tempo de contato (t) x capacidade de adsorção (qe). Os resultados do comportamento e da eficiência de remoção estão descritos nas Figura 15 e 16.

Figura 15 - Comportamento Cinético



Fonte: O autor (2024)

Figura 16 - Eficiência de remoção de manganês no ensaio cinético



Fonte: O autor (2024)

Nota-se que na Figura 15 a capacidade de adsorção cresce rapidamente no início. Essa ocorrência é explicada, devido que, há um maior número de sítios ativos disponíveis neste período. E a medida que estes sítios são ocupados, a taxa de adsorção se desacelera e chega a um ponto de equilíbrio. É possível identificar na Figura 15 que o equilíbrio da adsorção aconteceu por volta dos 1500 minutos.

7.2.1 Modelagem Cinética de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem

Com base nas informações anteriores (Tabela 8), foi possível determinar as variáveis necessárias para construir as cinéticas de Pseudo-primeira ordem e segunda ordem. O modelo estatístico de regressão linear foi utilizado para obter as isotermas com o auxílio da ferramenta Excel. A Tabela 9 mostra as variáveis obtidas para a modelagem das isotermas.

Tabela 9 - Variáveis calculadas para os modelos

Ensaio	Tempo t (min)	Massa de Zeólita (g)	Capacidade de adsorção qe (mg/g)	Log (qe-qt)	t/qt
1	15	0,2	0,150	-0,025	100,00
2	30	0,2	0,300	-0,100	100,00
3	45	0,2	0,450	-0,190	100,00
4	60	0,2	0,525	-0,244	114,29
5	120	0,2	0,600	-0,305	200,00
6	180	0,2	0,720	-0,426	250,00
7	240	0,2	0,780	-0,502	307,69
8	300	0,2	0,840	-0,593	357,14
9	360	0,2	0,900	-0,710	400,00
10	420	0,2	0,930	-0,783	451,61
11	480	0,2	0,975	-0,921	492,31
12	1440	0,2	1,088	-2,125	1324,14
13	1560	0,2	1,095	#NÚM!	1424,66

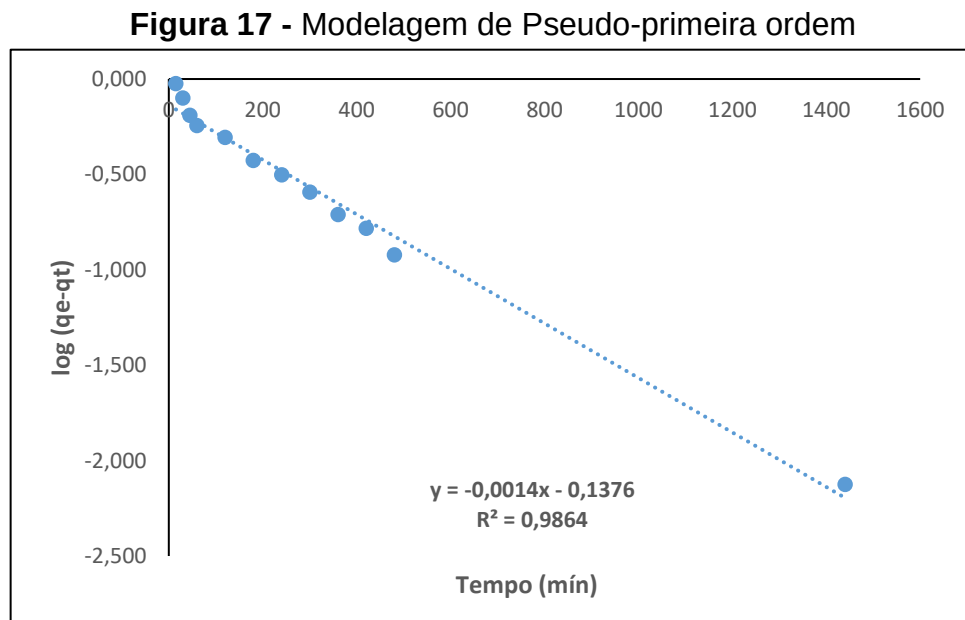
Fonte: O autor (2024)

A construção do modelo de Pseudo-primeira ordem foi obtida pela geração de um gráfico em função do tempo (t) e log (qe-qt) tendo como referência a equação linear de primeira ordem (Equação 7). Optou-se em utilizar a transformada logarítmica de base 10, ao invés da função logarítmica natural (Ln) para o cálculo de (qe-qt) mostrado na Equação 7.

Nota-se que no frasco 13 há um erro de cálculo para a determinação do logaritmo. Isto aconteceu devido que, a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (q_e) é igual a 1,095. E este dado é numericamente equivalente a (q_t) neste instante. Isto fez com que chegasse no cálculo de $\text{Log}(0)$, que em termos matemáticos, significa uma indeterminação.

No cálculo dos logaritmos, fixou-se (q_e) como = 1,095, e (q_t) = (q_e) em um instante (t) qualquer, por isso que no último frasco ocorreu a indeterminação.

A partir destes dados, foi construído as modelagens. Elas estão demonstradas pelas Figuras 17 e 18.

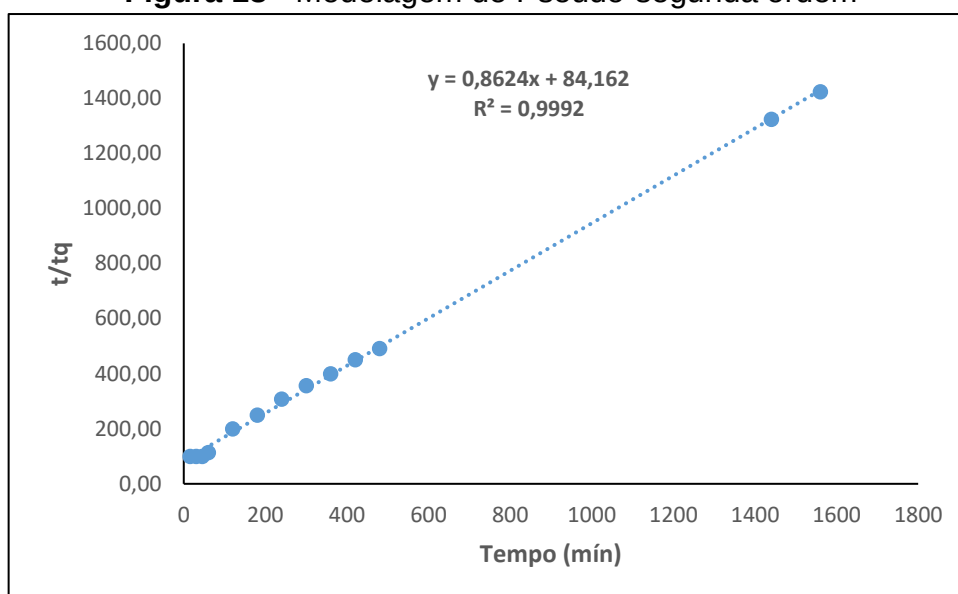


Fonte: O autor (2024)

Igualando o coeficiente de x da equação obtida com o coeficiente k_1 da equação de Pseudo-primeira ordem (Equação 7) obtêm-se:

$K_1 = -0,0014$ (1/min) que é a constante de taxa de primeira ordem.

A construção do modelo de Pseudo-segunda ordem foi obtida pelo gráfico em função do tempo (t) e (t/q) tendo como referência a equação linear de segunda ordem (Equação 9).

Figura 18 - Modelagem de Pseudo-segunda ordem

Fonte: O autor (2024)

Comparando os coeficientes angular e linear da equação obtida com as do modelo de segunda ordem:

$(1/q_e) = 0,8624$, portanto:

$(q_e) = 1,16$ mg/g (capacidade de adsorção no equilíbrio);

$(1/(k_2 \cdot q_e^2)) = 84,162$, portanto:

$(k_2) = 0,0088$ (g/mg/min) (constante de velocidade de adsorção de Pseudo-segunda ordem).

A Tabela 10 a seguir, mostra um resumo entre os quatros modelos.

Tabela 10 - Resultados dos modelos

Modelo	Regressão	R ²	Parâmetros obtidos	
Langmuir	$y = 0,5596x + 0,00787$	0,9862	$q_{\max} = 1,786$	$K_L = 7,11$
Freundlich	$y = 0,4248x + 0,2561$	0,9309	$n = 2,35$	$K_F = 1,29$
Pseudo 1º ordem	$y = -0,0014x - 0,1376$	0,9864		$K_1 = -0,0014$
Pseudo 2º ordem	$y = 0,8624x + 84,162$	0,9992	$q_e = 1,16$	$K_2 = 0,0088$

Fonte: O autor (2024)

Nota-se que a isoterma de Langmuir foi o modelo que apresentou melhor ajuste, apresentando um valor de R^2 mais próximo de 1 e determinou uma capacidade máxima de adsorção. O que permite concluir que esta adsorção tende a ser um

processo de quimiossorção com a formação de uma monocamada. Já para comportamento cinético, o modelo de Pseudo-segunda ordem mostrou um melhor ajuste e reproduziu melhor a relação entre os dados experimentais, indicando assim, a velocidade de adsorção e a capacidade de adsorção no equilíbrio. As Tabelas 11 e 12 mostram um comparativo deste trabalho com outros estudos de isotermas, que também foram obtidas através em ensaio em batelada para adsorção de manganês.

Tabela 11 - Comparativo com outros resultados de isotermas de manganês

Autor	Condições experimentais (Batelada)	Tipo de Zeólita	Modelo melhor ajustado	R²	Parâmetro Obtido
(Lopes, 2024)	pH: 7; T: 30°C V: 30mL; t: 24 h; Agitação: 120 rpm; m(zeólita): 0,2g Co(Mn): 2-12 mg/L	Natural	Langmuir	0,986	q_{máx} = 1,78 (mg/g)
(Figueiredo, 2014)	pH: 6,5; T: 25°C V: 100mL; t: 24 h; Agitação: 150 rpm; m(zeólita): 0,5g Co(Mn): 200-1000 mg/L	Sintética	Langmuir	0,990	q_{máx} = 110,89 (mg/g)
(Vistuba, 2010)	pH: Natural; T: 20°C V: 50mL; t: 24 h; Agitação: X m(zeólita): 0,2g Co(Mn): 0,05-100 mg/L	Natural	Langmuir	0,996	q_{máx} = 10,75 (mg/g)
(Taffarel e Rubio, 2010)	pH: 6; T: 25°C V: 100mL; t: 24 h; Agitação: 50 rpm m(zeólita): 0,25g Co(Mn): 100 mg/L	Natural	Langmuir	0,999	q_{máx} = 0,259 (mg/g)

Fonte: O autor (2024)

Nota-se que para os quatro estudos (incluindo este), o modelo que melhor descreveu a isoterma de adsorção foi o de Langmuir, com todos apresentando um coeficiente de determinação próximo de 1. Também é possível inferir que a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio para a zeólita sintética foi a maior entre todas. Fato que é compreendido, principalmente, devido a zeólita sintética ter maior

poder de adsorção, por causa do seu controle tecnológico de produção, que permite que seja manipulada para ter uma maior uniformidade na estrutura, distribuição regular dos poros e maior área superficial, e também por estar submetida a uma maior concentração de manganês na solução.

Tabela 12 - Comparativo com outros resultados cinéticos de manganês

Autor	Condições experimentais (Batelada)	Tipo de Zeólita	Modelo melhor ajustado	R²	Parâmetro Obtido
(Lopes, 2024)	pH: 7; T: 30°C V: 30mL; t: 15-1560 min; Agitação: 120 rpm; m(zeólita): 0,2g; Co(Mn): 8 mg/L	Natural	Pseudo-segunda ordem	0,999	k ₂ =0,0088 (g/mg/min) q _e =1,16 (mg/g)
(Figueiredo, 2014)	pH: 6,5; T: 25°C V: 500mL; t: 5-480 min; Agitação: 360 rpm; m(zeólita): 2,5g Co(Mn): 50 mg/L	Sintética	Pseudo-segunda ordem	0,997	k ₂ =0,013 (g/mg/min) q _e =9,5 (mg/g)
(Vistuba, 2010)	pH: 7,9; T: 20°C V: 50mL; t: 5-300 min; Agitação: X m(zeólita): 0,5g Co(Mn): 0,123 mg/L	Natural	Pseudo-segunda ordem	0,999	k ₂ =12,7 (g/mg/min) q _e =9,17.10 ⁻⁴ (mg/g)
(Taffarel e Rubio, 2010)	pH: 6; T: 25°C V: 100mL; t: 5-150 min; Agitação: 50 rpm m(zeólita): 0,25g Co(Mn): 100 mg/L	Natural	Pseudo-segunda ordem	0,999	k ₂ =0,384 (g/mg/min) q _e =1,081 (mg/g)

Fonte: O autor (2024)

Em todos os estudos cinéticos descritos na Tabela 12, o modelo de Pseudo-segunda ordem foi o que melhor apresentou ajuste dos dados experimentais, indicando assim, que a forma de adsorção ocorre quimicamente, através da troca iônica entre o adsorvente e o adsorvato.

A Tabela 13 mostra a análise de variância (ANOVA) de fator único, obtidas para os quatro modelos deste trabalho:

Tabela 13 - Análise de variância dos modelos

Variação	GL	SQ	MQ	F	valor-P	F Crítico
Langmuir						
Regressão	1	0,34	0,3	642,99	1,1E-09	5,12
Resíduo	9	0,00	0,0			
Total	10	0,34				
Freundlich						
Regressão	1	0,53	0,5	121,23	1,6E-06	5,12
Resíduo	9	0,04	0,0			
Total	10	0,57				
Pseudo-primeira ordem						
Regressão	1	3,42	3,4	726,27	1,1E-10	4,96
Resíduo	10	0,05	0,0			
Total	11	3,47				
Pseudo-segunda ordem						
Regressão	1	2323976,79	2323977	13018	2,9E-18	4,84
Resíduo	11	1963,71	178,5			
Total	12	2325940,49				

Fonte: O autor (2024)

Para os quatros modelos o valor do Teste (F) foi maior que o (F) crítico, para um nível de significância de 5%. Desta forma, pode-se afirmar que as variáveis dependentes (variável Y) em todos os modelos são explicadas pelas variáveis independentes (variável X). Enquanto que o valor-P para todos os modelos ficou abaixo de 0,05 para um nível de confiança de 95%, indicando assim, que a hipótese nula (HO) é rejeitada, ou seja, de que todos os parâmetros são estatisticamente iguais a zero. Conclui-se então, que os coeficientes de todas as variáveis explicativas (variável X) dos quatro modelos, possuem significância estatística.

8 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES

Com base nos resultados obtidos pelo processo de adsorção em teste de batelada, concluiu-se que a eficiência de remoção de manganês atingiu patamares elevados, situados em uma faixa de 92 a 98%, durante o tempo de contato de um dia, com diferentes concentrações do adsorvato.

Para os resultados cinéticos, a eficiência de remoção não atingiu patamares elevados quando submetidos a intervalos de tempos pequenos, mas o atingiu, quando o tempo foi o suficientemente longo para tal. O que comprova que o tempo de contato é um fator determinante para o processo de adsorção.

Os resultados para o modelo das isotermas, mostrou que até o quarto frasco, a concentração de manganês no equilíbrio está dentro dos parâmetros de potabilidade requeridos pela portaria do ministério da saúde (GM/MS 888/2021) de 0,1 mg/L para lançamento de água potável em rede de distribuição. Fato que não aconteceu quando a massa zeólita entrou em contato com concentrações mais altas de manganês. Fato que é explicado devido a massa do adsorvente ser fixa em 0,2g e também ser submetida em condições experimentais fixas.

Quanto os estudos das isotermas, tanto o modelo de Langmuir e Freundlich conseguiram avaliar bem o comportamento de adsorção no equilíbrio, porém, o modelo de Langmuir conseguiu maior destaque, pois apresentou um maior coeficiente de determinação (R^2) de (0,9862), indicando uma capacidade máxima de adsorção, um fator de separação (R_L) favorável, e descreveu o mecanismo do processo como uma adsorção química.

Para os estudos cinéticos, o modelo de Pseudo-segunda ordem teve maior destaque, pois apresentou um coeficiente de determinação maior, e um melhor ajuste dos dados, indicando assim, que o mecanismo do processo é regido por adsorção química, com uma taxa de adsorção ao longo do tempo de 0,0088 (g/mg/min).

Dessa forma, esse estudo mostrou-se viável para a utilização de zeólita comercial para remoção de manganês em água de abastecimento, pois apresentou resultados de remoção elevados em função da baixa quantidade de zeólita empregada, e em condições experimentais pré-definidos. Vimos neste trabalho, que

o processo de adsorção depende de inúmeros fatores, como por exemplo a concentração de adsorvato, tempo de contato, pH, temperatura, características da zeólita dentre outros. O que nos permite concluir que a capacidade de adsorção da zeólita está além do que foi visto e explicito neste trabalho, possibilitando assim, a criação de novos trabalhos envolvendo condições experimentais diferentes.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A. B. De. **Caracterização químico-mineralógica de minérios de manganês**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- ANDIA, J. P. M. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- AKGUL, G.; ATES, A. Modification of natural zeolite with NaOH for removal of manganese in drinking water. **Powder Technology**, V287, p.285-291, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12211**: Estudos de concepção de sistemas públicos de abastecimento de água. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12216**: Projeto de estação de tratamento de água de abastecimento público. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.
- AZEVEDO, R. P. **Utilização de filtro artesanal a base de zeólita para remoção de ferro e manganês de água subterrânea em comunidade na Amazônia**. Fortaleza, 2018. p. 275-282.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v97, p. 219-243, 2003.
- BRASIL. **Fundação Nacional de Saúde**. Manual da solução alternativa coletiva simplificada do tratamento de água para consumo humano em pequenas comunidades utilizando filtro e dosador desenvolvidos pela Funasa/Superintendência Estadual do Pará. Brasília: Funasa, 49 p, 2017.
- BRASIL. **Portaria da consolidação GM/MS nº 888, de 04 de maio de 2021**. Altera o anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade Brasília: Ministério da Saúde.
- BRK AMBIENTAL. **Relatório Anual de Qualidade da Água**. Disponível em: <<https://www.brkambiental.com.br/uploads/8/22-relatorio-de-qualidade-pdf/tocantins/2020/palmas-impressao.pdf>>. Acesso em: 14 de fevereiro de 2024.
- BRUNCH, L. W.; COLE, M. W.; ZAREMBA, E. **Physical adsorption: Forces and phenomena**. 33 p, 1997.
- BASTOS, A. C. **Adsorção de metais em solução aquosa pelos processos de batelada e coluna de leito fixo utilizando sílica funcionalizada com 5-AMINO-1,3,4-TIADIAZOL-2TIOL**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2015.

CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA – 4º REGIÃO SÃO PAULO. **Elemento Químico – Manganês**. Disponível em: <<https://crqsp.org.br/elemento-quimico-manganes/>>. Acesso em: 10 de fevereiro de 2024.

DE BARROS, A. D. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

DE CARVALHO, L. T.; SAMPAIO, S. D. F. M. **Operações Unitárias III Adsorção**. Universidade de São Paulo: Escola de Engenharia de Lorena. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/6715797/mod_resource/content/1/Aula_Adsorca.o.pdf>. Acesso em: 19 de março de 2024.

DELGADO, A. L.; PADILLA, I.; LAPOLLI, F. R.; JEREMIAS, T. C.; RODRIGUES, C.; RECIO, M. Á. L. Highly efficient removal of aluminum, iron, and manganese ions using Linde type-A zeolite obtained from hazardous waste. **Chemosphere**, v267, 2021.

ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DOE, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v280, p.309-314, 2004.

FIGUEIREDO, R. D. S. **Estudo de adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT, Ouro Preto, 2014.

FILHO, S. S. F. **Princípios, Fundamentos e Processos em Engenharia Ambiental**. Santana de Parnaíba/SP: SGuerra Design, 938 p, 2021.

FRANCO, M. A. E. **Adsorção de fármacos em carvão ativado: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

GERBER, G. B.; LÉONARD, A.; HANTSON, P. Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of manganese compounds. **Critical Reviews in Oncology/Hematology**. Issue 1, v.42, p.25-34, 2002.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Procecess Biochemistry**. Issue 5, v.34, p.451-465, 1999.

INTERNATIONAL MANGANESE INSTITUTE. **Manganese: A chemical element & nutriente**. Disponível em: <<https://www.manganese.org/what-is-manganese/>> Acesso em: 15 de fevereiro de 2024.

LACERDA, L. V. **Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na usina termoeleétrica de Candiota-RS**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

LAGERGREN, S. **About the theory of so called adsorption of soluble substances**, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar. V. 24, p. 1-39, 1898.

LANG, Q.; LU, P.; YANG, X.; VALTCHEV, V. **Zeolites for the environment**. Green Carbon. 2024.

MARQUES, C. G. P.; SOUZA, J. B. D.; SILVEIRA, H. A.; VIDAL, C. M. D, S.; WIEEHETECK, G. K. **Remoção de ferro e manganês de águas de abastecimento público empregando filtração adsortiva por carvão ativado e zeólita**. CONGRESSO ABES, 8 p, 2017.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. **Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas por seu tamanho**. p. 25-34, 2001.

MASEL, R. I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**, v3, 797 p, 1996.

MEMLAK, D. M. **Aplicação de coluna de leito fixo na adsorção e dessorção mono e multicomponentes de metais tóxicos presentes em água utilizando adsorvente alternativo**. Dissertação (Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Pinhalzinho, 2019.

MILHOMEM, M. P. S. **Estudos de isotermas no processo de adsorção – Revisão**. Universidade Federal do Tocantins (UFT), Gurupi, 39 p, 2018.

MORUZZI, R. B.; REALI, M. A. P. Oxidação e Remoção de Ferro e Manganês em águas para abastecimento público ou industrial – Uma Abordagem Geral. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, Paraná, v. 4, n. 1, p. 29-43, abr. 2012.

NASCIMENTO, R. F.; DE LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p, 2014.

NETTO, A.; FERNANDES, M. F.; ARAUJO, R. D.; ITO, A. E. **Manual de hidráulica**. 8.ed. São Paulo: Edigar Blucher, 1998, 669p.

OCINSKI, D.; JACUKOWICZ-SOBALA, I.; MAZUR, P.; RACZYK, J.; KOCIOLEK-BALAWIEDER, E. Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for arsenic removal from water – Characterization of physicochemical properties and adsorption studies. **Chemical Engineering Journal**. V.294, p.210-221, 2016.

OLIVEIRA, C. R. **Adsorção-Remoção de íons sulfato e isopropilxantato em zeólita natural funcionalizada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

PARRELA, L. S.; DOS SANTOS, D. C. T. **Avaliação do elemento filtrante zeólito na remoção de ferro e manganês no tratamento de água para consumo humano**. – CENTRO UNIVERSITÁRIO UMA, Belo Horizonte.

REIS, F. D.; LEÃO, V. A.; CUNHA, E. C. **Caracterização tecnológica de uma zeólita exaurida, para remoção de íons Mn^{2+}** . Tecnol. Metal. Miner, São Paulo, 2017. Disponível em: <[https://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/10869/1/ARTIGO_Caracteriza](https://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/10869/1/ARTIGO_Caracteriza%ç%oTecnol%o%gicaZe%o%lita.pdf) çãoTecnológicaZeólita.pdf>. Acesso em: 12 de março de 2024.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 427 p.

SANZANA, S.; ABREU, N.; RAIMÁN, M. L.; NÁJERA, J. P.; OSORIO, A.; MAZA, S.; DANIELE, L.; ROJAS, J. C.; SOTO, V.; GONZÁLES, C.; ANTILEO, C. Enhancing manganese sorption: Batch and fixed-bed column studies on activated zeolite. **Environmental Technology & Innovation**, v33, 2024.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: Revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, p. 65-78, 2007. Disponível em: <https://www.infraestruturameioambiente.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/233/2012/03/27-28_1-2_5.pdf> Acesso em: 11 de março de 2024.

SILVEIRA, H. A. **Remoção de ferro e manganês através de filtração adsortiva em zeólitas, em escala de bancada e unidade de filtração piloto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, IRATI, 2017.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. Removal of Mn^{2+} from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. **Minerals Engineering**. Issue 14, v.23, p.1131-1138, 2010.

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

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

WANG, S.; WU, H. Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**. v.136, p.482-501, 2006.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality**: Fourth edition incorporating the first and second addenda. 4.ed. 614 p, 2022.