

**REMOÇÃO DE FERRO EM ÁGUA DE  
IRRIGAÇÃO ATRAVÉS DE FILTRAGEM EM  
AREIA E ZEÓLITA**

**DILSON NEANDER BOTELHO ALVES**

**2008**

**DILSON NEANDER BOTELHO ALVES**

**REMOÇÃO DE FERRO EM ÁGUA DE IRRIGAÇÃO ATRAVÉS  
DE FILTRAGEM EM AREIA E ZEÓLITA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Doutorado em Engenharia Agrícola, área de concentração em Engenharia de Água e Solo, para obtenção do título de “Doutor”.

Orientador:

Prof. Dr. Luiz Antônio Lima.

LAVRAS  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2008

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da  
Biblioteca Central da UFLA**

Alves, Dilson Neander Botelho.

Remoção de ferro em água de irrigação através de filtração em areia e zeólita / Dilson Neander Botelho Alves. – Lavras : UFLA, 2008.

116 p. : il.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2008.

Orientador: Luiz Antônio Lima.

Bibliografia.

1. Tratamento de água. 2. Filtros de areia. 3. Isotermas de adsorção. 4. Irrigação localizada. 5. Deslocamento miscível. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 628.162

**DILSON NEANDER BOTELHO ALVES**

**REMOÇÃO DE FERRO EM ÁGUA DE IRRIGAÇÃO ATRAVÉS  
DE FILTRAGEM EM AREIA E ZEÓLITA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Doutorado em Engenharia Agrícola, área de concentração em Engenharia de Água e Solo, para obtenção do título de “Doutor”.

APROVADA em 5 de março de 2008.

Prof. Dr. Cláudio Milton Montenegro Campos	UFLA
Prof. Dr. Luiz Fernando Coutinho de Oliveira	UFLA
Prof. Dr. Marcus Metri Corrêa	UFPE
Prof. Dr. Mozart Martins Ferreira	UFLA

Prof. Dr. Luiz Antônio Lima  
UFLA  
(Orientador)

LAVRAS  
MINAS GERAIS – BRASIL

## SUMÁRIO

	<b>Página</b>
LISTA DE SÍMBOLOS .....	i
LISTA DE TABELAS .....	iii
LISTA DE FIGURAS .....	iv
RESUMO GERAL.....	v
GENERAL ABSTRACT.....	vi
CAPÍTULO I	
1 INTRODUÇÃO GERAL.....	01
2 REFERENCIAL TEÓRICO .....	04
2.1 Irrigação localizada .....	04
2.2 Qualidade da água para irrigação localizada.....	05
2.3 Tratamento da água para irrigação localizada.....	07
2.4 Filtros de areia.....	09
2.5 Obstrução de emissores por água ferruginosa.....	12
2.6 Remoção de ferro da água de irrigação .....	14
2.7 Zeólitas .....	17
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	22
CAPÍTULO II – REMOÇÃO DE FERRO DA ÁGUA DE IRRIGAÇÃO UTILIZANDO MISTURA DE AREIA E ZEÓLITA COMO MEIO ADSORVENTE.	
1 RESUMO.....	27
2 ABSTRACT.....	28
3. INTRODUÇÃO .....	29
4 MATERIAL E MÉTODOS .....	34

4.1	Localização do experimento .....	34
4.2	Caracterização da zeólita e da areia utilizada no experimento ...	34
4.3	Delineamento experimental .....	35
4.4	Execução do experimento .....	36
4.5	Determinação dos teores de ferro remanescente .....	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	38
6	CONCLUSÃO .....	41
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	42

CAPÍTULO III – EFICIÊNCIA DE ZEÓLITAS ADICIONADAS A FILTROS DE AREIA NA REMOÇÃO DE FERRO DA ÁGUA DE IRRIGAÇÃO.

1	RESUMO.....	44
2	ABSTRACT.....	45
3.	INTRODUÇÃO .....	46
4	MATERIAL E MÉTODOS .....	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	52
6	CONCLUSÃO .....	55
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	56

CAPÍTULO IV – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE FERRO BIVALENTE SOBRE MISTURA DE AREIA E ZEÓLITA.

1	RESUMO.....	58
2	ABSTRACT.....	59
3.	INTRODUÇÃO .....	60
3.1	Adsorção .....	60
3.2	Isotermas de adsorção.....	61
3.2.1	Isoterma de Langmuir .....	63
3.2.2	Isoterma de Freundlich.....	65
4	MATERIAL E MÉTODOS .....	67

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	69
6 CONCLUSÃO .....	72
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	73
CAPÍTULO V – DESLOCAMENTO MISCÍVEL DE FERRO BIVALENTE EM MISTURA DE AREIA E ZEÓLITA.	
1 RESUMO.....	75
2 ABSTRACT.....	76
3. INTRODUÇÃO .....	77
4 MATERIAL E MÉTODOS .....	87
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	91
6 CONCLUSÃO .....	94
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	95
CAPÍTULO VI	
CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	98
ANEXOS .....	100

## LISTA DE SÍMBOLOS

M	cátion de valência 'a';
Ma	número de moléculas de água;
x + y	número de tetraedros por célula unitária;
E	eficiência de remoção (%);
C <sub>A</sub>	concentração de ferro bivalente antes da passagem pelo filtro (ppm);
C <sub>D</sub>	concentração de ferro bivalente depois da passagem pelo filtro (ppm);
S	quantidade de soluto adsorvida na fase sólida no equilíbrio (g.g <sup>-1</sup> );
q <sub>m</sub>	quantidade máxima de soluto adsorvida em solução por unidade de massa para formar uma monocamada completa de adsorção (g.g <sup>-1</sup> );
K <sub>d</sub>	constante de equilíbrio de adsorção (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> );
C	concentração na fase líquida no equilíbrio (g.cm <sup>-3</sup> );
n	constante relacionada à intensidade de adsorção (adimensional);
C <sub>o</sub>	concentração inicial na fase líquida (g.cm <sup>-3</sup> );
C <sub>e</sub>	concentração ao final do tempo de contato pré-estabelecido (g.cm <sup>-3</sup> );
V	volume da solução em cada frasco (cm <sup>3</sup> );
W	massa de adsorvente em cada frasco (g);
θ	umidade volumétrica (cm <sup>3</sup> .cm <sup>-3</sup> );
R	fator de retardamento (adimensional);

$\varepsilon$	dispersividade (cm);
$q$	fluxo de fluido ( $\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$ );
$D_m$	coeficiente de difusão molecular do soluto ( $\text{cm}^2\cdot\text{h}^{-1}$ );
$t$	tempo (h);
$x$	posição da frente de caminhamento (cm);
$D$	coeficiente de dispersão hidrodinâmica ( $\text{cm}^2\cdot\text{h}^{-1}$ );
$v$	velocidade da solução no poro ( $\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$ );
$\rho_g$	densidade global do meio poroso ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ );
$C/C_0$	concentração relativa (adimensional).

## LISTA DE TABELAS

	<b>Página</b>
TABELA 1. Risco potencial de obstruções segundo qualidade da água de irrigação .....	06
TABELA 2. Principais zeólitas naturais .....	20
TABELA 3. Produtos comercialmente disponíveis para remoção de íons de ferro em águas .....	31
TABELA 4. Capacidade de remoção de íons de ferro dos produtos comercialmente disponíveis .....	31
TABELA 5. Caracterização da amostra de areia utilizada no experimento .....	35
TABELA 6. Valores médios da concentração de ferro bivalente remanescente após contato com a mistura de zeólita e areia .....	39
TABELA 7. Eficiência na remoção de ferro bivalente da água de irrigação pelas zeólitas adicionadas aos filtros de areia .....	53

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
FIGURA 1. Esquema de um filtro de areia para uso em irrigação localizada .....	10
FIGURA 2. Estrutura básica da zeólita .....	17
FIGURA 3. Curva-padrão do espectrofotômetro .....	37
FIGURA 4. Ferro bivalente remanescente após contato da solução contendo 5 ppm de $Fe^{+2}$ com a mistura de zeólita e areia .....	38
FIGURA 5. Filtros de areia utilizados no experimento .....	48
FIGURA 6. Concentração de ferro bivalente antes e depois da passagem da solução pelos filtros de areia .....	52
FIGURA 7. Tipos de isotermas de adsorção .....	62
FIGURA 8. Isotermas de remoção de ferro bivalente sobre mistura de areia e zeólita .....	69
FIGURA 9. Diferentes formatos de curvas de eluição .....	78
FIGURA 10. Representação da dinâmica de uma coluna de adsorção .....	80
FIGURA 11. Visão esquemática do sistema montado para execução do ensaio de deslocamento miscível .....	88
FIGURA 12. Curva de eluição de ferro bivalente em mistura de areia e zeólita .....	91

## RESUMO GERAL

ALVES, Dilson Neander Botelho. **Remoção de ferro em água de irrigação através de filtragem em areia e zeólita**. 2008. 116 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.\*

Os sistemas de irrigação localizada apresentam-se como uma boa opção para a redução do consumo de água e energia das lavouras irrigadas. No entanto, a presença de elevados teores de ferro nas águas de irrigação tem inviabilizado o uso destes sistemas, devido à possibilidade de entupimento dos emissores. Para garantir boa eficiência na irrigação das plantas, os sistemas de irrigação localizada devem possuir unidades de tratamento de água eficientes, visto que os sistemas tradicionais utilizados para a remoção de ferro da água têm se mostrado insuficientes, colocando em risco todo o sistema de irrigação. Dessa forma, objetivou-se com este trabalho avaliar os efeitos da utilização de zeólitas como material adsorvente em filtros de areia, para remoção de ferro da água de irrigação. Para tanto, testou-se diferentes combinações das proporções da mistura de areia e zeólita bem como os tempos de contato da água destinada à irrigação com o meio adsorvente. Com o uso da mistura de areia e zeólita na proporção de 3:1 em volume (25% de zeólita e 75% de areia), observou-se uma redução de 95% nos teores de ferro bivalente, indicando a possibilidade do uso de zeólitas em filtros de areia para remoção de ferro da água de irrigação. Avaliou-se ainda o processo de adsorção de ferro bivalente sobre a mistura de areia e zeólita na proporção de 3:1 em volume, através de isotermas, verificando-se que o equilíbrio foi descrito por uma isoterma linear e que o ferro bivalente foi altamente adsorvido pela mistura de areia e zeólita. A cinética do ferro bivalente na mistura de areia e zeólita também foi avaliada pela obtenção dos parâmetros do modelo dispersivo-convectivo, confirmando-se o elevado poder de adsorção da mistura de areia e zeólita. Enfim, todos os testes realizados permitiram concluir que a adição de zeólitas aos filtros de areia proporciona eficiência satisfatória na remoção de ferro em águas de irrigação.

---

\*Comitê Orientador: Luiz Antônio Lima - UFLA (Orientador), Cláudio Milton Montenegro Campos - UFLA, José Maria de Lima - UFLA.

## GENERAL ABSTRACT

ALVES, Dilson Neander Botelho. **Iron removal from irrigation water by filtration through sand and zeolite.** 2008. 116 p. Thesis (Doctor Program in Agricultural Engineering) – Federal University of Lavras, Lavras, Minas Gerais, Brazil.\*

Drip irrigation has proven to be an excellent system to reduce water use and energy consumption at agriculture. Water with high iron contents has been, however, a problem, due to emitter clogging. Efficient water treatment systems are needed for good irrigation because traditional systems used to remove iron from water have not been totally efficient, leaving the irrigation system vulnerable to clogging in general. This work proposes to evaluate effects of using zeolites as adsorbent in media filters, to remove iron from irrigation water. Different combinations of sand-zeolite proportions in the mixture were tested, as well as contact time between the mixture and the irrigation water. When the mixture sand-zeolite in proportion of 3:1 in volume was used, a reduction of 95% in iron concentration of water was observed, pointing the possibility to use zeolites in media filters to remove iron from the irrigation water. Bivalent iron adsorption on mixture of sand and zeolite was evaluated, using isotherms, verifying that iron adsorption can be well described through a linear isotherm with high adsorption of iron by the mixture of sand and zeolite. Bivalent iron kinetics in sand-zeolite mixture was also evaluated through the use of dispersive-convective model, confirming that mixture of sand and zeolite presents high iron adsorption. Finally, all results obtained allowed to conclude that zeolite addition in media filters present satisfactory efficiency in the removal of iron from irrigation waters.

---

\* Guidance Committee: Luiz Antônio Lima - UFLA (Major Professor), Cláudio Milton Montenegro Campos - UFLA, José Maria de Lima - UFLA.

# **CAPÍTULO I**

## **1 INTRODUÇÃO GERAL**

O crescimento populacional promove o aumento da demanda de água para o contínuo desenvolvimento das atividades humanas. A necessidade de se utilizar racionalmente este recurso natural torna-se, então, imprescindível, buscando-se cada vez mais o aproveitamento mais eficiente da água nas mais diversas atividades humanas, entre elas, a irrigação. Isto porque a irrigação não pode e não deve competir com o uso da água destinado ao abastecimento público, fazendo com que as águas utilizadas para irrigação se apresentem cada vez mais escassas e de pior qualidade.

Dentre os vários métodos de irrigação conhecidos e utilizados, a irrigação localizada é aquele cujo uso mais cresceu nas últimas décadas devido à maneira racional e econômica do uso da água. Entretanto, ao mesmo tempo em que apresenta maior eficiência e economia na aplicação de água, a irrigação localizada exige água de melhor qualidade, visto que os emissores possuem reduzido diâmetro de saída, estando, portanto, sujeitos ao entupimento por partículas sólidas em suspensão.

Dessa forma, a crescente utilização de sistemas de irrigação localizada tem feito crescer a preocupação quanto à qualidade de água, ao risco de obstrução de emissores e à eficiência de diferentes meios filtrantes, uma vez que o entupimento de tubulações e emissores ocasiona irrigações desuniformes, diminuindo a eficiência de distribuição de água às plantas e proporcionando, muitas vezes, queda na produtividade.

A garantia de uma boa eficiência na irrigação das plantas relaciona-se com a possibilidade de os sistemas de irrigação localizada possuírem unidades de tratamento de água eficientes. A utilização de filtros constitui-se numa prática geralmente essencial e, também, mais econômica para se tratar a água de irrigação e evitar a ocorrência de entupimento dos emissores, sendo este o maior problema relacionado aos sistemas de irrigação localizada.

No Brasil são encontradas, com frequência, águas que apresentam elevados teores de ferro total, principalmente nos estados de Minas Gerais, São Paulo e Goiás. A presença de ferro na água de irrigação pode provocar sérios problemas de entupimento, sobretudo quando presente na forma reduzida, podendo precipitar-se no interior das tubulações quando oxidado, favorecendo, ainda, o desenvolvimento de ferrobactérias.

Por sua vez, o entupimento do sistema de irrigação por acúmulo de ferro nos emissores e tubulações é um problema que vem causando contratemplos em várias áreas cultivadas, não só aqui no Brasil, como em todo o mundo.

É necessário, portanto, que sejam analisadas as características químicas e físicas da água a ser utilizada na irrigação, principalmente quanto à concentração de ferro. Uma vez detectada a presença de ferro, é imprescindível que este elemento seja removido para que a obstrução dos emissores seja evitada.

Entretanto, as tecnologias tradicionais de tratamento de água muitas vezes não são eficientes na remoção de traços de metais solúveis em águas, sendo preciso buscar tecnologias alternativas, eficientes e viáveis para remoção de ferro da água de irrigação.

A filtração concomitantemente com a adsorção, com um adsorvente adequado, pode proporcionar água de ótima qualidade. Dentre os meios adsorventes disponíveis destacam-se as zeólitas. Uma vez adicionada ao meio filtrante, espera-se que a zeólita reduza a concentração de ferro da água de irrigação.

Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar o desempenho de zeólitas como material adsorvente em filtros de areia, para remoção de ferro da água de irrigação.

Para tanto, os objetivos específicos consistiram em:

- determinar a quantidade ideal de zeólitas que deve ser adicionada ao filtro de areia para a remoção do ferro bivalente;
- determinar o tempo de contato ideal da água de irrigação com a zeólita para remoção do ferro bivalente;
- avaliar a eficiência das zeólitas na remoção de ferro bivalente da água de irrigação;
- obter informações sobre a efetividade de adsorção de ferro bivalente pela mistura de areia e zeólitas, através da determinação de isothermas de adsorção;
- estimar o ponto de saturação da mistura de areia e zeólitas e o momento ideal de proceder à retrolavagem do filtro e recuperação das zeólitas, através do estudo do deslocamento miscível do ferro bivalente.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Irrigação localizada

O uso da irrigação localizada vem crescendo cada vez mais, devido ao avanço tecnológico na agricultura irrigada, que procura, sempre, métodos de irrigação que tenham grande eficiência aliada à redução nos custos de produção e no consumo de água e energia. Isto tem causado grande crescimento no desenvolvimento de materiais e equipamentos que tendem a melhorar o desempenho dos sistemas de irrigação localizada (Ribeiro et al., 2005).

A irrigação localizada é um método que mantém a umidade do solo na zona radicular próximo da capacidade de campo, o que é resultante da aplicação de lâminas de água com pequena intensidade e com elevada frequência (Lima, 1999). A irrigação localizada proporciona considerável economia de água acompanhada por um aumento substancial na produção das culturas, especialmente daquelas que respondem a maiores níveis de umidade no solo (Bernardo, 1987).

O sistema de irrigação localizada mais difundido nas propriedades agrícolas e também mais pesquisado é a irrigação por gotejamento. O método de irrigação por gotejamento apresenta algumas vantagens em relação aos outros métodos de irrigação, dentre as quais se podem destacar: maior eficiência do uso da água; maior produtividade; eficiência no controle fitossanitário; não interfere nas práticas culturais; adapta-se a diferentes tipos de solos e topografia; pode ser usado com água salina ou em solos salinos; economia de energia; e redução de mão-de-obra (Azevedo, 1986; Airoldi, 2003).

No entanto, como os demais métodos de irrigação, o gotejamento apresenta algumas desvantagens, sendo que a principal é o entupimento dos

emissores, que apresentam reduzido diâmetro de saída de água (Vieira et al., 2004). Como a água flui lentamente, as pequenas aberturas dos emissores são facilmente obstruídas por algas, sais, etc., causando o entupimento das mesmas (Costa, 2000).

O entupimento, por sua vez, ocasiona problemas na uniformidade de distribuição de água às plantas, causando queda na produtividade da lavoura e, conseqüentemente, grandes prejuízos (Tessler, 1986 e Ravina et al., 1992). A obstrução dos emissores ainda eleva os custos de operação e manutenção do sistema e, em certos casos, inviabiliza a utilização da irrigação por gotejamento (Ribeiro et al., 2005).

Um sistema de irrigação localizada bem manejado resulta, portanto, na economia de água e energia. Entretanto, assume papel de suma importância para o sucesso do empreendimento a qualidade da água que será utilizada, pois a obstrução dos emissores parece ser o maior problema associado com a operação da irrigação por gotejamento (Costa, 2000).

## **2.2 Qualidade da água para irrigação localizada**

A avaliação da qualidade da água utilizada na agricultura irrigada, por muito tempo, foi desprezada pelo fato de, no passado, as fontes de água serem consideradas, de maneira geral, abundantes, de boa qualidade e de fácil utilização (Soccol, 2003). Com o desenvolvimento da técnica de irrigação por gotejamento, o estudo da qualidade da água tornou-se importante, pois, problemas como o entupimento de gotejadores e a redução de água de boa qualidade ficaram mais freqüentes devido à crescente poluição dos mananciais (Lima, 1999).

A qualidade da água, em geral, refere-se à existência de impurezas físico-químicas e biológicas que podem inviabilizar o seu uso. Estes aspectos

interferem diretamente nos sistemas de irrigação, obstruindo orifícios e danificando equipamentos, como também podem causar efeitos danosos específicos na cultura irrigada como, por exemplo, concentrações de sais acima dos níveis suportados pelas plantas (Lima, 1999).

Para Ayers & Westcot (1999) o conceito de qualidade da água refere-se às características que podem afetar a adaptabilidade para uso específico; ou seja, a relação entre a qualidade da água e as necessidades do usuário. A qualidade da água define-se por uma ou mais características físicas, químicas ou biológicas. Usos específicos podem ter diferentes requisitos de qualidade. Assim, a água pode ser considerada de melhor qualidade se produzir melhores resultados, ou causar menores problemas.

Na avaliação da qualidade da água para irrigação, levam-se em consideração características biológicas, químicas e físicas. A Tabela 1 apresenta uma classificação da água de irrigação segundo as concentrações dos elementos passíveis de obstruir os emissores.

TABELA 1: Risco potencial de obstruções segundo qualidade da água de irrigação.

Tipo de problema	Risco		
	Baixo	Médio	Alto
<b>Físico</b>			
Sólidos em suspensão (ppm)	< 50	50 a 100	> 100
<b>Químico</b>			
pH	< 7,0	7,0 a 8,0	> 8,0
Sólidos dissolvidos (ppm)	< 500	500 a 2000	> 2000
Mn (ppm)	< 0,1	0,1 a 1,5	> 1,5
Ferro total (ppm)	< 0,2	0,2 a 1,5	> 1,5
H <sub>2</sub> S (ppm)	< 0,2	0,2 a 2,0	> 2,0
<b>Biológico</b>			
Bactérias (unidades. ml <sup>-1</sup> )	< 10.000	10.000 a 50.000	> 50.000

Fonte: Bucks & Nakayama (1986).

Enfim, a irrigação por gotejamento está intimamente relacionada com a qualidade da água utilizada. Desta forma, análises cuidadosas das fontes de água são necessárias, a fim de se determinar sua qualidade e, principalmente, dimensionar os sistemas de tratamento da água de irrigação (Airoldi, 2003).

### **2.3 Tratamento da água para irrigação localizada**

A presença de material suspenso na água de irrigação pode causar o mau funcionamento dos medidores de vazão, válvulas, engates de tubos, comportas, entre outros. Desta forma, um bom manejo da água de irrigação requer um completo controle da água derivada (Keller & Bliesner, 1990).

Para tanto, faz-se necessária a determinação do tipo e quantidade de impurezas presentes na água de irrigação, visto que os mesmos irão ditar o tipo de tratamento necessário para prevenção do entupimento de emissores (Gilbert & Ford, 1986).

A água utilizada em sistemas de irrigação localizada, de maneira geral, necessita de tratamento para melhorar sua qualidade, sendo que a eliminação dos resíduos encontrados na água pode ser feita através de processos físicos e/ou químicos, a fim de reduzir o nível de risco de obstrução dos gotejadores (Santamaría, 1993).

No caso dos tratamentos físicos, a filtração é a maneira mais usual e econômica. Matsura et al. (1989) e Airoldi (2003) citam que o principal objetivo da filtração é remover sólidos dissolvidos, coloidais e em suspensão, evitando assim a obstrução dos emissores e a desuniformidade de distribuição de água às culturas irrigadas.

Durante o processo de filtração ocorrem os seguintes fenômenos: adsorção, sedimentação, coagulação e floculação. A adsorção é a retenção de substâncias removidas pela superfície das partículas constituintes do meio

filtrante. A sedimentação é a remoção, pela ação da gravidade, de minúsculas partículas existentes na água localizada nos poros do meio filtrante que se comportam como se fossem minúsculos decantadores. A coagem é a retenção de partículas de dimensão superior à abertura dos poros. A floculação ocorre no interior dos poros, durante o escoamento da água, devido à turbulência que provoca mistura em seu interior (Airoldi, 2003).

A filtração da água pode ser realizada através de vários tipos de filtros usados individualmente ou agrupados de forma a se obter melhor eficiência na remoção de impurezas conforme afirmam Zeier & Hills (1987) e Phillips (1993).

A escolha do sistema de filtração necessário depende do tipo e quantidade de contaminantes presentes e da qualidade da água requerida para satisfazer a operação do sistema de irrigação. O tamanho da partícula que pode ser tolerada depende da construção do emissor e deveria ser indicada pelo fabricante. Obviamente, é importante que partículas maiores que o orifício sejam removidas da água de irrigação (Keller & Bliesner, 1990). Na prática recomenda-se que os orifícios do filtro tenham 1/10 do diâmetro dos emissores, evitando assim que partículas agrupadas possam vir a entupir a passagem de água.

Dentre os tipos de filtros utilizados na irrigação localizada destacam-se os filtros de areia, os filtros hidrociclone, os filtros de tela e os filtros de disco, sendo que os diferentes dispositivos de filtração são efetivos na remoção de diferentes tipos de material da água (Keller & Bliesner, 1990).

Com relação aos tratamentos químicos, estes são mais específicos para remoção de determinados elementos e apresentam custos mais elevados. Os tratamentos químicos têm por objetivo controlar os aspectos químicos, biológicos e fitossanitários da água de irrigação por meio da adição de produtos químicos apropriados para cada situação. Os tratamentos químicos previnem a

precipitação de carbonatos e óxidos, a decomposição da matéria orgânica e o crescimento de microorganismos como algas e bactérias (Airoidi, 2003).

Existem diversas maneiras de se efetuar o tratamento químico da água em função dos objetivos e necessidades do mesmo. Os tratamentos químicos mais usuais são: acidificação, para combate das precipitações de cálcio e ferro, e a cloração, para o controle de algas e bactérias (Airoidi, 2003).

English (1985) recomenda, para um tratamento preventivo de bactérias formadoras de limo, efetuar-se cloração em base contínua a uma taxa de 1 a 2 mg L<sup>-1</sup>, ou semanalmente a uma concentração de 10 a 20 mg L<sup>-1</sup> por 30 a 60 minutos, sendo que esta última dosagem é também sugerida pelo autor para o tratamento de algas. O autor ainda relata que o combate de algas pode ser feito utilizando-se sulfato de cobre. No entanto, esta substância não deve ser empregada em sistemas que contenham bombas de alumínio.

Sem um tratamento adequado da água, entupimentos das tubulações, acessórios e emissores podem ocorrer, resultando em uma diminuição do crescimento e desenvolvimento da cultura irrigada devido à redução da quantidade, uniformidade e eficiência de aplicação de água.

Portanto, o tratamento seguro e efetivo da água utilizada na irrigação é o principal fator para se obter bons resultados (Costa, 2000).

#### **2.4 Filtros de areia**

Os filtros de areia são tanques geralmente metálicos (aço galvanizado ou pintados com antioxidantes) ou plásticos reforçados (poliéster bobinado com fibra de vidro ou poliéster laminado), cheios de areia de especificação apropriada, com a finalidade de reter pequenas partículas de sujeira na intersecção dos grânulos de areia quando a água flui através do filtro (Lopez et al., 1992). São capazes de resistir a altas pressões estáticas e dinâmicas da rede.

O diâmetro do tanque pode variar de 10 a 50 cm e a altura mínima de areia para compor a camada filtrante deve ser de 50 cm (Cabello, 1996). A Figura 1 mostra um esquema do filtro de areia normalmente utilizado na irrigação localizada.

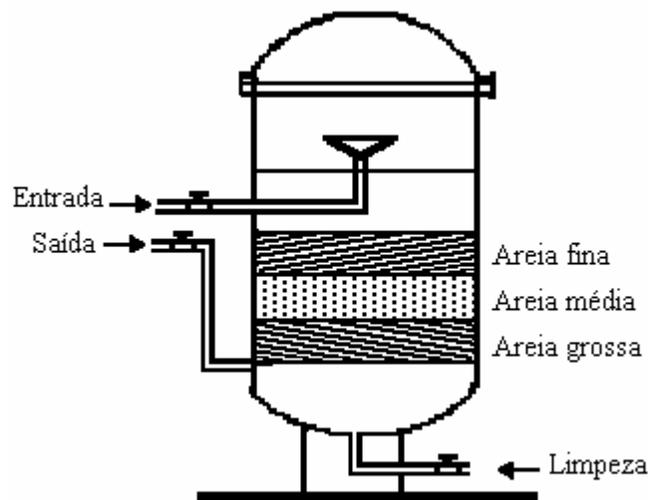


FIGURA 1. Esquema de um filtro de areia para uso em irrigação localizada.

Os filtros de areia são eficientes na remoção de sólidos suspensos, algas e outros materiais orgânicos, areia fina e partículas de silte, principalmente se a água provém de reservatórios ou canais abertos (Lima, 1999). Também são recomendáveis para águas ferruginosas que sofreram tratamento oxidante.

O bom desempenho dos filtros de areia está diretamente relacionado com as características do material filtrante, ou seja, com a granulometria da areia. Quanto menor o diâmetro efetivo da areia, mais lenta será a filtração e melhor será a qualidade da água filtrada, porém o tempo de contaminação do filtro é menor, exigindo que a limpeza do meio filtrante seja feita com maior frequência.

A seleção do tipo de meio filtrante dependerá de vários fatores importantes como o tipo, tamanho e concentração dos contaminantes na água, a exigência da qualidade da água filtrada e a taxa de fluxo do projeto.

No sistema de filtração com areia ocorrem fenômenos físico-químicos quando a água passa no interior do filtro permitindo a retenção de partículas de silte, areia fina e principalmente matéria orgânica, como afirmam Ramos (1992), Phillips (1995) e Adin & Alon (1986).

Gilbert & Ford (1986) afirmaram que os filtros de areia não são facilmente entupidos por algas, podendo remover relativamente uma grande quantidade de sólidos suspensos antes que a limpeza seja necessária. Porém, eles podem oferecer condições favoráveis à proliferação de bactérias. São normalmente usados para reter partículas com tamanho de 25 a 100  $\mu\text{m}$ .

Conforme Phillips (1995), os filtros de areia são indicados em situações em que há alta concentração de material inorgânico ou qualquer tipo de contaminante orgânico.

A areia dos filtros é trocada somente após vários anos de funcionamento (5 a 10 anos), bastando apenas completar anualmente, pois alguns grânulos podem escapar juntamente com a água durante o processo de limpeza dos filtros (Lima, 2008).

A limpeza dos filtros de areia é realizada mediante a inversão do fluxo de água (retrolavagem), e para tanto empregam-se filtros em paralelo com o propósito de utilizar a água filtrada de um para a limpeza do outro. A vazão de retrolavagem varia com o tamanho da areia, da altura da camada e do modelo de filtro.

Bucks & Nakayama (1986) sugerem que, para um bom desempenho do filtro de areia, é necessário efetuar uma retrolavagem quando o diferencial de pressão entre a entrada e a saída do filtro for da ordem de 60 kPa. Porém, Bernardo (1987) recomenda que a limpeza do filtro deve ser feita toda vez que

se notar um aumento na perda de carga de aproximadamente 20 kPa em relação ao filtro limpo, não devendo nunca permitir que a perda de carga chegue a 60 kPa, para não comprometer a uniformidade de distribuição de água às plantas.

Na Europa é corrente proceder simultaneamente a uma injeção de ar durante a retrolavagem, o que ajuda a fluidizar e agitar o leito de areia (DSPACE, 2006). Devido ao fato da areia ser bem mais densa que as impurezas que se pretende eliminar durante a limpeza do filtro, a retrolavagem é feita num tempo relativamente curto, por um período de 1 a 4 minutos, dependendo da quantidade de impurezas retidas (Lima, 2008).

As variações da qualidade da água de irrigação influenciam a evolução da perda de carga dos sistemas de filtração e os intervalos das retrolavagens, de modo que, quanto mais eficiente for o sistema de filtração, melhor será a remoção de partículas orgânicas e inorgânicas presentes na água. Isto proporciona uma evolução mais rápida da perda de carga em função do volume filtrado e um maior número necessário de retrolavagens. Logo, dependendo da frequência necessária, a retrolavagem deve ser automatizada (Ribeiro et al., 2005).

Para a maioria dos sistemas de irrigação localizada, verifica-se, de um modo geral, uma frequência diária para a retrolavagem dos filtros de areia.

## **2.5 Obstrução de emissores por água ferruginosa**

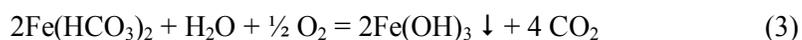
O ferro é um elemento que existe em abundância na natureza: não é tóxico e é usado inclusive como medicamento.

O ferro na forma elementar ( $\text{Fe}^{2+}$ ) não é estável, sendo que este metal se oxida (enferruja) ao fim de algum tempo em contato com o oxigênio atmosférico. O ferro no estado de oxidação II (bivalente) ocorre em muitas águas subterrâneas, mas a forma do ferro estável em contato com o ar

corresponde ao estado de oxidação III (trivalente). No estado de oxidação III, a solubilidade do hidróxido é muito baixa e formam-se facilmente precipitados de hidróxido férrico a valores de pH próximos da neutralidade.

Segundo Adad (1971), o ferro presente nas águas pode ser encontrado na forma de bicarbonato ferroso ( $\text{FeHCO}_3$ ), sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) ou complexado na forma de matéria orgânica.

Quando exposta ao ar (oxidadas), as águas com ferro turvam-se pela formação do hidróxido férrico,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , conforme equações:



A oxidação do ferro causa problemas de entupimento dos gotejadores. Este elemento também contribui para a formação de mucilagens, produzidas por ferrobactérias. Problemas sérios de entupimento podem ocorrer com o desenvolvimento destas, que transformam o ferro solúvel em insolúvel, na forma de hidróxido férrico, criando filamentos que se agregam e formam partículas potencialmente obstrutivas (Bar, 1995).

Na prática, qualquer água que contenha concentrações maiores que  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  de ferro total não pode ser utilizada em sistemas de irrigação por gotejamento, a menos que haja tratamento químico (Bar, 1995).

Bucks et al. (1979) estabeleceram que, para ser utilizada sem restrição na irrigação, a água deve apresentar concentração de ferro menor que  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  e que a utilização de águas com teor de ferro maior que  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  em sistemas de irrigação por gotejamento possui severas restrições, uma vez que apresenta alto risco de entupimento de gotejadores.

No entanto, Ayers & Westcot (1999) afirmam que, quando os custos dos filtros são incluídos, o valor máximo prático é de  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ .

Para Henandez & Petinari (1998), o uso de água para irrigação com teores de ferro acima de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  já merece atenção especial por parte dos projetistas, pois pode obstruir tubulações em pouco tempo e, em grau extremo, até inutilizar o sistema de irrigação. No caso do trabalho desenvolvido pelos autores, houve obstrução de uma rede PVC de 50 mm de diâmetro da ordem de 58,4% em 25 meses de uso, mesmo empregando filtro de disco de 150 mesh.

Para Keller & Bliesner (1990), algumas bactérias podem produzir lodo suficiente para obstruir o emissor mesmo com concentrações de ferro inferiores a  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ , principalmente quando o pH da água se encontra na faixa de 4 a 8,5.

Bucks & Nakayama (1986), realizando experimentos na Flórida, relataram que os resultados indicaram que o  $\text{Fe}^{+2}$  a níveis abaixo de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  pode contribuir para a deposição do elemento, e concluíram que a utilização por um longo tempo de águas com altos níveis de ferro, manganês e  $\text{H}_2\text{S}$  pode ser inadequada para a irrigação por gotejamento.

Bar (1995) utilizou água contendo até  $6 \text{ mg L}^{-1}$  de ferro em seus estudos. Nas culturas irrigadas diariamente durante os três anos de execução dos trabalhos, não houve problemas significativos de entupimento.

Estudando a susceptibilidade de tubos gotejadores ao entupimento por precipitados químicos de ferro, Costa (2000) concluiu que o uso de águas com teor de  $3 \text{ mg L}^{-1}$  de ferro total no gotejamento, sem tratamento prévio, pode ser considerado inviável, pois ocorrerá comprometimento do desempenho dos emissores.

## **2.6 Remoção de ferro da água de irrigação**

Águas com elevado teor de ferro ocasionam entupimentos, inviabilizando a irrigação por gotejamento, sendo necessária a remoção do ferro da água para o sucesso da irrigação localizada.

Para Azevedo Neto (1966), na seleção do processo para remoção de ferro, deve ser considerada a forma como este elemento se apresenta na água: compostos dissolvidos (não ligados à matéria orgânica), ferro ligado à matéria orgânica ou ferro combinado com matéria orgânica.

De acordo com Adad (1971), quando os compostos de ferro estão dissolvidos (não ligados à matéria orgânica), sua remoção se dá por simples aeração. No caso do ferro ligado à matéria orgânica, exige-se, além de aeração, uma ação de contato com produtos adsorventes (leitos de contato). Estando o ferro combinado com a matéria orgânica, demanda-se tratamento químico.

Nas estações de tratamento de água potável, o processo mais utilizado para remoção de compostos de ferro solúveis é a oxidação seguida de filtração. A oxidação pode ser realizada por processo de aeração ou de cloração. A filtração pode ser realizada por um filtro de areia ou carvão (Madeira et al., 2006).

Para a irrigação, a literatura cita que a aeração seguida de sedimentação é o método mais seguro para remover ferro da água. Para tanto, o sistema opera arejando a água logo na entrada da bacia de sedimentação. Isto pode ser feito por uma série de difusões da água através do ar. Este método permitirá a incorporação de grandes quantidades de oxigênio na água, o qual transformará o óxido ferroso em óxido férrico. O óxido férrico, então, poderá precipitar para o fundo da bacia, contanto que o tempo de sedimentação seja suficiente. A aeração é um método de remoção férrea bastante simples, requerendo baixa manutenção.

Em certos casos, a aeração seguida de sedimentação não é suficiente para a remoção de todo ferro contido na água, demandando o emprego de oxidantes químicos (normalmente o hipoclorito de sódio – NaClO), onerando o processo e podendo levar, em alguns casos, à salinização do solo.

Com relação às ferrobactérias, a cloração contínua demonstra ser o melhor método de combate, recomendando-se o uso de 1 mg L<sup>-1</sup> acima do

número de  $\text{mg L}^{-1}$  de ferro presente na água de irrigação. Para a precipitação do ferro usa-se 0,64 vezes a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , para que seja mantido um cloro residual livre de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  no final das linhas laterais. A eficiência da cloração depende do pH. Quanto maior for o pH, maior a quantidade de cloro requerido (Keller & Bliesner, 1990).

O carvão ativado pode ser utilizado para a remoção de íons ferro da água. O mecanismo de remoção de ferro pode ser descrito através de uma etapa de oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  catalisada pela superfície do carvão (Rönholm et al., 2001), seguido da precipitação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Entretanto, o alto custo do carvão ativado e a necessidade de regeneração inviabiliza a sua utilização na remoção de íons de ferro da água.

A filtração em leito de contato vem se difundindo amplamente no tratamento de águas contaminadas com ferro, principalmente águas subterrâneas, e consiste da filtração em que três etapas consecutivas são responsáveis pela remoção do ferro (Madeira et al., 2006):

- 1) a adsorção de íons de ferro na superfície do sólido adsorvente;
- 2) a oxidação (com os complexos oxigenados da superfície ou oxigênio molecular adsorvido na superfície);
- 3) a precipitação de  $\text{Fe}^{3+}$  no fundo e nos interstícios do leito de contato.

Dentre os materiais disponíveis no mercado para tal finalidade, as zeólitas têm mostrado bons resultados.

A remoção de íons de ferro alcançada através do uso de zeólitas naturais e sintéticas é resultado do processo de oxidação e/ou adsorção e não é necessário o uso de regenerantes, sendo recomendado somente retrolavagens periódicas para remoção dos precipitados de ferro formados e restauração da capacidade de remoção de ferro das zeólitas (Madeira et al., 2006).

## 2.7 Zeólitas

As zeólitas são definidas como substâncias orgânicas de alto peso molecular que têm a habilidade de trocar um íon por outro, de forma que diferentes íons são atraídos e mantidos mais firmemente que outros. Assim, a troca iônica é o processo de substituir e deslocar facilmente espécies iônicas com um íon contaminante que não é deslocado (Gutterres, 2006).

As zeólitas são compostas por um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São silicatos hidratados de alumínio com metais alcalinos ou alcalinos terrosos, principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio (Figura 2). A estrutura das zeólitas permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, esta transferência é limitada pelo diâmetro dos seus poros. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a determinado valor crítico, que varia de uma zeólita para outra (Luz, 1995).

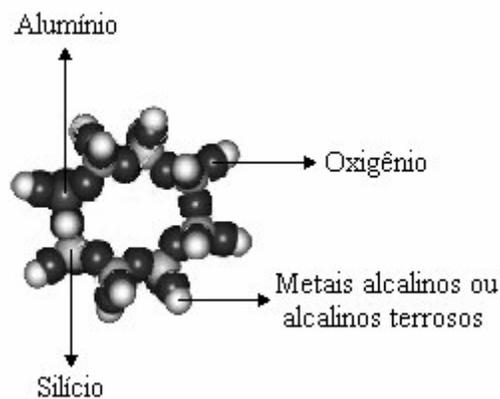
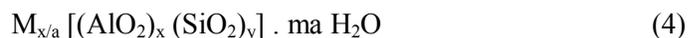


FIGURA 2. Estrutura básica da zeólita.

A fórmula química por célula unitária é representada pela expressão:



em que: M = cátion de valência 'a'; ma = número de moléculas de água; x + y = número de tetraedros por célula unitária.

Smith (1984) *apud* Fungaro & Silva (2002) caracteriza a zeólita como um aluminossilicato cristalino com armação estrutural incluindo cavidades ocupadas por cátions grandes e moléculas de água, ambos tendo considerável liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação reversível. Segundo Cadena (1990) *apud* Pergher et al. (2005), a capacidade de adsorção das zeólitas é resultante da sua alta área superficial e de sua carga líquida negativa nos canais de sua estrutura que atrai cátions, tais como metais pesados.

As zeólitas possuem três propriedades básicas: adsorção de gases, absorção/ dessorção de água e troca iônica.

As propriedades de adsorção das zeólitas resultam de sua grande capacidade de troca iônica. Os cátions nos canais são livres para trocar com cátions em solução tais como cádmio, chumbo, cobre, zinco e manganês (Bailey et al., 1999). O fato de os íons trocáveis serem inofensivos (sódio, potássio e cálcio) torna-os adequados para remoção de metais pesados indesejáveis (Curkovic et al., 1997).

A capacidade de troca catiônica é a quantidade de íons, particularmente cátions, que as zeólitas podem adsorver e trocar. Esta é uma das propriedades mais importantes, que é resultante do desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina. Para neutralizar esta carga existem cátions trocáveis que estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas estruturais (Aguiar et al., 2002).

A troca catiônica é uma função da relação sílica-alumina, sendo que o uso das zeólitas depende das propriedades de troca catiônica. Cada zeólita tem

sua seletividade e capacidade de troca catiônica, características estas que podem ser mudadas por fatores, tais como, pH e temperatura (Luz, 1995).

Fungaro & Silva (2002), avaliando a eficiência de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas residuárias de carvão na remoção de cádmio, zinco e cobre de soluções aquosas, observaram que as zeólitas com partículas mais finas adsorvem mais que aquelas com partículas mais grossas devido ao aumento da área superficial externa. Também perceberam o impacto significativo do pH na remoção dos metais pesados, sendo que a maior porcentagem de remoção foi obtida em pH entre 4,5 e 5,0.

Estudo desenvolvido por Neves & Schwartzman (2005) demonstrou que a vazão e o tempo influenciam na eficiência da adsorção; ele verificou que quando se aumenta o tempo de adsorção e a vazão da solução dos metais, diminui-se a eficiência da zeólita na remoção da molécula desejada.

Experimentos desenvolvidos por Shawabkeh (2006) mostraram que as zeólitas possuem boa eficiência na remoção de íons de cromo em solução aquosa, com concentração de  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  de íons de cromo; o mineral adsorveu 92% dos íons da solução.

As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas. As zeólitas podem também ser produzidas sinteticamente (Kleinübing, 2006). A Tabela 2 apresenta as fórmulas das zeólitas naturais mais comuns.

Embora existam mais de 40 tipos de zeólitas naturais conhecidas, somente sete destas, mordenita, clinoptilolita, ferrierita, chabazita, erionita, filipsita e analcima, ocorrem em quantidades suficientes para serem consideradas como uma fonte mineral viável (Zamzow et al., 1990). A maior

área de ocorrência de zeólitas no Brasil situa-se na região limite entre os estados do Maranhão e Tocantins (CPRM, 2004).

TABELA 2. Principais zeólitas naturais.

<b>Zeólita</b>	<b>Fórmula Química</b>
Laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3} \text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Stilbita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Phillipsita	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36} \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$
Offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_5 \text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 30 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Chabasita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Faujasita	$(\text{Na}_2\text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Natrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Thomsonita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5 \text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2 \text{Si}_{10} \text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Epistilbita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Analcima	$\text{Na}_3\text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Heulandita	$(\text{Na}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Fonte: Fleischer et al., (1993).

Segundo Armbruster (2006) em 1997 foram produzidos 3,6 milhões de toneladas de zeólitas (clinoptilolita e chabazita) no mundo, e 2/3 só na China. No final da última década a demanda de zeólita aumentou significativamente, principalmente na agricultura, como condicionadores do solo visando maior retenção de água e nutrientes, para redução de odores dos animais, para captura de nitrogênio durante a compostagem. Fungaro et al. (2004) demonstraram a alta

capacidade das zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na redução da mobilidade e biodisponibilidade do zinco no solo.

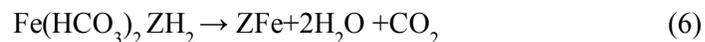
As zeólitas mostram, freqüentemente, alta seletividade por cátions de metais pesados, o que as torna material valioso para a purificação de efluentes industriais e remoção de metais de águas. As zeólitas são bastante seletivas para cátions de metais pesados monovalentes, pois estes são caracterizados por baixas densidades de carga. Para cátions bivalentes, a seletividade é determinada mais por suas energias de hidratação do que pela interação cátion-reticulado. Assim, as zeólitas tendem a preferir cátions com menor energia de hidratação, como chumbo e cádmio (Kleinübing, 2006).

Dentre as zeólitas naturais mais estudadas, destaca-se a clinoptilolita que pertence ao grupo heulandita, sendo também a mais abundante dentre as espécies naturais existentes. A seqüência de seletividade exibida pela clinoptilolita natural para alguns metais é  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$  (Kleinübing, 2006).

Dentre as zeólitas produzidas sinteticamente, Madeira (2003) apresenta os permutadores de cátions dos tipos de sódio ou de hidrogênio. A autora comenta que, utilizando essas zeólitas, o ferro e o manganês podem ser removidos simultaneamente com o cálcio e o magnésio no tratamento de águas duras. No caso da zeólita de sódio, a reação é representada conforme a reação abaixo:



Com o permutador de hidrogênio tem-se:



### 3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAD, J. M. T. **Qualidade da água: aspectos físicos, físico-químicos e químicos.** Belo Horizonte: UFMG, 1971. 135 p.
- ADIN, A.; ALON, G. Mechanisms and process parameters of filter screens. **Journal of Irrigation and Drainage Engineering**, New York, v. 112, n. 4, p. 293-304, Nov. 1986.
- AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, São Paulo, v. 5, n. 6b, p. 145-1154, nov./dez. 2002.
- AIROLDI, R. P. da S. **Eficiência dos meios filtrantes disco e manta sintética não tecida em fertirrigação por gotejamento.** 2003. 204p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- ARMBRUSTER, T. **Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research.** Disponível em: <<http://www.krist.unibe.ch/pdf>>. Acessado em: 29 maio 2006.
- AYERS, R. S.; WESTCOT, D. W. **A qualidade da água na agricultura.** Campina Grande: UFPB, 1999. 153 p.
- AZEVEDO, H. M. Irrigação localizada. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 12, n. 139, p. 40-53. jul. 1986.
- AZEVEDO NETO, J. M. **Tratamento de águas de abastecimento.** São Paulo: USP, 1966.
- BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D., “A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals”. **Water Research**, Oxford, v. 33, n. 11, p. 2469-2479, Nov. 1999.
- BAR, I. Iron Control System for Drip Irrigation. Microirrigation for a Change World: Conserving Resources/Preserving the Environment. In: INTERNATIONAL MICROIRRIGATION CONGRESS, 15., 1995, Orlando. **Proceedings...** Orlando, 1995, p. 239-243.

BERNARDO, S. **Manual de Irrigação**. 4. ed. Viçosa, MG: UFV, 1987.

BUCKS, D. A.; NAKAYAMA, F. S.; GILBERT, R. G. Trickle irrigation water quality and preventive maintenance. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 2, n. 2, p. 149-162, 1979.

BUCKS, D. A.; NAKAYAMA, F. S. **Trickle Irrigation for Crop Production: Design, Operation and Management**. Amsterdam: Elsevier, 1986.

CABELLO, F. P. **Riegos localizados de alta frecuencia: goteo, microaspersión, exudación**. 3. ed. Madrid: Mundi-Prensa, 1996. 513 p.

COSTA, C. C. da. **Estudo da susceptibilidade de tubos gotejadores ao entupimento por precipitados químicos de ferro**. 2000. 85 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

CPRM, Serviço geológico no Brasil. **Relatório anual de 2004**. Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br>>. Acesso em: 12 jun. 2006.

CURKOVIC, L.; CERJAN-STEFANOVIC, S.; FILIPAN, T. “Metal ion exchange by natural and modified zeolites”. **Water Research**, Oxford, v. 31, n. 6, p. 1379-1382, June 1997.

DSPACE. **Filtração**. 2006. Disponível em: <[http://dspace.ist.utl.pt/bitstream/2295/58212/1/CTA\\_AbrMai06\\_FilFlu.pdf](http://dspace.ist.utl.pt/bitstream/2295/58212/1/CTA_AbrMai06_FilFlu.pdf)>. Acessado em: fev. 2008.

ENGLISH, S. D. Filtration and Water treatment for Microirrigation. Drip/Trickle Irrigation in Action. In: INTERNATIONAL DRIP/TRICKLE IRRIGATION CONGRESS, 3., 1985, Fresno, Ca. **Proceedings...** Fresno: ASAE, 1985. v. 1.

FUNGARO, D. A.; FLUES, M. S.; CELEBRONI, A. P. Stabilization of zinc-contaminated soil using zeolites synthesized from coal ashes. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 582-585, July/Aug. 2004.

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água, **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1081-1085, 2002.

GILBERT, R. G.; FORD, H. W. Operational Principles/Emitter Clogging. In: NAKAYAMA, F. S.; BUCKS, D. A. **Trickle irrigation of crop production**. Amsterdam: Elsevier Science, 1986. 383 p.

GUTTERRES, M. **Processos avançados de tratamento de águas e efluentes**. Porto Alegre: UFRGS, 2006. Notas de aula da disciplina ENG07030 do curso de Engenharia Ambiental: 2º semestre.

HENANDEZ, F. B. T.; PETINARI, R. A. Qualidade de água para irrigação localizada. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 27., 1998, Poços de Caldas. **Anais...** Lavras: UFLA/SBEA, 1998. b.2, p. 58-60.

KELLER, J.; BLIESNER, R. D. **Sprinkler and trickle irrigation**. New York: AnaviBook/Van Nostrand Reinhold, 1990. 652 p.

KLEINÜBING, S. J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. 2006. 93 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LIMA, L. A. **Irrigação localizada**. Disponível no endereço eletrônico <<http://www.lalima.com.br/lalima/arquivos/gotejamento.pdf>>. Acessado em: fev. 2008.

LIMA, M. M. **Desempenho de diferentes tipos de mantas sintéticas não tecidas na filtração da água para irrigação localizada**. 1999. 79 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LOPEZ, J. R.; HERNANDEZ, J. M. A.; REGALADO, A. P.; HERNANDEZ J. F. G. **Riego Localizado**. Regadios: Centro Nacional de Tecnologia de Regadios; Ministério de Agricultura, Pesca y Alimentacion – IRYDA, 1992. 445 p.

LUZ, A. B. da. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ, 1995.

MADEIRA, V. S. **Desenvolvimento de um carvão adsorvente para remoção de íons ferro em águas naturais**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MADEIRA, V. S.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. de F. P. M. **Utilização de carvão adsorvente para a remoção de íons ferro em águas naturais**. Disponibilizado em: <<http://www.meiofiltrante.com.br>>. Acesso em: set. 2006.

MATSURA, E. E.; TESTEZLAF, R.; ALMEIDA NETO, J. A. Perda de carga nos filtros de areia e tela do sistema de irrigação por gotejamento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 18., 1989, Recife. **Anais...** Recife: SBEA, 1989. p. 585-607.

NEVES, C. de F. C. M.; SCHVARTZMAN, M. M. de A. Separação de CO<sub>2</sub> por meio da tecnologia PSA. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 622-628, ago. 2005.

PERGHER, S. B. C.; CAOVILO, M.; DETONI, C. Remoção de Cu<sup>+2</sup> de soluções aquosas em zeólita NaX: efeito da granulometria. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 397-401, maio/jun. 2005.

PHILLIPS, K. P. Filtration's Role in water Quality: Polishing Water Fro Low – Volume Irrigation. **Irrigation Journal**, v. 43, n. 4, p. 8–12, 1993.

PHILLIPS, K. P. Long-term operation of microirrigation filtration systems: successes, failures and operational solutions. In: INTERNATIONAL MICROIRRIGATION CONGRESS, 15., Orlando, 1995. **Microirrigation for a changing world...** conserving resources/preserving the environment. Orlando: ASAE, 1995. p. 579-585.

RAMOS, J. P. S. **Análise de Perda de Carga em Filtros de Tela e Disco de Sistemas de Irrigação Localizada Utilizando um Sistema de Aquisição de Dados.** 1992. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

RAVINA, I.; PAZ, E.; SOFER, Z.; MARCU, A.; SHISHA, A.; SAGI, G. Control of Emitter Clogging in Drip Irrigation With Reclaimed Wastewater. **Irrigation Science**, New York, v. 13, n. 3, p. 129–139, Sept. 1992.

RIBEIRO, T. A. P.; AIROLDI, R. P. da S.; PATERNIANI, J. E. S.; SILVA, M. J. M. da. Efeito da qualidade da água na perda de carga em filtros utilizados na irrigação localizada. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 9, n. 1, p. 1-6, jan./mar. 2005.

RÖNNHOLM, M. R., WÄRNA, J., VALRAKARI, D., SALMI, T., LAINE, E., Kinetics and mass transfer effects in the oxidation of ferrous sulfate over doped active carbon. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 66, n. 2-4, p. 447-452, Mar. 2001.

SANTAMARÍA, J. J. U. **Los Distintos Sistemas de Tratamiento de aguas Residuales y Su Ambito de Aplicacion, Parametros Fisicos, Quimicos y Biologicos.** In: CURSO INTERNACIONAL DE RIEGO Y DRENAJE, 6., 1993. **Tecnologías y Servicios Agrarios...** [S.l.: s. n.], 1993. 50 p.

SHAWABKEH, R. A. Adsorption of chromium ions aqueous solution by using activated carbo-aluminosilicate material from oil shale. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 299, n. 2, p. 530-536, July 2006.

SOCCOL, O. J. **Construção e avaliação de hidrociclone para pré-filtragem da água de irrigação.** 2003. 89 p. Tese (Doutorado em Irrigação e Drenagem) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba.

TESSLER M. H. Água no Ponto Certo. **A GRANJA**, Porto Alegre. v. 3, n. 467, p. 40 – 44, 1986.

VIEIRA, G. H. S.; MANTOVANI, E. C.; SILVA, F. G. F. da; RAMOS, M. M.; SILVA, C. M. Recuperação de gotejadores obstruídos devido utilização de águas ferruginosas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 8, n. 1, p. 1-6, jan./mar. 2004.

ZAMZOW, M. J.; EICHBAUM, B. R.; SANDGREN, K. R.; SHANKS, D. E.; “Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites”. **Separation Science and Technology**, New York, v. 25, n. 13-15, p. 1555-1569, 1990.

ZEIER K. R.; HILLS, J. D. Trickle Irrigation Screen Filter Performance as Affect by Sand Size and Concentration. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 30, n. 3, p. 375 – 379, May/June 1987.

## **CAPÍTULO II**

### **REMOÇÃO DE FERRO DA ÁGUA DE IRRIGAÇÃO UTILIZANDO MISTURA DE AREIA E ZEÓLITA COMO MEIO ADSORVENTE**

#### **1 RESUMO**

O sistema de irrigação por gotejamento tem se apresentado como uma boa opção para a redução do consumo de água e energia das lavouras irrigadas. No entanto, a presença de elevados teores de ferro nas águas de irrigação tem inviabilizado o uso do sistema, devido à possibilidade de entupimento dos emissores. Os sistemas tradicionais utilizados para a remoção de ferro da água têm se mostrado insuficientes, colocando em risco todo o sistema de irrigação por gotejamento. O presente trabalho propõe avaliar a capacidade de retenção de ferro utilizando mistura de areia e zeólita como meio adsorvente. Para tanto, foi conduzido um experimento, no qual diferentes combinações de proporções de areia e zeólita como meio adsorvente foram testadas, bem como os tempos de contato da água destinada à irrigação, em condições estáticas, com o meio adsorvente. Observou-se uma redução de 95% nos teores de ferro bivalente com uso da mistura areia-zeólita na proporção de 3:1 em volume (25% de zeólita e 75% de areia, base volume), indicando a possibilidade do uso de zeólitas em filtros de areia para remoção de ferro da água de irrigação.

## **2 ABSTRACT**

### **IRON REMOVAL IN IRRIGATION WATER USING SAND AND ZEOLITE AS ADSORBENTS**

Drip irrigation has been used as an excellent system to reduce water use and energy consumption in agriculture. Water with high iron contents has been, however, a problem due to emitter clogging. Traditional systems used to remove iron from water have not been totally efficient, leaving the irrigation system vulnerable to clogging in general. This work proposes to evaluate the iron retention capacity by sand mixed with zeolite. An experiment was conducted to test different combinations of sand-zeolite proportions in the mixture, as well as contact time between the mixture and the irrigation water, in static conditions. It was possible to observe a reduction of 95% in water iron concentration when using mixture sand-zeolite in proportion 3:1 in volume, pointing the possibility to use zeolites in media filters to remove iron from the irrigation water.

### 3 INTRODUÇÃO

A irrigação por gotejamento tem se mostrado uma excelente opção para o produtor rural em determinadas culturas, visto que o consumo de água e energia é reduzido, com aplicação e frequência otimizadas. Entretanto, devido ao pequeno orifício de saída dos gotejadores, o possível entupimento por uso de água de má qualidade pode levar à desuniformidade de aplicação de água, com conseqüente redução da produtividade das culturas.

No Brasil é comum encontrar águas com elevados teores de ferro, já que a maioria dos solos é constituída por óxidos de ferro sob diversas formas. Além disso, o manejo inadequado dos solos, bem como o desmatamento, tem contribuído para o assoreamento dos mananciais, aumentando os teores de ferro nas águas.

O ferro presente na água pode estar na forma bivalente (reduzida) que é solúvel e/ou trivalente (oxidada) que por sua vez é insolúvel (Madeira et al., 2006). A mudança do estado bivalente para o trivalente fornece energia para as ferrobactérias que são transportadas pela água e que, ao se desenvolverem dentro do sistema, originam limo e compostos ferrosos. O limo pode aglutinar finas partículas de silte e argila em agregados gelatinosos grandes o bastante para obstruir os emissores, daí a necessidade de eliminação dos íons de ferro da água de irrigação (Degremont, 1979; Cordeiro, 2002).

Os processos de remoção de ferro da água levam em consideração a filtração do ferro trivalente após a oxidação do ferro bivalente por meio de aeração ou cloração da água (Airoldi, 2003). Entretanto, estes processos não têm se mostrado capazes de oxidar totalmente o ferro bivalente, cujo remanescente pode passar pelos filtros e oxidar-se ainda na rede hidráulica, proporcionando o possível entupimento dos emissores.

Observa-se, então, que as tecnologias tradicionais de tratamento de água potável (coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção) muitas vezes não são eficientes na remoção de traços de metais solúveis em águas, como os íons de ferro (Madeira et al., 2006). A necessidade de minimizar o ferro bivalente, oxidando-o e retendo o ferro trivalente resultante, permite que novas alternativas sejam estudadas.

Tecnologias que unam o processo comum de filtração concomitantemente à adsorção, são chamadas de filtração adsortiva. A filtração adsortiva tem as vantagens da filtração (remoção de sólidos suspensos, turbidez etc.) e também as vantagens da adsorção (remoção de sólidos dissolvidos como traços de metais e matéria orgânica residual) (Francischetti, 2004).

O tratamento por filtração adsortiva é baseado em dois estágios de operação: numa primeira etapa, adere-se ao leito uma cobertura de óxidos ou hidróxidos de íons metálicos e, numa segunda etapa, a água passa através do leito para que ocorra contato entre os mesmos permitindo uma filtração adsortiva (Katsoyiannis & Zouboulis, 2002).

A filtração adsortiva, utilizando-se um adsorvente adequado, pode apresentar vantagens, como a remoção de íons metálicos complexados ou não; redução dos teores de metais a níveis muito inferiores aos alcançados com a coagulação; baixo custo operacional, se não houver a necessidade de regeneração ácida ou alcalina do adsorvente; redução drástica na quantidade de lodo gerado; produção de água filtrada de ótima qualidade.

A Tabela 3 apresenta alguns dos produtos comercialmente disponíveis para a remoção de íons de ferro em água, através do tratamento por filtração adsortiva. A capacidade de remoção de ferro dos materiais listados na Tabela 3 é apresentada na Tabela 4.

TABELA 3. Produtos comercialmente disponíveis para remoção de íons de ferro em águas.

<b>Produto</b>	<b>Fabricante (Fornecedor)</b>	<b>Composição</b>	<b>Regeneração</b>
Greensand	Vários	Areia recoberta com óxidos de manganês	Retrolavagem com $\text{KMnO}_4$
BIRM®	Clack Corporation, EUA	Dióxido de manganês	Retrolavagem
Controllmaster MF574®	Controllmaster, Brasil	Zeólitas naturais e sintéticos	Retrolavagem
Catalox®	Aquacorp, Brasil	$\text{MnO}_2$ (80%)	Retrolavagem com cloro
GEH®	Wasserchemie GmbH e Co, Alemanha	Hidróxido férrico granular	Retrolavagem
CARBOTRAT AP®	Carbonífera Criciúma, Brasil	Carvão mineral	Retrolavagem

Adaptado de Francischetti (2004).

TABELA 4. Capacidade de remoção de íons de ferro dos produtos comercialmente disponíveis.

<b>Produto</b>	<b>Capacidade de remoção de Fe (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	<b>Faixa ótima de pH</b>
Purolite Mn Greensand	1400	6,5 – 8,5
Mn Greensand	566	6,2 – 8,5
BIRM®	20	
Controllmaster MF574®	-	6,5 - 9,0
Catalox®	-	6,0 - 9,0

Adaptado de Francischetti (2004).

De forma generalizada, a remoção de ferro em água realizada com esses produtos é conseguida através de um mecanismo catalítico de oxidação do ferro bivalente, seguido por precipitação na forma de óxidos/hidróxidos de ferro trivalente e retenção física no meio filtrante granular (Francischetti, 2004).

Além dos produtos listados na Tabela 3, o uso de areia coberta por óxidos de ferro (“iron oxide-coated sand” - IOCS) também tem se apresentado efetivo na remoção de ferro (Sharma et al., 2000 e 2001). Neste caso, a remoção do ferro da água envolve a adsorção do ferro bivalente na superfície do meio filtrante e a subsequente oxidação na presença de oxigênio dissolvido (Sharma et al., 2000). O IOCS necessita de regeneração após a saturação, utilizando soluções ácidas ou alcalinas, dependendo se este foi utilizado para a remoção de cátions ou ânions, respectivamente, o que encarece o processo (Madeira et al., 2006).

O carvão ativado também pode ser utilizado para a remoção de íons de ferro da água, sendo o mecanismo de remoção de ferro descrito através de uma etapa de oxidação do ferro bivalente catalisada pela superfície do carvão, seguido da precipitação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (Rönholm et al., 2001). Entretanto, o alto custo do carvão ativado e a necessidade de regeneração inviabilizam a sua utilização na remoção de íons ferro em água de irrigação (Madeira et al., 2006).

Madeira et al. (2006) relatam que o ideal, para a remoção de ferro da água por filtração adsorvente, seria a utilização de um material adsorvente de baixo custo, que reúna as vantagens do carvão ativado e do IOCS, e não necessite de reagentes químicos para sua regeneração. Dentre os materiais disponíveis no mercado para tal finalidade, as zeólitas têm mostrado bons resultados.

A remoção de íons de ferro da água alcançada pelo uso de zeólitas naturais e sintéticas é resultado do processo de oxidação e/ou adsorção, não sendo necessário o uso de regenerantes, apresentando-se assim como um método

eficiente e de baixo custo (Pergher et al., 2005). Por esta razão, este trabalho propõe avaliar, em condições estáticas, a capacidade de remoção de ferro bivalente da água de irrigação quando misturada à areia utilizada em filtros, objetivando-se determinar a proporção ideal de zeólitas a ser misturada à areia, bem como o tempo ideal de contato da água de irrigação com o meio adsorvente, para remoção do ferro bivalente.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Localização do experimento

O experimento foi conduzido no Laboratório de Relação Água-Solo-Planta do Departamento de Engenharia e no Laboratório de Química do Solo do Departamento de Ciência do Solo, ambos situados na Universidade Federal de Lavras.

### 4.2 Caracterização da zeólita e da areia utilizada no experimento

A zeólita utilizada foi a “CONTROLL MF 574”, que se caracteriza como um meio filtrante catalítico, desenvolvido pela “Controll Master”, para remoção de ferro, manganês, alumínio e sulfeto de hidrogênio em águas. Optou-se por trabalhar com esta zeólita devido à mesma apresentar baixo custo de implantação, dispensar a utilização de regenerante, possuir vida útil de até 8 anos (dentro das especificações técnicas de uso) e ter sido aprovada por normas internacionais. Esta zeólita possui cor marrom escuro, forma granular, densidade aparente de  $1,95 \text{ g.cm}^{-3}$ , com tamanho variando entre 0,355 a 0,850 mm. Segundo os fabricantes, a taxa de filtragem deve ser de  $15 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  (Controll Master, 2006).

A areia utilizada foi obtida na cidade de Itumirim – MG. Inicialmente, a areia foi peneirada em vibrador eletromecânico (Anexo 1B), a uma taxa de 75 vibrações por minuto, durante 10 minutos. Para o peneiramento e separação das frações de areia, foram utilizadas as peneiras com aberturas de 1,70; 1,18; 1,00 e 0,85 mm. Os volumes de areia retidos em cada peneira foram armazenados em recipientes plásticos.

Uma vez separadas as frações de areia, preparou-se a amostra a ser utilizada no experimento, misturando-se as diferentes frações nas proporções apresentadas na Tabela 5.

TABELA 5. Caracterização da amostra de areia utilizada no experimento.

<b>Diâmetro da areia (mm)</b>	<b>% base peso</b>
< 0,85	10
0,85 - 1,00	20
1,00 - 1,18	20
1,18 - 1,70	50

#### **4.3 Delineamento experimental**

Para a determinação da proporção ideal de zeólita a ser adicionada à areia para remoção do ferro bivalente, bem como para a determinação do tempo ótimo de contato da água ferruginosa com a mistura zeólita-areia, foram avaliadas 3 proporções de zeólita (em base volume) na mistura e 5 tempos de contato, configurando um delineamento experimental fatorial do tipo 3 x 5, totalizando 15 tratamentos.

As proporções avaliadas de zeólita na mistura com areia foram de 0 (zero), 25 e 50%, em base volume e os tempos de contato avaliados foram de 15, 30, 45, 60 e 120 segundos.

A análise estatística dos dados consistiu na análise de variância, segundo delineamento experimental inteiramente casualizado, com três repetições. Foi utilizado o teste de Scott & Knott a 5 % de probabilidade para comparação de médias.

#### **4.4 Execução do experimento**

A mistura de zeólita e areia (50 cm<sup>3</sup>) foi colocada em recipientes de vidro (Anexos 2B, 3B e 4B), sendo homogeneizada por agitação manual. Em seguida, os recipientes foram colocados em repouso sobre uma bancada.

Posteriormente, acrescentou-se aos recipientes de vidro 50 cm<sup>3</sup> de solução aquosa de sulfato ferroso amoniacal contendo 5 ppm de ferro bivalente.

Assim que a solução aquosa contendo 5 ppm de ferro bivalente foi acrescentada à mistura de zeólita e areia, disparou-se o cronômetro para contagem dos tempos de contato. Transcorridos os tempos de contato pré-estabelecidos, coletou-se amostras da solução aquosa de cada vidro para determinação da concentração de ferro remanescente.

#### **4.5 Determinação dos teores de ferro remanescente**

A determinação da concentração de ferro remanescente na solução, após contato com a mistura de zeólita e areia, foi realizada pelo método colorimétrico (Clesceri et al., 1998), utilizando-se um espectrofotômetro (Anexo 5B). Este equipamento permite estimar a concentração de ferro na solução a partir da passagem de um feixe de luz através do líquido em questão, o qual apresentará uma determinada leitura no visor do aparelho (transmitância). Quanto menos concentrada estiver a solução, maior será a leitura, visto que o feixe de luz atravessará mais rapidamente a solução. Este equipamento ainda necessita ser calibrado para determinação de sua curva-padrão, visto que a leitura feita no aparelho não representa o teor real de ferro contido na solução.

Para a obtenção da curva-padrão utilizaram-se soluções com teores de ferro bivalente conhecidos (Anexo 6B), obtendo-se diferentes leituras correspondentes às diferentes concentrações. Com os pares de dados teor de

ferro *versus* leitura do espectrofotômetro, ajustou-se a curva-padrão do equipamento (Figura 3).

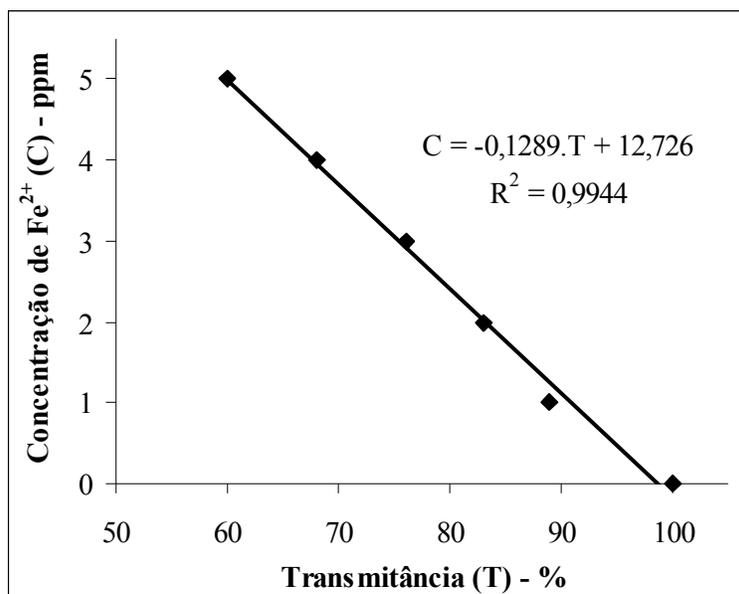


FIGURA 3. Curva-padrão do espectrofotômetro.

De posse da curva-padrão foi possível determinar a concentração de ferro remanescente das amostras coletadas nos vidros. Para tanto, as amostras coletadas foram passadas em filtro de papel, por três vezes, a fim de remover a turbidez das mesmas, visto que, ao permanecerem em contato com a mistura de zeólita e areia, as soluções tornaram-se “sujas” e a turbidez poderia mascarar as leituras obtidas com o espectrofotômetro.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4 e a Tabela 6 apresentam os teores de ferro bivalente remanescente na solução, depois de transcorridos os diferentes tempos de contato com a mistura de zeólita e areia. Os resultados apresentados referem-se às médias das três repetições.

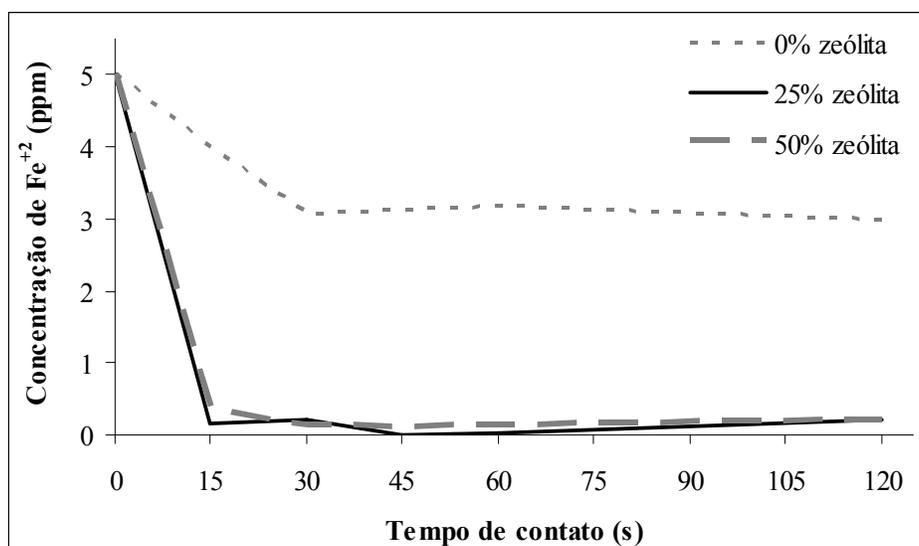


FIGURA 4. Ferro bivalente remanescente após contato da solução contendo 5 ppm de  $\text{Fe}^{+2}$  com a mistura de zeólita e areia.

Observa-se nitidamente o efeito da zeólita na remoção do ferro quando comparado com a testemunha (0% de zeólita), indicando sua viabilidade para o tratamento de águas destinadas à irrigação localizada, face à redução do risco de obstrução dos emissores.

Sendo a areia considerada um meio inerte, ou seja, que não é capaz de remover o ferro bivalente da solução aquosa, era de se esperar que para a testemunha (0% de zeólita) não ocorressem variações nos teores de ferro

remanescente. Entretanto, verifica-se que houve uma redução de aproximadamente 40% no teor de ferro bivalente nos primeiros 30 segundos de contato. Tal fato justifica-se pela provável oxidação do ferro devido ao contato com o oxigênio atmosférico.

TABELA 6. Valores médios da concentração de ferro bivalente remanescente após contato com a mistura de zeólita e areia.

Proporção de zeólita na mistura com areia (base volume)	Tempo de contato (s)				
	15	30	45	60	120
0% zeólita	4,00 a	3,07 a	3,13 a	3,17 a	3,00 a
25% zeólita	0,17 b	0,20 b	0,00 b	0,03 b	0,20 b
50% zeólita	0,37 b	0,13 b	0,10 b	0,13 b	0,20 b

Médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem entre si pelo teste de Scott & Knott, a 5% de probabilidade.

Para as misturas contendo 25 e 50% de zeólita observa-se que, transcorridos apenas 15 segundos de contato, houve uma remoção de aproximadamente 95% de ferro bivalente da solução. Observa-se ainda que, independentemente do tempo de contato adotado, a remoção de ferro foi sempre da ordem de 95%.

Segundo Fungaro & Silva (2002), a relação da massa de zeólita por volume de solução é um importante fator para a melhor eficiência de remoção do elemento desejado. Assim, quanto maior for a razão (massa de zeólita/volume da solução) melhor será a eficiência de remoção do elemento. Todavia, isto não ocorreu nesse experimento, visto que o potencial de remoção de ferro bivalente para as misturas contendo 25 e 50% (em volume) de zeólitas não diferiram estatisticamente. Ou seja, a maior quantidade de zeólitas na mistura, contendo 50% desta, não implicou em maior remoção de ferro bivalente da solução.

Dessa forma, levando-se em consideração as condições econômicas e de otimização do sistema, pode-se indicar a concentração de 25%, em volume, de zeólita no meio de contato (areia + zeólita) como sendo a ideal para utilização em filtros de areia. Uma vez feita esta constatação, as avaliações a serem feitas nos capítulos subseqüentes serão realizadas trabalhando-se apenas com a mistura de 25% de zeólita e 75% de areia, base volume.

## **6 CONCLUSÃO**

Para as condições do experimento (regime estático), o uso de zeólitas misturadas à areia na proporção de 1:3 (25%), em volume, mostrou-se tecnicamente viável para a remoção de ferro bivalente da água de irrigação, podendo-se chegar, independentemente do tempo de contato, a uma remoção de até 95%.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIROLDI, R. P. da S. **Eficiência dos meios filtrantes disco e manta sintética não tecida em fertirrigação por gotejamento.** 2003. 204 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CLESCERI, L.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. **Standard Methods for examination of water and wastewater.** 20. ed. Washington: American Public Health Association, 1998.

CONTROLLMASTER. Disponível em: <[http://www.controllmaster.com.br/mf574\\_desc.asp](http://www.controllmaster.com.br/mf574_desc.asp)>. Acesso em: 12 jan. 2006.

CORDEIRO, E. A. **Influência do tratamento de água ferruginosa no desempenho de sistema de irrigação por gotejamento.** 2002. 92 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

DEGREMONT. **Manual Técnico Del Agua.** Bilbao: Grijelmo, 1979. 1217 p.

FRANCISCHETTI, J. **Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos Através da Filtração Adsorptiva.** Florianópolis: UFSC, 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água, **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6B, p. 1081– 085, nov./dez. 2002.

KATSOYIANNIS, I. A., ZOUBOULIS, A. I., Removal of Arsenic from Contaminated Water Sources by Sorption onto Iron-oxide-coated Polymeric Materials. **Water Research**, Oxford, v. 36, n. 20, p. 5141-5155, Dec. 2002.

MADEIRA, V. S.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. de F. P. M. **Utilização de carvão adsorvente para a remoção de íons ferro em águas naturais.** Disponibilizado em: <<http://www.meiofiltrante.com.br>>. Acesso em: set. 2006.

PERGHER, S. B. C.; CAOVILLA, M.; DETONI, C. Remoção de  $\text{Cu}^{+2}$  de soluções aquosas em zeólita NaX: efeito da granulometria. **Química Nova**, São Paulo, v. 8, n. 3, p. 397-401, maio/jun. 2005.

RÖNNHOLM, M. R.; WÄRNA, J.; VALRAKARI, D.; SALMI, T.; LAINE, E. Kinetics and mass transfer effects in the oxidation of ferrous sulfate over doped active carbon. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 66, n. 2-4, p. 447- 452, Mar. 2001.

SHARMA, S. K.; MENDIS, B. S.; GREETHAM, M. R.; SCHIPPERS, J. C. Modelling adsorptive iron removal in filters. **Water Supply**, Amsterdam, v. 18, n. 1-2, p. 604-608, 2000.

SHARMA, S. K.; KAPPELHOF, J.; GROENENDIJK, M.; SCHIPPERS, J. C.; Comparison of physicochemical iron removal mechanisms in filters. **Journal Water Supply Research and Technology – Aqua**, London, v. 50, n. 4, p. 187-198, Aug. 2001.

## **CAPÍTULO III**

### **EFICIÊNCIA DE ZEÓLITAS ADICIONADAS A FILTROS DE AREIA NA REMOÇÃO DE FERRO DA ÁGUA DE IRRIGAÇÃO**

#### **1 RESUMO**

Para garantir uma boa eficiência na irrigação das plantas, os sistemas de irrigação localizada devem possuir unidades de tratamento de água eficientes. Existem várias técnicas convencionais comumente utilizadas para tratamento de águas com concentrações elevadas de ferro, contudo a adsorção carece de uma atenção especial, visto que em muitos casos proporciona altas porcentagens de remoção deste metal da água de irrigação. O presente trabalho objetivou avaliar a eficiência da zeólita na remoção de ferro bivalente da água de irrigação, em condições dinâmicas, quando adicionada a filtros de areia. Para tanto, filtros de PVC 100 mm, com 10 cm de diâmetro e 55 cm de altura, foram construídos e preenchidos com mistura de zeólita + areia, na proporção de 1:3 em volume. Para a condução do experimento, adotou-se uma vazão de 500 L h<sup>-1</sup> e uma pressão de serviço de 200 kPa. Os resultados permitiram verificar uma eficiência média de remoção de ferro bivalente pelas zeólitas de 98%.

## **2 ABSTRACT**

### **IRON REMOVAL EFFICIENCY IN IRRIGATION WATER BY USE OF ZEOLITES IN MEDIA FILTERS**

Efficient water treatment systems are needed for good irrigation. Several conventional techniques have been commonly used to remove iron in water treatment, but a special attention may be given to adsorptive treatment because it provides high iron removal percentages in irrigation water. This work has the objective to evaluate the iron removal efficiency in irrigation water under dynamic conditions, when zeolites are added to media filters. PVC filters were built, with 10 cm of diameter and 55 cm of height, and they were filled out with a sand-zeolite mixture in proportion 3:1 in volume. A water flow of 500 L h<sup>-1</sup> was set with pressure of 200 kPa at experiment conduction. Results allowed to verify that iron removal efficiency of zeolites can reach as much as 98%.

### 3 INTRODUÇÃO

A utilização da irrigação por gotejamento no setor agrícola vem crescendo consideravelmente devido a suas características de menor consumo de água e energia, apresentando-se como uma excelente opção ao produtor rural. Entretanto, um freqüente problema encontrado neste tipo de sistema de irrigação é o entupimento de emissores que está diretamente relacionado com a qualidade da água e a eficiência do sistema de filtragem (Ribeiro et al., 2005).

Dessa forma, para garantir uma boa eficiência na irrigação das plantas, os sistemas de irrigação localizada devem possuir unidades de tratamento de água eficientes, ressaltando-se que a utilização de filtros se constitui numa prática geralmente essencial, e também a mais econômica, para se tratar a água de irrigação e evitar a ocorrência de entupimento dos emissores.

No Brasil é relativamente comum a existência de águas que contêm elevados teores de ferro. A utilização destas águas na irrigação localizada pode provocar sérios problemas de entupimento, sobretudo quando presente na forma reduzida, podendo precipitar-se no interior das tubulações quando oxidado.

Existem várias técnicas convencionais comumente utilizadas para tratamento de águas com concentrações elevadas de ferro, contudo a adsorção merece uma atenção especial, visto que proporciona altas porcentagens de remoção deste metal da água de irrigação. Logo, a filtragem associada à adsorção (filtração adsortiva) pode proporcionar água de ótima qualidade.

Dentre os sistemas de filtragem normalmente utilizados em irrigação localizada, destacam-se os filtros de areia (Soccol, 2003), que se caracterizam pela eficiência na remoção de sólidos suspensos, algas e outros materiais orgânicos, areia fina e partículas de silte (Lima, 1999), sendo recomendados para águas ferruginosas que sofreram tratamento oxidante. E dentre os meios

adsorventes disponíveis, destacam-se as zeólitas, pela sua eficiência e potencial de remoção de metais solúveis. Uma vez adicionada ao filtro de areia convencional, a zeólita tende a proporcionar uma redução significativa na concentração de ferro da água de irrigação tratada por filtração adsortiva.

Entretanto, a eficiência na remoção de ferro dependerá do poder de adsorção apresentado pela zeólita, sendo vários os fatores que afetam a capacidade de adsorção e sua cinética, como a vazão do sistema de irrigação, que irá determinar o tempo de contato entre a água de irrigação e o meio filtrante (areia + zeólita), podendo vir a influenciar a capacidade de adsorção de ferro pela zeólita.

Dentro desse contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da zeólita na remoção de ferro bivalente da água de irrigação, em condições dinâmicas, quando adicionada em filtros de areia.

#### 4 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Hidráulica do Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras, utilizando-se, como meio filtrante, mistura de zeólitas da marca CONTROLL MF 574 com areia (Tabela 5) na proporção de 1:3 (25%), em volume.

Os filtros de areia foram construídos com 10 cm de diâmetro e 55 cm de altura utilizando-se tubos PVC 100 mm, conexões de PVC, registros e crepina. Os filtros foram montados sob uma estrutura triangular, feitas de cantoneiras, onde se dispuseram três pares de filtros interligados entre si (Figura 5).

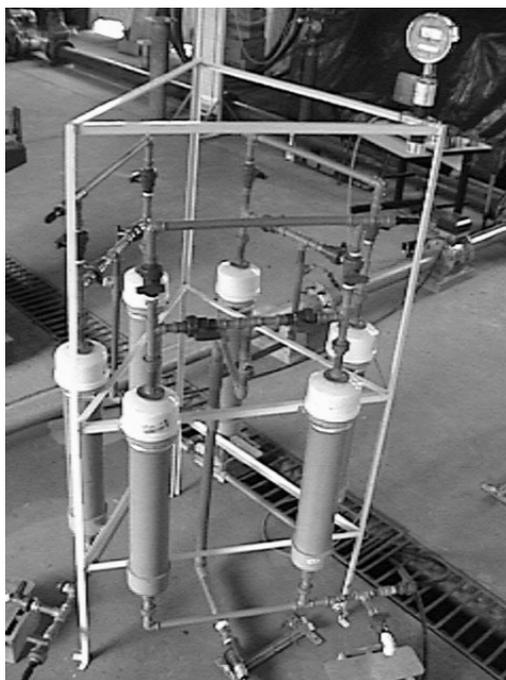


FIGURA 5. Filtros de areia utilizados no experimento.

Os filtros foram preenchidos com a mistura de zeólita e areia, na proporção de 1:3 em volume, sendo que apenas 80% do volume total do filtro foi ocupado, deixando-se o restante para expansão do material durante o processo da retrolavagem.

Conforme resultados obtidos no Capítulo II, o tempo mínimo de contato para que ocorra remoção de ferro da água pela mistura de areia e zeólita é de 15 segundos. Neste experimento, a extensão da camada de areia e zeólita no interior do filtro é igual a 44 cm (80% da altura do filtro). Portanto, para que a solução de ferro bivalente atravesse a camada de areia e zeólita do filtro em 15 segundos, é necessário que a velocidade da solução seja de  $105,6 \text{ m h}^{-1}$ .

Pela equação da continuidade,  $Q = V.A$ , ou seja, a vazão é igual ao produto da velocidade de fluxo pela área da seção transversal do filtro. Os filtros utilizados neste experimento apresentam diâmetro de 10 cm, o que resulta numa área da seção transversal igual a  $7,85 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ . Logo, para os valores anteriormente citados de velocidade e área da seção transversal, obtém-se uma vazão igual a  $829 \text{ L h}^{-1}$ .

Portanto, a vazão máxima permitida para que ocorra remoção de ferro da água pela mistura de areia zeólita, para os filtros utilizados neste experimento, é igual a  $829 \text{ L h}^{-1}$ . Esta vazão máxima está relacionada ao tempo mínimo de contato (15 s) verificado no capítulo anterior, no qual os ensaios de avaliação de remoção de ferro bivalente da água de irrigação foram realizados sob condições estáticas.

Como o presente capítulo refere-se à avaliação da remoção de ferro bivalente da água de irrigação sob condições dinâmicas, para a condução do experimento, os registros da tubulação e da motobomba foram regulados para permitir uma vazão de  $500 \text{ L h}^{-1}$ . Este valor corresponde a um tempo de contato da solução com a mistura de areia e zeólita no interior do filtro de

aproximadamente 25 segundos, que é superior ao tempo mínimo de contato verificado para as condições estáticas.

Conforme Bernardo et al. (2005), os sistemas de irrigação por gotejamento são constituídos por emissores que trabalham a pressões variando entre 50 e 250 kPa. Neste experimento, as regulagens do sistema foram feitas de forma a obter-se uma pressão de serviço de 200 kPa.

Para alimentação dos filtros foram utilizados dois reservatórios de fibrocimento, cada um deles com capacidade de 1 m<sup>3</sup>, nos quais foi colocada solução de sulfato ferroso amoniacal com concentração equivalente a 5 ppm de ferro bivalente. Os dois reservatórios foram interligados à motobomba de modo que ora bombeava-se solução de um reservatório e ora bombeava-se do outro. À medida que um reservatório esvaziava-se, passava-se a se bombear a solução do outro.

Tomadas d'água foram instaladas próximo à entrada e a saída dos filtros para a coleta de amostras para a determinação da concentração de ferro bivalente. A cada 5 minutos, foram coletadas alíquotas de 100 cm<sup>3</sup> antes e após a passagem da solução pelo filtro para a determinação da concentração de Fe<sup>2+</sup>, repetindo-se o procedimento por 4 vezes.

Foi utilizado o método colorimétrico (Clesceri et al., 1998) para determinação da concentração de ferro bivalente nas amostras coletadas, usando-se um espectrofotômetro colorimétrico cuja curva-padrão de calibração está apresentada na Figura 3.

A eficiência da remoção de ferro bivalente da água de irrigação foi calculada pela seguinte expressão:

$$E = 100 \cdot (C_A - C_D)/C_A \quad (7)$$

em que:

$E$  = eficiência de remoção (%);

$C_A$  = concentração de ferro bivalente antes da passagem pelo filtro (ppm);

$C_D$  = concentração de ferro bivalente depois da passagem pelo filtro (ppm).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações médias de ferro bivalente observadas antes e depois dos filtros podem ser visualizadas na Figura 6.

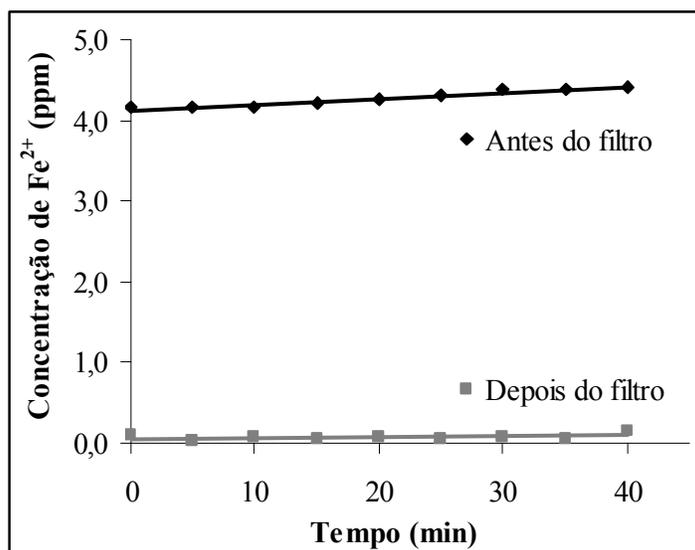


FIGURA 6. Concentração de ferro bivalente antes e depois da passagem da solução pelos filtros de areia.

A Tabela 7 apresenta os valores médios das concentrações observadas nos quatro testes realizados (Anexo 2A), bem como as eficiências de remoção do ferro bivalente. Constatou-se que a concentração da solução variou de 4,15 a 4,41 ppm de  $Fe^{2+}$  antes de passar pelo filtro, e de 0,02 a 0,14 ppm de  $Fe^{2+}$  depois de passar pelo filtro, resultando numa eficiência média de remoção de ferro bivalente pelas zeólitas de 98%. Os valores encontrados para o coeficiente de variação (CV) indicam que deveria ter sido feito um maior número de determinações depois da passagem pelo filtro de areia.

TABELA 7. Eficiência na remoção de ferro bivalente da água de irrigação pelas zeólitas adicionadas aos filtros de areia.

<b>t</b> <b>minutos</b>	<b>Antes do filtro</b>	<b>Depois do filtro</b>	<b>E</b> <b>%</b>
	----- concentração (ppm) -----		
0	4,15	0,09	97,88
5	4,15	0,02	99,44
10	4,15	0,08	98,10
15	4,22	0,06	98,68
20	4,25	0,08	98,14
25	4,32	0,06	98,71
30	4,38	0,08	98,19
35	4,38	0,06	98,73
40	4,41	0,14	96,75
<b>média</b>	4,27	0,07	98,29
<b>Desvio padrão</b>	0,11	0,03	0,75
<b>CV (%)</b>	2,48	44,94	0,76

Observa-se que os reservatórios continham solução com concentração equivalente de 5 ppm de  $Fe^{2+}$ . Entretanto, todas as amostras coletadas antes do filtro apresentaram concentração inferior a 5 ppm. Isto provavelmente pode ser atribuído a uma oxidação do ferro bivalente dentro dos reservatórios e no interior das tubulações à montante do sistema de filtragem, fazendo com que a solução chegasse à entrada dos filtros com uma concentração menor que 5 ppm.

Segundo Keller & Bliesner (1990), a partir de 0,3 ppm de ferro presente na água pode haver problemas com precipitação em um sistema de irrigação de gotejamento. Observa-se, portanto, que a concentração crítica de ferro (0,3 ppm) não foi verificada nas amostras coletadas após a passagem pelo filtro. Isto indica que os testes deveriam ter sido executados por um período superior a 40 minutos, para que fosse possível verificar quanto tempo seria necessário para

proceder à retrolavagem do filtro, que se daria no momento em que a concentração das amostras coletadas na saída do filtro se apresentasse superior a 0,3 ppm.

Cabe ressaltar que a vazão influencia o processo de adsorção do  $\text{Fe}^{2+}$ , pois ocorre a diminuição do tempo de contato entre zeólita e a solução quando se aumenta a vazão (Costodes-Taty et al., 2005). Além disso, de acordo com alguns pesquisadores (Costodes-Taty et al., 2005; Iglesias et al., 2004; Milan et al., 1997) as zeólitas saturam mais rapidamente quando submetidas a vazões elevadas.

## **6 CONCLUSÃO**

A adição de zeólitas aos filtros de areia, na proporção de 25% em volume, é uma alternativa eficiente para a remoção de ferro bivalente da água de irrigação em condições dinâmicas, apresentando eficiência média de remoção de 98%.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERNARDO, S.; SOARES, A. A.; MANTOVANI, E. C. **Manual de irrigação**. 7. ed. Viçosa, MG: UFV, 2005. 611 p.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard Methods for examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington: American Public Health Association, 1998.

COSTODES-TATY, V. C.; FAUDUET, H.; PORTE, C.; HO, Y. S. Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed bed column. **Journal of Harzadous Materials**, Amsterdam, B123, n. 1-3, p. 135-144, Aug. 2005.

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6B, p. 1081–1085, nov./dez. 2002.

IGLEZAKIS, V. J.; GRIGOROPOULOS, H. Effects of operating conditions on theremoval of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors. **Journal of Harzadous Materials**, Amsterdam, v. 112, n. 1-2, p. 37-43, Aug. 2004.

KELLER, J.; BLIESNER, R. D. **Sprinkler and trickle irrigation**. New York: . AnaviBook/Van Nostrand Reinhold, 1990. 652.

LIMA, M. M. **Desempenho de diferentes tipos de mantas sintéticas não tecidas na filtração da água para irrigação localizada**. 1999. 79 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MILAN, Z.; SANCHEZ, E.; WEILAND, C.; BORJA, R.; MAYARI, R.; ROVIROSA, N. Ammonia removal from anaerobically treated piggery manure by ion exchange in columns packed with homoionic zeolite. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 66, n. 1, p. 65-71, Jan. 1997.

RIBEIRO, T. A. P.; AIROLDI, R. P. da S.; PATERNIANI, J. E. S.; SILVA, M. J. M. da. Efeito da qualidade da água na perda de carga em filtros utilizados na irrigação localizada. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 9, n. 1, p. 1-6, jan./mar. 2005.

**SOCCOL, O. J. Construção e avaliação de hidrociclone para pré-filtragem da água de irrigação.** 2003. 89 p. Tese (Doutorado em Irrigação e Drenagem) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba.

## **CAPÍTULO IV**

### **ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE FERRO BIVALENTE EM MISTURA DE AREIA E ZEÓLITA**

#### **1 RESUMO**

A adsorção pode ser considerada como uma das técnicas mais efetivas no tratamento de águas contaminadas por metais pesados. Portanto, o presente estudo teve o objetivo de avaliar a adsorção de ferro bivalente sobre mistura de areia e zeólita na proporção de 3:1 em volume, através do uso de isotermas. Os ensaios foram realizados sob temperatura constante de 25,5°C, utilizando-se soluções aquosas em concentrações variando entre 0 e 5 ppm de ferro bivalente. Avaliaram-se os tempos de contatos de 24 horas e 7 dias, ajustando-se os resultados ao modelo de Freundlich para obtenção dos parâmetros de adsorção. Na faixa de concentração analisada, o equilíbrio foi descrito através de uma isoterma linear para ambos os tempos de contato, observando-se que o ferro bivalente foi altamente adsorvido pela mistura de areia e zeólita.

## **2 ABSTRACT**

### **BIVALENT IRON ADSORPTION ISOTHERM BY MIXTURE OF SAND AND ZEOLITE**

Adsorption is one of the most effective technologies to remove metals from water. The objective of this study was to evaluate bivalent iron adsorption on mixture of sand and zeolite, through isotherm determination. Assays were made under constant temperature of 25.5°C, utilizing bivalent iron solutions with concentrations varying from 0 to 5 ppm. Contact times of 24 hours and 7 days were evaluated, adjusting results to Freundlich model to obtain adsorption parameters. Results allowed to conclude that iron adsorption was well described through a linear isotherm for both contact times, verifying that bivalent iron presented high adsorption to the mixture of sand and zeolite.

## 3 INTRODUÇÃO

### 3.1 Adsorção

A adsorção refere-se a um fenômeno físico-químico em que as moléculas de uma fase fluida, chamada de adsorvato, são transferidas para a superfície de uma fase sólida, denominada adsorvente (Ruthven, 1984; Borba, 2006). Uma vez que o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Dessa forma, os sólidos que possuem grandes extensões de área superficial normalmente apresentam alta capacidade adsorvativa (Francischetti, 2004).

Quando as moléculas do adsorvato atingem a superfície do adsorvente, ocorre um desequilíbrio das forças de van der Waals que agem na superfície da fase sólida, gerando uma força residual que cria um campo de força que atrai e aprisiona a molécula do adsorvato. O tempo que a molécula de adsorvato fica aprisionada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (Homem, 2001).

No equilíbrio, o soluto adsorvido tem uma concentração parcial igual àquela existente na fase líquida em contato, portanto, com uma simples alteração na temperatura, concentração ou pressão de operação, o soluto pode ser facilmente removido do sólido (Peruch, 1997).

Conforme Ahmaruzzaman & Sharma (2005), a adsorção pode ser considerada como uma das técnicas mais efetivas no tratamento de águas, sendo este processo também usado na purificação de gases.

Segundo Barros (2001), a capacidade de adsorção e sua cinética são influenciadas por diversos fatores, dentre os quais se destacam:

- temperatura: quanto menor for a temperatura, maior a quantidade adsorvida;
- área superficial do sólido: quanto maior a área superficial disponível para a adsorção, maior será a quantidade de adsorvato adsorvida;
- concentração inicial: a velocidade de adsorção é proporcional à concentração inicial, uma vez que esta modifica o coeficiente de difusão;
- tamanho das partículas: quanto menor o tamanho das partículas, maior é a área disponível por volume de meio filtrante e, evidentemente, a superfície de contato para a adsorção, resultando em maior adsorção;
- velocidade de agitação: quando a agitação se faz presente, diminui-se a espessura da camada limite, aumentando assim o coeficiente de transferência de massa.

### **3.2 Isotermas de adsorção**

As isotermas de adsorção são curvas de concentração de solutos na fase sólida em função da concentração do soluto na fase fluida obtidas no equilíbrio, a uma determinada temperatura (Ciola, 1981). Geralmente são representadas por equações matemáticas que relacionam as concentrações de equilíbrio entre as fases numa dada temperatura (Kleinübing, 2006).

As isotermas de adsorção fornecem informações sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas que se deseja remover e se esta remoção desejada poderá ser obtida. As isotermas de adsorção também permitem estimar a quantidade máxima de adsorvato que será adsorvida e, ainda, é útil na avaliação do uso de um determinado adsorvente na remoção de

um adsorvato (contaminante) específico durante o tratamento de águas (Francischetti, 2004).

As isotermas de adsorção podem apresentar diferentes formas, sendo que cada tipo de isoterma apresenta características de um processo específico de adsorção (Figura 7). Nas isotermas lineares, a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. As isotermas que são côncavas para baixo são chamadas favoráveis à adsorção porque uma carga de adsorvato relativamente alta nos sólidos pode ser obtida em baixas concentrações de fluidos (Kleinübing, 2006).

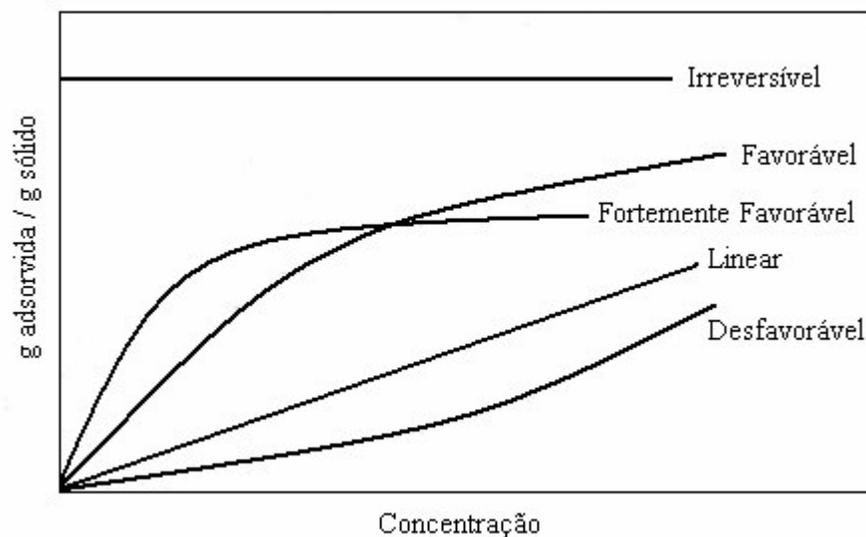


FIGURA 7. Tipos de isotermas de adsorção (McCabe et al., 2001).

Pode-se citar como tipo de isoterma muito favorável aquela cuja adsorção é irreversível, pois a quantidade adsorvida independe da concentração do adsorvato. As isotermas côncavas para cima são consideradas desfavoráveis à adsorção pelo fato de a carga de adsorvato adsorvida pelos sólidos ser relativamente baixa e também por conduzir a zonas de transferência de massa

relativamente longas no leito de contato. Estas isotermas são raras, mas são importantes quando o objetivo é o estudo dos processos de regeneração de adsorventes (Kleinübing, 2006).

Vários são os modelos encontrados na literatura para o tratamento dos dados de equilíbrio nos processos de adsorção, sendo as isotermas de Langmuir e Freundlich os modelos mais utilizados. A maior vantagem destes modelos é a sua simplicidade (Kleinübing, 2006).

### **3.2.1 Isoterma de Langmuir**

A isoterma de Langmuir é um modelo teórico que se fundamenta nas seguintes hipóteses:

1. todos os sítios do sólido possuem o mesmo nível de atividade para a adsorção (Borba, 2006; Kleinübing, 2006);
2. a adsorção em um sítio não influencia os sítios vizinhos, não havendo, portanto, interação entre as moléculas adsorvidas (Borba, 2006; Kleinübing, 2006);
3. cada sítio pode ser ocupado por somente uma molécula da espécie a ser adsorvida, sendo a adsorção limitada a uma monocamada (Ciola, 1981; Kleinübing, 2006);
4. o sólido adsorvente possui um número definido de sítios disponíveis para a adsorção de determinadas espécies, ou seja, as moléculas adsorvem e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados (Ciola, 1981; Kleinübing, 2006);
5. toda adsorção segue o mesmo mecanismo e cada adsorvente complexo tem a mesma estrutura (Kleinübing, 2006).

Para casos em que a adsorção ocorre em fase líquida, a expressão matemática que representa a isoterma de Langmuir é dada por:

$$S = \frac{q_m \cdot K_d \cdot C}{1 + K_d \cdot C} \quad (8)$$

em que:

S = quantidade de soluto adsorvida na fase sólida no equilíbrio ( $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$q_m$  = quantidade máxima de soluto adsorvida em solução por unidade de massa para formar uma monocamada completa de adsorção ( $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$K_d$  = constante de equilíbrio de adsorção da isoterma de Langmuir ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ );

C = concentração na fase líquida, no equilíbrio ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

Os parâmetros  $K_d$  e  $q_m$  são constantes e apresentam significado físico. O parâmetro  $K_d$  representa a razão entre as taxas de adsorção e dessorção. Portanto, elevados valores deste parâmetro indicam forte afinidade do íon pelos sítios do material adsorvente. O parâmetro  $q_m$  representa o número total de sítios disponíveis no material adsorvente (Borba, 2006). Assim, ambos os parâmetros refletem adequadamente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção.

Apesar de o modelo ter sido gerado para explicar situações de adsorção reversíveis, a equação de Langmuir pode refletir adequadamente sistema de adsorção irreversível. A isoterma de Langmuir ainda caracteriza-se pela formação de monocamada que indica a capacidade de saturação (Ko et al., 2001).

Mesmo apresentando algumas limitações, o modelo de Langmuir tem sido muito utilizado nos estudos de adsorção devido a sua simplicidade e conveniência na determinação da capacidade de adsorção (Kleinübing, 2006).

### 3.2.2 Isoterma de Freundlich

Utilizada para o ajuste de dados experimentais de adsorção de solutos em superfícies sólidas, a teoria de Freundlich foi desenvolvida com o objetivo de suprir a limitação da equação de Langmuir por assumir que a adsorção em um ponto da superfície do sólido adsorvente não influencia na adsorção do ponto (sítio) vizinho e que cada sítio pode reter somente uma molécula do adsorvato (Kleinübing, 2006).

Originalmente empírica, a equação de Freundlich é dada pela seguinte expressão:

$$S = K_d \cdot C^{1/n} \quad (9)$$

em que:

S = quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ( $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ );

C = concentração na fase líquida no equilíbrio ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ );

$K_d$  = constante de equilíbrio de adsorção da isoterma de Freundlich ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ );

n = constante relacionada à intensidade de adsorção (adimensional).

A isoterma de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente. Assim, o modelo permite a existência de uma cobertura superficial infinita, ou seja, considera a existência de uma estrutura em multicamadas (Reed & Matsumoto, 1993).

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição potencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes. Além disso, este modelo não se torna linear em baixas concentrações, mas permanece côncava ao eixo da concentração (Kleinübing, 2006).

Nesse contexto, o presente trabalho objetivou determinar a isoterma de adsorção do ferro bivalente sobre mistura de areia e zeólita, com o intuito de obter informações sobre a efetividade de adsorção das zeólitas, quando utilizadas em filtros de areia, para remoção de ferro da água de irrigação.

#### 4 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Análise de Águas do Departamento de Engenharia (LAADEG) da Universidade Federal de Lavras, utilizando-se, como sólido adsorvente, mistura de zeólitas da marca CONTROLL MF 574 com areia (Tabela 5) na proporção de 1:3 (25%), em volume.

Amostras constituídas de 201,5 g da mistura de zeólita e areia, previamente secas em estufa, foram pesadas e colocadas em frascos Becker de 500 cm<sup>3</sup> (Anexo 8B). Foram utilizados 21 frascos. Em seguida, adicionaram-se 250 cm<sup>3</sup> de solução aquosa de sulfato ferroso amoniacal em concentrações equivalentes variando entre 0 e 5 ppm de ferro bivalente. Em cada frasco foi adicionada solução com uma determinada concentração de ferro bivalente, sendo o intervalo de variação entre as concentrações iniciais igual a 0,25 ppm, ou seja, o primeiro frasco continha solução de 0 ppm de Fe<sup>2+</sup>, o segundo 0,25 ppm, o terceiro 0,5 ppm, o quarto 0,75 ppm, e assim por diante até chegar ao vigésimo primeiro frasco contendo solução de 5 ppm.

Os frascos Becker foram então colocados em uma caixa de isopor que foi hermeticamente fechada, sob temperatura de 25,5°C, para evitar contaminação da amostra e evaporação. Na lateral da caixa de isopor, instalou-se um termômetro de maneira que o bulbo ficou dentro da caixa e a escala de leitura do lado de fora (Anexo 7B), permitindo que o controle da temperatura fosse feito sem que a caixa tivesse que ser aberta e garantindo uma temperatura constante durante o ensaio.

Depois de transcorrido o tempo de contato de 24 horas, abriu-se a caixa de isopor e coletaram-se amostras da solução dos frascos para determinação da concentração remanescente de ferro bivalente, através do método colorimétrico

por meio de comparação visual (Clesceri et al., 1998). Não houve repetições nas determinações.

Repetiu-se todo o procedimento para o tempo de contato de 7 dias.

A quantidade de íons metálicos adsorvidos pela fase sólida foi determinada através do balanço de massa (Anexo 3A), conforme expressão:

$$S = (C_o - C_e) \cdot V / W \quad (10)$$

em que:

S = concentração de íons metálicos adsorvidos na fase sólida no equilíbrio ( $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$C_o$  = concentração inicial na fase líquida ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ );

$C_e$  = concentração ao final do tempo de contato pré-estabelecido ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ );

V = volume da solução em cada frasco ( $\text{cm}^3$ );

W = massa de adsorvente em cada frasco (g).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As isotermas de adsorção do ferro bivalente em mistura de areia e zeólita são mostradas na Figura 8.

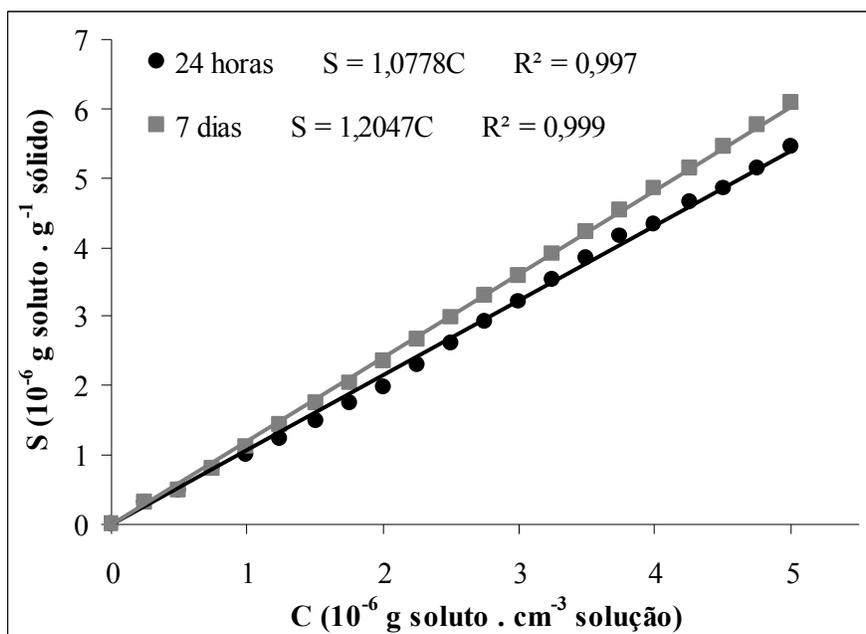


FIGURA 8. Isotermas de remoção de ferro bivalente em mistura de areia e zeólita.

Na faixa de concentração analisada e para os dois tempos de contato avaliados, o equilíbrio foi satisfatoriamente descrito por uma isoterma linear (modelo de Freundlich, com  $n = 1$ ), apresentando coeficientes de determinação ( $R^2$ ) iguais a 0,997 e 0,999, respectivamente, para os tempos de contato de 24 horas e 7 dias, indicando que as isotermas lineares podem ser utilizadas para descrever a adsorção de ferro bivalente em mistura de areia e zeólita.

As constantes de equilíbrio linear encontradas foram 1,0778 e 1,2047  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  para os tempos de contato de 24 horas e 7 dias, respectivamente. As condições de realização dos ensaios para determinação das isotermas influem nos valores encontrados para Kd.

Madeira (2003) obteve os parâmetros de equilíbrio para o ajuste do modelo teórico de Langmuir para a adsorção de ferro em carvão CARBOTRAT AP, encontrando um valor de  $710 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  para a constante de equilíbrio de adsorção (Kd) correspondente a uma quantidade máxima ( $q_{\text{máx}}$ ) de íons metálicos removidos no equilíbrio de  $2,07 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . O mesmo autor observou ainda que, para a concentração inicial de  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , a concentração final alcançada no sobrenadante com o uso da zeólita Controllmaster ( $2,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) foi bastante próxima do valor alcançado com o uso do carvão CARBOTRAT AP ( $3,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

A diferença entre as concentrações mínima e máxima utilizadas no experimento foi de 5 ppm. Nestas condições, o valor encontrado para “n” indica que a adsorção de ferro bivalente foi independente da concentração. Todavia, Jonge et al. (2001) relatam que ao se aumentar consideravelmente a diferença entre as concentrações mínima e máxima adotadas, os valores de n das isotermas podem diferir de um e caracterizarem isotermas com outro comportamento. Francischetti (2004), avaliando a remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da filtração adsortiva, também verificou que o equilíbrio da remoção de  $\text{Fe}^{2+}$  obedeceu ao modelo de isoterma linear.

De acordo com o modelo de Freundlich, a constante de equilíbrio é uma indicação da capacidade de adsorção do adsorvente, sendo que maiores valores da constante Kd representam uma maior afinidade do adsorvente com o metal (Sag et al., 2000). Desta forma, a constante de equilíbrio Kd, também denominada coeficiente de partição, permite identificar a capacidade de um meio em reter determinado soluto, possibilitando a estimativa da extensão de seu

movimento na fase líquida. Este coeficiente pode, portanto, ser entendido como uma medida da distribuição de equilíbrio entre as fases sólida e líquida de um dado meio poroso.

A relação entre as constantes de equilíbrio  $Kd_{7\text{dias}}/Kd_{24\text{horas}}$  é aproximadamente 1,12, indicando que a capacidade adsortiva de ferro bivalente pela mistura de areia e zeólita praticamente independe do tempo de contato adotado. Resultado semelhante referente à não-influência do tempo de contato da adsorção de ferro pelas zeólitas também foi apresentado no Capítulo II.

Duarte et al. (2002), com base nos resultados da aplicação de zeólita natural como adsorvente de metais pesados presentes em efluentes industriais, observaram que a quantidade removida de chumbo e cobre não variou significativamente com o aumento do tempo de contato.

Observou-se também que o ferro bivalente foi altamente adsorvido pela mistura de areia e zeólita, com eficiência na remoção superior a 80% para os dois tempos de contato avaliados (Anexo 4A).

## 6 CONCLUSÃO

A adsorção de ferro bivalente em mistura de areia e zeólita foi descrita satisfatoriamente, independentemente do tempo de contato, pelo modelo linear de Freundlich ( $n = 1$ ), apresentando coeficiente de partição médio de  $1,1412 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 14–24, July 2005.

BARROS, A. R. B. **Remoção de Íons Metálicos em Água Utilizando Diversos Adsorventes**. 2001. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. 2006. 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: USP/Moderna, 1981.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard Methods for examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington: American Public Health Association, 1998.

DUARTE, A. C. P.; LEAL, G. P.; MONTE, M. B. M.; LUZ, A. B. **Aplicação de zeólita natural como adsorvente de metais pesados presentes em efluentes industriais**. Rio de Janeiro: MCT/CTM/CTEC, 2002. (Comunicação Técnica elaborado para o XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. ).

FRANCISCHETTI, J. **Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos Através da Filtração Adsorviva**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

HOMEM, E. M. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado**. 2001. 112 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

JONGE, H.; JONGE, L. W.; JACOBSEN, O. H. YAMAGUSHI, T.; MOLDRUP, P. Glyphosate sorption in soils of different pH and phosphorus content. **Soil Science**, v. 166, p. 230-238, 2001.

KLEINÜBING, S. J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo.** 2006. 93 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

KO, D. C. K., PORTER, J. F., McKAY, G. Film-pore diffusion model for the fixed bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char. **Water Research**, v.35, p. 3876-3886, 2001.

MADEIRA, V. S. **Desenvolvimento de um carvão adsorvente para remoção de íons ferro em águas naturais.** Florianópolis: UFSC, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering.** 6. ed. New York: McGraw-Hill, 2001. 1114 p.

PERUCH, M. G. B. **Adsorção de Corantes Têxteis em Solução Aquosa sobre Carvão Ativado e Alumina Ativada.** 1997. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

REED, B. E.; MATSUMOTO, M. R. Modeling cadmium adsorption by activated carbon using the Langmuir and Freundlich isotherm expressions, **Separation Science and Technology**, v. 28, n. 13e14, p. 2179-2195, 1993.

RUTHVEN, D. M., **Principles of Adsorption and Desorption processes.** New York: John Wiley & Sons, 1984. 432 p.

SAG, Y.; ATAÇOGLU, I.; KUTSAL, T. Equilibrium Parameters for the Single and Multicomponent Biosorption of Cr (VI) and Fe (III) Ions on *Rhizopus arrhizus* in a Packed Column. **Hydrometallurgy**, v. 55, p. 165-179, 2000.

## **CAPÍTULO V**

### **DESLOCAMENTO MISCÍVEL DE FERRO BIVALENTE EM MISTURA DE AREIA E ZEÓLITA**

#### **1 RESUMO**

O deslocamento de fluidos miscíveis refere-se ao processo que ocorre quando um fluido se mistura com outro fluido ou soluto e o desloca, e seu conhecimento é bastante útil em estudos que objetivam pré-determinar quando um determinado meio adsorvente alcançará o ponto de saturação para um dado conjunto de condições. Com o intuito de se avaliar o deslocamento miscível do ferro bivalente em mistura de areia e zeólita e obter os parâmetros da equação do modelo dispersivo-convectivo que descreve a mobilidade de solutos num meio poroso, colunas de areia+zeólita na proporção de 3:1 em volume foram submetidas a ensaios baseados no movimento de soluções aquosas com concentração equivalente a 5 ppm de ferro bivalente, em condições de regime permanente. Verificou-se a eficiência do modelo dispersivo-convectivo em descrever a mobilidade de ferro bivalente na mistura de areia e zeólita, constatando-se elevada adsorção deste soluto pelo meio adsorvente, o qual apresentou fator de retardamento igual a 4,2 e coeficiente de dispersão hidrodinâmica igual a  $12.438 \text{ m}^2.\text{dia}^{-1}$ . Também foi possível estimar que a concentração relativa de ferro bivalente na mistura de areia e zeólita atinge o valor unitário, depois de transcorrido o tempo de 212,5 horas.

## 2 ABSTRACT

### **BIVALENT IRON MISCIBLE DISPLACEMENT IN MIXTURE OF SAND AND ZEOLITE**

Miscible displacement refers to the process that happens when a fluid is mixed with other fluid or solid and it moves through them. Miscible displacement knowledge is very useful in studies for determination of adsorbents saturation. In order to evaluate bivalent iron miscible displacement in mixture of sand and zeolite and to obtain equation parameters of the dispersive-convective model which describes particles mobility in a porous system, columns filled with mixture of sand and zeolite were utilized for experiments based on movement of solutions with equivalent concentration of 5 ppm of bivalent iron, under steady-state conditions. It was verified that dispersive-convective model was efficient to describe bivalent iron mobility in mixture of sand and zeolite. It was observed that the mixture of sand and zeolite presented high iron adsorption, with retardation factor equal to 4.2 and hydrodynamics dispersion coefficient equal to  $12,438 \text{ m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$ . It was also verified that bivalent iron relative concentration in the mixture of sand and zeolite would reach the unitary value, for the experimental conditions used, after 212.5 hours.

### 3 INTRODUÇÃO

Ao movimentar-se através de um meio poroso, a água leva consigo os solutos. Este processo que ocorre quando um fluido (ou soluto) se mistura com outro fluido e o desloca, caracteriza o deslocamento de fluidos miscíveis (Ferreira, 2001), que se dá pela ação combinada dos processos de difusão molecular, fluxo de massa e dispersão (Oliveira et al., 1999). A lixiviação de sais do perfil do solo é um exemplo de deslocamento miscível.

No deslocamento miscível de uma dada solução através de um meio poroso, uma parte dos solutos contidos na solução pode ser adsorvida ao meio e outra parte pode ser precipitada. Além disso, ao serem transportados, os solutos reagem entre si e interagem com a fração sólida do meio, podendo ocorrer uma sucessão de processos físicos e químicos inter-relacionados. Estas interações envolvem características químicas e físicas do meio e podem ser influenciadas por uma série de fatores como acidez, temperatura, potencial de oxi-redução, composição e concentração da solução (Prevedello, 1996).

O conceito de deslocamento de fluidos miscíveis tem sido empregado em estudos de movimento de solutos no solo (Oliveira et al., 1999), bem como em estudos que objetivam pré-determinar quando um determinado meio adsorvente alcançará o ponto de saturação para um dado conjunto de condições de um afluente (Weber Júnior & Liu, 1980).

A adição de zeólitas aos filtros de areia apresenta-se como uma maneira eficaz na remoção do ferro presente na água de irrigação. No entanto, com o passar do tempo, o meio adsorvente constituído por mistura de areia e zeólita tende a saturar, reduzindo seu potencial de adsorção e, conseqüentemente, sua eficiência na remoção de ferro. Atingida a saturação, as zeólitas não são mais capazes de remover o ferro da água de irrigação, sendo necessário,

periodicamente, proceder à recuperação das zeólitas, através de retrolavagem. A utilização do conceito de deslocamento de fluidos miscíveis apresenta-se como uma ferramenta útil para a previsão do momento em que a recuperação das zeólitas deverá ser realizada.

A análise do deslocamento de fluidos miscíveis é feita com base na determinação da curva de eluição, que pode ser avaliada de duas maneiras: qualitativamente, pela observação do formato da curva, e quantitativamente, pelo ajuste de um modelo matemático.

Na avaliação qualitativa das curvas de eluição (observação de seu formato), podem-se obter informações importantes sobre o comportamento do soluto (Alcântara, 1999).

Korte et al. (1976) construíram, para solos, um conjunto de curvas de eluição típicas, conforme mostrado na Figura 9. As curvas foram agrupadas em cinco padrões, denominados de A, B, C, D e E. Elementos retidos fracamente pelo solo, ou seja, com maior mobilidade, apresentam curvas de eluição do tipo A e B. Nestas curvas,  $C/C_0$  atinge o valor 1,0 rapidamente.

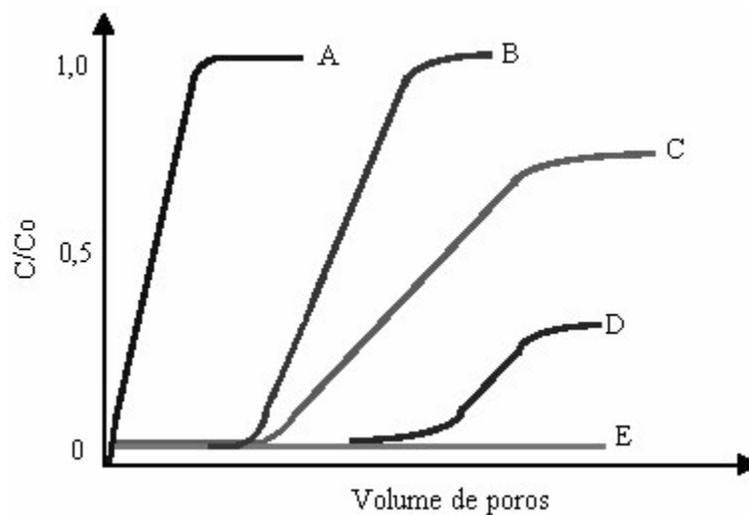


FIGURA 9. Diferentes formatos de curvas de eluição (Korte et al., 1976)

A concentração do soluto no efluente começa a aumentar mais rapidamente na curva A do que na B. Por sua vez, o aumento do soluto na curva B começa antes do que na curva C, e assim por diante. Solos que apresentam grande capacidade de reter os solutos apresentam curvas de eluição do tipo C e D. É importante observar que nas curvas C e D,  $C/C_0$  irá atingir o valor 1,0 depois de transcorrido muito tempo. Isto ocorre porque o solo retém fortemente o elemento, que não é facilmente recuperado no efluente. A curva do tipo E representa um solo com comportamento extremo, que não permite a passagem do elemento através da coluna. Este tipo de comportamento é encontrado freqüentemente em solos argilosos, principalmente quando concentrações iniciais do elemento aplicadas no topo da coluna são baixas (Korte et al., 1976).

A análise quantitativa das curvas de eluição pode ser feita pelo ajuste de um modelo matemático. Dentre os modelos utilizados na literatura técnico-científica, o modelo dispersivo-convectivo tem-se demonstrado eficiente para prever o movimento de solutos em meios porosos.

Considere uma coluna contendo o material adsorvente (meio poroso) e um fluxo contínuo de uma dada solução atravessando esta coluna. Como o fluxo do fluido é contínuo, o leito torna-se saturado em uma dada posição e a distribuição da concentração ou zona de transferência de massa é estabelecida conforme mostrado na Figura 10.

As concentrações de soluto nas fases fluida e sólida variam com o tempo e também com a posição no interior do leito. Inicialmente, a maior parte da transferência de massa ocorre próxima à entrada da coluna, onde o fluido entra em contato com o adsorvente. Caso a fase sólida esteja livre do adsorvato no início da operação, a concentração do mesmo na fase fluida decai exponencialmente com a distância para um determinado instante de tempo. Depois de decorrido um intervalo de tempo, o adsorvente próximo à entrada

torna-se saturado e a maior parte da transferência de massa ocorre dentro do leito (Borba, 2006).

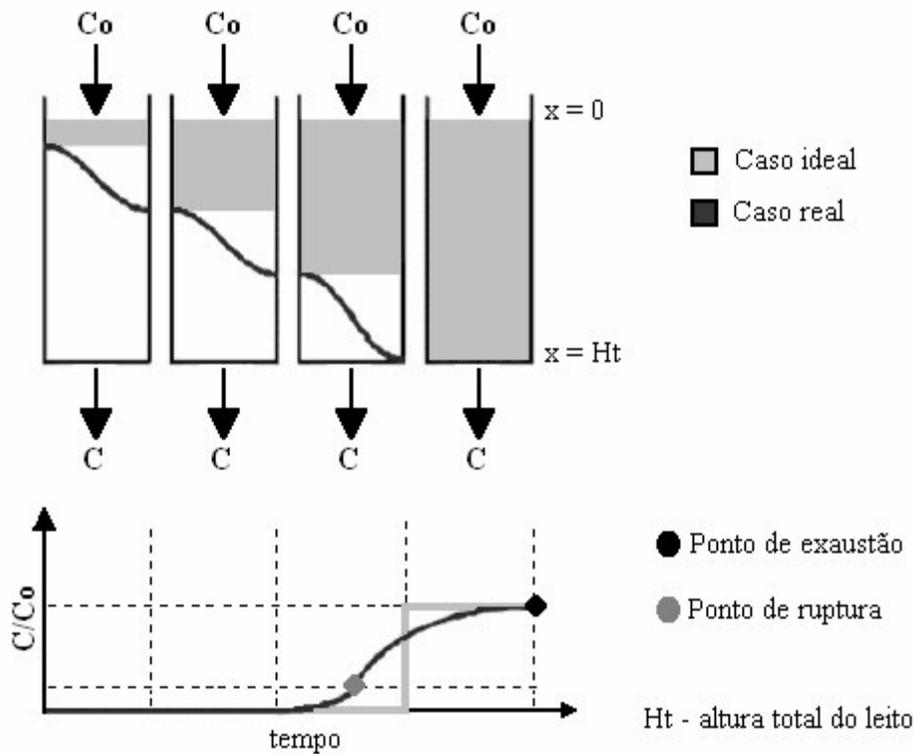


FIGURA 10. Representação da dinâmica de uma coluna de adsorção (Adaptado de Borba, 2006).

Em geral, a posição da curva de eluição ao longo do eixo do tempo depende da capacidade da coluna com relação à concentração de alimentação e à taxa de fluxo. A curva de eluição na condição ideal pode ser considerada uma função degrau para separações favoráveis, isto é, há um salto instantâneo da concentração do efluente de zero para a concentração de alimentação no momento em que a capacidade (saturação) da coluna é alcançada (Aksu & Gönen, 2003).

A curva de eluição na condição real apresenta a forma de um “S”. A região onde ocorre a mudança mais acentuada na concentração (trecho mais curvilíneo) delinea uma região da coluna na qual está ocorrendo a adsorção, sendo denominada de zona de transferência de massa (Borba, 2006).

O acompanhamento da forma da zona de transferência de massa é realizado por meio do monitoramento da concentração do efluente na saída da coluna. A curva de eluição é representada graficamente pela razão entre a concentração na saída da coluna (C) e a concentração na entrada ( $C_0$ ) *versus* o tempo de fluxo do fluido pela coluna (t).

No início do processo, as partículas sólidas estão livres do soluto e o material adsorve rapidamente o adsorvato no primeiro contato. Com o decorrer do processo, a zona de transferência de massa vai se deslocando para as regiões inferiores da coluna, fazendo com que esta região diminua com o tempo. Em um determinado tempo, praticamente metade da coluna está saturada com o soluto, porém a concentração do efluente é ainda praticamente igual a zero (Kleinübing, 2006).

Quando a zona de transferência de massa alcançar a parte inferior da coluna, e a concentração do soluto na saída da coluna aumentar sensivelmente, tornando-se diferente de zero, diz-se que o sistema atingiu o ponto de ruptura. Geralmente o ponto de ruptura é considerado como sendo igual 5% da concentração inicial do soluto (Kleinübing, 2006).

O ponto de exaustão ocorre quando a zona de transferência de massa atinge a parte mais baixa da coluna e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta rapidamente e depois mais lentamente até igualar-se substancialmente ao valor da concentração inicial da solução (Kleinübing, 2006).

A zona de transferência de massa se move de maneira homogênea e velocidade constante quando a taxa de alimentação da carga no sistema é

constante. Quanto menor for o comprimento da zona de transferência de massa, mais próxima da idealidade (função degrau) o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de remoção. Se a zona de transferência de massa é estreita, a curva será mais inclinada, enquanto que, se a zona de transferência de massa for mais ampla, a curva de eluição será mais alongada (Kleinübing, 2006).

O modelo dispersivo-convectivo descreve essas variações de concentração do soluto com a posição e com o tempo (Oliveira et al., 1999), sendo representado pela seguinte equação diferencial:

$$\frac{\partial \theta R C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \varepsilon q \frac{\partial C}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_m \frac{\partial C}{\partial x} \right] - \frac{\partial q C}{\partial x} \quad (11)$$

em que:

$\theta$  = umidade volumétrica ( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ );

R = fator de retardamento (adimensional);

C = concentração do soluto na fase líquida ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ );

$\varepsilon$  = dispersividade (cm);

q é o fluxo de fluido ( $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$ );

$D_m$  = coeficiente de difusão molecular do soluto ( $\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ );

t = tempo (h);

x = posição da frente de caminhamento (cm).

A soma das parcelas referentes aos efeitos dispersivo-difusivo na Equação 11 permite uma simplificação em termos de parâmetros. Para tanto, as seguintes considerações devem ser feitas:

- 1) o fluxo é permanente, ou seja,  $\theta$  e q não variam com a posição nem com o tempo;
- 2) a densidade aparente do meio adsorvente não varia com o tempo;

3) a adsorção do soluto pelo adsorvente é descrita por uma isoterma linear.

A partir dessas considerações, é possível simplificar a Equação 11:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (12)$$

em que:

D = coeficiente de dispersão hidrodinâmica ( $\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ );

v = velocidade média da solução no poro ou velocidade convectiva ( $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

A Equação 12 representa a equação diferencial geral do modelo dispersivo-convectivo (van Genuchten & Wierenga, 1976), que descreve o movimento de solutos em um meio poroso, apresentando como principais parâmetros o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) e o fator de retardamento (R).

Segundo van Genuchten et al. (1974), o coeficiente de dispersão-difusão, também denominado coeficiente de dispersão hidrodinâmica, coeficiente de difusão aparente ou dispersão longitudinal, é um parâmetro físico da equação do transporte de solutos que expressa dois fenômenos de transporte aditivos: a dispersão mecânica, que representa o movimento diferenciado de solutos no solo, proporcionado por variações na velocidade de deslocamento da solução dentro dos poros individuais e entre poros de diferentes formas, diâmetros médios e direções; e a difusão iônica, que é o movimento térmico natural de constituintes dissolvidos e que ocorre em razão da existência de gradientes de concentração.

Campos & Elbachá (1991) definem o fator de retardamento como a capacidade de retenção ou efeito tampão do meio adsorvente, para um elemento

ou composto existente em um fluido. Para Valocchi (1984), o fator de retardamento representa a defasagem entre a velocidade de avanço do soluto e a velocidade de avanço da frente de molhamento da solução percolante; desta forma, sendo o fator de retardamento um parâmetro que, indiretamente, expressa a capacidade do meio adsorvente em reter íons, fica clara sua dependência em relação às interações entre a fase líquida e a fase sólida, durante a percolação da solução no meio adsorvente.

O fator de retardamento pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$R = 1 + \frac{\rho g \cdot K_d}{\theta} \quad (13)$$

em que:

$\rho g$  = densidade global do meio poroso ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ );

$K_d$  = coeficiente de partição do produto entre as fases líquida e sólida do meio poroso, que é igual ao coeficiente de equilíbrio de adsorção da isoterma linear ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Observa-se que, se  $K_d$  é igual a zero, o soluto não é adsorvido. Desta forma, pela Equação 13, quando  $K_d = 0$ ,  $R = 1$ . Portanto, quando o fator de retardamento for igual a um, subentende-se que o soluto não interage com o meio adsorvente.

Enfim, a Equação 12 descreve o transporte de solutos, em meio poroso saturado, para o caso unidimensional, devido aos mecanismos da convecção e dispersão. Como solução dessa equação tem-se a concentração  $C$  no espaço e no tempo;  $C(x, t)$  (Freeze & Cherry, 1979). Existem inúmeras soluções analíticas para as formas mais simples da equação do transporte. No entanto, na maioria das situações de campo, análises bi ou tri-dimensionais são necessárias, além de, as velocidades não serem uniformes e as dispersividades variarem no espaço.

Para estas condições métodos numéricos devem ser utilizados para obter-se a solução (Freeze & Cherry, 1979). Para o caso representado na Figura 10, que esquematiza o ensaio de coluna (fluxo permanente, unidimensional), as condições de contorno são descritas matematicamente como:

- 1) Para  $t = 0$  e  $0 \leq x \leq Ht$ ,  $C(x,0) = 0$ ;
- 2) Para  $t > 0$  e  $x = 0$ ,  $C(0,t) = C_0$ ;
- 3) Para  $t > 0$  e  $x = Ht$ ,  $C(Ht, t) = C$ .

Para essas condições de contorno, a solução da Equação 12 para um meio poroso saturado homogêneo, segundo Parker & van Genuchten (1984), é dada por:

$$C/C_0 = A(x,t) - B(x, t) \quad (14)$$

$$A(x,t) = 0,5 \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{R \cdot x - v \cdot t}{\sqrt{4 \cdot D \cdot R \cdot t}}\right) + \left(\sqrt{\frac{v^2 \cdot t}{\pi \cdot D \cdot R}}\right) \cdot \exp\left[\frac{(R \cdot x - v \cdot t)^2}{-4 \cdot D \cdot R \cdot t}\right] \quad (15)$$

$$B(x,t) = 0,5 \cdot \left(1 + \frac{v \cdot x}{D} + \frac{v^2 \cdot t}{D \cdot R}\right) \cdot \exp\left(\frac{v \cdot x}{D}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{R \cdot x + v \cdot t}{\sqrt{4 \cdot D \cdot R \cdot t}}\right) \quad (16)$$

em que:

$C/C_0$  = concentração relativa (adimensional);

$\operatorname{erfc}$  = função erro-complementar.

Tsuboyama et al. (1994), realizando experimentos de campo e laboratório, obtiveram bons ajustes entre os dados experimentais e os valores simulados pelo modelo dispersivo-convectivo.

O fator de retardamento e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica são geralmente determinados com base em ensaios de laboratório em coluna de lixiviação. Os ensaios em coluna de lixiviação referem-se à medição dos

parâmetros de transporte, que descrevem a migração de espécies químicas através de um meio poroso, em condições controladas de laboratório (Shackelford, 1995). Estes ensaios são de simples execução, mas podem ser demorados e onerosos, já que requerem medições periódicas que, em alguns casos, podem levar algumas semanas ou até meses.

O método mais utilizado para determinação dos parâmetros R e D do modelo dispersivo-convectivo consiste em medir concentrações instantâneas em função do tempo, determinar a curva de eluição e aplicar um modelo analítico na determinação do fator de retardamento e do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (Azevedo et al., 2005).

Nesse contexto, o presente trabalho objetivou estudar o deslocamento miscível do ferro bivalente em mistura de areia e zeólita, obtendo o fator de retardamento e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, visando pré-determinar o ponto de saturação da mistura de areia e zeólita e o momento ideal de proceder à retrolavagem do filtro e à recuperação das zeólitas.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado no Laboratório de Relação Água-Solo-Planta e no Laboratório de Análise de Águas, ambos pertencentes ao Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras, utilizando-se como meio adsorvente mistura de zeólitas da marca CONTROLL MF 574 com areia (Tabela 5) na proporção de 1:3 (25%), em volume.

Para a obtenção dos parâmetros da equação de transporte de soluto em coluna de leito fixo, utilizou-se tubo de aço inox com 6,94 cm de diâmetro interno e 8,23 cm de altura, preenchido com a mistura de zeólita e areia.

O preenchimento da coluna foi executado de forma a proporcionar uniformidade e homogeneidade em toda sua extensão, adicionando-se a mistura de zeólita e areia em camadas de aproximadamente 2 cm de espessura, sendo cada camada sobreposta compactada por leve pressão com um disco de madeira.

A coluna foi preenchida com massa de zeólita+areia suficiente para se obter densidade global de  $1,46 \text{ g.cm}^{-3}$ . A densidade real da mistura de areia e zeólita foi determinada pelo método do picnômetro, segundo NBR-6508/84 da ABNT (Anexo 1A), obtendo-se o valor de  $3,05 \text{ g.cm}^{-3}$ . Estes valores de densidade global e real da mistura de zeólita e areia resultaram numa porosidade total igual a  $0,5204 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$  e num volume total de poros igual a  $162,06 \text{ cm}^3$  (Anexo 6A).

A coluna preenchida com a mistura de areia e zeólita foi transportada para o sistema de percolação de solutos (Figura 11) e interligada a frascos de Mariotte para a manutenção de uma vazão constante durante toda a execução do ensaio (Anexos 9B, 10B e 11B). No centro da extremidade superior da coluna foi colocado um pequeno defletor de metal de 10 mm de diâmetro para distribuir melhor o fluxo proveniente do condutor de borracha.

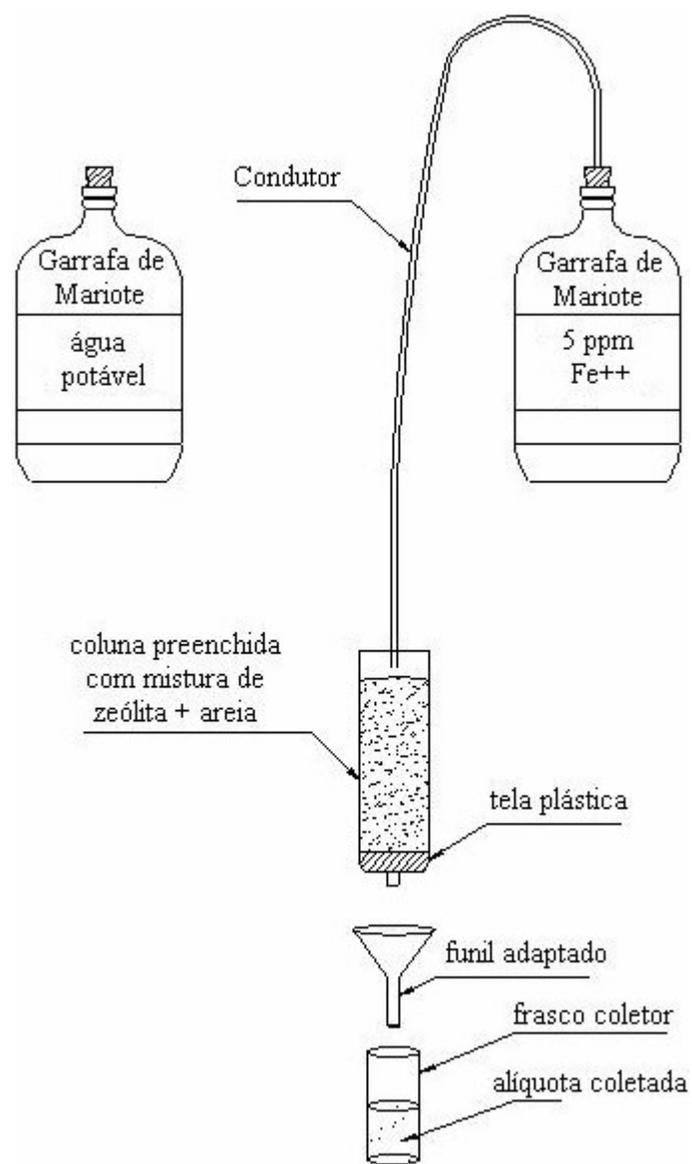


FIGURA 11. Visão esquemática do sistema montado para execução do ensaio de deslocamento miscível.

Cada frasco de Mariotte foi conectado à coluna de areia e zeólita por um condutor de borracha contendo um registro. A extremidade de cada condutor foi posicionada sobre o defletor localizado no topo da coluna.

Inicialmente, abriu-se o registro do frasco com água potável e promoveu-se a lixiviação da coluna com água potável, até estabelecer-se o escoamento permanente através da coluna. Nesta ocasião, determinaram-se a condutividade hidráulica ( $K_o$ ) e a velocidade convectiva ( $v$ ), obtendo-se os valores de 424,24  $\text{cm.h}^{-1}$  e 815,24  $\text{cm.h}^{-1}$ , respectivamente.

Uma vez atingida a condição de escoamento permanente, fechou-se o registro da garrafa de Mariotte contendo água potável e abriu-se o registro da outra garrafa, promovendo-se a percolação pela coluna de solução de sulfato ferroso amoniacal em concentração equivalente a 5 ppm (Co) de ferro bivalente.

A partir desse instante, amostras do percolado foram coletadas manualmente e seqüencialmente, em frascos numerados, em intervalos de tempo suficientes para se recolher amostras a cada 0,4937 volume de poros (80 ml).

A garrafa que continha água potável foi esvaziada, sendo em seguida preenchida com solução com 5 ppm de ferro bivalente. A partir deste momento, o experimento foi conduzido utilizando-se as duas garrafas preenchidas com solução de 5 ppm de ferro bivalente, trabalhando alternadamente. Imediatamente depois de acabar a solução de uma garrafa, abria-se o registro da outra e reabastecia a garrafa vazia, e assim consecutivamente, até o término do ensaio, promovendo-se então um fluxo contínuo da solução pela coluna.

A concentração de ferro bivalente das amostras coletadas de percolado foi determinada utilizando-se o método colorimétrico através de comparação visual (Clesceri et al., 1998).

Com os dados obtidos (Anexo 7A) construiu-se a curva de eluição do ferro bivalente em mistura de zeólita+areia com posterior ajuste do modelo dispersivo-convectivo. A determinação do valor do fator de retardamento ( $R$ )

foi feita utilizando-se a Equação 13 (Anexo 5A). De posse dos valores de concentração de ferro bivalente e do valor do fator de retardamento, e aplicando-se o método dos mínimos quadrados às Equações 14, 15, e 16, foi possível obter o valor do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 12 apresenta os pontos observados e a curva de eluição obtida pela solução analítica do modelo dispersivo-convectivo. Observa-se um bom ajuste do modelo dispersivo-convectivo aos dados observados experimentalmente.

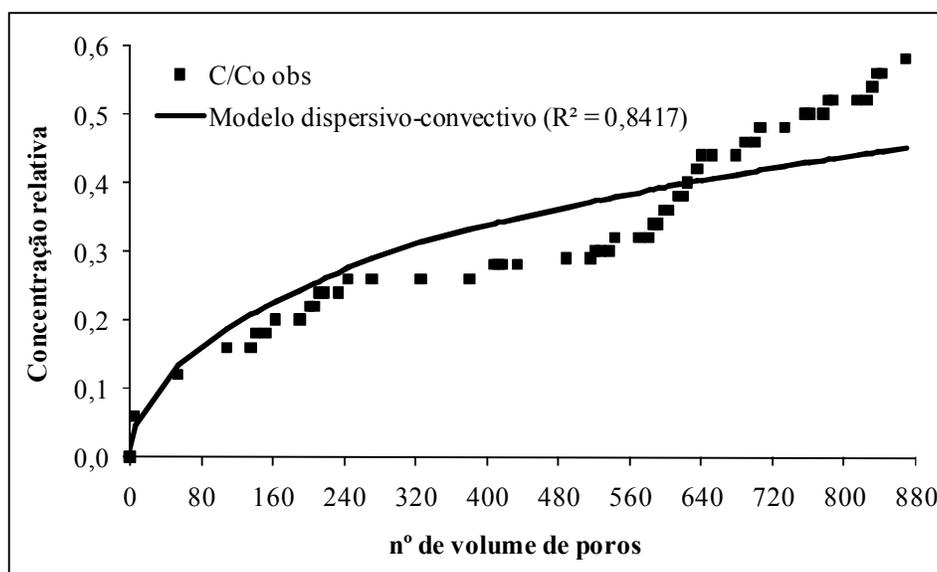


FIGURA 12. Curva de eluição de ferro bivalente em mistura de areia e zeólita.

Conforme Figura 9, a curva de eluição do ferro bivalente em mistura de areia e zeólita apresenta comportamento semelhante à curva do tipo C (curva que apresenta grande capacidade do meio adsorvente em reter elementos), diferenciando-se desta pelo fato de o valor da concentração relativa sair de zero e rapidamente atingir o valor 0,1. Isto pode ser justificado pela provável formação de caminhos preferenciais durante a percolação da solução pela

coluna, fazendo com que em um intervalo de tempo relativamente curto já fosse detectada a presença da solução na saída.

Segundo Nielsen & Biggar (1962), o número de volume de poros correspondente à concentração relativa 0,5 é uma primeira indicação, no sentido da existência ou não de interações soluto-meio adsorvente. Quando o valor correspondente a 0,5 da concentração relativa é 1,0 volume de poros, o soluto não está interagindo com o meio adsorvente. Por outro lado, quando o valor correspondente a 0,5 da concentração relativa é maior que 1,0 volume poroso, significa que, ao escoar através do meio adsorvente, parte do soluto é adsorvida, resultando num maior fator de retardamento e, conseqüentemente, maior interação soluto-meio adsorvente.

Pelo ajuste do modelo dispersivo-convectivo, observa-se que para 870 volumes porosos, o valor de concentração relativa é de 0,45; isto é, o valor de  $C/C_0$  ainda nem atingiu o valor de 0,5 e o volume poroso correspondente já é excessivamente maior que 1, indicando que existe uma elevada interação entre o ferro bivalente e o meio adsorvente utilizado (areia+zeólita).

Para a estimativa do fator de retardamento é necessário que se conheça o coeficiente de partição  $K_d$  das isotermas de adsorção. Como já foi visto anteriormente, a adsorção de ferro bivalente sobre mistura de areia e zeólita independe do tempo de contato. Portanto, para a estimativa do fator de retardamento, utilizou-se o valor médio de  $K_d$  obtidos para os tempos de contato de 24 horas e 7 dias, ou seja, adotou-se  $K_d = 1,1412 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  e obteve-se, pela Equação 13, fator de retardamento (R) igual a 4,2.

O fator de retardamento expressa a capacidade do meio adsorvente em reter um soluto durante um processo de escoamento de uma solução. Seu valor depende das interações entre o soluto e o meio adsorvente. Pela Equação 13, observa-se que o valor mínimo que pode ser obtido para o fator de retardamento é  $R = 1$ , o que se dá quando o coeficiente de partição do soluto é igual a zero.

Dessa forma, quando  $R = 1$  conclui-se que o soluto não interage com o meio adsorvente, ou seja, o adsorvente não é capaz de reter o soluto durante o processo de escoamento da solução.

Azevedo et al. (2005) constataram que a concentração da solução percolante pode influenciar na determinação do fator de retardamento, uma vez que, havendo sítios de cargas limitados nas colunas de lixiviação, quanto maior for a quantidade de cátions presentes na solução em percolação mais rápida deverá ser sua saturação iônica.

Conhecendo-se o valor de  $R$ , determinou-se o valor do coeficiente de dispersão aplicando-se o método dos mínimos quadrados à solução analítica do modelo dispersivo-convectivo (Equações 14, 15 e 16), encontrando  $D = 12.438 \text{ m}^2.\text{dia}^{-1}$ . Os valores de  $D$  tendem a aumentar com o aumento da taxa de fluxo (Corrêa et al., 1999; Chen & Wang, 2004). Durante a execução dos ensaios, o fluxo permaneceu elevado ( $q = 424,24 \text{ cm.h}^{-1}$ ), condicionando o alto valor de  $D$  encontrado.

Com o passar do tempo, o meio adsorvente constituído por mistura de areia e zeólita tende a saturar, reduzindo seu potencial de adsorção e, conseqüentemente, sua eficiência na remoção de ferro. Utilizando-se o modelo de deslocamento miscível ajustado aos dados experimentais é possível prever o momento em que a saturação do meio adsorvente ocorrerá. Portanto, para as condições deste estudo, fazendo-se  $C/C_0 = 1$  e substituindo-se nas equações 14, 15 e 16 os respectivos parâmetros por seus valores, estimou-se que a saturação da mistura de areia e zeólita deverá ocorrer após 212,5 horas ( $\approx 9$  dias), correspondente a 43.494 volumes porosos.

## **6 CONCLUSÃO**

A solução analítica do modelo dispersivo-convectivo descreveu bem a curva de eluição do ferro bivalente em mistura de areia e zeólita, sendo que a saturação do meio adsorvente, para as condições experimentais, deverá ocorrer depois de transcorrido o tempo de 212,5 horas.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSU, Z.; GONEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, Oxford, n. 1, p. 1-16, Sept. 2003.

ALCÂNTARA, M. A.K. de. **Eluviação de crômio (III) de resíduo de curtume em colunas de dois latossolos com diferentes texturas**. 1999. 188 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade estadual de Campinas, Campinas.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR-6508/84**: solo: determinação da massa específica dos grãos. Rio de Janeiro, 1984.

AZEVEDO, I. C. D.; NASCENTES, C. R.; MATOS, A. T. de; AZEVEDO, R. F. de. Determinação de parâmetros de transporte de metais pesados em Latossolo compactado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 9, n. 4, p. 623-630, out./dez. 2005

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. 2006. 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade estadual de Campinas, Campinas.

CAMPOS, T. M.; ELBACHÁ, A. T. Avaliação do fator de retardamento por adsorção no transporte de zinco em solos argilosos. In: SIMPÓSIO SOBRE BARRAGENS DE REJEITOS E DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS-REGEO'91, 1991, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: [s.n.], 1991. p.271-282.

CHEN, J. P.; WANG, L. Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed bed reactors. **Chemosphere**, v. 54, p. 397-404, 2004.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard Methods for examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington: American Public Health Association, 1998.

CORRÊA, M. M.; LIMA, L. A.; MARTINEZ, M. A.; RIGITANO, R. L. de O.; SAMPAIO, S. C. Deslocamento miscível de sulfona de aldicarbe em colunas de solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 3, n. 2, p. 217-221, set./dez. 1999.

FERREIRA, P. A. **Manejo de água planta em solos salinos**. 2001. (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. Englewood cliffs: Prentice Hall, 1979. 604 p.

KLEINÜBING, S. J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. 2006. 93 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

KORTE, N. E.; SKOPP, J.; FÜLLER, W. H.; NIEBLA, E. E.; ALESII, B. A. Trace element movement in soils. Influence of soil physical and chemical properties. **Soil Science**, Baltimore, v. 122, n. 6, p. 350-359, June 1976.

NIELSEN, D. R.; BIGGAR, J. W. Miscible displacement: III Theoretical considerations. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v. 26, n. 3, p. 216-211, May/June 1962.

OLIVEIRA, L. F. C. de; CARVALHO, D. F. de; FERREIRA, P. A. Comparação de metodologias de determinação do coeficiente de dispersão para o cloreto de cálcio em um latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 3, n. 1, p. 7-10, jan./abr. 1999.

PARKER, J. C.; GENUCHTEN, M. Th. van. Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments. **Bulletin Virginia Agricultural Experiment Station**, Virginia, n. 843, p. 96, 1984.

PREVEDELLO, C. L. **Física de solos com problemas resolvidos**. Curitiba: SAEFAS, 1996

SHACKELFORD, C. D. Cumulative mass approach for column testing. **Journal of Geotechnical Engineering**. New York, v. 121, n. 10, p. 696-703, Oct. 1995.

TSUBOYAMA, Y.; SIDLE, R.C.; NOGUCHI, S.; HOSODA, I. Flow and solute transport through the soil matrix and macropores of a hill slope segment. **Water Resources Research**, Washington, v. 30, n. 4, p. 879-890, Apr. 1994.

VALOCCHI, A. J. Describing the transport of ion-exchanging contaminants using an effective  $K_d$  approach. **Water Resource Research**, Washington, v. 20, n. 4, p. 499-503, 1984.

VAN GENUCHTEN, M. TH.; VAN DAVIDSON, J. M.; WIERENGA, P. J. An evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide movement through porous media. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 38, n. 1, p. 29-35, Jan./Feb. 1974.

VAN GENUCHTEN, M. Th.; WIERENGA, P. J. Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 40, n. 3, p. 473-480, May/June 1976.

WEBER JUNIOR, W. J.; LIU, K. T. Determination of mass transport parameters for fixed bed adsorbers, **Chemical Engineering Communications**, Reaing, v. 6, n. 1, p. 49-60, 1980.

## CAPÍTULO VI

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

Avaliou-se a remoção de ferro bivalente através de filtração em mistura de areia e zeólita na proporção de 3:1 em volume, visando sua aplicação no tratamento de águas utilizadas em sistemas de irrigação.

Foi utilizada a zeólita “CONTROLL MF 574”, que se caracteriza como um meio filtrante catalítico, desenvolvido pela “Controll Master”, para remoção de ferro, manganês, alumínio e sulfeto de hidrogênio em águas.

Os testes de remoção de ferro bivalente da água de irrigação, tanto para as condições estáticas quanto para as dinâmicas, mostraram que, com a utilização das zeólitas, independentemente do tempo de contato, a remoção dos íons metálicos foi sempre da ordem de 95%, indicando sua viabilidade para o tratamento de águas destinadas à irrigação localizada, face à redução do risco de obstrução dos emissores.

O equilíbrio da remoção dos íons metálicos foi ajustado ao modelo teórico de Freundlich. Os valores da capacidade de adsorção confirmaram que a mistura de areia e zeólita tem um grande potencial para ser utilizado como meio filtrante (adsorção e filtração) no tratamento de água para irrigação, apresentando alta capacidade para remoção de íons de ferro.

A remoção de íons ferro resulta da adsorção de oxigênio seguida pela oxidação de  $Fe^{2+}$ , catalisada pela superfície da zeólita. Os íons  $Fe^{3+}$  precipitam-se sobre o sólido, formando uma cobertura sobre a zeólita que também é capaz de adsorver o ferro solúvel. A cinética de remoção de íons de ferro foi modelada utilizando-se o modelo dispersivo-convectivo. Os valores obtidos para o fator de

retardamento e para o coeficiente de dispersão hidrodinâmica evidenciaram a elevada adsorção do ferro bivalente pelo meio adsorvente constituído por mistura de areia e zeólita.

Todos os testes realizados permitiram concluir que a adição de zeólitas a filtros de areia proporciona eficiência satisfatória na remoção de ferro em águas de irrigação.

O material de estudo deste trabalho possui alta aplicação tecnológica dentro da área da irrigação localizada. Entretanto, é preciso dar continuidade à pesquisa, avaliando-se o processo de recuperação das zeólitas, que ocorre basicamente por retrolavagens periódicas, conforme informações do fabricante.

Finalmente, como sugestões para trabalhos futuros têm-se:

- desenvolvimento do estudo com outros adsorventes;
- analisar a adsorção de outros metais neste mesmo tipo de zeólita;
- avaliar a influência da vazão no processo de adsorção do  $\text{Fe}^{2+}$  pela zeólita, visto que há uma diminuição do tempo de contato entre a zeólita e a solução quando se aumenta a vazão;
- determinação das isotermas, bem como da curva de eluição, adotando-se outros valores de C e Co;
- determinar as condições para realização da recuperação das zeólitas, estudando-se os ciclos de adsorção/regeneração de forma a compreender melhor o comportamento do sistema de filtração adsortiva, uma vez que a concentração da solução bem como a vazão, além de outros fatores, podem alterar a eficiência da remoção de íons metálicos e, assim, diminuir a vida útil do adsorvente.

## ANEXOS

ANEXO A	Página
TABELA 1A. Determinação da densidade real da mistura de areia e zeólita na proporção de 3:1 em volume .....	101
TABELA 2A. Transmitância (T), concentração (C) e determinação da eficiência de remoção de ferro bivalente da água de irrigação pelas zeólitas adicionadas aos filtros de areia .....	101
TABELA 3A. Determinação da isoterma de adsorção do ferro bivalente sobre mistura de areia e zeólita .....	103
TABELA 4A. Eficiência na remoção de ferro bivalente pelas zeólitas, observada nas isotermas de adsorção .....	105
TABELA 5A. Determinação do fator de retardamento (Equação 13) .....	106
TABELA 6A. Dados do experimento de deslocamento miscível do ferro bivalente em mistura de areia e zeólita .....	106
TABELA 7A. Determinação da curva de eluição do ferro bivalente sobre mistura de areia e zeólita .....	107

TABELA 1A. Determinação da densidade real pelo método do picnômetro da mistura de areia e zeólita na proporção de 3:1 em volume.

<b>Amostra</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Massa úmida de areia + zeólita (g)	15,8	27,1	27
Umidade da mistura de areia e zeólita (%)	0,2297	0,2297	0,2297
Massa seca de areia + zeólita (g)	15,7638	27,0379	26,9381
Massa do conjunto picnômetro + areia + zeólita + água (g)	166,59	176,07	173,99
Temperatura de ensaio (°C)	25	25	25
Massa do picnômetro + água (g)	155,90	158,00	155,90
Densidade da água (g.cm <sup>-3</sup> )	0,9970	0,9970	0,9970
Densidade real (g.cm <sup>-3</sup> )	3,0976	3,0059	3,0354
<b>Densidade real média (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>3,0463</b>		

TABELA 2A. Transmitância (T), concentração (C) e determinação da eficiência na remoção de ferro bivalente da água de irrigação pelas zeólitas adicionadas aos filtros de areia.

<b>Teste</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Antes do filtro</b>		<b>Depois do filtro</b>		<b>Eficiência %</b>
		<b>T %</b>	<b>C ppm</b>	<b>T %</b>	<b>C ppm</b>	
<b>1</b>	0	68	3,96	100	0,00	100,00
	5	68	3,96	99	0,00	100,00
	10	68	3,96	97	0,22	94,38
	15	68	3,96	97	0,22	94,38
	20	67	4,09	97	0,22	94,55
	25	67	4,09	97	0,22	94,55
	30	67	4,09	97	0,22	94,55
	35	65	4,35	97	0,22	94,88
	40	64	4,48	96	0,35	92,15

...continua...

TABELA 2A, Cont.

	0	66	4,22	99	0,00	100,00
	5	66	4,22	97	0,00	100,00
	10	66	4,22	100	0,00	100,00
	15	65	4,35	99	0,00	100,00
<b>2</b>	20	65	4,35	99	0,00	100,00
	25	65	4,35	99	0,00	100,00
	30	64	4,48	98	0,09	97,90
	35	65	4,35	100	0,00	100,00
	40	64	4,48	97	0,22	95,03
	0	67	4,09	96	0,35	91,40
	5	67	4,09	98	0,09	97,71
	10	67	4,09	98	0,09	97,71
	15	66	4,22	99	0,00	100,00
<b>3</b>	20	66	4,22	98	0,09	97,78
	25	65	4,35	99	0,00	100,00
	30	64	4,48	100	0,00	100,00
	35	65	4,35	99	0,00	100,00
	40	66	4,22	99	0,00	100,00
	0	65	4,35	99	0,00	100,00
	5	65	4,35	99	0,00	100,00
	10	65	4,35	99	0,00	100,00
	15	65	4,35	99	0,00	100,00
<b>4</b>	20	65	4,35	99	0,00	100,00
	25	64	4,48	99	0,00	100,00
	30	64	4,48	100	0,00	100,00
	35	64	4,48	99	0,00	100,00
	40	64	4,48	99	0,00	100,00

...continua...

TABELA 2A, Cont.

<b>Valores médios</b>	0	66,50	4,15	98,50	0,09	97,88
	5	66,50	4,15	98,25	0,02	99,44
	10	66,50	4,15	98,50	0,08	98,10
	15	66,00	4,22	98,50	0,06	98,68
	20	65,75	4,25	98,25	0,08	98,14
	25	65,25	4,32	98,50	0,06	98,71
	30	64,75	4,38	98,75	0,08	98,19
	35	64,75	4,38	98,75	0,06	98,73
	40	64,50	4,41	97,75	0,14	96,75

TABELA 3A. Determinação da isoterma de adsorção do ferro bivalente sobre mistura de areia e zeólita.

<b>Amostra</b>	<b>Co</b>	<b>Ce<sub>24 horas</sub></b>	<b>Ce<sub>7 dias</sub></b>	<b>V</b>	<b>W</b>	<b>S<sub>24 horas</sub></b>	<b>S<sub>7 dias</sub></b>
0	0,00	0,00	0,00	250	201,5	0,00	0,00
1	0,25	0,00	0,00	250	201,5	0,31	0,31
2	0,50	0,10	0,10	250	201,5	0,50	0,50
3	0,75	0,10	0,10	250	201,5	0,81	0,81
4	1,00	0,20	0,10	250	201,5	0,99	1,12
5	1,25	0,25	0,10	250	201,5	1,24	1,43
6	1,50	0,30	0,10	250	201,5	1,49	1,74
7	1,75	0,35	0,10	250	201,5	1,74	2,05
8	2,00	0,40	0,10	250	201,5	1,99	2,36
9	2,25	0,40	0,10	250	201,5	2,30	2,67
10	2,50	0,40	0,10	250	201,5	2,61	2,98

...continua...

TABELA 3A, Cont.

11	2,75	0,40	0,10	250	201,5	2,92	3,29
12	3,00	0,40	0,10	250	201,5	3,23	3,60
13	3,25	0,40	0,10	250	201,5	3,54	3,91
14	3,50	0,40	0,10	250	201,5	3,85	4,22
15	3,75	0,40	0,10	250	201,5	4,16	4,53
16	4,00	0,50	0,10	250	201,5	4,34	4,84
17	4,25	0,50	0,10	250	201,5	4,65	5,15
18	4,50	0,60	0,10	250	201,5	4,84	5,46
19	4,75	0,60	0,10	250	201,5	5,15	5,77
20	5,00	0,60	0,10	250	201,5	5,46	6,08

$C_0$  = concentração inicial ( $10^{-6}$  g de  $Fe^{2+}$  .  $cm^{-3}$  de solução);

$C_{e\ 24\ horas}$  = concentração após 24 horas ( $10^{-6}$  g de  $Fe^{2+}$  .  $cm^{-3}$  de solução);

$C_{e\ 7\ dias}$  = concentração após 7 dias ( $10^{-6}$  g de  $Fe^{2+}$  .  $cm^{-3}$  de solução);

$V$  = volume da solução ( $cm^3$ );

$W$  = massa de mistura de areia e zeólita em cada frasco (g);

$S_{24\ horas}$  = concentração de íons metálicos adsorvidos na fase sólida no equilíbrio, após 24 horas ( $10^{-6}$  g soluto/g sólido);

$S_{7\ dias}$  = concentração de íons metálicos adsorvidos na fase sólida no equilíbrio, após 7 dias ( $10^{-6}$  g soluto/g sólido).

TABELA 4A. Eficiência na remoção de ferro bivalente pelas zeólitas, observada nas isotermas de adsorção.

Amostra	Concentração	Concentração	Concentração	Remoção de Fe <sup>2+</sup>	
	Inicial	após 24 horas	após 7 dias	(%)	
	----- ppm -----			24 horas	7 dias
0	0,00	0,00	0,00	-	-
1	0,25	0,00	0,00	100,00	100,00
2	0,50	0,10	0,10	80,00	80,00
3	0,75	0,10	0,10	86,67	86,67
4	1,00	0,20	0,10	80,00	90,00
5	1,25	0,25	0,10	80,00	92,00
6	1,50	0,30	0,10	80,00	93,33
7	1,75	0,35	0,10	80,00	94,29
8	2,00	0,40	0,10	80,00	95,00
9	2,25	0,40	0,10	82,22	95,56
10	2,50	0,40	0,10	84,00	96,00
11	2,75	0,40	0,10	85,45	96,36
12	3,00	0,40	0,10	86,67	96,67
13	3,25	0,40	0,10	87,69	96,92
14	3,50	0,40	0,10	88,57	97,14
15	3,75	0,40	0,10	89,33	97,33
16	4,00	0,50	0,10	87,50	97,50
17	4,25	0,50	0,10	88,24	97,65
18	4,50	0,60	0,10	86,67	97,78
19	4,75	0,60	0,10	87,37	97,89
20	5,00	0,60	0,10	88,00	98,00

TABELA 5A. Determinação do fator de retardamento (Equação 13).

<b>Tempo de contato</b>	<b>Kd (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b><math>\rho_g</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>\theta^{**}</math> (cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>R</b>
7 dias	<b>1,2047</b>	1,461	0,5204	4,38
24 horas	<b>1,0778</b>	1,461	0,5204	4,03
<b>Valores médios</b>	<b>1,1412</b>	-	-	<b>4,20</b>

\*\* Umidade de saturação = volume total de poros.

TABELA 6A. Dados do experimento de deslocamento miscível do ferro bivalente em mistura de areia e zeólita.

Diâmetro da coluna contendo areia + zeólita (cm)	6,9413
Altura da coluna contendo areia + zeólita (cm)	8,2294
Lâmina sobre a coluna (cm)	0
Densidade aparente da mistura de areia + zeólita (g.cm <sup>-3</sup> )	1,4611
Densidade real da mistura de areia + zeólita (g.cm <sup>-3</sup> )	3,0463
Porosidade da coluna contendo areia + zeólita (%)	52,0382
Volume de poros da coluna contendo areia + zeólita (cm <sup>3</sup> )	162,0567
Volume da fração (alíquota) coletada (ml)	80
Volume de poros (VP) correspondente à fração coletada	0,4937
Concentração inicial de ferro bivalente - Co (ppm)	5
Vazão da solução (l.h <sup>-1</sup> )	16,054
Fluxo Darcy - q (cm.h <sup>-1</sup> )	424,235
Condutividade hidráulica - Ko (cm.h <sup>-1</sup> )	424,2350
Velocidade da solução nos poros - v (cm.h <sup>-1</sup> )	815,2377
R (fator de retardamento)	4,2042
Coefficiente de partição - Kd (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	1,1412
D (Coeficiente de dispersão hidrodinâmica) (cm <sup>2</sup> .h <sup>-1</sup> )	5182490,84

TABELA 7A. Determinação da curva de eluição do ferro bivalente sobre mistura de areia e zeólita.

Fração	VP	T(h)	C - concentração de Fe <sup>2+</sup> na alíquota coletada no tempo T (ppm)	C/Co obs	C/Co calc (Equação 14)	Desvio
1	0,49	0,005	0	0,000	0,0126	0,0002
11	5,43	0,057	0,3	0,060	0,0449	0,0002
110	54,30	0,531	0,6	0,120	0,1346	0,0002
220	108,60	1,090	0,8	0,160	0,1886	0,0008
275	135,75	1,354	0,8	0,160	0,2085	0,0023
286	141,19	1,408	0,9	0,180	0,2122	0,0010
308	152,05	1,517	0,9	0,180	0,2195	0,0016
330	162,91	1,628	1	0,200	0,2267	0,0007
385	190,06	1,914	1	0,200	0,2438	0,0019
407	200,92	2,028	1,1	0,220	0,2502	0,0009
418	206,35	2,105	1,1	0,220	0,2544	0,0012
429	211,78	2,166	1,2	0,240	0,2576	0,0003
440	217,21	2,227	1,2	0,240	0,2609	0,0004
473	233,50	2,414	1,2	0,240	0,2703	0,0009
495	244,36	2,541	1,3	0,260	0,2765	0,0003
550	271,51	2,859	1,3	0,260	0,2911	0,0010
660	325,81	3,420	1,3	0,260	0,3146	0,0030
770	380,11	3,896	1,3	0,260	0,3325	0,0053
825	407,26	4,140	1,4	0,280	0,3412	0,0037
836	412,70	4,190	1,4	0,280	0,3429	0,0040
847	418,13	4,239	1,4	0,280	0,3446	0,0042
880	434,42	4,386	1,4	0,280	0,3496	0,0048

...continua...

TABELA 7A, Cont.

990	488,72	4,872	1,45	0,290	0,3652	0,0057
1045	515,87	5,111	1,45	0,290	0,3726	0,0068
1056	521,30	5,159	1,5	0,300	0,3740	0,0055
1067	526,73	5,207	1,5	0,300	0,3754	0,0057
1089	537,59	5,304	1,5	0,300	0,3783	0,0061
1100	543,02	5,353	1,6	0,320	0,3797	0,0036
1155	570,17	5,599	1,6	0,320	0,3868	0,0045
1177	581,03	5,699	1,6	0,320	0,3896	0,0048
1188	586,46	5,750	1,7	0,340	0,3910	0,0026
1199	591,89	5,801	1,7	0,340	0,3924	0,0027
1210	597,32	5,852	1,8	0,360	0,3938	0,0011
1221	602,75	5,893	1,8	0,360	0,3949	0,0012
1243	613,61	5,993	1,9	0,380	0,3976	0,0003
1254	619,04	6,047	1,9	0,380	0,3990	0,0004
1265	624,47	6,104	2	0,400	0,4006	0,0000
1287	635,33	6,192	2,1	0,420	0,4029	0,0003
1298	640,76	6,239	2,2	0,440	0,4041	0,0013
1320	651,62	6,330	2,2	0,440	0,4065	0,0011
1375	678,77	6,583	2,2	0,440	0,4129	0,0007
1397	689,64	6,681	2,3	0,460	0,4153	0,0020
1419	700,50	6,777	2,3	0,460	0,4177	0,0018
1430	705,93	6,826	2,4	0,480	0,4189	0,0037
1485	733,08	7,069	2,4	0,480	0,4248	0,0030
1529	754,80	7,266	2,5	0,500	0,4294	0,0050
1540	760,23	7,316	2,5	0,500	0,4306	0,0048
1573	776,52	7,464	2,5	0,500	0,4340	0,0044

...continua...

TABELA 7A, Cont.

1584	781,95	7,514	2,6	0,520	0,4352	0,0072
1595	787,38	7,563	2,6	0,520	0,4363	0,0070
1650	814,53	7,805	2,6	0,520	0,4417	0,0061
1672	825,39	7,879	2,6	0,520	0,4433	0,0059
1683	830,82	7,920	2,7	0,540	0,4442	0,0092
1694	836,25	7,965	2,8	0,560	0,4452	0,0132
1705	841,68	8,013	2,8	0,560	0,4462	0,0129
1760	868,83	8,299	2,9	0,580	0,4524	0,0163
<b>Soma do quadrado dos desvios</b>						<b>0,1959</b>

<b>ANEXO B</b>	<b>Página</b>
FIGURA 1B. Vibrador eletromecânico utilizado para peneira- mento da areia .....	111
FIGURA 2B. Vidros contendo 100% de areia e 0% de zeólita (em volume).....	111
FIGURA 3B. Vidros contendo 75% de areia e 25% de zeólita (em volume).....	112
FIGURA 4B. Vidros contendo 50% de areia e 50% de zeólita (em volume).....	112
FIGURA 5B. Espectrofotômetro colorimétrico .....	113
FIGURA 6B. Soluções com teores de ferro conhecidos (0 a 5 ppm) utilizadas para a calibração do espectrofotômetro colorimétrico .....	113
FIGURA 7B. Ensaio para determinação da isoterma de adsorção do ferro bivalente sobre mistura de areia e zeólita ...	114
FIGURA 8B. Mistura de areia e zeólita utilizada para determina- ção da isoterma de adsorção.....	114
FIGURA 9B. Ensaio de deslocamento miscível de ferro bivalente em mistura de areia e zeólita .....	115
FIGURA 10B. Vidros de Mariotte contendo água destilada e solu- ção de ferro bivalente na concentração de 5ppm.....	116
FIGURA 11B. Detalhe do cilindro mistura de areia e zeólita utili- zado no ensaio de deslocamento miscível do ferro bivalente.....	116



FIGURA 1B. Vibrador eletromecânico utilizado para peneiramento da areia.



FIGURA 2B. Vidros contendo 100 % de areia e 0 % de zeólita (em volume).



FIGURA 3B. Vidros contendo 75 % de areia e 25 % de zeólita (em volume).



FIGURA 4B. Vidros contendo 50 % de areia e 50 % de zeólita (em volume).



FIGURA 5B. Espectrofotômetro Colorimétrico.



FIGURA 6B. Soluções com teores de ferro conhecidos (0 a 5 ppm) utilizadas para a calibração do espectrofotômetro colorimétrico.



FIGURA 7B. Ensaio para determinação da isoterma de adsorção do ferro bivalente sobre mistura de areia e zeólita.



FIGURA 8B. Mistura de areia e zeólita utilizada para determinação da isoterma de adsorção.



FIGURA 9B. Ensaio de deslocamento miscível de ferro bivalente em mistura de areia e zeólita.



FIGURA 10B. Vidros de Mariotte contendo água destilada e solução de ferro bivalente na concentração de 5ppm.



FIGURA 11B. Detalhe do cilindro mistura de areia e zeólita utilizado no ensaio de deslocamento miscível do ferro bivalente.