



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ**  
**IFCE *CAMPUS* FORTALEZA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL**

**FRANCISCA DANIELE MOREIRA SAMPAIO**

**REMOÇÃO DE  $\text{Fe}^{2+}$  POR ADSORÇÃO EM BATELADA E FILTRAÇÃO  
ADSORTIVA SOBRE ZEÓLITA CLINOPTILOLITA**

**FORTALEZA**

**2026**

FRANCISCA DANIELE MOREIRA SAMPAIO

**REMOÇÃO DE  $\text{Fe}^{2+}$  POR ADSORÇÃO EM BATELADA E FILTRAÇÃO  
ADSORTIVA SOBRE ZEÓLITA CLINOPTILOLITA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) *Campus* Fortaleza, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental. Área de concentração: Gestão e Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo

**FORTALEZA**

**2026**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Instituto Federal do Ceará - IFCE  
Sistema de Bibliotecas - SIBI  
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

S192r Sampaio, Francisca Daniele Moreira.

REMOÇÃO DE  $\text{Fe}^{2+}$  POR ADSORÇÃO EM BATELADA e FILTRAÇÃO ADSORTIVA SOBRE ZEÓLITA CLINOPTILOLITA / Francisca Daniele Moreira Sampaio. - 2026.  
89 f.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental, Campus Fortaleza, 2026.

Orientação: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo.

1. Zeólita clinoptilolita. 2. Adsorção em batelada. 3. Filtração adsortiva. 4. Remoção de  $\text{Fe}^{2+}$ . 5. Qualidade da água. I. Título.

CDD 628

---



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ  
Av. 13 de maio, 2081 - Bairro Benfica - CEP 60040-531 - Fortaleza - CE - [www.ifce.edu.br](http://www.ifce.edu.br)

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Processo: 23256.006540/2026-48

Interessado: Francisca Daniele Moreira Sampaio

**FRANCISCA DANIELE MOREIRA SAMPAIO**

### REMOÇÃO DE $Fe^{2+}$ POR ADSORÇÃO EM BATELADA E FILTRAÇÃO ADSORTIVA SOBRE ZEÓLITA CLINOPTILOLITA

Dissertação apresentada ao Mestrado Acadêmico em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) *Campus* de Fortaleza, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Aprovada em: 25/05/2026.

BANCA EXAMINADORA



Documento assinado digitalmente  
**RINALDO DOS SANTOS ARAÚJO**  
Data: 26/05/2026 18:35:08-0300  
Verifique em <https://validar.if.gov.br>

**Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo (orientador)**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)



Documento assinado digitalmente  
**FRANCISCO WAGNER DE SOUSA**  
Data: 26/05/2026 18:37:22-0300  
Verifique em <https://validar.if.gov.br>

**Prof. Dr. Francisco Wagner de Sousa**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE Caucaia)



Documento assinado digitalmente  
**CAMILA MARIA AGUIAR DA COSTA ALVES**  
Data: 26/05/2026 19:25:45-0300  
Verifique em <https://validar.if.gov.br>

**Dra. Camila Maria Aguiar da Costa Alves**

Universidade Estadual do Ceará (UECE)

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Espírito Superior, Deus como causa suprema de todas as coisas, e aos espíritos bons que estiveram sempre ao meu lado, guiando-me com cuidado, proteção e luz na jornada da vida e nesta conquista.

A Zilma Moreira Sampaio, que sempre me ensinou o caminho certo da educação e me incentivava a frequentar o colégio desde pequena.

A Maria Karine Santana Ferreira, por toda a paciência, carinho e dedicação nesta fase de tantos sacrifícios, abdições e empenho.

Ao meu orientador, professor Dr. Rinaldo Araújo, pelo profissionalismo, ensinamentos valiosos, dedicação, tempo generosamente cedido com muita paciência, apoio incondicional para a realização deste trabalho e por impulsionar meu crescimento pessoal e profissional.

A Ana Maria Roberto Moreira, profissional exemplar da Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE), por acreditar em mim e pelas imensas contribuições à execução desta pesquisa.

Aos professores que marcaram minha vida acadêmica: professor Mauro, no Ensino Médio; Ana Lúcia, do IFCE Sobral, na minha especialização e Marcelo Teles, do IFCE Fortaleza, na minha formação técnica. Todos eles sempre acreditaram em mim!.

Aos meus companheiros de curso, Mayara Jéssica e Benedito Júnior, pela amizade e parceria ao longo deste mestrado.

Aos meus colegas do Laboratório de Tecnologia Química (LTQ) do IFCE Campus Fortaleza: Letícia Nobre, Gabriel Tabosa e Júlia Alves.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) Campus Fortaleza, por me acolher como aluna e proporcionar esta oportunidade de crescimento acadêmico.

*"A vida não é fácil para nenhum de nós. Temos que ter persistência e, acima de tudo, confiança em nós mesmos. Devemos acreditar que somos talentosos em alguma coisa, e que essa coisa, a qualquer custo, deve ser alcançada". (Marie Curie, 1867-1934).*

## RESUMO

A presença de ferro em águas subterrâneas e superficiais no semiárido cearense representa um desafio para o saneamento e para o atendimento aos padrões de potabilidade, com impactos diretos sobre a segurança da água destinada ao consumo humano e sobre metas associadas à universalização do acesso à água de qualidade. Nesse contexto, este trabalho avaliou o uso da zeólita Clinoptilolita quimicamente modificada (ZCM) como adsorvente para remoção de  $\text{Fe}^{2+}$  em meio aquoso. O estudo foi desenvolvido em regime de batelada para caracterização do equilíbrio, da cinética e da termodinâmica de adsorção de  $\text{Fe}^{2+}$  em ZCM e por filtração adsortiva em filtro piloto de filtração direta ascendente (FDA) sob diferentes taxas de filtração (120, 150 e 180  $\text{m}^3/\text{m}^2$  dia) e dosagens de coagulante PAC 23 (3, 6 e 16 mg/L). A Clinoptilolita foi caracterizada por difração de raios-X (XRD), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios X (SEM/EDS) e análise textural por adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K e determinações da distribuição granulométrica e densidade aparente. Os resultados mostraram que a ZCM apresentou natureza mesoporosa com diâmetro de poros de 127,8 Å e área superficial BET de 28,2  $\text{m}^2/\text{g}$ , superfície recoberta por  $\text{MnO}/\text{MnO}_2$  e granulometria e densidade adequadas para uso em sistemas de filtração com filtros rápidos. Os estudos em batelada entre 25 e 45 °C mostraram que o equilíbrio de adsorção foi melhor descrito pelo modelo de Langmuir com capacidades máximas de adsorção entre 5,198 e 6,251 mg/g e cinética de pseudo segunda ordem com predominância dos mecanismos de troca iônica e de interações eletrostáticas. Os parâmetros termodinâmicos confirmaram o caráter exotérmico e a natureza espontânea da adsorção. Em escala piloto, a filtração adsortiva com ZCM incorporada ao leito de FDA e sob dosagens de PAC 23 (3 mg/L), polímero catiônico (0,5 mg/L) e hipoclorito de cálcio (1 mg/L) proporcionou remoções de até 100% de  $\text{Fe}^{2+}$  e valores de turbidez e cor aparente adequados aos limites de qualidade de água estabelecidos pela legislação brasileira. Em geral, o material zeolítico apresentou elevada eficiência remoção de  $\text{Fe}^{2+}$  após ciclos sucessivos de adsorção/dessorção em batelada e de retrolavagem do leito filtrante em escala piloto. Esses resultados ratificam o caráter promissor da Clinoptilolita modificada para a remoção de íons ferrosos em estações de tratamento de água com fins de obtenção de água potável.

**Palavras-Chaves:** Zeólita Clinoptilolita, Adsorção em batelada, Filtração adsortiva, Remoção de  $\text{Fe}^{2+}$ , Qualidade da água.

## ABSTRACT

The presence of iron in groundwater and surface water in the semiarid region of Ceará constitutes a recurring challenge for meeting potability standards in natural waters for drinking use. In this context, this work evaluated the application of chemically modified Clinoptilolite zeolite (ZCM) as an adsorbent for  $\text{Fe}^{2+}$  removal in aqueous media representative of drinking water. The study was developed in batch mode to characterize the equilibrium, kinetics, and thermodynamics of  $\text{Fe}^{2+}$  adsorption in ZCM and by adsorptive filtration in a pilot-scale upflow direct filtration (FDA) filter under different filtration rates (120, 150, and 180  $\text{m}^3/\text{m}^2$  day) and dosages of coagulant PAC 23 (3, 6, and 16 mg/L). Clinoptilolite was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS) and textural analysis by  $\text{N}_2$  adsorption at 77 K and determinations of particle size distribution and apparent density. The results showed that the ZCM had a mesoporous nature with a pore diameter of 127.8 Å and a BET surface area of 28.2  $\text{m}^2/\text{g}$ , a surface covered by  $\text{MnO}/\text{MnO}_2$  and particle size and density suitable for use in filtration systems with rapid filters. Batch studies between 25 and 45°C showed that the adsorption equilibrium was best described by the Langmuir model with maximum adsorption capacities between 5.198 and 6.251 mg/g and pseudo second order kinetic with predominance of electrostatic interactions and ion exchange mechanisms. Thermodynamic parameters confirmed the exothermic character and spontaneous nature of the adsorption. In a pilot-scale experiment, adsorptive filtration with ZCM incorporated into the FDA bed, using dosages of PAC 23 (2 mg/L), cationic polymer (0.5 mg/L), and calcium hypochlorite (1 mg/L), provided removals of up to 100% of  $\text{Fe}^{2+}$  and turbidity and apparent color values adequate to the water quality limits established by Brazilian legislation. In general, the zeolitic material showed high  $\text{Fe}^{2+}$  removal efficiency after successive cycles of batch adsorption/desorption and backwashing of the filter bed on a pilot scale. These results confirm the promising nature of modified Clinoptilolite for the removal of ferrous ions in water treatment plants for the purpose of obtaining drinking water.

**Keywords:** Clinoptilolite zeolite, batch Adsorption, Adsorptive filtration,  $\text{Fe}^{2+}$  removal, Water quality.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 — Cidades do Ceará com teor de ferro acima de 0,3 mg/L e associação com solos e bacias hidrográficas.....                                                                                                            | 22 |
| Figura 2 — Sistema aerador usado para oxidação de $\text{Fe}^{2+}$ em ETAs.....                                                                                                                                               | 24 |
| Figura 3 — Adsorção nos macros, mesos e microporos do carvão ativado .....                                                                                                                                                    | 27 |
| Figura 4 — Etapas de transferência de massa na adsorção: (1) difusão externa no filme líquido, (2) difusão intrapartícula nos poros e (3) adsorção nos sítios internos da superfície.....                                     | 27 |
| Figura 5 — Simulação em 3D da estrutura da zeólita Clinoptilolita.....                                                                                                                                                        | 28 |
| Figura 6 — Critérios de favorabilidade em isothermas de adsorção.....                                                                                                                                                         | 30 |
| Figura 7 — Esquema de filtro de fluxo ascendente em pedregulho.....                                                                                                                                                           | 34 |
| Figura 8 — Amostras de Zeólita Clinoptilolita quimicamente modificada (Watercel ZF <sup>®</sup> ) (a) e Zeólita Clinoptilolita natural (Watercel ZN <sup>®</sup> ) (b).....                                                   | 36 |
| Figura 9 — Etapas do procedimento experimental nos testes de equilíbrio de adsorção.....                                                                                                                                      | 39 |
| Figura 10 — Etapas do procedimento experimental nos testes de cinética de adsorção .....                                                                                                                                      | 42 |
| Figura 11 — Esquema de montagem e imagem do filtro piloto utilizado para remoção de $\text{Fe}^{2+}$ em água bruta de abastecimento .....                                                                                     | 45 |
| Figura 12 — Espectro por EDS da Clinoptilolita modificada (ZCM).....                                                                                                                                                          | 49 |
| Figura 13 — Imagem por SEM da Clinoptilolita modificada (ZCM).....                                                                                                                                                            | 49 |
| Figura 14 — Difractogramas de raios-X da Clinoptilolita modificada (ZCM) e da Clinoptilolita natural (ZN) .....                                                                                                               | 50 |
| Figura 15 — Espectros no FTIR da Clinoptilolita modificada (ZCM) e da Clinoptilolita natural (ZN) .....                                                                                                                       | 51 |
| Figura 16 — Isothermas de adsorção/dessorção de $\text{N}_2$ a 77 K e curvas de distribuição de tamanho de poros para a Clinoptilolita modificada (ZCM) e Clinoptilolita natural (ZN).....                                    | 52 |
| Figura 17 — Curva granulométrica da zeólita Clinoptilolita modificada.....                                                                                                                                                    | 53 |
| Figura 18 — Efeito do tempo de contato (a) e dosagem de adsorvente (b) na adsorção de $\text{Fe}^{2+}$ sobre a zeólita Clinoptilolita modificada. $C_0(\text{Fe}^{2+}) = 3 \text{ mg/L}$ , pH = 7,0 e rotação = 150 rpm ..... | 54 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 19 — Isotermas de adsorção de $\text{Fe}^{2+}$ a diferentes a diferentes temperaturas sobre a Clinoptilolita modificada (ZCM). pH = 7,0; ZCM = 8 g/L, 150 rpm, $t = 120$ min.....                                                                                                                          | 55 |
| Figura 20 — Cinética a 25 °C da adsorção de $\text{Fe}^{2+}$ sobre a Clinoptilolita modificada (ZCM). (a) modelagem não linear de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem e (b) Interpretação linear para o modelo de difusão intrapartícula. $C_0(\text{Fe}^{2+}) = 3$ mg/L, ZCM = 8 g/L, pH = 7,0; 150 rpm | 58 |
| Figura 21 — Perfil de van't Hoff para a adsorção de $\text{Fe}^{2+}$ sobre a zeólita Clinoptilolita modificada.....                                                                                                                                                                                               | 60 |
| Figura 22 — Remoção de turbidez, cor aparente e ferro da água bruta do Açude Gavião após processo de filtração adsortiva sob diferentes taxas de filtração e de dosagem de coagulante PAC 23 em leito filtrante sem a zeólita Clinoptilolita modificada (ZCM).....                                                | 65 |
| Figura 23 — Perda de carga piezométrica na filtração adsortiva da água bruta do Açude Gavião sob diferentes taxas de filtração em leito filtrante contendo Clinoptilolita modificada com a zeólita Clinoptilolita modificada (ZCM).....                                                                           | 65 |
| Figura 24 — Perda de carga piezométrica na filtração adsortiva da água bruta do Açude Gavião sob diferentes taxas de filtração em leito filtrante contendo Clinoptilolita modificada (ZCM).....                                                                                                                   | 67 |
| Figura 25 — Reuso do adsorvente (ZCM) a 25 °C após ciclos consecutivos de adsorção/dessorção em batelada.....                                                                                                                                                                                                     | 69 |

## LISTA DE TABELAS

|           |                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1  | — Propriedades texturais das Clinoptilolitas modificada (ZCM) e natural (ZN).....                                                                                                                                                                | 52 |
| Tabela 2  | — Parâmetros das isotermas de adsorção de $\text{Fe}^{2+}$ sobre clinoptilolita modificada (ZCM) e natural (ZN). pH = 7,0; ZCM = 8 g/L, 150 rpm, $t = 120$ min.....                                                                              | 56 |
| Tabela 3  | — Parâmetros cinéticos a 25 °C da adsorção de $\text{Fe}^{2+}$ sobre a Clinoptilolita modificada (ZCM). $C_0(\text{Fe}^{2+}) = 3$ mg/L, ZCM = 8 g/L, pH = 7,0; 150 rpm.                                                                          | 59 |
| Tabela 4  | — Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de $\text{Fe}^{2+}$ sobre a zeólita Clinoptilolita modificada (ZCM).....                                                                                                                             | 60 |
| Tabela 5  | — Ensaio de coagulação-floculação da água bruta do Açude Gavião. Condições de entrada: $C_0(\text{Fe}^{2+}) = 2$ mg/L, pH = 7,27; turbidez = 12,2 uT e cor aparente = 35 uH.....                                                                 | 62 |
| Tabela 6  | — Qualidade da água após filtração adsortiva da água bruta do Açude Gavião sob taxa de filtração de 120 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> dia em filtro piloto contendo Clinoptilolita modificada (ZCM).....                                        | 64 |
| Tabela 7  | — Qualidade da água após filtração adsortiva da água bruta do Açude Gavião sob taxa de filtração de 150 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> dia em filtro piloto contendo Clinoptilolita modificada (ZCM).....                                        | 64 |
| Tabela 8  | — Qualidade da água após filtração adsortiva da água bruta do Açude Gavião sob taxa de filtração de 180 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> dia em filtro piloto contendo Clinoptilolita modificada (ZCM).....                                        | 64 |
| Tabela 9  | — Ciclos de retrolavagem sob taxa de filtração de 120 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> dia em filtro piloto contendo Clinoptilolita modificada (ZCM) dia visando regeneração/reuso do leito filtrante após tratamento por filtração adsortiva..... | 70 |
| Tabela 10 | — Ciclos de retrolavagem sob taxa de filtração de 150 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> dia em filtro piloto contendo Clinoptilolita modificada (ZCM) dia visando regeneração/reuso do leito filtrante após tratamento por filtração adsortiva..... | 70 |
| Tabela 11 | — Ciclos de retrolavagem sob taxa de filtração de 180 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> dia em filtro piloto contendo Clinoptilolita modificada (ZCM) dia visando regeneração/reuso do leito filtrante após tratamento por filtração adsortiva..... | 71 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

|                  |                                                               |
|------------------|---------------------------------------------------------------|
| $A$              | Constante de equilíbrio de ligação na isoterma de Temkin      |
| $B$              | Constante da isoterma de Temkin                               |
| AAS              | Espectrofotometria de Absorção Atômica                        |
| BET              | Brunauer, Emmett e Teller                                     |
| BJH              | Barrett, Joyner Halenda                                       |
| CD               | Coeficiente de Desuniformidade                                |
| CTC              | Capacidade de Troca Catiônica                                 |
| $E$              | Energia média de adsorção por molécula de adsorbato           |
| EDS              | Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X               |
| EMBRAPA          | Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária                   |
| EPA              | Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos              |
| ETAs             | Estações de Tratamento de Água                                |
| FDA              | Filtração Direta Ascendente                                   |
| FTIR             | Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier   |
| JCPDS            | Joint Committee of Powder Diffraction Standard                |
| OMS              | Organização Mundial da Saúde                                  |
| $S_{\text{BET}}$ | Área Superficial Específica segundo Brunauer, Emmett e Teller |
| SEM              | Microscopia Eletrônica de Varredura                           |
| SRH              | Secretaria dos Recursos Hídricos do Ceará                     |
| XRD              | Difração de Raios-X                                           |
| ZCM              | Zeólita Clinoptilolita Modificada                             |
| ZN               | Zeólita Natural                                               |
| $C_e$            | Concentração do adsorbato na fase fluida                      |
| $C_s$            | Concentração de equilíbrio do adsorbato no sólido             |

|            |                                                   |
|------------|---------------------------------------------------|
| $D_{10}$   | Tamanho efetivo de 10% (mm)                       |
| $D_{60}$   | Tamanho efetivo de 60% (mm)                       |
| $d_p$      | diâmetro de poros                                 |
| $E_h$      | Potencial redox                                   |
| $\Delta G$ | Energia livre de Gibbs                            |
| $\Delta H$ | Entalpia                                          |
| $\Delta S$ | Entropia                                          |
| $k_1$      | Constante de velocidade de pseudo primeira-ordem  |
| $k_2$      | Constante de velocidade de pseudo segunda-ordem   |
| $k_d$      | Constante de equilíbrio de adsorção               |
| $K_F$      | Constante de Freundlich                           |
| $k_i$      | Coeficiente de difusão intrapartícula             |
| $K_L$      | Constante de Langmuir                             |
| $M$        | Massa de adsorvente                               |
| $N$        | Constante de heterogeneidade                      |
| $q_e$      | Capacidade de adsorção no equilíbrio              |
| $q_{max}$  | Capacidade máxima de adsorção                     |
| $q_t$      | Quantidade de soluto adsorvida no tempo $t$       |
| $R$        | Constante universal dos gases ideais              |
| $R^2$      | Coeficiente de correlação de Pearson              |
| $V$        | Volume da solução                                 |
| $t$        | Tempo                                             |
| $T$        | Temperatura absoluta                              |
| $\beta$    | Constante relacionada à energia média de adsorção |
| $E$        | Potencial de Polanyi                              |

## SUMÁRIO

|                |                                                                                  |           |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>       | <b>INTRODUÇÃO.....</b>                                                           | <b>15</b> |
| <b>2</b>       | <b>OBJETIVOS.....</b>                                                            | <b>18</b> |
| <b>2.1</b>     | <b>Geral.....</b>                                                                | <b>18</b> |
| <b>2.2</b>     | <b>Específicos.....</b>                                                          | <b>18</b> |
| <b>3</b>       | <b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>                                                | <b>19</b> |
| <b>3.1</b>     | <b>Saneamento e disponibilidade qualidade da água de abastecimento no Brasil</b> | <b>19</b> |
| <b>3.1.2</b>   | <i>Padrões de potabilidade e a legislação vigente.....</i>                       | <b>20</b> |
| <b>3.2</b>     | <b>O ferro em meio aquoso.....</b>                                               | <b>21</b> |
| <b>3.2.1</b>   | <i>Remoção de ferro em estações de tratamento de água.....</i>                   | <b>23</b> |
| <b>3.3</b>     | <b>O processo de adsorção.....</b>                                               | <b>25</b> |
| <b>3.3.1</b>   | <i>Materiais adsorventes.....</i>                                                | <b>26</b> |
| <b>3.3.1.1</b> | <i>As zeólitas.....</i>                                                          | <b>27</b> |
| <b>3.3.2</b>   | <i>Equilíbrio de adsorção.....</i>                                               | <b>29</b> |
| <b>3.3.3</b>   | <i>Cinética de adsorção.....</i>                                                 | <b>32</b> |
| <b>3.4</b>     | <b>Uso da adsorção em estações de tratamento de água.....</b>                    | <b>33</b> |
| <b>4.</b>      | <b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>                                                   | <b>36</b> |
| <b>4.1</b>     | <b>Reagentes.....</b>                                                            | <b>36</b> |
| <b>4.2</b>     | <b>Caracterização do adsorvente.....</b>                                         | <b>37</b> |
| <b>4.3</b>     | <b>Água usada e determinações analíticas.....</b>                                | <b>38</b> |
| <b>4.4</b>     | <b>Estudos de adsorção em batelada.....</b>                                      | <b>38</b> |
| <b>4.5</b>     | <b>Estudos de filtração adsortiva.....</b>                                       | <b>43</b> |
| <b>4.6</b>     | <b>Processo de recuperação da zeólita usada .....</b>                            | <b>47</b> |
| <b>4.7</b>     | <b>Tratamento dos dados experimentais .....</b>                                  | <b>48</b> |
| <b>5</b>       | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                               | <b>49</b> |

|            |                                             |           |
|------------|---------------------------------------------|-----------|
| <b>5.1</b> | <b>Caracterização do adsorvente.....</b>    | <b>49</b> |
| <b>5.2</b> | <b>Estudos de adsorção em batelada.....</b> | <b>54</b> |
| <b>5.3</b> | <b>Estudos de filtração adsortiva.....</b>  | <b>61</b> |
| <b>6</b>   | <b>CONCLUSÃO.....</b>                       | <b>74</b> |
|            | <b>REFERÊNCIAS.....</b>                     | <b>76</b> |
| <b>7</b>   | <b>ANEXOS.....</b>                          | <b>88</b> |



## 1 INTRODUÇÃO

A segurança hídrica no Brasil é um dos pilares fundamentais para a garantia da qualidade de vida e do desenvolvimento sustentável, especialmente em regiões onde a disponibilidade de água depende de mananciais vulneráveis e sujeitos à contaminação. Para assegurar a potabilidade da água, o arcabouço regulatório nacional estabelece limites rigorosos para uma série de parâmetros físico-químicos e microbiológicos.

O principal instrumento normativo no Brasil é a Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021, que atualiza o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5, de 2017, definindo padrões de potabilidade, conceitos de impurezas, frequências de monitoramento e valores máximos permitidos para substâncias de interesse à saúde (Brasil, 2021). Essa legislação é referência para a operação e o uso da água, principalmente no que se refere a presença de metais, o ferro por exemplo, em águas subterrâneas.

A presença de ferro em mananciais superficiais e, sobretudo, subterrâneos é recorrente em diversas regiões do país, em função das características geoquímicas das bacias hidrográficas brasileiras (Souza-Silva *et al.*, 2023). Embora o ferro seja um micronutriente essencial ao metabolismo humano (Egorova; Kanatnikova, 2020; Schwartz *et al.*, 2021), concentrações acima do valor máximo permitido (VMP) de 0,3 mg/L, estabelecido pela Portaria GM/MS nº 888/2021 para água destinada ao consumo humano (BRASIL, 2021), provocam alterações indesejáveis nas propriedades organolépticas, como coloração amarelada a avermelhada e aumento da turbidez em decorrência da oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  e precipitação de hidróxidos férricos (Souza-Silva *et al.*, 2023), além de conferir sabor metálico à água (Mirlohi, 2022). Em concentrações elevadas, o ferro também é responsável pela formação de manchas e incrustações em tubulações, equipamentos e instalações hidráulicas (Souza-Silva *et al.*, 2023; Schwartz *et al.*, 2021).

Do ponto de vista sanitário, o ferro é tratado por organismos internacionais principalmente como um parâmetro estético e operacional. As diretrizes da Organização Mundial da Saúde (OMS) e da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) não estabelecem valores-guia baseados em toxicidade humana, pois as evidências disponíveis não indicam riscos comprovados para a saúde em concentrações típicas de ocorrência natural (WHO, 2003; US EPA, 2023).

Assim, o limite de 0,3 mg/L adotado em diversas legislações é voltado sobretudo à prevenção de efeitos indesejáveis como sabor metálico, manchas e incrustações na infraestrutura de abastecimento (Ghosh *et al.*, 2020; Mirlohi, 2022; Health Canada, 2024). Quando necessário, avaliações de risco exigem a consulta a estudos toxicológicos específicos, uma vez que a literatura aponta incertezas sobre os efeitos em grupos sensíveis, especialmente crianças e indivíduos com potencial sobrecarga de ferro, embora tais mecanismos ainda não estejam plenamente caracterizados (Egorova; Kanatnikova, 2020; Ghosh *et al.*, 2020; Hossain *et al.*, 2023)

Nas Estações de Tratamento de Água (ETAs), a remoção de ferro tradicionalmente envolve processos baseados em oxidação química seguida de filtração, utilizando agentes como hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) ou  $\text{Cl}_2$  gasoso. Apesar da ampla aplicação, esses métodos podem apresentar limitações operacionais, como alto consumo de oxidantes e aumento da produção de lodo. Em busca de maior eficiência em meios filtrantes, destacam-se tecnologias como os processos catalíticos de oxidação heterogênea que aceleram a conversão de  $\text{Fe}^{2+}$  em espécies particuladas removíveis diretamente no leito filtrante (Cheng; Xiong; Huang, 2020; Propolsky; Romanovski, 2025), e processos físicos com membranas de ultrafiltração de baixa pressão, isoladas ou associadas a pré-tratamentos de floculação e/ou adsorção, capazes de reter ferro dissolvido e particulado e, simultaneamente, mitigar problemas de incrustação e *fouling* nos sistemas de tratamento (Ye; Nan; Ge, 2022; Matebese; Moutloali, 2023).

Neste contexto, a adsorção destaca-se como uma rota promissora, especialmente por sua versatilidade, baixo custo relativo e aplicabilidade em sistemas convencionais e inovadores. A compreensão dos fundamentos da adsorção é essencial para avaliar o desempenho de diferentes materiais. Conceitos como adsorvente, adsorbato e sítios ativos, aliados à distinção entre físico-adsorção e quimissorção, orientam a escolha do material adequado (Akter *et al.*, 2025).

Entre os adsorventes estudados para fins industriais, as zeólitas ocupam posição de destaque. Essas estruturas cristalinas de aluminossilicatos possuem elevada porosidade, canais regulares e capacidade de troca iônica, características que tornam seu uso especialmente atraente em processos de purificação de água (Manoharmayum; Ningombam, 2025). A clinoptilolita, por exemplo, uma das zeólitas naturais mais abundantes, apresenta propriedades físico-químicas favoráveis, como estabilidade, seletividade para cátions e ampla disponibilidade geológica (Refay *et al.*, 2026).

Adicionalmente, modificações químicas podem aprimorar sua capacidade adsortiva, ampliando seletividade, alterando cargas superficiais e potencializando a remoção de íons metálicos específicos (Restiawaty *et al.*, 2024).

A integração desses materiais em sistemas de filtração abre novas possibilidades para o tratamento de águas naturais e pré-tratadas. Tecnologias consolidadas em ETAs, como filtração rápida, filtração lenta e filtração direta, podem incorporar adsorventes para aumentar a remoção de contaminantes específicos. A filtração direta ascendente (FDA), por exemplo, oferece vantagens como menor produção de lodo, simplicidade operacional e possibilidade de remoção simultânea de ferro e turbidez quando materiais adsorventes são incorporados ao meio filtrante.

Por outro lado, observa-se, contudo, que ainda são escassos os estudos que avaliam de forma integrada o desempenho de zeólitas na remoção de ferro em condições representativas de águas naturais no estado do Ceará, Brasil, combinando ensaios de bancada (equilíbrio, cinética e termodinâmica) com testes em escala piloto de filtração.

Em termos, busca-se neste estudo investigar se a zeólita Clinoptilolita quimicamente modificada apresenta eficiência na remoção de  $\text{Fe}^{2+}$  em águas de abastecimento, inclusive em condições operacionais variáveis de filtração e dosagem de coagulante, podendo se constituir em uma alternativa técnica de uso em estações de tratamento de água no semiárido cearense. Essa lacuna de investigação é particularmente relevante na função das características hidrogeoquímicas regionais e na necessidade de soluções de tratamento e facilidade de implementação em sistemas reais de abastecimento.

Nestes contextos, esse trabalho visa avaliar a remoção de ferro dissolvido usando zeólita Clinoptilolita modificada (ZCM) como meio adsorvente-filtrante. Em tempo, infere-se que a presente pesquisa pode, em perspectiva, contribuir para o aprimoramento dos tratamentos já executados em ETAs, fornecendo subsídios técnicos para a aplicação prática dessa tecnologia em escala local.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Avaliar a eficiência da zeólita Clinoptilolita quimicamente modificada na remoção de íons  $\text{Fe}^{2+}$  em meio aquoso via processos de adsorção em batelada e de filtração adsortiva.

### 2.2 Específicos

- Caracterizar a zeólita Clinoptilolita quimicamente modificada usada como adsorvente nos estudos de remoção de  $\text{Fe}^{2+}$  em meio aquoso.
- Avaliar o equilíbrio e a cinética de adsorção em batelada de  $\text{Fe}^{2+}$  usando a zeólita Clinoptilolita modificada como adsorvente.
- Avaliar o uso da tecnologia de filtração adsortiva com zeólita Clinoptilolita modificada na remoção de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e na melhoria da qualidade da água bruta de manancial.
- Investigar a regeneração/reuso da zeólita Clinoptilolita modificada após uso nos tratamentos por adsorção em batelada (escala laboratorial) e de filtração adsortiva (escala piloto).

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Saneamento, disponibilidade e qualidade da água de abastecimento no Brasil

O saneamento básico é um direito humano essencial e um dos pilares para a promoção da saúde pública, da dignidade e do desenvolvimento social. No Brasil, o acesso à água tratada e de qualidade ainda representa um grande desafio, especialmente em áreas mais afastadas dos grandes centros urbanos. Apesar de o país dispor de uma das maiores reservas de água doce do mundo (12% das reservas mundiais), a distribuição desigual dos recursos hídricos e a carência de infraestrutura comprometem a garantia desse direito para parcela significativa da população (Carvalho; van Tulder, 2022; Medeiros *et al.*, 2025). Em 2022, aproximadamente 33 milhões de brasileiros (16,9% da população) não tinham acesso formal à água potável, com cobertura média nacional de 84,9%, concentrando-se déficits graves na Região Norte (64,2%) e áreas rurais (ITB, 2025).

A disponibilidade de água no Brasil é influenciada por fatores naturais, como o regime de chuvas e a geografia dos aquíferos, e por ações humanas, como a urbanização e a atividade agrícola e industrial (ANA, 2021). Apesar de possuir grandes reservas hídricas, o país enfrenta desigualdades regionais que comprometem o abastecimento, especialmente em períodos de estiagem (Brito *et al.*, 2020).

A política nacional de recursos hídricos (Lei nº 9.433/1997) estabelece diretrizes para o uso sustentável da água, reconhecendo sua importância econômica, social e ambiental (Brasil, 1997). Nesse cenário, dados do censo demográfico de 2022 indicam que apenas 62,5% da população brasileira reside em domicílios conectados à rede de coleta de esgoto, enquanto aproximadamente 24,3% dos habitantes, cerca de 49 milhões de pessoas, ainda vivem em condições de esgotamento sanitário consideradas precárias (IBGE, 2024).

No Ceará, o panorama é ainda mais preocupante: somente 40,1% da população mora em domicílios ligados à rede de esgoto, enquanto cerca de 60% dos cearenses permanecem sem esse serviço, e aproximadamente 20% dependem de fossas sépticas individuais para o descarte de efluentes (IBGE, 2024). Esses indicadores evidenciam a distância entre os princípios de gestão sustentável da água e a realidade do saneamento básico no Brasil, reforçando a necessidade de políticas públicas e de tecnologias de tratamento que ampliem o acesso à água potável e ao esgotamento sanitário, especialmente em regiões mais vulneráveis.

O novo marco legal do saneamento (Lei nº 14.026/2020) visa reverter esse cenário, com metas para universalização dos serviços até 2033, promovendo investimentos e maior eficiência na gestão do setor (Brasil, 2020).

### ***3.1.2. Padrões de potabilidade e a legislação vigente***

No Brasil, a qualidade da água destinada ao consumo humano é regida por dispositivos legais que estabelecem limites e critérios para diversos parâmetros físico-químicos e microbiológicos. O principal instrumento normativo é a Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021, que define os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano, além dos padrões de potabilidade a serem seguidos em sistemas e soluções alternativas coletivas de abastecimento (Brasil, 2021).

De acordo com a referida portaria, “considera-se água potável aquela que atenda ao padrão de qualidade estabelecido neste anexo, não oferecendo risco à saúde da população” (Brasil, 2021). Entre os parâmetros monitorados, destacam-se turbidez, presença de coliformes totais e *Escherichia coli*, pH, alumínio, ferro, nitrato, agrotóxicos, entre outros contaminantes que, se fora dos limites estabelecidos, podem representar riscos sanitários.

As diretrizes estabelecidas pela Organização Mundial de Saúde (OMS) também servem de base para a construção das normas nacionais, com o objetivo de assegurar um padrão internacional de segurança e proteção à saúde pública (WHO, 2017).

A água bruta, proveniente de mananciais superficiais ou subterrâneos, normalmente contém uma variedade de impurezas que podem comprometer sua potabilidade. Essas impurezas podem ser de natureza física (como sólidos em suspensão, química (como metais pesados, sais, nutrientes e substâncias orgânicas) ou biológica (como bactérias, vírus e protozoários). A presença dessas substâncias, mesmo a baixas concentrações, pode oferecer riscos à saúde humana e afetar os processos de tratamento e distribuição (von Sperling, 2014).

De acordo com a OMS, os parâmetros de qualidade da água devem ser definidos com base no potencial risco à saúde, sendo divididos entre indicadores microbiológicos, químicos e estéticos (WHO, 2017). Os parâmetros microbiológicos, como coliformes e *Escherichia coli*, são os mais críticos, pois sua presença indica possível contaminação fecal. Já os parâmetros químicos incluem elementos como ferro, manganês, nitrato, cloro residual, entre outros, que, em concentrações elevadas, podem causar efeitos adversos à saúde ou modificar características organolépticas da água.

Tavares (2019) destaca que o entendimento do comportamento dessas impurezas ao longo das etapas de tratamento é fundamental para o dimensionamento eficiente das unidades operacionais e para a seleção adequada de tecnologias, como adsorção, filtração e desinfecção.

### 3.2. O ferro em meio aquoso

O ferro é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre e um constituinte onipresente em sistemas aquáticos naturais. Do ponto de vista do tratamento de água, o comportamento desse metal é regido fundamentalmente pelas variáveis de pH e potencial redox (Eh), que determinam sua especiação, solubilidade e mobilidade na coluna d'água (Dzombak; Gorman, 2021). A compreensão dessas dinâmicas é pré-requisito essencial para o desenvolvimento de tecnologias de tratamento, uma vez que a eficiência de remoção, seja por detecção, filtração ou adsorção em materiais porosos como zeólitas, depende intrinsecamente do estado de oxidação em que o metal se encontra.

A ocorrência de íons ferro em mananciais superficiais e, sobretudo, aquíferos subterrâneos no Ceará tem sido recorrentemente reportada em aquíferos livres e sedimentares, associada tanto às características litológicas quanto às condições redutoras típicas de águas subterrâneas. Em estudo hidrogeoquímico na Região Metropolitana de Fortaleza, identificou-se que a presença de ferro compromete a potabilidade, com maior frequência no sistema hidrogeológico Barreiras, fato atribuído à ocorrência de níveis lateríticos ricos em óxidos de ferro, que se oxidam a hidróxidos quando em contato com o oxigênio atmosférico (Da Silva Peixoto *et al.*, 2020).

De forma semelhante, ao caracterizar fontes de abastecimento público no município de Crato, Ceará, observou-se que parte dos pontos apresenta concentrações de ferro acima do limite estabelecido pela Portaria de Consolidação nº 5/2017, o que é relacionado à matriz quartzosa com aderência ferruginosa e a depósitos argilo-ferruginosos da Formação Rio Batateira, que favorecem a liberação de ferro em solução quando da perfuração e exploração dos poços (Almeida *et al.*, 2019).

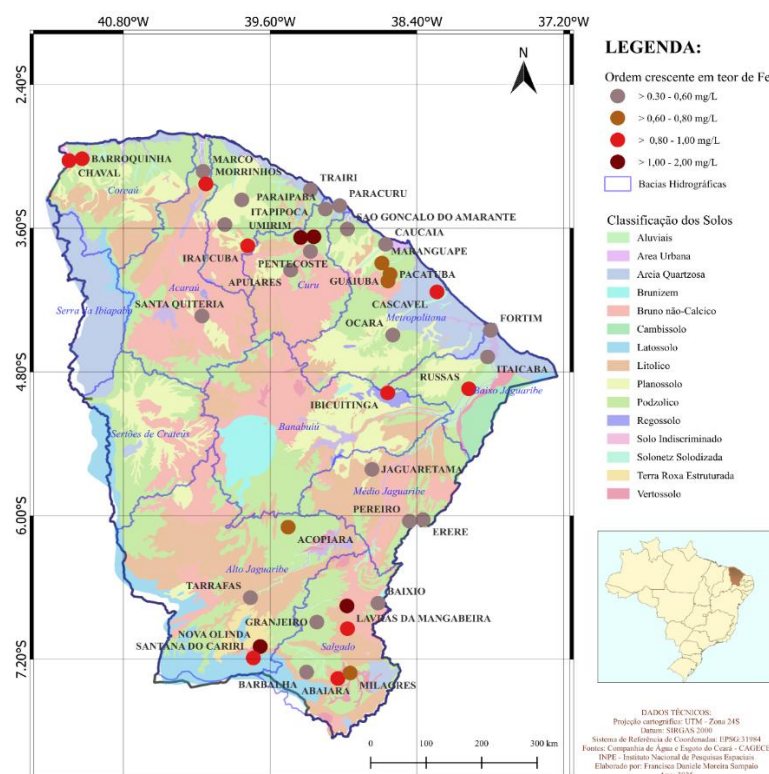
Relatórios da Secretaria dos Recursos Hídricos do Ceará (SRH) indicam que o ferro é encontrado principalmente em águas subterrâneas, nas formas de bicarbonato ferroso ( $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ), sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), ou complexado à matéria orgânica, podendo oxidar-se a hidróxido férrico ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), ao contato com o ar, o que provoca coloração ferruginosa, incrustações e entupimento de sistemas de distribuição e irrigação (SRH, 2016). Do ponto de

vista normativo, a Portaria GM/MS nº 888/2021, que estabelece o padrão de potabilidade da água para consumo humano no Brasil, mantém o valor máximo permitido de 0,3 mg/L de ferro, classificado como parâmetro de padrão organoléptico, ou seja, definido predominantemente por razões estéticas e operacionais (Brasil, 2021; WHO, 2017; Health Canada, 2023).

Estudos realizados em poços na Região Metropolitana de Fortaleza e em municípios do interior do Ceará, como Crato, Barbalha e Itapipoca, confirmam que o ferro permanece como um dos parâmetros críticos em águas subterrâneas, com ocorrências pontuais acima de 0,3 mg/L associadas a problemas de cor, sabor e incrustações, reforçando a necessidade de tecnologias de remoção específicas para fontes subterrâneas no semiárido (Mélo *et al.*, 2023; Bezerra *et al.*, 2018; Almeida *et al.*, 2019; Barros; Freire, 2019).

Levantamento feito nos mapas da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), permitiram a confecção de um mapa associando os tipos de solos e os teores de ferro presentes nas bacias hidrográficas respectivas no Ceará, conforme a Figura 1.

Figura 1 — Cidades do Ceará com teor de ferro acima de 0,3 mg/L e associação com solos e bacias hidrográficas



Fonte: Autora (2026).

A forma iônica do ferro é um fator crítico para o tratamento da água. O metal existe predominantemente em dois estados de oxidação: o íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e o íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Dzombak e Gorman (2021) relatam que o  $\text{Fe}^{2+}$  é a forma solúvel e termodinamicamente estável em ambientes redutores (baixo Eh) e pH ácido a neutro, sendo, portanto, a espécie predominante em águas extraídas de poços profundos. Em contrapartida, na presença de agentes oxidantes ou oxigênio dissolvido, o  $\text{Fe}^{2+}$  é oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$ . O íon férrico é altamente instável em solução úmida na faixa de pH das águas naturais (6,0 a 8,5), tendendo a hidrolisar rapidamente e formar hidróxidos insolúveis, como o  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (Propolsky; Romanovski, 2025)

Essa transição de fase de solúvel para particulado é a base de métodos convencionais de separação, mas também representa um desafio para processos de adsorção, onde o controle do pH é vital para garantir que o mecanismo predominante seja a troca iônica ou adsorção superficial, e não apenas as variações físicas sobre o adsorvente (Margeta *et al.*, 2013).

Embora o ferro seja um micronutriente essencial para a fisiologia humana, sua presença na água de abastecimento é regulada primordialmente por critérios organolépticos e operacionais, e não toxicológicos agudos. A OMS estabelece que as concentrações de ferro não representam risco direto à saúde humana nos níveis usuais de consumo (WHO, 2022). No entanto, valores acima de 0,3 mg/L, conforme preconizado pela Portaria GM/MS nº 888/2021 no Brasil e diretrizes internacionais, são indesejáveis.

Os impactos negativos incluem aspectos estéticos e operacionais. No quesito estético, conferem cor amarelada ou avermelhada à água (água ferruginosa), sabor metálico e a formação de manchas em roupas e louças sanitárias (UWSP, 2020; Health Canada, 2023). Do ponto de vista operacional, o efeito mais crítico para os sistemas de abastecimento é o crescimento de ferrobactérias, como *Gallionella* e *Leptothrix* (Wang *et al.*, 2021; Kunoh *et al.*, 2021). Esses microrganismos geram biofilmes que obstruem as tubulações, aumentam a perda de carga e provocam entupimento e quebras das redes de distribuição (Wang *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2010).

### **3.2.1. Remoção de ferro em estações de tratamento de água**

Para remoção de ferro em ETAs a escolha da tecnologia depende da concentração inicial do metal, do pH da água bruta e da presença de outros contaminantes. O paradigma dominante no tratamento de águas subterrâneas é a filtração sequencial.

Os métodos convencionais de oxidação química seguida de filtração têm como objetivo oxidar o  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , criando flocos que são retidos em um meio granular (areia ou antracito).

A oxidação pode ser realizada via aeração (cascatas, tabuleiros) ou através de oxidantes químicos como cloro, permanganato de potássio ou ozônio (Propolsky; Romanovski, 2025). Embora eficaz, este método pode gerar subprodutos indesejáveis (no caso do cloro) e lodo químico volumoso. A Figura 2 ilustra um sistema de aeração instalado em uma ETA de filtração direta ascendente, localizado no município de São Gonçalo do Amarante, Ceará, onde o aerador recebe a água contaminada com ferro oriunda de um manancial subterrâneo.

Figura 2 — Sistema aerador usado para oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  em ETAs



Fonte: Autora (2026).

Uma evolução do método convencional é o uso de meios filtrantes catalíticos. Materiais revestidos com dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) atuam como corretores que aceleram a ocorrência de oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  na superfície do grão, permitindo taxas de filtração mais altas e menor tempo de contato (Bruins *et al.*, 2015).

Além dos métodos oxidativos, tecnologias como a separação por membranas e troca iônica são aplicadas, especialmente quando se busca água de elevada pureza industrial, contudo, o custo energético e operacional limita sua aplicação em larga escala.

Neste contexto, a adsorção surge como uma alternativa interessante, pois o uso de materiais adsorventes naturais ou quimicamente modificados, particularmente as zeólitas, podem trazer bons resultados. Zeólitas como a Clinoptilolita possuem estrutura cristalina aluminossilicática, que confere alta capacidade de troca catiônica (CTC) e seletividade por íons metálicos, possibilitando uma rota de tratamento eficiente e sustentável que dispensa o uso intensivo de oxidantes químicos (Margenta *et al.*, 2013; Wang; Peng, 2010).

### 3.3 O processo de adsorção

A adsorção é reconhecida como um dos processos mais eficazes para a remoção de contaminantes em soluções aquosas, destacando-se pela flexibilidade de operação. Fundamentalmente, trata-se de uma característica de transferência de massa onde uma substância (adsorbato) transita de uma fase líquida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente), resultando em um acúmulo interfacial de espécies (Rouquerol *et al.*, 2014).

O mecanismo de adsorção pode ser categorizado, com base na natureza das forças intermoleculares envolvidas, em dois tipos principais: a adsorção física (fisissorção) e a adsorção química (quimissorção).

A fisissorção é um processo baseado em interações fracas entre a superfície sólida (adsorvente) e as moléculas adsorvidas (adsorbato). As propriedades químicas das moléculas do adsorbato permanecem inalteradas, uma vez que não há formação de ligações químicas. Em seu lugar, atuam forças intermoleculares fracas, como forças de van der Waals, interações dipolo-dipolo ou ligações de hidrogênio (Jagadeesh; Sundaram, 2022). Devido à natureza fraca dessas ligações, o processo é completamente reversível, permitindo dessorção mediante aumento de temperatura ou redução de pressão. A fisissorção não requer alta energia de ativação e, portanto, ocorre relativamente rápido. A adsorção física também favorece a formação de múltiplas camadas sobre a superfície do adsorvente (Rouquerol *et al.*, 2014).

Por outro lado, a quimissorção envolve a formação de “ligações químicas” fortes (covalentes ou iônicas) entre o adsorbato e os sítios ativos da superfície do adsorvente. Este processo tende a ser altamente específico, exigindo maior energia de ativação e frequentemente resultando em um processo irreversível ou de reversibilidade limitada sob condições normais (Zarrik *et al.*, 2025). As interações químicas incluem complexação superficial, troca iônica, quelação e coordenação, dependendo da química de superfície do adsorvente e da natureza da espécie adsorbato.

Para sistemas de remoção de ferro em zeólitas, a adsorção não se dá apenas por interação física fraca, mas principalmente por troca iônica entre os cátions do material ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) e os íons  $\text{Fe}^{2+}$  em solução, além de possíveis interações de complexação na superfície. Esses mecanismos, de natureza química, são consistentes com o fato de que os dados experimentais de adsorção de metais em materiais zeolíticos, por vezes, ajustam-se melhor ao modelo cinético de pseudo segunda-ordem, comumente associado a processos de quimissorção (Pérez-Botella; Valencia; Rey, 2022).

### 3.3.1 Materiais adsorventes

A eficiência do processo de adsorção é intrínseca às propriedades do material adsorvente, incluindo área superficial específica ( $S_{BET}$ ), distribuição de tamanho de poros, volume de poroso, densidade de carga superficial e composição química. Nesse contexto, a estrutura porosa é usualmente classificada função do diâmetro de poros ( $d_p$ ) em: microporosa ( $d_p < 2$  nm), mesoporosa ( $d_p$  entre 2 e 50 nm) e macroporosa ( $d_p > 50$  nm). A distribuição de poros é determinante tanto para a difusão das espécies em solução quanto para a quantidade de sítios ativos disponíveis, sendo os microporos responsáveis majoritariamente pela capacidade adsorptiva, enquanto meso e macroporos favorecem o transporte interno às regiões internas do sólido (Sing, 1985; Ruthven, 1984).

Os adsorventes podem ser classificados em diversas categorias, como carvões ativados, materiais porosos inorgânicos (zeólitas, argilas, sílica), resinas poliméricas, biossorventes e materiais nanoestruturados. Dentre eles, o carvão ativado e as zeólitas são os mais utilizados no tratamento de água e efluentes devido à sua alta área superficial e estruturas de poros ajustáveis. (Magalhães; Silva; Peres, 2022).

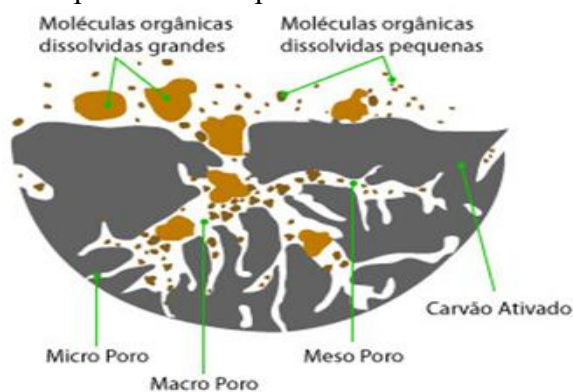
Notadamente, o carvão ativado é historicamente o adsorvente de referência no tratamento de água, porém seu custo elevado, a dificuldade de regeneração e a necessidade de reativação térmica impulsionam a busca sistemática por adsorventes de baixo custo que combinam efetividade com vantagens econômicas (Heidarinejad *et al.*, 2020; Hlabana; Oke; Gumede, 2025).

Nesse cenário, a escolha de um adsorvente apropriado para uma determinada aplicação deve considerar não apenas a capacidade e seletividade de adsorção, mas também a disponibilidade, o custo, a facilidade de separação do meio tratado e a possibilidade de regeneração e reutilização. As zeólitas naturais modificadas surgem como alternativas promissoras a adsorventes comerciais de maior custo, como o carvão ativado (Magalhães; Silva; Peres, 2022).

Para aplicações em tratamento de água destinada ao consumo humano, a adsorção apresenta vantagens adicionais em relação a processos convencionais, como possibilidade de regeneração do adsorvente com múltiplos ciclos de uso, ausência de formação de subprodutos químicos perigosos e menor geração de lodo, o que reforça o interesse em materiais zeolíticos para remoção de íons metálicos em soluções aquosas.

A Figura 3 ilustra esquematicamente a adsorção no carvão ativado, destacando o fenômeno adsorativo que ocorre em diversos materiais, inclusive as zeólitas.

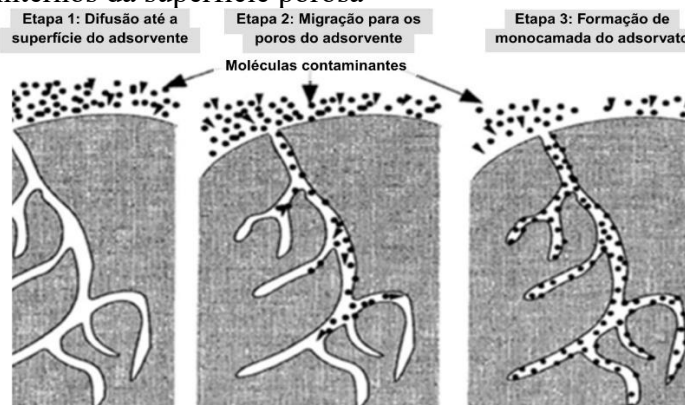
Figura 3 — Adsorção nos microporos, mesoporos e macroporos do carvão ativado



Fonte: Adaptado de McDougall (1991).

A transferência de massa durante a adsorção em materiais porosos ocorre em três etapas sequenciais (Figura 4), conforme esquema clássico apresentado a seguir:

Figura 4 — Etapas de transferência de massa na adsorção: (1) difusão externa no filme líquido, (2) difusão intrapartícula nos poros e (3) adsorção nos sítios internos da superfície porosa



Fonte: Adaptado de Santos *et al.* (2025).

### 3.3.1.1 As zeólitas

As zeólitas constituem um grupo de minerais aluminossilicatos microporosos e hidratados cuja estrutura tridimensional contém cátions de elementos alcalinos, como Na e K, e de alcalino-terrosos, como Ca e Mg, que atuam como cátions de compensação de carga em seus sítios de troca iônica (Kordala; Wyszowski, 2024).

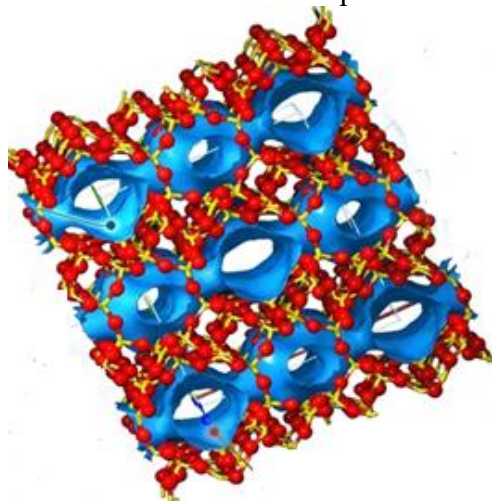
A estrutura cristalina é formada por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  que possuem átomos de oxigênio, originando um arcabouço ordenado com grandes espaços vazios e um sistema de câmaras e canais de dimensões bem definidas, característicos de materiais nanoporosos (Kordala; Wyszowski, 2024; El Bojaddayni *et al.*, 2023).

A característica fundamental que governa a funcionalidade das zeólitas é a substituição isomórfica de cátions  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na estrutura cristalina. Esta substituição gera um déficit de carga positiva na rede, que deve ser compensado pela presença de cátions trocáveis localizados nas cavidades e canais do material (Wang; Peng, 2010). A relação Si/Al, conhecida como razão molar de silício e alumínio, varia entre diferentes tipos de zeólita e influencia diretamente a carga líquida da estrutura e a capacidade de troca iônica.

Entre as mais de 40 espécies de zeólitas naturais, a Clinoptilolita (estrutura cristalina HEU, heulandita) é a mais abundante e amplamente investigada mundialmente. Segundo Margeta *et al.* (2013), a Clinoptilolita distingue-se por sua elevada estabilidade térmica e química, além de uma seletividade iônica peculiar. A estrutura microporosa permite que ela atue como uma "peneira molecular" (*molecular sieve*), permitindo a entrada de íons menores enquanto exclui os maiores, simultaneamente exercendo seletividade na troca iônica facilitada pela alta CTC. Segundo Erdem *et al.* (2004), o  $\text{Fe}^{2+}$  apresenta alta afinidade pela Clinoptilolita, frequentemente posicionando-se entre os cátions mais seletivamente retidos, especialmente em condições de pH ligeiramente ácido a neutro (4,5 a 7,0).

A Figura 5 apresenta a estrutura 3D da Clinoptilolita, a qual exhibe esquematicamente os átomos de Si (em amarelo) e O (em vermelho) e a superfície interna dos canais (em azul).

Figura 5 — Simulação em 3D da estrutura da zeólita Clinoptilolita



Fonte: Adaptado de Grifasi *et al.* (2024).

A Clinoptilolita, seja em sua forma natural ou após modificação química (por exemplo, tratamento ácido ou alcalino), apresenta alta afinidade por cátions de metais de transição. Estudos científicos demonstram que essa afinidade segue padrões de seletividade bem definidos, de forma que  $Pb^{2+}$  e  $Fe^{2+}$  são fortemente preferidos em relação aos cátions trocáveis originais ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) presentes no mineral (Erdem *et al.*, 2004). Esta preferência é resultado da compatibilidade entre o tamanho dos íons, a carga e os raios iônicos hidratados, bem como da polarizabilidade do íon.

Para aplicações em tratamento de água de abastecimento, especificamente para remoção de ferro, a Clinoptilolita oferece vantagens operacionais como: (i) capacidade de processar altos volumes de água com taxas de filtração similares às dos filtros de areia convencionais; (ii) baixa necessidade de coagulantes químicos adicionais; (iii) possibilidade de regeneração do adsorvente mediante soluções salinas (NaCl) ou ácidas (HCl), permitindo múltiplos ciclos de uso e (iv) custo inicial reduzido em comparação ao carvão ativado.

Estratégias de modificação da superfície, como troca iônica ou impregnação com óxidos metálicos, são amplamente empregadas para aprimorar a capacidade e seletividade de adsorventes para contaminantes específicos (Magalhães; Silva; Peres, 2022).

### **3.3.2 Equilíbrio de adsorção**

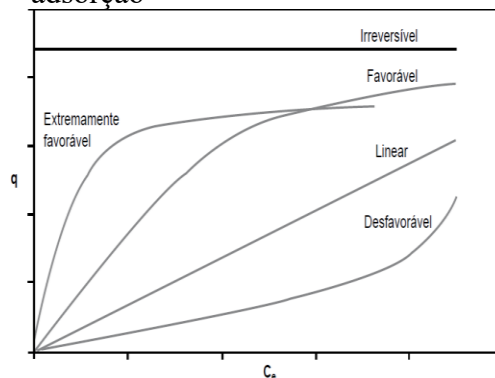
O estudo do equilíbrio é fundamental em processos de adsorção, pois dele derivam informações críticas para dimensionamento de sistemas, avaliação da capacidade máxima do adsorvente e determinação das condições operacionais ideais. O equilíbrio é formalmente definido como o estado em que a taxa de adsorção (número de moléculas/íons sendo acumuladas na superfície por unidade de tempo) iguala-se à taxa de dessorção (número de moléculas/íons deixando a superfície por unidade de tempo), resultando em concentrações constantes de adsorbato na fase líquida ( $C_e$ ) e na fase sólida ( $q_e$ ).

Matematicamente, a quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio é uma função monotônica não decrescente da concentração de equilíbrio do adsorbato na solução, a uma temperatura constante. Esta relação funcional é denominada isoterma de adsorção, a qual é empiricamente determinada através de experimentos em batelada, variando a concentração inicial do adsorbato e medindo a concentração remanescente após um tempo suficiente para atingir o equilíbrio.

Uma isoterma de adsorção descreve a relação de equilíbrio entre a quantidade de soluto retido no sólido e de forma geral a curva típica obtida é utilizada para avaliar a capacidade do adsorvente e o quanto é favorável o processo de adsorção em determinado sistema adsorvente-adsorvente (Foo; Hameed, 2010; Chen, 2015).

A Figura 6 explica as diferentes formas de isotermas, permitindo avaliar qualitativamente a favorabilidade do processo de adsorção. Em uma isoterma linear, a quantidade adsorvida varia de maneira aproximadamente proporcional à concentração de equilíbrio na solução, enquanto, em isotermas específicas, baixas concentrações já resultam em valores elevados de adsorção, evidenciando fortes camadas adsorbato-adsorvente. Isotermas desfavoráveis indicam que as mesmas concentrações possuem pequenas quantidades adsorvidas, e o caso irreversível representa um limite em que a quantidade retida praticamente não depende da concentração de equilíbrio, indicando que o soluto mínimo retorna à fase líquida (Hu *et al.*, 2023; Al-Ghouti e Da'ana, 2020).

Figura 6 — Critérios de favorabilidade em isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de Hu *et al.* (2023).

Para descrever e prever o comportamento de adsorção isotermas são amplamente reconhecidos e frequentemente na literatura são descritas a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (Mei *et al.*, 2025; Tekin; Acikel, 2023). A interpretação dos dados de equilíbrio requer modelos matemáticos, como os relatados acima, que fornecem informações sobre o mecanismo de adsorção, a afinidade do adsorbato pelo adsorvente e a capacidade máxima de remoção (Hu *et al.*, 2023).

O modelo de Langmuir (1918) é usado para descrever adsorção de gases sobre superfícies sólidas, baseando-se premissas: (a) a adsorção ocorre em uma monocamada sobre uma superfície homogênea; (b) todos os sítios de adsorção são idênticos e possuem energia equivalente; (c) não há interação lateral entre as moléculas adsorvidas e (d) cada sítio pode

acomodar apenas uma molécula de adsorbato (Langmuir, 1918). O modelo de Langmuir é particularmente útil para descrever adsorção a baixas e moderadas concentrações, sendo frequentemente o modelo predominante para sistemas envolvendo troca iônica, como a adsorção de Fe em zeólitas (Mei *et al.*, 2025).

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico aplicável a superfícies heterogêneas, que assume a formação de multicamadas de adsorbato e uma distribuição exponencial de energias de adsorção ao longo da superfície (Freundlich, 1906; Foo; Hameed, 2010). O modelo de Freundlich é particularmente adequado em sistemas naturais e/ou em presença de vários contaminantes competindo pelos sítios de adsorção.

A isoterma de Temkin, proposta por Temkin e Pyzhev, considera explicitamente que o calor de adsorção diminui linearmente com o aumento da cobertura de superfície, devido às interações adsorbato-adsorbato (Temkin; Pyzhev, 1940; Piccin *et al.*, 2011). O modelo de Temkin é relevante para adsorção de metais por troca iônica, onde as interações eletrostáticas entre os cátions adsorvidos e o adsorvente resultam em distribuição de energia não-uniforme.

Por fim, o modelo de Dubinin–Radushkevich, muitas vezes referido simplesmente como isoterma de Dubinin, foi desenvolvido para descrever o preenchimento de microporos em materiais porosos, partindo da teoria do potencial de adsorção de Polanyi (Dubinin; Radushkevich, 1947; Stoeckli, 1993). Diferente dos modelos de Langmuir e Freundlich, o modelo de Dubinin não se baseia em cobertura de superfície em termos de área, mas na ocupação do volume dos microporos pelo adsorbato.

Mei *et al.* (2025) demonstraram, em meta-análise de 570 estudos sobre adsorção de metais pesados, que o modelo de Langmuir é o mais frequentemente identificado como modelo ótimo, seguido pelo modelo de Freundlich. No entanto, a adequação de um modelo depende das características específicas do sistema como: pH, concentração inicial, temperatura, tipo de metal, natureza e dosagem do adsorvente etc.

Ainda nesse contexto, estudos termodinâmicos em sistemas de adsorção avaliam a natureza energética e a espontaneidade do processo através da variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e da entropia ( $\Delta S^\circ$ ) associadas ao equilíbrio entre fase líquida e superfície do adsorvente. Esses parâmetros indicam se o processo é espontâneo ( $\Delta G^\circ < 0$ ), exotérmico ou endotérmico ( $\Delta H^\circ < 0$  ou  $> 0$ ) e se há aumento ou diminuição da desordem no sistema ( $\Delta S^\circ > 0$  ou  $< 0$ ). Valores negativos de  $\Delta G^\circ$  indicam processo espontâneo, enquanto valores negativos de  $\Delta H^\circ$  sugerem processo exotérmico, favorecido em temperaturas mais baixas.

### 3.3.3. Cinética de adsorção

Enquanto o estudo do equilíbrio responde à pergunta "quanto pode ser removido?", a cinética responde à pergunta "quão rápido o processo ocorre?". Essa informação é vital para dimensionar o tempo de residência (ou tempo de contato) em colunas de filtração, reatores em batelada e sistema de tratamento em geral.

A transferência do adsorbato da solução para o sítio ativo do adsorvente envolve múltiplas etapas de transporte de massa em série: i) difusão em filme (externa): o adsorbato deve atravessar a camada limite de líquido que envolve a partícula do adsorvente; ii) difusão intrapartícula (poros ou interna): uma vez na superfície, o adsorbato difunde-se através dos poros do adsorvente até atingir os sítios ativos internos e iii) adsorção propriamente dita: onde o adsorbato interage com os sítios ativos (fisissorção ou quimissorção).

A etapa mais lenta (passo determinante da velocidade) governa toda a cinética observada. Segundo Nasser *et al.* (2024), a difusão intrapartícula é frequentemente o passo limitante em sistemas de adsorção com adsorventes granulados, particularmente quando o tamanho de partícula é superior a 100  $\mu\text{m}$  ou quando a porosidade interna é significativa.

Para interpretar os dados experimentais de cinética e determinar o mecanismo de adsorção predominante, modelos baseados na ordem de reação são empregados. Os dois modelos cinéticos mais utilizados na literatura de adsorção são de pseudo-primeira ordem (Lagergren), que assumem taxas proporcionais aos sítios vazios disponíveis (Kostoglou; Karapantsios, 2022) e o modelo de pseudo segunda-ordem, proposto por Ho e McKay (1999), que assume que a etapa limitante é a quimissorção, envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorbato e os sítios ativos do adsorvente.

O modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris, por vezes é indicado para investigar se a difusão intrapartícula é a etapa limitante. A interpretação gráfica indica se a difusão intrapartícula é o único mecanismo controlador; ou se tanto a difusão no filme e na intrapartícula contribuem para a cinética global, caracterizando um controle misto (Hwang *et al.*, 2015). Em sistemas com zeólitas granuladas e tempos de contato longos, é particularmente comum observar este padrão de controle misto, no qual ambos os mecanismos difusivos atuam simultaneamente como etapas limitantes do processo (Nasser *et al.*, 2024).

### 3.4 Uso da adsorção em estações de tratamento de água

A incorporação de mecanismos de adsorção em ETAs representa uma evolução tecnológica crucial para o atendimento aos padrões de potabilidade cada vez mais restritivos. Tradicionalmente, o tratamento convencional foca na remoção de partículas suspensas e coloidais via mecanismos físicos. No entanto, a presença de contaminantes dissolvidos, como os íons ferro  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , exige processos que transcendam a simples barreira física.

Nesse âmbito, a adsorção não precisa estar restrita a colunas de carvão ativado isoladas; ela pode ser integrada aos próprios leitos filtrantes. Esse processo híbrido, denominado filtração adsortiva, permite que o meio granular atue simultaneamente na retenção física de turbidez e na remoção físico-química de metais dissolvidos (Crittenden *et al.*, 2012). Para sistemas que utilizam zeólitas, essa integração otimiza a infraestrutura da ETA, dispensando unidades adicionais.

A eficiência de um leito filtrante é intrinsecamente dependente das propriedades físico-químicas do material granular empregado, enquanto a areia silicosa e o antracito (materiais historicamente predominantes) são considerados meios inertes, atuando quase exclusivamente por mecanismos de filtração e sedimentação nos poros, a engenharia moderna busca materiais com superfícies quimicamente ativas.

As zeólitas naturais destacam-se nesse cenário como "meios filtrantes inteligentes". Devido à sua estrutura cristalina aluminosilicatada, zeólitas como a Clinoptilolita possuem uma elevada área superficial interna e uma CTC significativa (Wang; Peng, 2010). Quando utilizada em substituição ou em conjunto com a areia, a Clinoptilolita introduz mecanismos de troca iônica e de adsorção no leito.

No caso da remoção de ferro em ETAs, a Clinoptilolita pode atuar capturando os íons  $\text{Fe}^{2+}$  dissolvidos em seus sítios ativos, enquanto os óxidos de ferro precipitados são retidos nos interstícios do leito. Diferentemente da areia, onde a aderência é fraca, a superfície rugosa e carregada da zeólita promove uma adesão mais robusta das partículas, melhorando a qualidade do produto final mesmo diante de variações na carga de entrada (Margeta *et al.*, 2013).

A escolha da tecnologia de filtração é determinante para a viabilidade técnica e econômica do uso de adsorventes. As tecnologias consagradas podem ser classificadas em três grandes grupos, segundo a taxa de aplicação e o mecanismo de fluxo: i) filtração lenta, que se caracteriza-se por baixas taxas de filtração e forte dependência de processos biológicos na interface areia-água (camada *schmutzdecke*); ii) filtração rápida (convencional), que se insere

após as etapas de coagulação, floculação e decantação, sendo o modelo predominante em grandes ETAs e iii) a filtração direta, onde a água coagulada segue diretamente para os filtros, eliminando a decantação.

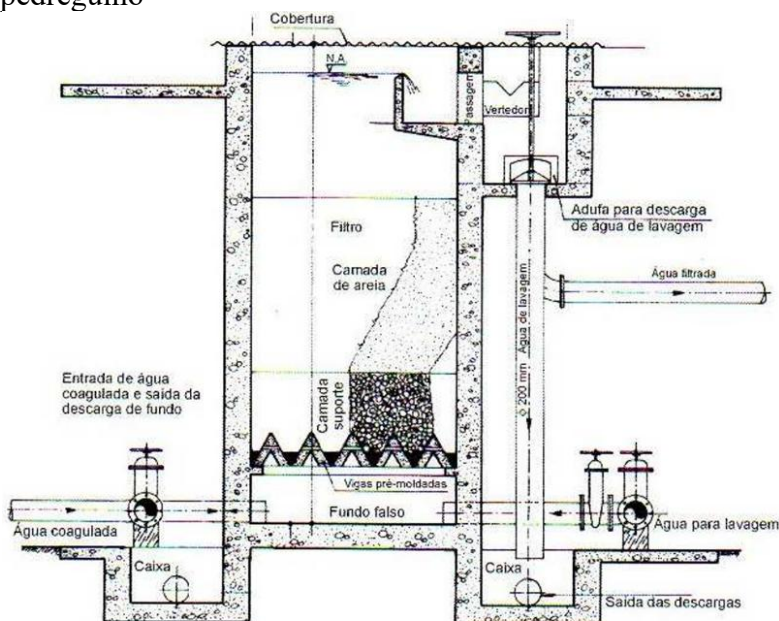
A tecnologia de filtração rápida é a tecnologia mais indicada para águas com turbidez moderada e presença de metais dissolvidos, pois maximiza o contato do contaminante com o meio filtrante (adsorvente), favorecendo a cinética de remoção (Di Bernardo; Sabogal Paz, 2008). Já a filtração lenta, embora seja eficiente microbiologicamente, é pouco compatível com a cinética rápida exigida para adsorção de metais em alta escala (Di Bernardo; Dantas, 2005). Por outro lado, a filtração rápida em águas subterrâneas com baixa turbidez e presença de ferro mostra que a etapa de decantação se apresenta desnecessária e onerosa.

Dentre as modalidades de filtração direta, a filtração direta ascendente (FDA) apresenta sinergia teórica e operacional ideal para o uso de zeólitas na remoção de ferro.

O leito filtrante, neste caso, é constituído de forma que a água atravesse primeiro as camadas de grãos mais grossos (suporte/seixos) e, progressivamente, as camadas de grãos mais finos (no topo). Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), essa configuração hidráulica utiliza toda a profundidade do leito para o armazenamento de impurezas (*deep bed filtration*), diferentemente da filtração descendente, onde a colmatação ocorre precocemente na superfície.

A Figura 7 mostra um filtro ascendente operando com fluxo de baixo para cima.

Figura 7 — Esquema de filtro de fluxo ascendente em pedregulho



Fonte: Adaptado de Di Bernardo (2003).

Em geral, a FDA oferece vantagens estratégicas, tais como: maior tempo de contato, onde o fluxo ascendente e a distribuição granulométrica favorecem tempos de residência adequados para que a cinética de adsorção (transferência de massa do adsorbato para os sítios da zeólita) ocorra efetivamente. Outra vantagem é o fato de o processo ser compacto, já que a FDA permite que a floculação, a adsorção e a retenção física ocorram em uma única unidade hidráulica.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

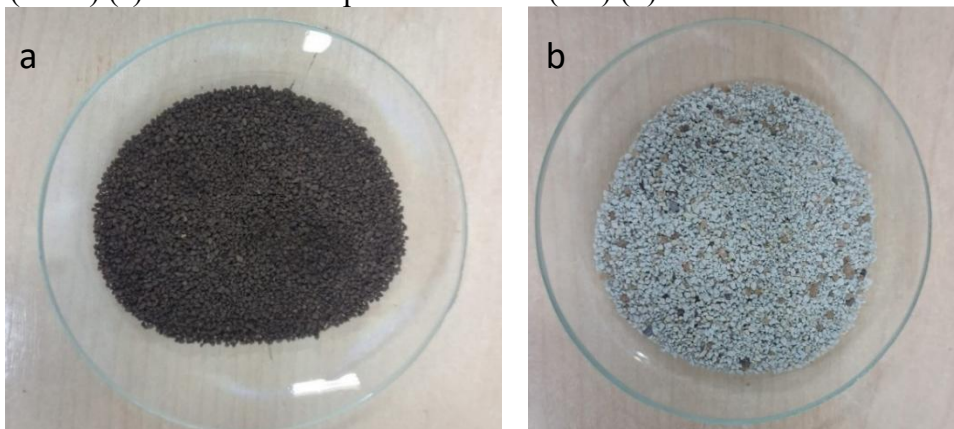
### 4.1 Reagentes

Sulfato ferroso heptahidratado, acetato de amônio trihidratado, ácido acético glacial, cloridrato de hidroxilamina, HCl concentrado (37%) e hipoclorito de sódio 10-12% foram fornecidos pela Neon Ltda. Orto-fenantrolina monohidratada foi fornecida pela ACS Científica e NaOH PA pela Êxodo Científica. Solução padrão de ferro em  $\text{HNO}_3$  (1000 mg/L) para uso em espectrofotometria de absorção atômica Specsol<sup>®</sup> foi fornecida pela Quimlab e usada na construção da curva padrão de Fe. Água destilada foi usada no preparo das soluções de trabalho durante os estudos laboratoriais. Todos os reagentes possuem grau analítico e foram usados sem qualquer processo de purificação adicional.

Policloreto de alumínio comercial com 23% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PAC 23) (basicidade de 78 a 86%; densidade de 1,1 a 1,4 g/mL) foi fornecido pela Cape Águas Nordeste Indústria e Comércio Ltda, o polímero catiônico comercial Polydadmec (Cloreto de poli dimetil dialil amônio 39%, pH 4,0 a 8,0; densidade de 1,010 a 1,200 g/mL) foi fornecida pela SNF Brasil Comercial Química Ltda e hipoclorito de cálcio comercial ( $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , 65 % mínimo de matéria ativa) foi fornecido pela Hidrodomi do Brasil Ltda.

As zeólitas Clinoptilolita quimicamente modificada - ZCM (Watercel ZF<sup>®</sup>) (Figura 8a) e Clinoptilolita natural - ZN (Watercel ZN<sup>®</sup>) (Figura 8b) utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela Celta Brasil, empresa brasileira especializada no desenvolvimento e comercialização de soluções baseadas em zeólitas. Estudos com a Watercel ZF relatam que a incorporação de Mn aumenta a seletividade e a capacidade de remoção de metais (Fe e Mn) em relação à Watercel ZN (Barloková; Ilavský, 2012; Galangashi *et al.*, 2021).

Figura 8 — Amostras de Zeólita Clinoptilolita quimicamente modificada (ZCM) (a) e Zeólita Clinoptilolita natural (ZN) (b).



Fonte: Autora (2026).

## 4.2 Caracterização do adsorvente

A Clinoptilolita modificada com maior teor de manganês (ZCM) foi caracterizada segundo as técnicas de: difração de raios-X (XRD), espectroscopias no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (SEM/EDS) e análise textural/superficial com N<sub>2</sub> a 77 K. Para fins de comparação, a amostra de Clinoptilolita natural (ZN) foi caracterizada pelas técnicas de XRD, FTIR e análise textural. O teor de Mn nas zeólitas foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica (AAS).

Experimentalmente, os difratogramas de raios-X das amostras de ZCM e ZN foram obtidos em difratômetro de raios-X Rigaku Mini Flex II com radiação CuK $\alpha$  de  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ . Os dados de intensidade foram coletados para  $2\theta$  na faixa de 5 - 80°. Os padrões foram indexados usando o banco de dados do *Joint Committee of Powder Diffraction Standard* (JCPDS).

Os espectros no FTIR das zeólitas foram obtidos em espectrofotômetro Spectrum 100 FTIR da Perkin Elmer. As amostras foram preparadas sob a forma de pastilhas de KBr e a leitura realizada na região de 500-4000 cm<sup>-1</sup>. Na preparação, cerca de 10 mg das amostras foram misturadas com 200 mg de KBr previamente seco a vácuo.

A morfologia e composição superficial da amostra de ZCM foi determinada usando um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 FEG. O microscópio possui uma unidade para análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS/EDX). Previamente os sólidos foram depositados em uma fita de carbono.

As propriedades texturais das Clinoptilolitas (ZCM e ZN) como área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), diâmetro e volume de poros foram avaliadas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K obtidas em aparelho ASAP 2420 da Micromeritics. Inicialmente, as amostras foram aquecidas a 150 °C e deixadas secar em estufa por 8 h. As áreas superficiais foram calculadas usando a equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e a distribuição do tamanho dos poros foi obtida pelo modelo de Barrett, Joyner Halenda (BJH).

A determinação por AAS de Mn nas zeólitas foi realizada em espectrofotômetro Thermo Scientific iCE 3000. As amostras foram previamente digeridas em água régia (HNO<sub>3</sub>/HCl 1:3) e HF antes da análise em chama de ar-acetileno.

A análise granulométrica da Clinoptilolita modificada (ZCM) foi determinada por peneiramento em 8 peneiras da série Tyler fornecidas pela Bronzinox telas Ltda, conforme a NBR 11799 (ABNT, 2024). A densidade aparente de ZCM foi determinada em picnômetro calibrado de alumínio segundo a norma NBR 5829 (ABNT, 2014).

### 4.3 Água usada e determinações analíticas

Os ensaios de bancada foram realizados com água destilada isenta de ferro e de cloro. As soluções de ferro empregadas nos testes de bancada foram definidas para apresentar, em termos de  $\text{Fe}^{2+}$ , concentrações entre 2 e 250 mg/L, as quais são semelhantes às observadas ou projetadas para mananciais do estado do Ceará, garantindo assim que a resposta do sistema Clinoptilolita-  $\text{Fe}^{2+}$  seja avaliada em níveis próximos aos que ocorrem nas águas naturais. O pH das soluções de  $\text{Fe}^{2+}$  foi cuidadosamente ajustado para valores de  $7,0 \pm 0,2$ ; os quais se aproximam das condições reais de uso e evitam a precipitação de  $\text{Fe}^{3+}$ , que poderia comprometer o processo de adsorção.

Para a etapa de estudo em filtro piloto (filtração adsortiva), que ocorreu no laboratório de pesquisa da ETA Gavião (Pacatuba-CE), utilizou-se água bruta de manancial da Companhia de Água e Esgoto do Estado do Ceará (CAGECE) proveniente da Estação de Tratamento de Água (ETA Gavião) localizada no município de Pacatuba, Ceará. A esta água, quando necessário, foi adicionado  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  entre 10 e 1000 mg/L, teores compatíveis com os encontrados em sistemas reais de abastecimento local (2 a 250 mg/L).

Analiticamente, foram monitorados nas diversas etapas da pesquisa, os parâmetros físico-químicos de: cloro residual, ferro, turbidez, cor aparente e pH. Cloro residual livre foi determinado pelo método DPD (N,N-dietil-p-fenilenodiamina) em espectrofotômetro HACH DR3900. A análise de ferro foi segundo o método da orto-fenantrolina foi feita com uso de um espectrofotômetro Genesys 150 UV-Vis. Para a determinação de turbidez foi usado um turbidímetro HACH 2100Q. As medidas de pH foram executadas em pHmetro de bancada Orion Thermo Scientific e a cor aparente foi estimada em colorímetro visual DEL LAB/DLNH-100. Os métodos analíticos empregados seguiram o estabelecido no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2023).

### 4.4 Estudos de adsorção em batelada

A zeólita Clinoptilolita modificada (ZCM) foi submetida inicialmente a um processo de limpeza com o objetivo de melhorar suas propriedades adsorventes para remoção de ferro das águas em estudo. O material foi lavado exaustivamente com água deionizada até que a turbidez da água de lavagem se mantivesse inferior a 2 uT, visando eliminação de impurezas superficiais e partículas finas que poderiam interferir na cinética de adsorção. Em seguida, a zeólita foi seca

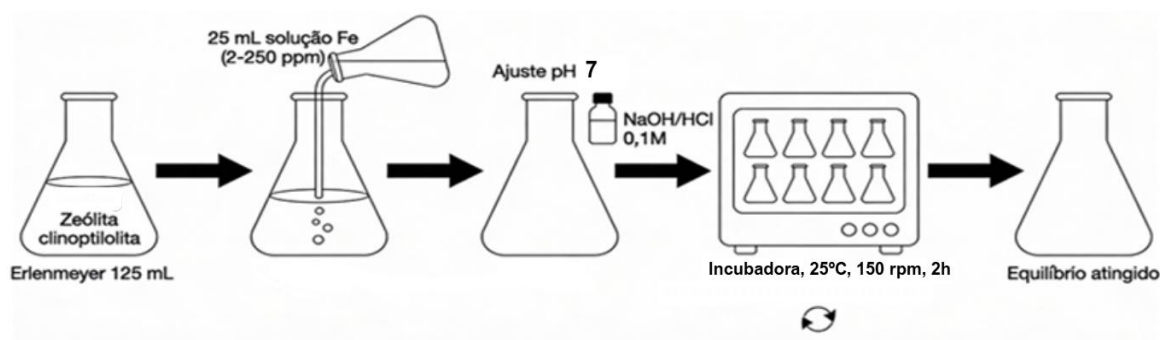
em estufa a 150 °C para garantir a remoção da umidade adsorvida. Após a secagem, o material foi peneirado em malha de 0,5 mm; de modo a obter uma granulometria uniforme, importante para padronizar a área superficial e o transporte de massa durante os ensaios adsorptivos.

Os estudos de equilíbrio em batelada foram realizados em batelada conforme o método do banho infinito de líquido. Inicialmente foram determinados os efeitos do tempo de contato e da dosagem de adsorvente (ZCM) na eficiência de remoção na adsorção de  $\text{Fe}^{2+}$ . Nestes estudos de bancada a rotação usada foi de 150 rpm e o pH inicial das soluções foi ajustado para  $7,0 \pm 0,20$ ; utilizando soluções de NaOH 0,1 M ou HCl 0,1 M.

Para efeito do tempo contato, 250 mg de ZCM foram adicionadas a 25 mL de solução 2 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $7,0 \pm 0,20$  e deixadas sob agitação orbital em um *Shaker* MA 410/CF da Marconi Ltda a 25 °C a 150 rpm por 60, 120, 180 e 240 min. Para a determinação da dosagem ótima de zeólita a 25 °C, massas de 50 a 300 mg de ZCM foram adicionadas a 25 mL de solução  $\text{Fe}^{2+}$  (2 mg/L) a pH  $7,0 \pm 0,20$  sob 150 rpm por 120 min.

As isotermas de adsorção de  $\text{Fe}^{2+}$  em ZCM foram obtidas adicionando-se em Erlenmeyeres de 125 mL volumes de 25 mL de solução de  $\text{Fe}^{2+}$  em diferentes concentrações (2, 5, 10, 20, 50, 100, 150, 200 e 250 mg/L) para massas de 200 mg de ZCM, a pH = 7,0; sob agitação de 150 rpm por 2 h, tempo esse que se mostrou suficiente para que se atingisse o equilíbrio de adsorção (Figura 9). As isotermas foram levantadas a 25 °C, 35 °C e 40 °C. Para efeito de comparação isotermas a temperatura ambiente foram também obtidas usando a zeólita natural (ZN) e em solução aquosa contendo 1 mg/L de NaClO usando ZCM como adsorvente.

Figura 9 — Etapas do procedimento experimental nos testes de equilíbrio de adsorção



Fonte: Autora (2026).

Após o período de contato, as amostras foram filtradas em papel de acetato de celulose (porosidade 0,45  $\mu\text{m}$ ) e a concentração residual de ferro foi determinada por espectrofotometria no UV-Vis usando um espectrofotômetro UV-Vis Evolution 60S<sup>®</sup> da Thermo Scientific no comprimento de onda de 510 nm descrito no método da orto-fenantrolina (APHA, 2023). Os

ensaios foram conduzidos em duplicata e os resultados apresentados são as médias das determinações. A quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ( $q_e$ ) foi calculada a partir da Equação 1:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:  $C_0$  é a concentração inicial de ferro (mg/L),  $C_e$  é a concentração no equilíbrio (mg/L),  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa de adsorvente utilizada (g).

Os dados experimentais de equilíbrio foram interpretados a partir dos modelos de Langmuir (Equação 2), Freundlich (Equação 3), Temkin (Equação 4) e Dubinin-Radushkevich (Equação 5).

A isoterma de Langmuir assume equilíbrio de adsorção em sistemas homogêneos com formação de monocamada do adsorbato (Foo; Hameed, 2010). A isoterma de Freundlich, por sua vez, pode ser aplicada a superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas (Acharya *et al.*, 2023). A isoterma de Temkin descreve a adsorção em sistemas superficiais heterogêneos e assume que o calor de adsorção diminui linearmente em função do recobrimento, sendo a adsorção caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação (Bulut; Özacar; Şengil; 2008, Özacar, 2003).

A isoterma de Dubinin-Radushkevich, por sua vez, pode ser usada para sistemas homogêneos e heterogêneos e se baseia na adsorção por preenchimento dos poros, assumido uma superfície com distribuição gaussiana de energia.

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

Onde:  $C_e$  é concentração de equilíbrio do adsorbato na solução (mg/L),  $q_e$  é a quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (mg/g);  $K_L$  é a constante de Langmuir relacionada à afinidade do adsorbato pelo adsorvente (L/mg) e  $q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção em monocamada (mg/g).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde:  $K_F$  ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ) é a constante de Freundlich relacionada a energia de adsorção e  $n$  (adimensional) é o expoente de heterogeneidade da superfície. Quando  $n > 1$ , a adsorção é favorável e quando  $n < 1$ , a adsorção não é favorável.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad \text{Eq. 4}$$

Onde:  $A$  (L/g) representa a constante de equilíbrio de ligação,  $b$  (J/mol) é a constante da isoterma de Temkin e  $B = RT/b$  (adimensional) é uma constante relacionada ao calor de adsorção.

$$q_e = q_{\max} e^{-\beta \varepsilon^2} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde:  $q_e$  é a quantidade adsorvida (mg/g),  $q_{\max}$  é a capacidade teórica máxima de adsorção (mg/g),  $\beta$  é uma constante relacionada à energia média de adsorção ( $\text{mol}^2/\text{kJ}$ ) e  $\varepsilon$  é o potencial de Polanyi.

O potencial de Polanyi pode facilmente ser calculado a partir da Equação 6.

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{Eq. 6}$$

Onde:  $R$  é a constante dos gases ideais (8,314 J/mol K),  $T$  (K) é a temperatura absoluta e  $C_e$  é a concentração.

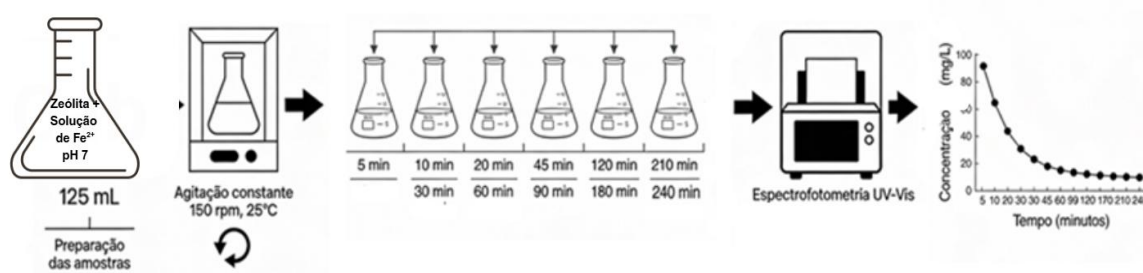
Outra particularidade do modelo de Dubinin é que o valor de  $\beta$  pode ser usado para estimativa da energia média de adsorção por molécula de adsorbato ( $E$ ) quando este é transferido para a superfície do sólido a partir da solução.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad \text{Eq. 7}$$

Notadamente, valores de  $E < 8$  kJ/mol sugerem uma adsorção governada por forças físicas, se  $E$  estiver entre 8 e 16 kJ/mol, a adsorção envolve mecanismos de troca iônica e quando  $E > 16$  kJ/mol, a adsorção é determinada pela difusão intrapartícula (Bohli *et al.*, 2013, Bulut; Özacar; Şengil; 2008).

Os ensaios cinéticos de adsorção foram conduzidos em batelada exclusivamente à temperatura ambiente, visando estimativa da velocidade de adsorção do  $\text{Fe}^{2+}$  na zeólita Clinoptilolita modificada. Experimentalmente as cinéticas de adsorção de  $\text{Fe}^{2+}$  em ZCM foram obtidas adicionando-se a Erlenmeyeres de 125 mL 200 mg de ZCM a uma solução de  $\text{Fe}^{2+}$  (3 mg/L), a 25 °C, sob agitação de 150 rpm por 2 h. Alíquotas foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados (5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 210 e 240 minutos), filtradas e analisadas por espectrofotometria UV-Vis, conforme a Figura 10. A quantidade adsorvida no tempo  $t$  ( $q_t$ , mg/g) foi calculada a partir da Equação 1 descrita anteriormente.

Figura 10 — Etapas do procedimento experimental nos testes de cinética de adsorção



Fonte: Autora (2026).

Os dados experimentais cinéticos foram interpretados a partir dos modelos de pseudo primeira-ordem (Equação 8), pseudo segunda-ordem (Equação 9) e de difusão intrapartícula de Weber-Morris (Equação 10).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq. 8}$$

Onde:  $k_1$  é a constante de velocidade de pseudo primeira-ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

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

Onde:  $k_2$  é a constante de velocidade de pseudo segunda-ordem ( $\text{g/mg min}$ ).

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad \text{Eq. 10}$$

Onde:  $k_i$  é a constante de difusão intrapartícula ( $\text{mg/g min}^{1/2}$ ) e  $C$  é uma constante relacionada a espessura da camada limite.

Os parâmetros termodinâmicos da adsorção foram determinados a partir dos ensaios de equilíbrio conduzidos nas diferentes temperaturas investigadas (25, 35 e 45 °C), mantendo-se constante as demais condições operacionais: pH = 7,0 e rotação de 150 rpm.

As estimativas das variações de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) foram feitas a partir da constante de equilíbrio de adsorção ( $k_d$ ) conforme as Equações, 11, 12 e 13:

$$k_d = \frac{C_s}{C_e} \quad \text{Eq. 11}$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Eq. 12}$$

$$\Delta G = -RT (\ln k_d) \quad \text{Eq. 13}$$

Onde:  $C_s$  é a concentração de equilíbrio do adsorvato no sólido (mg/L) no equilíbrio,  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução (mg/L),  $k_d$  é a constante de equilíbrio de adsorção,  $R$  é a constante dos gases ideais (8,314 J/mol K) e  $T$  é a temperatura absoluta (K).

#### 4.5 Estudos de filtração adsortiva

Os estudos de adsorção em escala piloto de  $\text{Fe}^{2+}$  sobre Clinoptilolita modificada (ZCM) foram conduzidos em um filtro piloto por filtração direta ascendente (FDA) operado à gravidade (Figura 11). O filtro foi confeccionado em material transparente, com diâmetro interno de 0,20 m e 0,22 m de diâmetro externo; permitindo a observação direta das interfaces entre as camadas filtrantes e a avaliação qualitativa de eventuais processos de colmatção ao longo das carreiras de filtração.

O leito filtrante foi constituído por três camadas sucessivas: (i) camada suporte de pedregulho graduado, com altura total de 0,60 m, distribuída em subcamadas de granulometria ascendente no sentido descendente; (ii) camada intermédia de areia filtrante, com altura de 1,00 m e (iii) camada superior de ZCM com altura de 0,68 m. Essa configuração corresponde a aproximadamente 30% de participação da zeólita em termos de altura do meio filtrante, em comparação com filtros de dupla camada ocasionais que utilizam zeólita como segunda camada filtrante (Galangashi *et al.*, 2021; Refay *et al.*, 2026). A seleção da altura de 0,68 m de zeólita permite avaliar o desempenho do material em um cenário de menor volume de adsorvente,

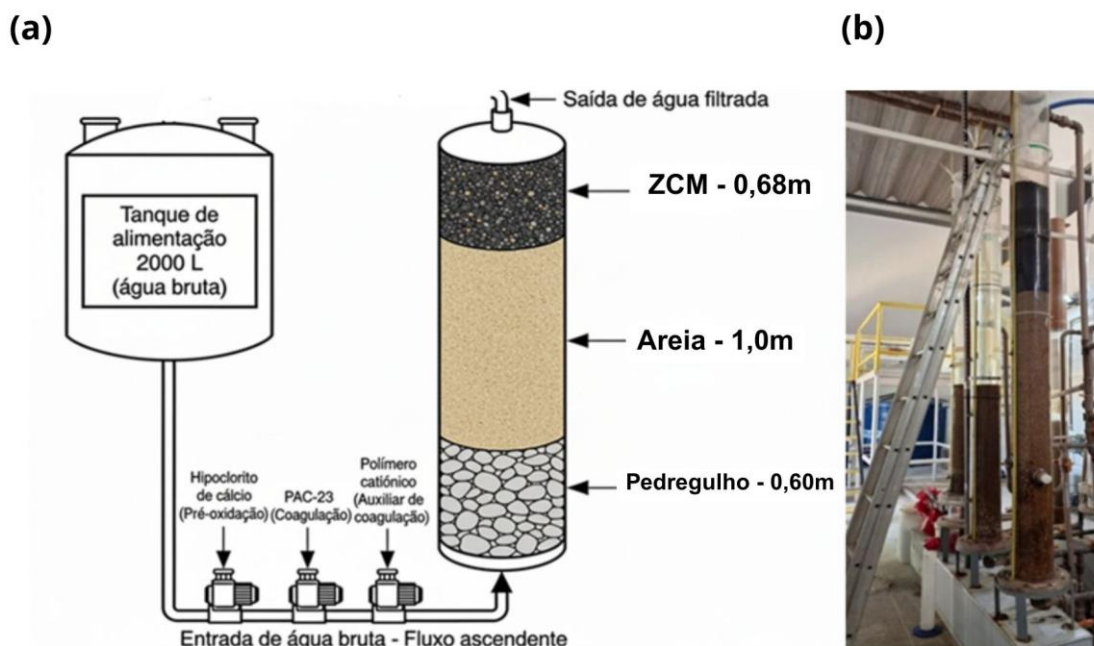
buscando otimização técnico-econômica do processo sem comprometer a eficiência hidráulica do filtro. Nesta condição, Paz (2016) empregou Clinoptilolita Watercell-ZF-0410 como segunda camada em filtro rápido de dupla camada com alturas de aproximadamente 0,70-0,80 m e obteve altas eficiências de remoção de ferro (96,17%) e manganês (100%) em água de abastecimento.

As características granulométricas e físicas da areia filtrante (faixa granulométrica, tamanho efetivo, coeficiente de desuniformidade, densidade aparente e porosidade) foram obtidas junto ao fabricante e verificadas segundo as normas NBR 7181 (ABNT, 2025) e NBR 11799 (ABNT, 2024) adotando-se parâmetros compatíveis com filtração.

A coluna de filtração piloto (Figura 11) possuía 2,30 m de altura total e 0,20 m de diâmetro interno e continha diferentes camadas de material filtrante. De baixo para cima, a coluna era composta por: 0,60 m de pedregulho (camada suporte), 1,00 m de areia (camada intermediária) e 0,68 m de zeólita ZCM (camada ativa), totalizando aproximadamente 21 kg de zeólita. O sistema foi operado em fluxo ascendente durante uma fase de adsorção sob três taxas de filtração distintas: 120, 150 e 180 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia, correspondentes a vazões aproximadas de 0,16, 0,20 e 0,24 m<sup>3</sup>/h, respectivamente. Os volumes médios de água bruta empregados variaram aproximadamente entre 2750 e 2850 L por ensaio. Os estudos em escala piloto foram realizados entre agosto e dezembro de 2025, durante a estação climática seca no estado do Ceará.

Ao longo da coluna filtrante foram instalados 5 piezômetros em pontos como: i) fundo do filtro, ii) camada suporte, iii) interface pedregulho/areia, iv) interface areia/zeólita e v) ponto intermediário na camada de zeólita, visando a determinação da distribuição da perda de carga ao longo do leito durante as carreiras de filtração. Essa configuração segue a abordagem empregada em filtros piloto de dupla camada com zeólita, permitindo correlacionar o desempenho hidráulico com o comportamento de remoção dos contaminantes dissolvidos e particulados.

Figura 11 — Esquema de montagem (a) e imagem do filtro piloto (b) utilizado para remoção de  $\text{Fe}^{2+}$  em água bruta de abastecimento



Fonte: Autora (2026).

A água natural contendo matéria orgânica dissolvida e em suspensão, diferentes sais minerais e compostos orgânicos e inorgânicos foi captada antes da unidade e submetida a tratamento físico-químico por coagulação com diferentes dosagens de coagulante e de auxiliar de coagulação catiónico. Esta água foi suplementada com  $2 \text{ mg/L}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , valores compatíveis com mananciais do Ceará, permitindo simular condições reais de operação, e submetida a etapa de coagulação empregando policloreto de alumínio PAC 23 nas dosagens de 3, 6, 16, 26 e  $36 \text{ mg/L}$  em combinação com polímero catiónico Polydadmec (cloreto de poli dimetil dialil amônio) nas dosagens de 0,5 e  $1,0 \text{ mg/L}$ ; o qual foi usado como auxiliar de coagulação. As dosagens de PAC 23 e Polydadmec são similares as usualmente empregadas em estudos dessa natureza descritos por Olukowi *et al.*, (2022), Kamiwada, Andrade e Reis (2020) e Abdo *et al.*, (2020).

Os ensaios de coagulação foram realizados em equipamento Jar-Test Ethik Technology modelo JAR.218-2. As condições operacionais para  $1,0 \text{ L}$  de água bruta foram:  $\text{pH} = 7,27$ ; mistura rápida a  $700 \text{ a } 800 \text{ s}^{-1}$  por 2 min com adição de PAC 23; mistura lenta a  $35 \text{ a } 40 \text{ s}^{-1}$  por 15 min com adição de Polydadmec, seguido de sedimentação por 30 min. Estas condições são semelhantes às usualmente empregadas em ensaios de jarros para otimização da coagulação em

águas de abastecimento (Olukowi *et al.*, 2022; Di Bernardo, 2021). A coleta do sobrenadante foi feita na meia altura do jarro e os parâmetros de turbidez e cor aparente foram analisados.

Com base nos resultados do ensaio em Jar-Test foram selecionadas as condições mais adequadas de coagulação, as quais foram associadas a uma dosagem fixa de hipoclorito de cálcio (1 mg/L) visando pré-oxidação da água a ser adsorvida. Em seguida as suspensões coaguladas foram conduzidas à filtração em escala piloto, sob procedimentos análogos aos empregados em estudos de tratabilidade que antecedem a operação de filtros em escala piloto.

Em cada ensaio de filtração adsortiva foram monitorados na água filtrada, os parâmetros de ferro total, turbidez e cor verdadeira, a fim de avaliar a qualidade da água tratada ou produzida. Tanto na etapa de coagulação/floculação como nos ensaios em colunas, as análises seguiram as metodologias recomendadas pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, adotando método nefelométrico para turbidez, método espectrofotométrico para cor aparente e método espectrofotométrico para ferro, conforme (APHA, 2023).

As campanhas de amostragem foram planejadas para carreiras de filtração com coletas em intervalos a cada 2 h, permitindo a avaliação da eficiência de remoção de poluente em função do tempo para cada combinação de dose de coagulante e taxa de filtração usadas.

Em termos práticos, o filtro piloto foi operado como filtro ascendente em taxas aproximadamente constantes, adotando três valores representativos da faixa superior de operação de filtros rápidos, correspondente a 120, 150 e 180 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia (Di Bernardo, 2021), de modo a avaliar o comportamento hidráulico e a remoção de ferro a partir do meio filtrante sob diferentes cargas hidráulicas. Para cada taxa de filtração, foram ensaiadas três dosagens selecionadas de PAC 23 associadas a uma dosagem do auxiliar de filtração catiônico com a operação assistida até a saturação de cada carreira de filtração, permitindo assim analisar a qualidade da água tratada por filtração adsortiva.

Cada condição de operação coagulante foi realizada em duplicata, garantindo a reprodutibilidade dos resultados e possibilitando a análise estatística básica das eficiências de remoção de poluentes e dos tempos de carreira. Em tempo, considerando as 3 dosagens de PAC 23, uma dosagem de polímero e 3 três taxas de filtração pré-definidas (120, 150 e 180 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia) com duas repetições por condição foi executado nesta etapa do estudo um estudo experimental com 18 ensaios de filtração em escala piloto.

Tecnicamente, a saturação da carreira de filtração foi determinada observando-se, simultaneamente, a evolução da perda de carga no leito filtrante e os parâmetros de qualidade da água filtrada. A saturação ou encerramento da carreira foi determinada caso se atingisse a

perda de carga máxima admissível do filtro piloto ou caso as análises de turbidez e cor na água filtrada ultrapassassem os limites estabelecidos na legislação de potabilidade adotada.

Particularmente, na água bruta do Açude Gavião, após a etapa de coagulação com PAC 23 e polímero catiônico, foi aplicada a pré-oxidação com  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  na dosagem de 1 mg/L antes da entrada no filtro piloto como indicado por Wang *et al.* (2022) e Li, S. *et al.* (2022), visando favorecer a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  adsorvido e a formação de espécies mais facilmente removíveis pelo meio filtrante. Essa condição de pré-oxidação pode resultar em melhoria do desempenho do sistema, com aumento da eficiência de remoção do metal e maior qualidade da água filtrada ao longo das carreiras de filtração, conforme relatado na literatura para sistemas de filtração adsortiva em zeólitas sob condições associadas a oxidantes à base de cloro (Freitas; Casagrande; Nascimento, 2016; Di Bernardo, 2021).

#### 4.6 Processo de recuperação da zeólita usada

Para avaliar a capacidade de reutilização e regeneração da Clinoptilolita após adsorção com ferro em batelada laboratorial foram realizados ensaios de adsorção-dessorção em ciclos sucessivos, utilizando o mesmo material adsorvente.

Experimentalmente, em Erlenmeyeres de 250 mL foram acrescentados 125 mL de solução sintética de ferro com concentração inicial de 2,0 mg/L a 25 °C sob rotação de 150 rpm, pH = 7,0 por 2 h e sob dosagem de 8 g/L de ZCM. Ao término de cada ciclo, as amostras foram filtradas em papel de filtro (porosidade 0,45  $\mu\text{m}$ ) para remoção de sólidos suspensos e as concentrações residuais de ferro eram determinadas pelo método espectrofotométrico da O-fenantrolina utilizando espectrofotômetro UV-Vis. A zeólita separada era seca a 150 °C antes do início de outro ciclo de adsorção/dessorção. O processo foi repetido consecutivamente por 4 ciclos completos de adsorção-dessorção utilizando o mesmo material do ciclo anterior.

A regeneração da zeólita foi considerada satisfatória quando a concentração  $\text{Fe}^{2+}$  da solução aquosa pós-dessorção era igual ou próxima da concentração inicial de  $2 \pm 0,2$  mg/L. Por fim, a eficiência de remoção de  $\text{Fe}^{2+}$  foi estimada a partir das concentrações iniciais e finais de metal em cada ciclo de reuso do adsorvente.

Para avaliar a regeneração do adsorvente da filtração adsortiva em escala piloto foi desenvolvido um procedimento de dessorção e regeneração da zeólita diretamente na coluna de filtração através de ciclos de retrolavagem, sendo observados os critérios de: (i) aumento progressivo da perda de carga através do leito filtrante, (ii) elevação da altura piezométrica na coluna ou diminuição da resistência crescente ao escoamento e (iii) aumento da turbidez e cor

aparente da água filtrada, o que sinalizava o esgotamento da capacidade adsortiva/filtrante do leito. A determinação desses parâmetros era feita a cada 2 h de operação e uma análise de ferro era executada ao fim de cada ciclo da carreira de filtração.

Quando um ou mais dos critérios de saturação eram atingidos, iniciava-se o procedimento de regeneração através de retrolavagem. O processo de retrolavagem consistia em: (i) aumento do fluxo para promover a expansão e fluidização do leito de zeólita e (ii) aplicação de uma vazão de retrolavagem de acordo com a NBR 12216/1992 (ABNT, 1992; Di Bernardo, 2021), capaz de promover a expansão do leito filtrante entre 20% e 30%, garantindo uma fluidização adequada sem arraste excessivo do material.

Cada ciclo de retrolavagem foi realizado por 10 min ou até que a turbidez da água de saída atingisse valores aceitáveis de clareza visual, atestado pela análise nefelométrica. Após a conclusão da retrolavagem, a coluna retornou às condições de operação em fluxo ascendente com a taxa de filtração correspondente.

O procedimento de regeneração foi executado por 18 ciclos completos de operação e retrolavagem, correspondentes a 9 testes de uso do filtro realizados em duplicata para 3 dosagens de coagulante sob 3 taxas de filtração pré-definidas. Entre os ciclos, não houve secagem do leito, sendo realizada apenas a retrolavagem com a água produzida.

A eficiência de regeneração foi avaliada a partir da qualidade da água tratada segundo análise dos parâmetros de turbidez, cor aparente e concentração residual de ferro, pela determinação do tempo de carreira entre ciclos sucessivos e pela comparação entre o volume de água filtrada acumulado em cada ciclo e o volume usado para retrolavagem.

#### **4.7 Tratamento dos dados experimentais**

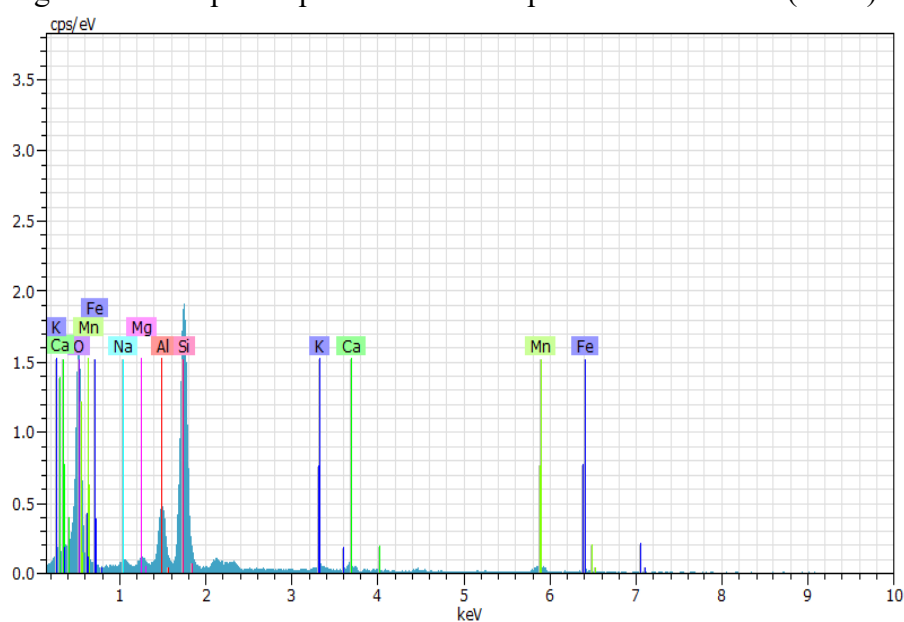
As estatísticas básicas de média e desvio-padrão (SD) foram calculadas usando o software Excel® 2021. Os modelos de equilíbrio e cinética de adsorção foram obtidos diretamente por regressão não-linear, utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt que minimiza uma função objetivo tipo *chi-square*, baseando-se o ajuste no método dos mínimos quadrados. O software OriginPro® Versão 95E foi usado na etapa numérica e estatística de modelagem dos dados experimentais. Os ensaios experimentais em batelada foram realizados em duplicata.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do adsorvente

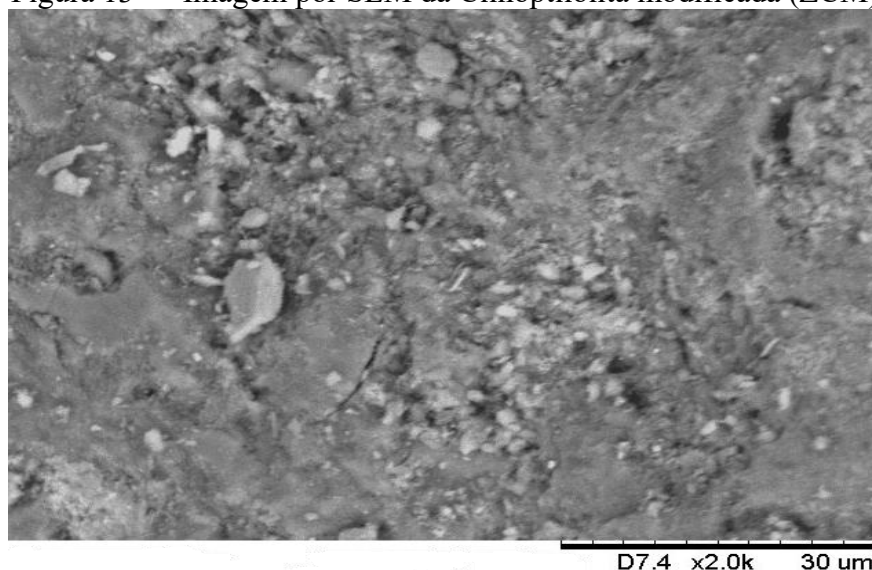
A análise por EDS/EDX foi realizada para determinar a composição na superfície da Clinoptilolita (ZCM). Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 12 e na Tabela 1 a seguir. Adicionalmente a micrografia da superfície da ZCM está apresentada na Figura 13.

Figura 12 — Espectro por EDS da Clinoptilolita modificada (ZCM)



Fonte: Autora (2026).

Figura 13 — Imagem por SEM da Clinoptilolita modificada (ZCM)



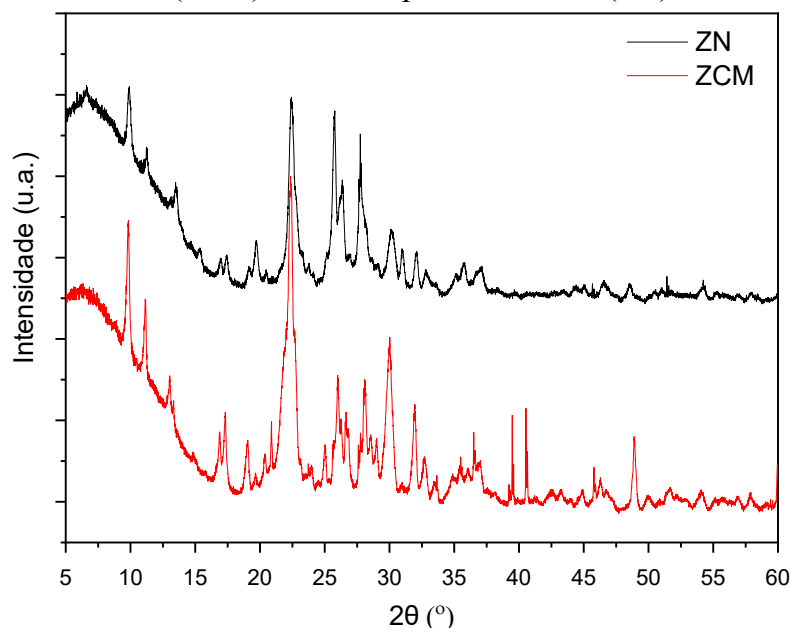
Fonte: Autora (2026).

A composição química (%) da Clinoptilolita modificada (ZCM) determinada por EDS mostrou teores de: 77,4 % de SiO<sub>2</sub>; 11,7% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,69% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,57% de CaO; 1,12% de MgO; 1,02 % de Na<sub>2</sub>O, 2,49% de K<sub>2</sub>O e 2,01% de MnO. A análise por AAS da zeólita natural (ZN) não mostrou Mn detectável nas condições da análise. Estes resultados confirmam a presença quantitativa de espécies de Mn na Clinoptilolita modificada quimicamente. Em tempo, a composição encontrada para ZCM é próxima a observada por Demiti *et al.* (2025) para a mesma zeólita e outras Clinoptilolitas relacionadas na literatura (Razavi *et al.*, 2021).

A micrografia da amostra de ZCM mostrou a presença de pequenos fragmentos de diferentes tamanhos e formatos na superfície, mostrando uma rugosidade superficial que pode contribuir para em uma maior capacidade de adsorção, como relatado por El-Arish *et al.* (2022) e Straioto *et al.* (2023).

Os perfis por XRD das amostras de Clinoptilolita natural (ZN) e modificada (ZCM) estão apresentados na Figura 14 a seguir.

Figura 14 — Difratomogramas de raios-X da Clinoptilolita modificada (ZCM) e da Clinoptilolita natural (ZN)

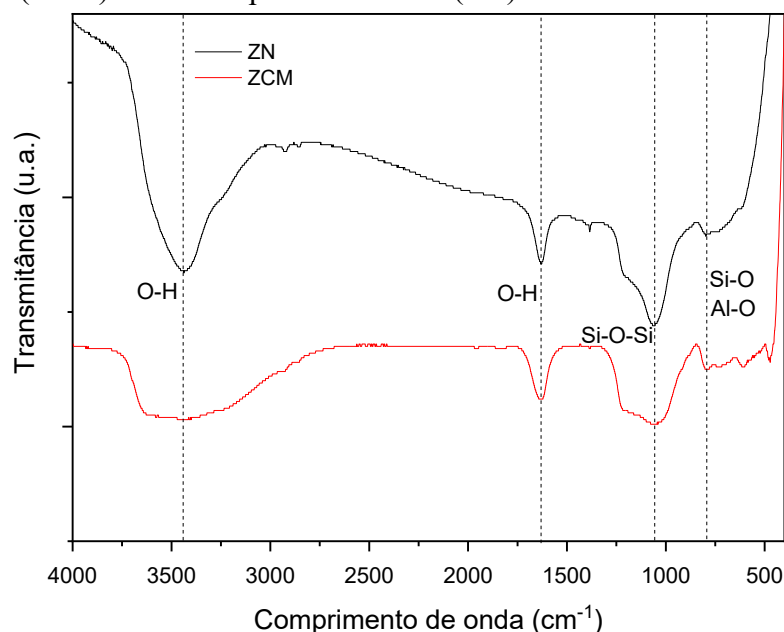


Fonte: Autora (2026).

Os difratogramas das amostras de ZN e ZCM mostraram fases cristalinas muito semelhantes, independente da modificação química realizada na amostra natural. Em geral, as reflexões a aproximadamente 9,8 °; 11,1 °; 17,2 °, 22 °, 26 °, 30 ° e 32,3 ° são características da estrutura da clinoptilolita, como descrito por Treacy e Higgins (2007) para materiais zeolíticos.

Os perfis de grupos funcionais no infravermelho da Clinoptilolita natural (ZN) e modificada (ZCM) estão apresentados na Figura 15. Os espectros no FTIR dos adsorventes ZCM e ZN mostraram picos similares, indicando estruturas cristalinas muito semelhantes, como observado por Straioto *et al.* (2023) e Li, G. *et al.* (2022). Em ambos os materiais zeolíticos destacam-se a banda larga entre 3250-3600  $\text{cm}^{-1}$  e a banda a 1630  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas as ligações de hidrogênio da água adsorvida (Hack *et al.*, 2023). A banda a 1000-1150  $\text{cm}^{-1}$ , por sua vez, corresponde às ligações Si-O-Si dos tetraedros de silicato da estrutura zeolítica (Zhao *et al.*, 2023). Ademais, a banda fraca em  $\sim 790 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações simétricas Si-O e Al-O dos anéis da zeólita (Alawam *et al.*, 2025).

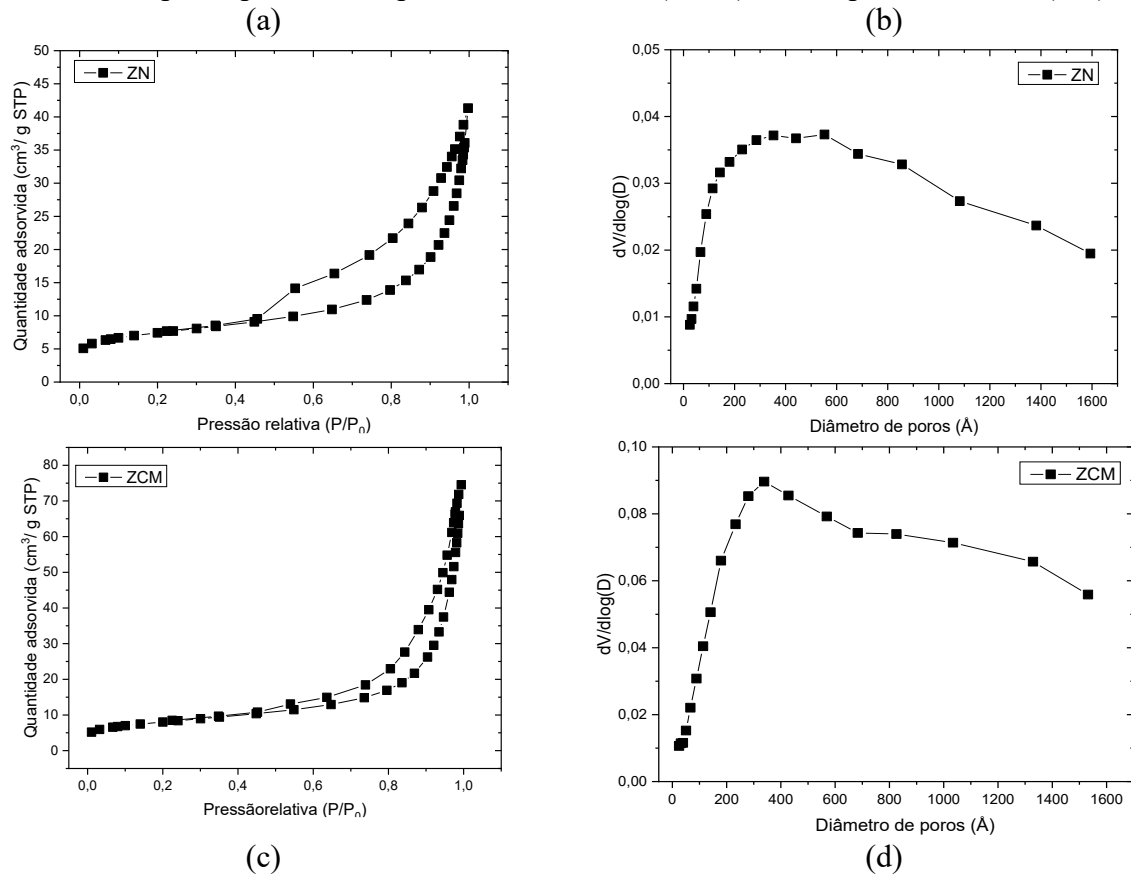
Figura 15 — Espectros no FTIR da Clinoptilolita modificada (ZCM) e da Clinoptilolita natural (ZN)



Fonte: Autora (2026).

A caracterização textural das zeólitas utilizadas neste estudo estão apresentadas na Figura 16 e Tabela 1, indicando um material tipicamente mesoporoso.

Figura 16 — Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K e curvas de distribuição de tamanho de poros para a Clinoptilolita modificada (ZCM) e Clinoptilolita natural (ZN)



Fonte: Autora (2026).

Tabela 1 — Propriedades texturais das Clinoptilolitas modificada (ZCM) e natural (ZN)

| Amostra | Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g) | Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g) | Área superficial externa (m <sup>2</sup> /g) | Área de microporos (m <sup>2</sup> /g) | Diâmetro de poros (Å) |
|---------|------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------|
| ZN      | 26,7                                     | 0,05                                 | 17,2                                         | 9,48                                   | 77,7                  |
| ZCM     | 28,2                                     | 0,09                                 | 23,0                                         | 5,22                                   | 127,8                 |

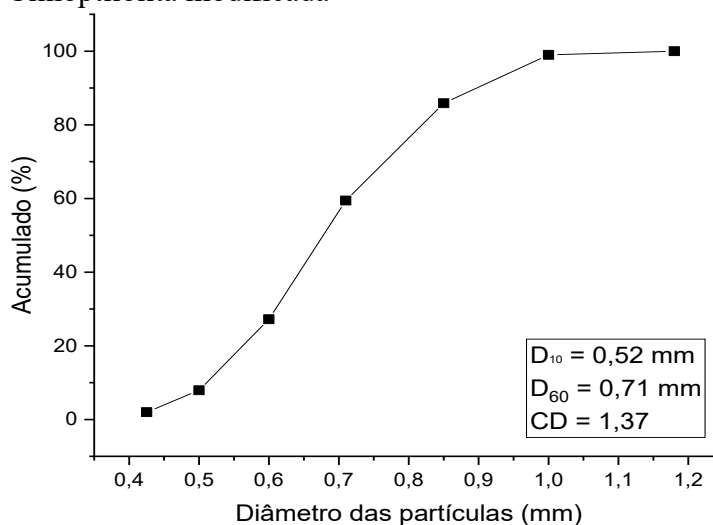
Fonte: Autora (2026).

Na Tabela 1 observa-se que a Clinoptilolita modificada (ZCM) apresenta área superficial levemente superior à da zeólita natural (ZN), com diferenças de volume e diâmetro de poros. Em geral, os maiores volumes de poros em ZCM podem contribuir para maior atividade adsorviva. Os valores de área de microporos são bem inferiores ao da área BET indicando uma contribuição limitada destes poros e ainda que a maior parte da área acessível está associada a mesoporos (Figuras 16b e 16d).

Para aplicações da zeólita em leito filtrante na operação em escala piloto, além das propriedades físico-químicas, os parâmetros de granulometria, densidade e coeficiente de desuniformidade da partícula precisam ser determinados.

A distribuição granulométrica da Clinoptilolita modificada (ZCM) está apresentada na Figura 17. A ZCM utilizada apresentou uma fração granulométrica nominal entre 0,42 e 1,20 mm, a qual é próxima a relatada por Demiti *et al.* (2025).

Figura 17 — Curva granulométrica da zeólita Clinoptilolita modificada



Fonte: Autora (2026).

Para fins de aplicações em estudos filtração adsortiva usando a zeólita em estudo, a faixa granulométrica encontrada (Figura 17) é adequada para aplicação em filtros de profundidade, conforme critérios estabelecidos para meios filtrantes granulares (Tang *et al.*, 2022). A análise granulométrica realizada por peneiramento em série Tyler revelou um tamanho efetivo ( $D_{10}$ ) de 0,52 mm, o qual representa o diâmetro correspondente a 10% em massa das partículas menores. O coeficiente de desuniformidade (CD), calculado pela razão  $D_{60}/D_{10}$ , foi de 1,37; o que indica um granulometria uniforme do material.

Segundo Di Bernardo e Paz (2008), meios filtrantes com CD inferior a 1,5 apresentam granulometria uniforme, o que favorece a formação de leito com porosidade mais fluida e distribuição mais regular do fluxo durante a filtração. Particularmente, destaca-se que o material apresenta boa seletividade de tamanhos, o que contribui para minimizar a perda de carga e maximizar a eficiência de retrolavagem.

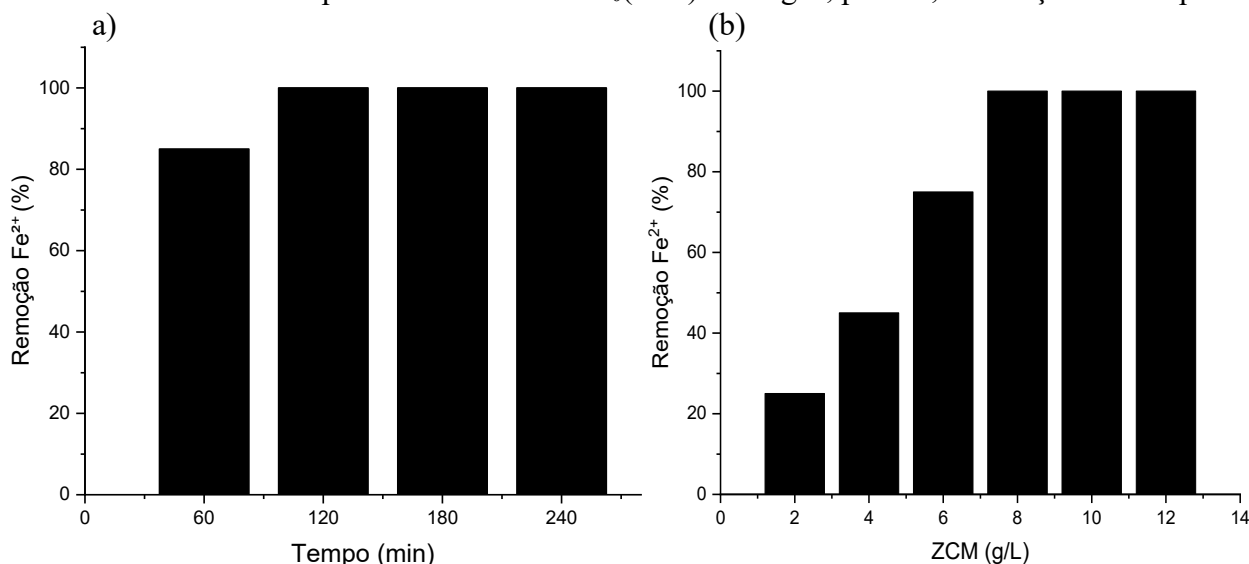
A densidade aparente determinada de 0,991 g/cm<sup>3</sup>, por sua vez, é compatível com os valores relatados por Paz (2016) e Kocasoy e Sahin (2007) para a zeólita Watercel ZF (0,98-1,0 g/cm<sup>3</sup>), valor inferior à densidade típica de uma areia filtrante (~ 2,65 g/cm<sup>3</sup>). A baixa densidade da ZCM influencia positivamente na expansão do leito durante a etapa de retrolavagem, facilitando a remoção de material retido e reduzindo o consumo de água de lavagem em comparação com sistemas que utilizam apenas areia.

A estrutura mesoporosa interna da Clinoptilolita modificada combinada com a granulometria uniforme observada confere ao meio filtrante dupla funcionalidade: retenção física de partículas em suspensão através de peneiramento mecânico e adsorção de íons de ferro nos sítios ativos da zeólita. Notadamente, os valores de densidade aparente, D<sub>10</sub> e CD ratificam a adequação técnica da ZCM para aplicação na unidade piloto de filtração direta ascendente.

## 5.2 Estudos de adsorção em batelada

Os efeitos do tempo de contato e da dosagem de adsorvente sobre a adsorção de Fe<sup>2+</sup> estão apresentados na Figuras 18(a) e 18(b) a seguir.

Figura 18 — Efeito do tempo de contato (a) e dosagem de adsorvente (b) na adsorção de Fe<sup>2+</sup> sobre a da zeólita Clinoptilolita modificada. C<sub>0</sub>(Fe<sup>2+</sup>) = 3 mg/L, pH = 7,0 e rotação = 150 rpm



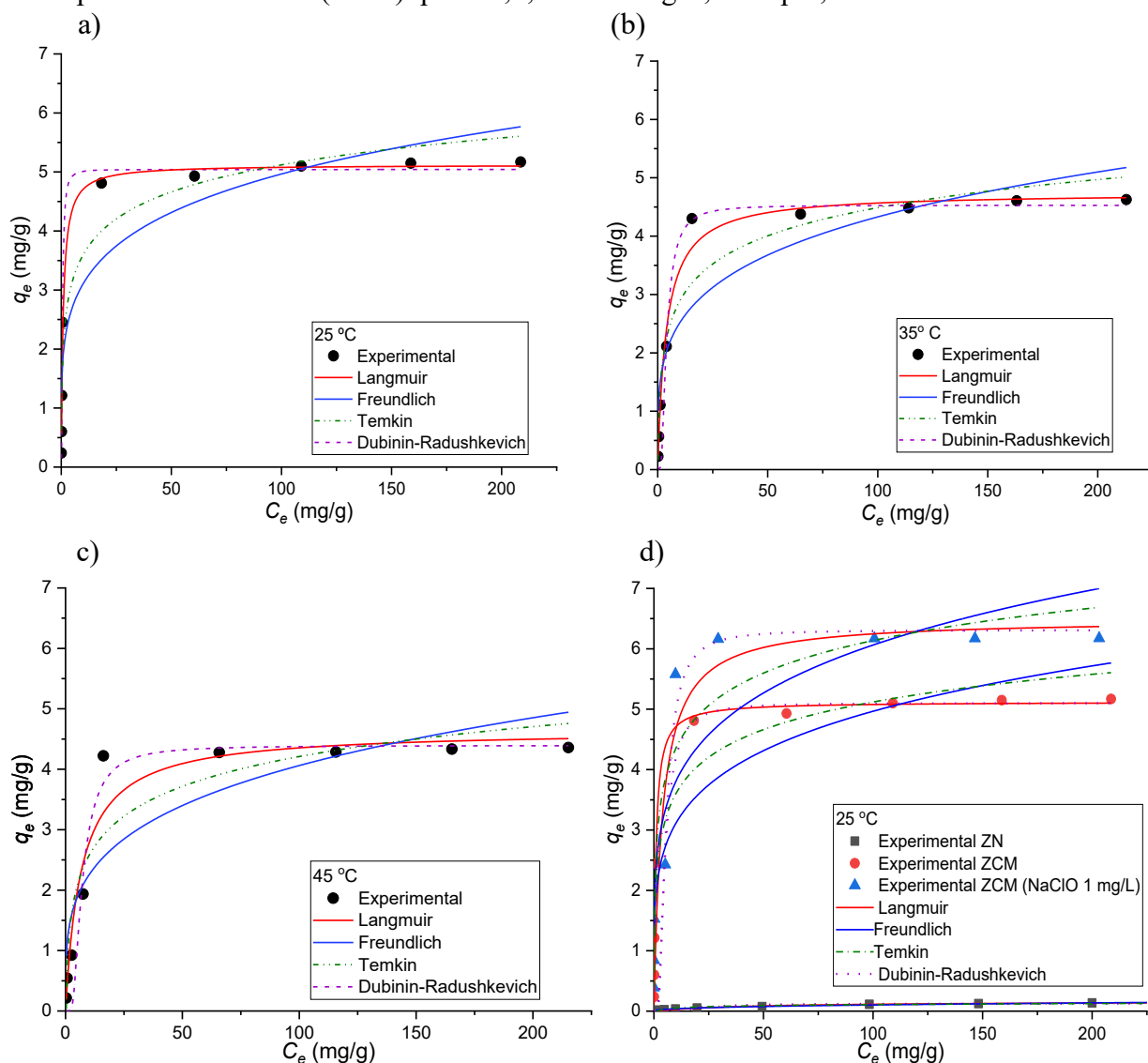
Fonte: Autora (2026).

A Figura 18a mostra que o equilíbrio do processo foi satisfatoriamente atingido em aproximadamente 120 min de contato, indicando que a maioria dos sítios de adsorção disponíveis na zeólita foram ocupados nesse período. Em relação à dosagem de adsorvente os ensaios preliminares revelaram que 8 mg/L de zeólita é suficiente para remover até 100% dos íons Fe<sup>2+</sup> presentes na solução em um período de 2 h (Figura 18b). Notadamente a dosagem de

8 g/L de ZCM foi selecionada como ótima, pois maximiza simultaneamente a eficiência de remoção e a capacidade adsorptiva do material. Esta estratégia está alinhada com a abordagem de otimização multicritérios descritas por Retnam; Balamiratham e Aravamudan (2022), que recomendam uma seleção de concentrações que maximizem simultaneamente a eficiência de remoção e a sustentabilidade do processo. Liu *et al.* (2009) relataram que dosagens excessivas de Clinoptilolita natural revestida com óxido de ferro promovem aglomeração de partículas, bloqueando sítios ativos e aumentam a resistência difusional, o que reduz a eficiência adsorptiva.

As isothermas de adsorção de  $\text{Fe}^{2+}$  sobre a Clinoptilolita modificada a diferentes temperaturas estão descritas na Figura 19a-c. Para comparação as isothermas de  $\text{Fe}^{2+}$  sobre a Clinoptilolita natural (ZN) e na presença de  $\text{NaClO}$  a 25 °C são apresentadas (Figura 19d).

Figura 19 — Isothermas de adsorção de  $\text{Fe}^{2+}$  a diferentes a diferentes temperaturas sobre a Clinoptilolita modificada (ZCM). pH = 7,0; ZCM = 8 g/L, 150 rpm,  $t = 120$  min



Fonte: Autora (2026).

A Tabela 2 apresenta os dados de equilíbrio de adsorção segundo os modelos de isotermas utilizados neste estudo.

Tabela 2 — Parâmetros das isotermas de adsorção de  $\text{Fe}^{2+}$  sobre clinoptilolita modificada (ZCM) e natural (ZN). pH = 7,0; ZCM = 8 g/L, 150 rpm,  $t = 120$  min

| Zeólita/<br>Temperatura<br>(°C) | Langmuir            |                 |       | Freundlich |       |       | Temkin       |       |       | Dubinin-Radushkevich |                 |       |
|---------------------------------|---------------------|-----------------|-------|------------|-------|-------|--------------|-------|-------|----------------------|-----------------|-------|
|                                 | $q_{max}$<br>(mg/g) | $K_L$<br>(L/mg) | $R^2$ | $K_F$      | $n$   | $R^2$ | $A$<br>(L/g) | $B$   | $R^2$ | $q_{max}$<br>(mg/g)  | $E$<br>(kJ/mol) | $R^2$ |
| ZN/25° C                        | 0,157               | 0,031           | 0,977 | 0,016      | 2,460 | 0,872 | 1,243        | 0,025 | 0,908 | 0,125                | 4,082           | 0,856 |
|                                 |                     | SD              | 0,088 |            | SD    | 0,112 |              | SD    | 0,519 |                      | SD              | 0,108 |
| ZCM/25° C<br>1 mg/L NaClO       | 6,251               | 0,593           | 0,915 | 1,602      | 3,214 | 0,891 | 27,45        | 0,775 | 0,909 | 6,311                | 7,454           | 0,949 |
|                                 |                     | SD              | 0,132 |            | SD    | 0,340 |              | SD    | 0,217 |                      | SD              | 0,088 |
| ZCM/25° C                       | 5,198               | 0,501           | 0,981 | 1,263      | 3,117 | 0,877 | 23,44        | 0,660 | 0,905 | 5,052                | 7,071           | 0,931 |
|                                 |                     | SD              | 0,075 |            | SD    | 0,621 |              | SD    | 0,630 |                      | SD              | 0,093 |
| ZCM/35° C                       | 4,697               | 0,262           | 0,987 | 1,257      | 2,554 | 0,789 | 21,23        | 0,012 | 0,892 | 4,530                | 7,041           | 0,921 |
|                                 |                     | SD              | 0,066 |            | SD    | 0,929 |              | SD    | 0,968 |                      | SD              | 0,045 |
| ZCM/45° C                       | 4,498               | 0,168           | 0,950 | 1,245      | 2,303 | 0,779 | 20,10        | 0,008 | 0,890 | 4,394                | 7,032           | 0,913 |
|                                 |                     | SD              | 0,133 |            | SD    | 1,357 |              | SD    | 0,975 |                      | SD              | 0,091 |

Fonte: Autora (2026).

Na Tabela 2 observa-se que os valores da capacidade de adsorção diminuíram com o aumento da temperatura na faixa de valores investigada, o que confirma a natureza exotérmica do processo adsorptivo. A isoterma foi do tipo linear com valores médios da capacidade máxima de Langmuir ( $q_{max}$ ) de: 5,198; 4,697 mg/g e 4,498 mg/g para a adsorção de  $\text{Fe}^{2+}$  pela Clinoptilolita modificada (ZCM) a 25 °C, 35 °C e 45 °C, respectivamente. Na presença de hipoclorito, o valor de  $q_{max}$  a 25 °C aumentou para 6,251 mg/g, mostrando o efeito positivo da presença desse oxidante na remoção de  $\text{Fe}^{2+}$  em meio aquoso.

A clinoptilolita natural (ZN), por sua vez, mostrou uma capacidade de adsorção insignificante com  $q_{max}$  a temperatura ambiente cerca de 30 a 40 vezes inferior a ZCM, ratificando a importância da incorporação de Mn ( $\text{MnO}/\text{MnO}_2$ ) na eficiência adsorptiva. Os valores de  $q_{max}$  encontrados foram superiores aos reportados na literatura para Clinoptilolitas naturais e zeólitas similares (0,023 a 5,645 mg/g  $\text{Fe}^{2+}$ ), como relatado por Bayuo *et al.* (2023) e Wang *et al.* (2022), ratificando a eficácia da alteração química com  $\text{MnO}/\text{MnO}_2$  na ZCM.

Em termos de equilíbrio de adsorção, os valores de  $R^2 > 0,910$  para o modelo de Langmuir em todas as temperaturas avaliadas, mostraram ser esta a isoterma que melhor descreve o sistema adsorativo. Esse resultado sugere que o processo ocorre por formação de monocamada de cátion metálico sobre a superfície do adsorvente e sítios de adsorção energeticamente equivalentes. Por outro lado, o modelo de Freundlich apresentou os menores valores de  $R^2$  (0,820 a 0,872), indicando que a adsorção de  $\text{Fe}^{2+}$  pela zeólita não ocorre predominantemente em multicamadas ou superfícies altamente heterogêneas. Os valores de desvio-padrão (SD) ratificam os melhores ajustes dos dados experimentais pelos modelos de Langmuir (0,066 a 0,133) e Dubinin-Radushkevich (0,045 a 0,108) quando comparados aos modelos de Temkin (0,217 a 0,975) e Freundlich (0,340 a 1,357).

No modelo de Langmuir, a diminuição da constante de equilíbrio de adsorção ( $K_L$ ), reflete o enfraquecimento das interações eletrostáticas entre os cátions  $\text{Fe}^{2+}$  e os sítios de carga negativa na estrutura da Clinoptilolita, causado, entre outros efeitos, pelo aumento da energia cinética em temperaturas elevadas. Comportamento semelhante foi relatado por Chmielewská, Tylus e Bujdoš (2021) ao estudarem a remoção de  $\text{Pb}^{2+}$  utilizando Clinoptilolita modificada com  $\text{FeO}(\text{OH})$  e  $\text{MnO}_x$  (Birnessita), nos quais a afinidade Langmuir variou conforme a funcionalização superficial e interações iônicas.

A constante de adsorção de Freundlich ( $K_F$ ) e os valores do coeficiente de heterogeneidade ( $n$ ) caracterizam a superfície do adsorvente como bastante heterogênea, o que favorece os mecanismos adsorativos superficiais.

No modelo de Temkin o parâmetro  $A$  (constante de equilíbrio de ligação) apresentou leves reduções com o aumento da temperatura, o que reflete uma menor dependência térmica na adsorção do adsorbato, característica das interações superficiais relacionadas à energia de ligação superficial. A constante  $B$ , de forma oposta, reduziu significativamente, inferindo uma distribuição energética dos sítios de adsorção sensível à temperatura. Segundo Temkin e Pyzhev (1940), esta alta sensibilidade ocorre porque  $B$  reflete diretamente as variações nas energias de ligação dos diferentes sítios ativos. Aharoni e Sparks (1991) atribuem esse comportamento à redistribuição das energias de adsorção e dessorção na superfície. Assim, enquanto  $A$  indica uma leve sensibilidade térmica (similar à capacidade máxima), o parâmetro  $B$  evidencia alta dependência térmica, revelando uma complexidade energética superficial do adsorvente.

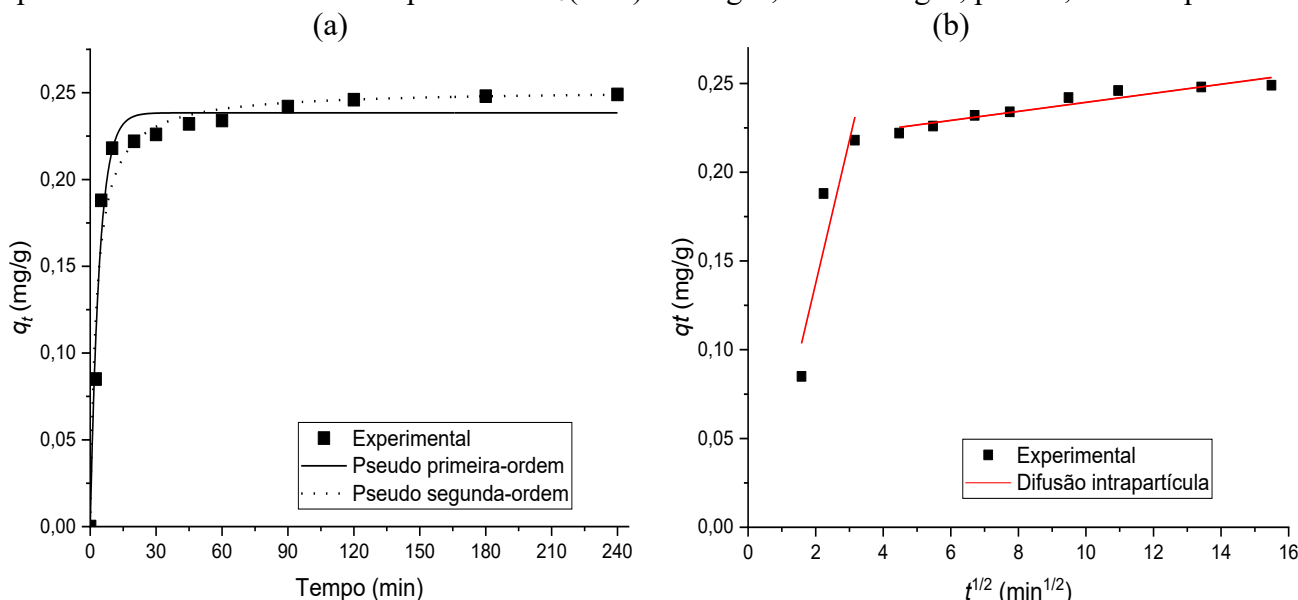
O parâmetro de energia de adsorção ( $E$ ) do modelo de Dubinin-Radushkevich variou entre 7,032 e 7,454 kJ/mol, o que pode ser atribuído às características intrínsecas da estrutura porosa do material, e que essencialmente independente das condições de adsorção. A magnitude

do valor de  $E$  na faixa dentre 7 e 8 kJ/mol denota um mecanismo de adsorção governado pelas forças físicas de atração (Farhadi; Keramati, 2023), notadamente representada pela carga positiva do metal em solução e a carga negativa sobre o átomo de alumínio da estrutura da zeólita. Ademais, processos de troca iônica podem ser considerados, principalmente envolvendo a substituição de cátions como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  da estrutura zeolítica pelos íons de  $\text{Fe}^{2+}$ , conforme a capacidade total de troca catiônica (CTC) entre 1,0 e 1,5 mmol/g para a Clinoptilolita, como relatado por Morante-Carballo *et al.* (2021) e Farhadi e Keramati (2023).

Ainda em escala de batelada, estudos cinéticos foram conduzidos a temperatura ambiente (25 °C) para estabelecer a dinâmica de adsorção com o tempo, o que se constituir em informação importante para o aprofundamento dos mecanismos reacionais e difusivos na superfície do material adsorvente e para definir condições operacionais em projetos de engenharia onde o fenômeno adsorptivo é a etapa determinante.

A Figura 20 apresenta os perfis cinéticos da adsorção de  $\text{Fe}^{2+}$  sobre a Clinoptilolita modificada em estudo.

Figura 20 — Cinética a 25 °C da adsorção de  $\text{Fe}^{2+}$  sobre a Clinoptilolita modificada (ZCM). (a) modelagem não linear de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem e (b) Interpretação linear para o modelo de difusão intrapartícula.  $C_0(\text{Fe}^{2+}) = 3 \text{ mg/L}$ , ZCM = 8 g/L, pH = 7,0 e 150 rpm



Fonte: Autora (2026).

A Tabela 3 apresenta os parâmetros cinéticos a temperatura ambiente (25 °C) para a adsorção de  $\text{Fe}^{2+}$  sobre a Clinoptilolita modificada.

Tabela 3 — Parâmetros cinéticos a 25 °C da adsorção de  $\text{Fe}^{2+}$  sobre a Clinoptilolita modificada (ZCM).  $C_0(\text{Fe}^{2+}) = 3 \text{ mg/L}$ , ZCM = 8 g/L, pH = 7,0 e 150 rpm

| ZCM    | Pseudo primeira-ordem |             |       | Pseudo segunda-ordem |             |       | Difusão intrapartícula      |       |
|--------|-----------------------|-------------|-------|----------------------|-------------|-------|-----------------------------|-------|
| $q_e$  | $k_1$                 | $q_{calc.}$ | $R^2$ | $k_2$                | $q_{calc.}$ | $R^2$ | $k_i$                       | $R^2$ |
| (mg/g) | ( $\text{min}^{-1}$ ) | (mg/g)      |       | (g/mg min)           | (mg/g)      |       | ( $\text{mg/g min}^{1/2}$ ) |       |
| 0,241  | 0,239                 | 0,238       | 0,975 | 1,435                | 0,252       | 0,964 | 0,073                       | 0,946 |
|        |                       | SD          | 0,095 |                      | SD          | 0,021 | SD                          | 0,116 |

Fonte: Autora (2026).

A curva experimental de  $q_t$  em função do tempo para a remoção de  $\text{Fe}^{2+}$  por ZCM mostra uma adsorção rápida seguida de um patamar (Figura 20a). Nos primeiros 20 min, mais de 80% da capacidade total de adsorção já é atingida, indicando elevada afinidade entre os íons metálicos e os sítios ativos do material. Após esse período, a taxa de adsorção diminui gradativamente até 120 min de contato.

Os dados experimentais ajustados aos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e de difusão intrapartícula estão apresentados na Tabela 3. Em geral, o modelo de pseudo primeira-ordem apresentou melhor ajuste do valor de  $R^2$  (0,975) com desvio-padrão (SD) de 0,095. Por outro lado, o modelo de pseudo segunda-ordem mostrou uma concordância levemente inferior ( $R^2 = 0,964$ ) com um menor desvio-padrão (SD = 0,020) entre os valores experimentais ( $q_e$ ) e calculados ( $q_{calc}$ ).

O bom ajuste pelos dois modelos de Lagergren sugere que tanto as forças físicas de atração entre os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e átomos de oxigênios carregados na superfície da zeólita, como interações de trocas iônicas com cátions alcalinos da superfície zeolítica determinam o mecanismo de adsorção. Esse comportamento é consistente com resultados obtidos por Guaya *et al.* (2016) que também verificaram remoção de cátions metálicos por zeólitas modificadas via mecanismos de troca iônica e formação de complexos na superfície.

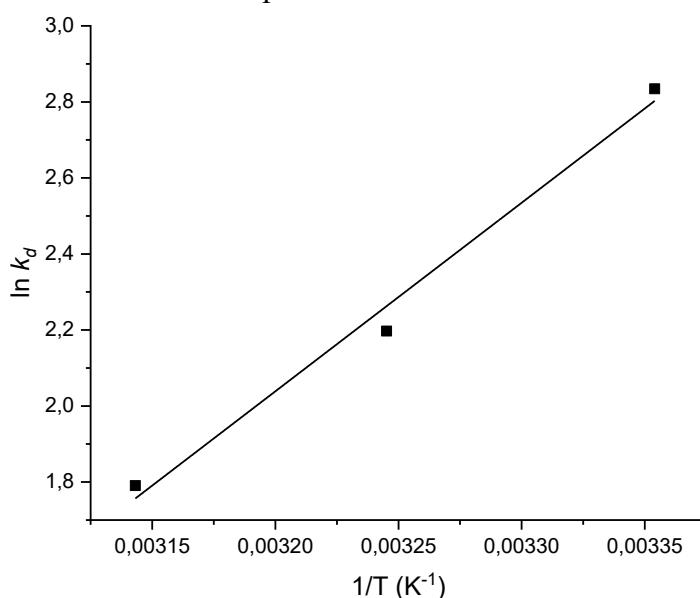
A difusão intrapartícula mostrou comportamento multilinear, permitindo identificar dois estágios distintos do processo de adsorção de  $\text{Fe}^{2+}$  pela zeólita Clinoptilolita modificada (Figura 20b). A difusão na superfície externa (etapa 1) é rápida e se completa antes dos primeiros 3 min de contato e a partir desse tempo até 10 min a difusão intrapartícula (etapa 2) controla o processo cinético. Por fim após 10 min de contato o equilíbrio de adsorção (etapa 3) se estabelece. Particularmente, a linha de inclinação mais ascendente praticamente passa pela origem, ratificando que a difusão intrapartícula é a etapa limitante do processo adsorptivo.

Resultados semelhantes foram obtidos por Filho, Neto e Martelli (2022) na remoção de metais pesados (Pb, Cu, Cr, Mn) com Clinoptilolita, Mordenita e zeólitas sintéticas e por Guaya *et al.* (2016), que usaram Clinoptilolita modificada com óxido de ferro amorfo e observaram bom ajuste ao modelo pseudo-segunda ordem e ao mecanismo de difusão intrapartícula combinado com troca iônica na superfície da zeólita.

Em tempo para finalizar os estudos em batelada, os parâmetros termodinâmicos da adsorção de  $\text{Fe}^{2+}$  pela zeólita Clinoptilolita modificada foram determinados (Figura 21).

A Tabela 4 apresenta a estimativa dos parâmetros termodinâmicos relacionados ao processo adsorptivo.

Figura 21 — Perfil de van't Hoff para a adsorção de  $\text{Fe}^{2+}$  sobre a zeólita Clinoptilolita modificada



Fonte: Autora (2026).

Tabela 4 — Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de  $\text{Fe}^{2+}$  sobre a zeólita Clinoptilolita modificada (ZCM)

| Amostra | $\Delta H^\circ$<br>(kJ/mol) | $\Delta S^\circ$<br>(J/mol K) | $R^2$ | $\Delta G^\circ$ (kJ/mol) |       |       |
|---------|------------------------------|-------------------------------|-------|---------------------------|-------|-------|
|         |                              |                               |       | 25 °C                     | 35 °C | 45 °C |
| ZCM     | -41,2                        | -115,0                        | 0,988 | -6,91                     | -5,76 | -4,61 |

Fonte: Autora (2026).

Os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  confirmam a espontaneidade do processo. A diminuição de  $\Delta G^\circ$  com o aumento da temperatura indica comportamento típico de sistemas exotérmicos. O valor de  $\Delta H^\circ$  de -41,2 kJ/mol evidencia uma adsorção de natureza química, conforme relatado por Wang e Peng (2010). Esses resultados sugerem um mecanismo de troca iônica e interações eletrostáticas complexas na superfície do material adsorvente. O valor de  $\Delta S^\circ$  negativo resulta do arranjo estruturado dos cátions  $\text{Fe}^{2+}$  nos sítios de troca iônica da estrutura zeolítica e da liberação ordenada de moléculas de hidratação (Velarde *et al.*, 2023).

Os resultados encontrados são consistentes com estudos sobre adsorção de metais em zeólitas. Küçük *et al.* (2023) reportaram  $\Delta H^\circ$  de -35,8 kJ/mol para a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  em zeólitas via mecanismo de troca catiônica. Chmielewská; Tylus e Bujdoš (2021) observaram  $\Delta H^\circ$  de -42,3 kJ/mol,  $\Delta G^\circ$  de -5,2 a -24,8 kJ/mol e  $\Delta S^\circ$  negativo para adsorção em Clinoptilolita modificada com Fe e Mn, confirmando o caráter exotérmico e espontâneo do processo, com mecanismos de troca iônica e complexação superficial similares aos observados neste estudo.

### 5.3 Estudos de filtração adsortiva

A caracterização físico-química da água bruta do Açude Gavião mostrou pH entre 7,00 e 8,0; turbidez de 12,2 uT, cor verdadeira de 35 uH, sólidos dissolvidos totais de 243,16 mg/L, condutividade de 442,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , alcalinidade total de 74,92 mg/L, dureza total de 94,16 mg/L e oxigênio dissolvido de 6,0 mg/L (CAGECE, 2025).

Os resultados em Jar-Teste para seleção da melhor dosagem de PAC 23 e polímero catiônico Polyadmac visando a filtração adsortiva do  $\text{Fe}^{2+}$  estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 — Ensaio de coagulação-floculação da água bruta do Açude Gavião. Condições de entrada:  $C_0(\text{Fe}^{2+}) = 2 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 7,27$ ; turbidez = 12,2 uT e cor aparente = 35 uH

| <b>PAC 23<br/>(mg/L)</b>                       | <b>Turbidez<br/>Final (uT)</b> | <b>Cor aparente<br/>Final (uH)</b> | <b>Remoção de<br/>turbidez (%)</b> | <b>Remoção de cor<br/>aparente (%)</b> |
|------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------|
| <b>Polímero catiônico Polydadmac: 0,5 mg/L</b> |                                |                                    |                                    |                                        |
| 3                                              | 0,60                           | 1,0                                | 95,0                               | 97,1                                   |
| <b>3</b>                                       | <b>0,50</b>                    | <b>1,0</b>                         | <b>95,8</b>                        | <b>97,1</b>                            |
| 6                                              | 0,40                           | 1,5                                | 96,7                               | 95,7                                   |
| <b>6</b>                                       | <b>0,30</b>                    | <b>1,5</b>                         | <b>97,5</b>                        | <b>95,7</b>                            |
| 16                                             | 0,30                           | 2,0                                | 97,5                               | 94,3                                   |
| <b>16</b>                                      | <b>0,20</b>                    | <b>2,0</b>                         | <b>98,3</b>                        | <b>94,3</b>                            |
| 26                                             | 1,10                           | 5,0                                | 90,8                               | 85,7                                   |
| 26                                             | 1,30                           | 5,0                                | 89,2                               | 85,7                                   |
| 36                                             | 1,80                           | 10,0                               | 85,0                               | 71,4                                   |
| 36                                             | 2,10                           | 10,0                               | 82,5                               | 71,4                                   |
| <b>Polímero catiônico Polydadmac: 1,0 mg/L</b> |                                |                                    |                                    |                                        |
| 3                                              | 0,70                           | 2,5                                | 94,2                               | 92,9                                   |
| 3                                              | 0,65                           | 2,5                                | 94,6                               | 92,9                                   |
| 6                                              | 0,68                           | 3,0                                | 95,0                               | 91,4                                   |
| 6                                              | 0,60                           | 3,0                                | 93,3                               | 91,4                                   |
| 16                                             | 0,80                           | 5,0                                | 94,6                               | 85,7                                   |
| 16                                             | 0,70                           | 5,0                                | 94,2                               | 85,7                                   |
| 26                                             | 0,65                           | 5,0                                | 90,8                               | 85,7                                   |
| 26                                             | 0,70                           | 5,0                                | 90,0                               | 85,7                                   |
| 36                                             | 0,68                           | 10,0                               | 83,3                               | 71,4                                   |
| 36                                             | 1,10                           | 10,0                               | 80,8                               | 71,4                                   |

Fonte: Autora (2026).

Na Tabela 5, os resultados de coagulação-filtração da água bruta mostraram que as dosagens de 3, 6 e 16 mg/L de PAC 23 e de 0,5 mg/L de polímero catiônico produziram remoções de turbidez e cor aparente superiores às observadas nas combinações com maiores concentrações de coagulante e polímero. Essas condições são coerentes com a faixa de dosagem otimizada em estudos anteriores baseados em Jar Test, como o de Narges *et al.* (2021), que

demonstraram que a determinação da dose ótima de coagulante em ETA depende diretamente da resposta da água bruta e da eficiência de remoção obtida durante os ensaios. Dessa forma, as concentrações avaliadas neste estudo foram selecionadas como condições mais adequadas para a etapa subsequente em leito filtrante, destinada à remoção de  $\text{Fe}^{2+}$  por adsorção em coluna.

Os ensaios de filtração adsortiva foram realizados com a aplicação de três taxas diferentes de filtração: 120, 150 e 180  $\text{m}^3/\text{m}^2$  dia, conforme descrito anteriormente.

Nos testes sem a Clinoptilolita (ZCM) pode-se observar que não houve remoção de ferro em nenhuma condição operacional e para os parâmetros de cor aparente e turbidez praticamente em todas as taxas e dosagens de coagulante as remoções observadas estavam em desacordo com os limites legais da Portaria 888/21. Somente a turbidez no ensaio sob taxa de filtração de 120  $\text{m}^3/\text{m}^2$  dia e com dosagem de 3mg/L de PAC-23, houve remoção dentro do estabelecido (Figura 22).

Uma taxa de 120  $\text{m}^3/\text{m}^2$  dia corresponde à condição otimizada de projeto para esse tipo de filtro, enquanto 150 e 180  $\text{m}^3/\text{m}^2$  dia representam, respectivamente, uma operação dinâmica e o limite superior permissível, permitindo avaliar a robustez do sistema sob cargas hidráulicas crescentes, conforme observado por He *et al.* (2025).

Os resultados em escala piloto foram avaliados em conformidade com os padrões de potabilidade da Portaria GM/MS nº 888 (Brasil, 2021), que estabelece limites menor ou igual a 1 uT para turbidez em sistema de filtração rápida, 15 uH para cor e 0,3 mg/L para ferro total em água filtrada.

As Tabelas 6, 7 e 8 apresentam os resultados experimentais de filtração adsortiva nas diferentes condições experimentais testadas enquanto a Figura 23 ilustra as remoções % dos parâmetros de qualidade da água selecionados.

Particularmente, nenhuma remoção de ferro foi observada no leito sem zeólita para as taxas de filtração de 120 e 150  $\text{m}^3/\text{m}^2$  dia associadas ao uso de PAC 23 e polímero catiônico, mostrando que o pedregulho e areia filtrante não apresentam atividade adsortiva para este cátion metálico (Silveira *et al.*, 2024).

Tabela 6 — Qualidade da água bruta do Açude Gavião após filtração adsortiva sob taxa de filtração de 120 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia em filtro piloto contendo leito de Clinoptilolita modificada (ZCM)

| Dosagem          | Taxa de Filtração: 120 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> dia |                      |                 | Vazão de operação: 0,157 m <sup>3</sup> /h |                 |       |
|------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------|-----------------|--------------------------------------------|-----------------|-------|
|                  | Qualidade água filtrada                                   |                      |                 | % Remoção                                  |                 |       |
| PAC 23<br>(mg/L) | Turbidez<br>(uT)                                          | Cor<br>aparente (uH) | Ferro<br>(mg/L) | Turbidez                                   | Cor<br>aparente | Ferro |
| 3                | 0,5                                                       | 3                    | 0               | 95,9                                       | 91,4            | 100,0 |
| 6                | 1,0                                                       | 5                    | 0               | 91,8                                       | 85,7            | 100,0 |
| 16               | 2,0                                                       | 5                    | 0               | 83,6                                       | 85,0            | 100,0 |

Condições de entrada: pH = 7,27; turbidez = 12,2 uT, cor aparente = 35 uH, ZCM = 21 kg, C<sub>0</sub>(Fe<sup>2+</sup>) = 2 mg/L, C<sub>0</sub>(Polydamac) = 0,5 mg/L, C<sub>0</sub>(Ca(OCl)<sub>2</sub>) = 1 mg/L. Fonte: Autora (2026).

Tabela 7 — Qualidade da água bruta do Açude Gavião após filtração adsortiva sob taxa de filtração de 150 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia em filtro piloto contendo leito de Clinoptilolita modificada (ZCM)

| Dosagem          | Taxa de Filtração: 150 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> dia |                      |                 | Vazão de operação: 0,196 m <sup>3</sup> /h |                 |       |
|------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------|-----------------|--------------------------------------------|-----------------|-------|
|                  | Qualidade água filtrada                                   |                      |                 | % Remoção                                  |                 |       |
| PAC 23<br>(mg/L) | Turbidez<br>(uT)                                          | Cor<br>aparente (uH) | Ferro<br>(mg/L) | Turbidez                                   | Cor<br>aparente | Ferro |
| 3                | 0,5                                                       | 0,5                  | 3               | 95,0                                       | 91,0            | 100,0 |
| 6                | 1,0                                                       | 1,0                  | 5               | 91,0                                       | 85,0            | 100,0 |
| 16               | 2,0                                                       | 5,0                  | 15              | 59,0                                       | 57,0            | 100,0 |

Condições de entrada: pH = 7,27; turbidez = 12,2 uT, cor aparente = 35 uH, ZCM = 21 kg, C<sub>0</sub>(Fe<sup>2+</sup>) = 2 mg/L, C<sub>0</sub>(Polydamac) = 0,5 mg/L, C<sub>0</sub>(Ca(OCl)<sub>2</sub>) = 1 mg/L. Fonte: Autora (2026).

Tabela 8 — Qualidade da água bruta do Açude Gavião após filtração adsortiva sob taxa de filtração de 180 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia em filtro piloto contendo leito de Clinoptilolita modificada (ZCM)

| Dosagem          | Taxa de Filtração: 180 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> dia |                      |                 | Vazão de operação: 0,236 m <sup>3</sup> /h |                 |       |
|------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------|-----------------|--------------------------------------------|-----------------|-------|
|                  | Qualidade água filtrada                                   |                      |                 | % Remoção                                  |                 |       |
| PAC 23<br>(mg/L) | Turbidez<br>(uT)                                          | Cor<br>aparente (uH) | Ferro<br>(mg/L) | Turbidez                                   | Cor<br>aparente | Ferro |
| 3                | 1                                                         | 3                    | 0               | 90,0                                       | 90,4            | 100,0 |
| 6                | 5                                                         | 10                   | 0,5             | 58,0                                       | 71,4            | 75,0  |
| 16               | 10                                                        | 20                   | 1               | 18,0                                       | 42,8            | 50,0  |

Condições de entrada: pH = 7,27; turbidez = 12,2 uT, cor aparente = 35 uH, ZCM = 21 kg, C<sub>0</sub>(Fe<sup>2+</sup>) = 2 mg/L, C<sub>0</sub>(Polydamac) = 0,5 mg/L, C<sub>0</sub>(Ca(OCl)<sub>2</sub>) = 1 mg/L. Fonte: Autora (2026).

Figura 22 — Remoção de turbidez, cor aparente e ferro da água bruta do Açude Gavião após processo de filtração adsorptiva sob diferentes taxas de filtração e de dosagem de coagulante PAC 23 em leito filtrante sem a zeólita Clinoptilolita modificada (ZCM)

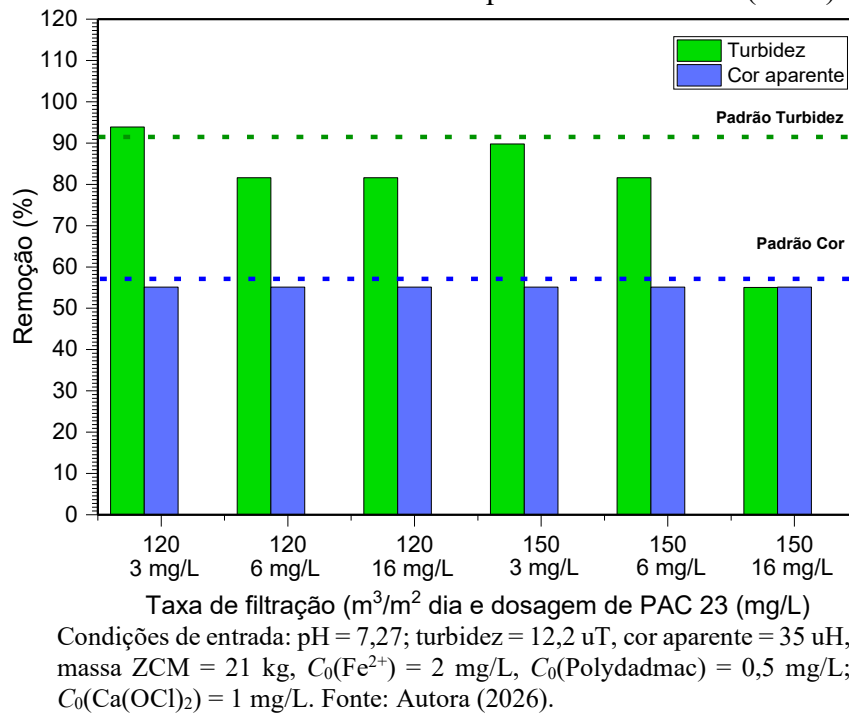
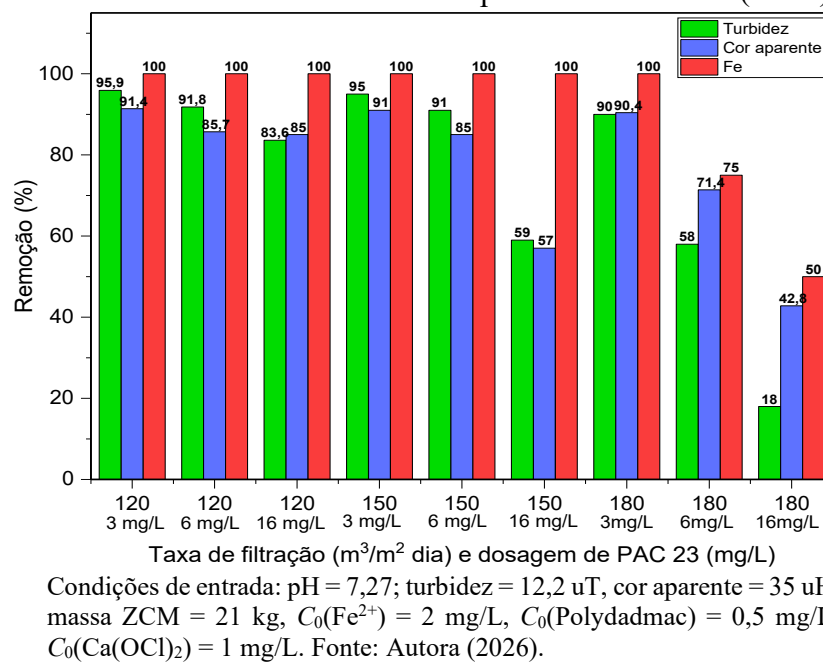


Figura 23 — Remoção de turbidez, cor aparente e ferro da água bruta do Açude Gavião após processo de filtração adsorptiva sob diferentes taxas de filtração e de dosagem de coagulante PAC 23 em leito filtrante com a zeólita Clinoptilolita modificada (ZCM)



Sob taxa de filtração de 120 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia (Tabela 6), as dosagens de 3 mg/L e 6 mg/L de PAC 23 produziram água filtrada com turbidez residual de 0,5 uT e 1,0 uT, respectivamente, atendendo aos padrões de potabilidade preconizados pela Portaria GM/MS nº 888/2021 (turbidez ≤ 1 uT), com eficiências de remoção de 95,9% e 91,8%, as quais são superiores ao valor 83,6% obtido com uso de 16 mg/L de PAC 23. Esses resultados indicam a formação de flocos mais densos e sedimentáveis nas menores dosagens, favorecendo a retenção no leito ascendente de clinoptilolita modificada (ZCM). A menor eficiência na dosagem de 16 mg/L, por sua vez, pode estar associada à estabilização parcial de partículas coloidais ou à redução da porosidade efetiva do meio filtrante, conforme a teoria da coagulação em doses elevadas (Di Bernardo; Dantas, 2005).

Ao elevar a taxa de filtração para 150 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia (Tabela 7), as dosagens de 3 mg/L e 6 mg/L de PAC 23 mantiveram altas remoções de ferro (100%), turbidez (95,0% e 91,0%) e cor aparente (91,0% e 85,0%), com resíduos de turbidez e cor ≤ 1 uT e 1 uH, respectivamente, dentro dos limites da Portaria GM/MS nº 888/2021. Entretanto, na dosagem de 16 mg/L de PAC 23 observou-se eficiências reduzidas de 59,0% de turbidez e 57,0% de cor aparente, o que gera resíduos de 2 uT e 5 uH no limite legal, com remoção total ferro preservada. Esse comportamento pode decorrer da estabilização coloidal pelo excesso de coagulante, que recarrega positivamente as partículas e reverte a coagulação inicial (Ebrahimzadeh *et al.*, 2022), além da ruptura de agregados frágeis sob cisalhamento hidráulico elevado, liberando partículas coloidais menores que os poros da clinoptilolita modificada (ZCM) e causando *breakthrough* no efluente (Seneda *et al.*, 2021).

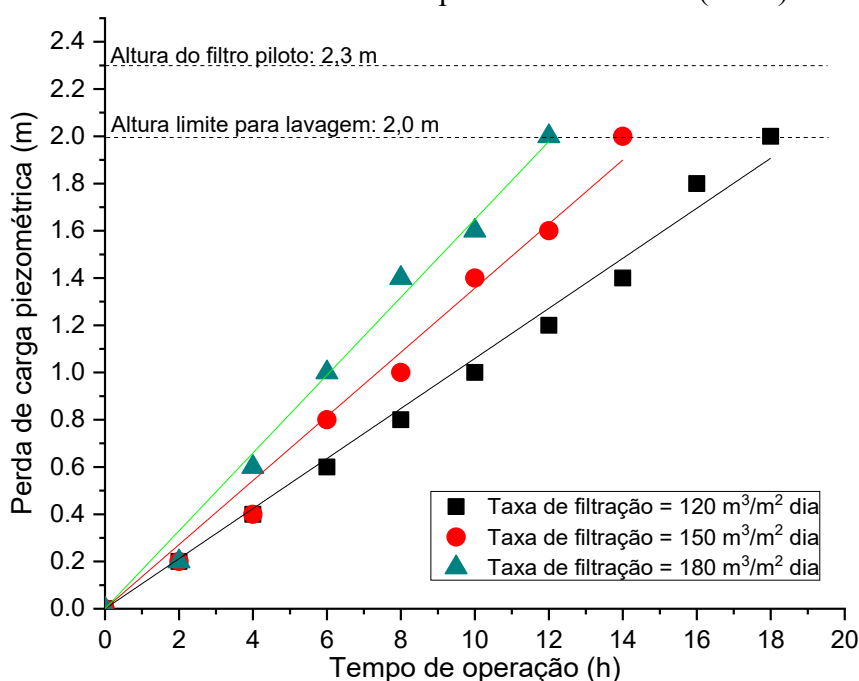
Na taxa mais elevada de 180 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia (Tabela 8), somente a dosagem de 3 mg/L de PAC 23 produziu remoções elevadas de 90,0% de turbidez (resíduo 1 uT), 90,4% de cor aparente (3 uH) e 100% de ferro, atendendo aos padrões de potabilidade nacionais. Para 6 mg/L, as eficiências caíram para 58,0% de turbidez (5 uT), 71,4% de cor aparente (10 uH) e 75% de ferro (0,5 mg/L), excedendo os limites legais para cor e ferro. A 16 mg/L de PAC 23, as remoções foram críticas correspondendo a 18,0% de turbidez (10 uT final), 42,8% de cor (20 uH) e (1 mg/L Fe), que inviabilizam a potabilização. Esses resultados corroboram com a saturação dos poros da ZCM sob cargas hidráulicas adversas, como relatado por Paz (2016).

A remoção de ferro apresenta adequação as diversas configurações testadas, atingindo 100% nas taxas mais baixas independentemente da dosagem e mantendo-se viável até 150 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia, ratificando a eficiência da Clinoptilolita modificada como meio adsorvente para Fe<sup>2+</sup>, em concordância com Trus *et al.* (2023).

A turbidez e cor verdadeira, por outro lado, forneceram maior sensibilidade à interação taxa-dosagem, com não-conformidades técnicas em superdosagens de PAC 23 ( $\geq 16$  mg/L) e taxas de filtração elevadas ( $\geq 180$  m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia). Do ponto de vista físico-químico, 3 mg/L de PAC 23 foi a dosagem mais favorável em todas as taxas de filtração testadas, promovendo flocos ideais sem desperdício de reagente, o que minimiza custos e se alinha a uma eficiência sustentável. A condição ótima identificada de 120-150 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia de taxa de filtrações associadas com 3 mg/L PAC 23; 0,5 mg/L polímero catiônico Polydadmac e 1 mg/L hipoclorito de cálcio não apenas atende aos padrões de potabilidade, mas também otimiza o processo de filtração adsortiva, mostrando aplicabilidade prática em ETAs com águas ferrosas. Essa interpretação é coerente com os estudos de Bachri *et al.* (2025) e Sabone *et al.* (2026), que relataram a importância do ajuste da dose de coagulante para reduzir desperdícios, melhorar o desempenho do sistema e aumentar a eficiência operacional em tratamento de água.

O comportamento hidráulico durante os ensaios de filtração adsortiva em filtro ascendente de Clinoptilolita modificada mostrou que a perda de carga evolui de forma diferente para cada taxa de filtração testada, conforme pode ser visto na Figura 24.

Figura 24 — Perda de carga piezométrica na filtração adsortiva da água bruta do Açude Gavião sob diferentes taxas de filtração em leito filtrante contendo Clinoptilolita modificada (ZCM)



Condições de entrada: pH = 7,27; turbidez = 12,2 uT, cor aparente = 35 uH, ZCM = 21 kg,  $C_0(\text{Fe}^{2+}) = 2$  mg/L,  $C_0(\text{Polydadmac}) = 0,5$  mg/L,  $C_0(\text{Ca}(\text{OCl})_2) = 1$  mg/L.  
Fonte: Autora (2026).

Na Figura 24 durante as primeiras 4 h de operação para todas as taxas de filtração aplicadas observou-se comportamento similar, com perdas de carga entre 0,2 e 0,4 m; o que indica que a fase inicial de filtração é dominada pela deposição superficial de partículas no leito filtrante, independente da vazão aplicada (157 a 236 L/h). Esse comportamento é coerente com os resultados de Piche *et al.* (2019), os quais observaram que a evolução da perda de carga em filtração de água potável depende do acúmulo progressivo de partículas e das condições operacionais do filtro, bem como com González Vázquez *et al.*, (2024), os quais relataram que a consolidação de sólidos no interior do filtro constitui um mecanismo chave para a progressão da colmatção irreversível.

Após esse tempo, sob taxa de 120 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia a perda de carga progride lentamente, alcançando o limite de 2,0 m em 18 h de operação após início do processo. Sob taxa de 150 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia a saturação do filtro adsortivo é mais rápida, atingindo o limite de operação segura em 14 h de filtração. Finalmente, sob taxa de filtração de 180 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·dia a evolução de pressão é crítica, atingindo 2,0 m (saturação) em apenas 12 h de operação.

Essa diferença nos tempos de saturação ocorre porque velocidades de filtração maiores favorecem a penetração de partículas nas camadas mais profundas do leito filtrante, causando colmatção mais rápida. Este comportamento é característico da filtração profunda em meios granulares, onde o aumento da velocidade superficial intensifica o transporte de partículas para o interior do leito. Em contrapartida, menores velocidades mantêm o acúmulo de sólidos mais superficial e controlado (Wang *et al.*, 2024).

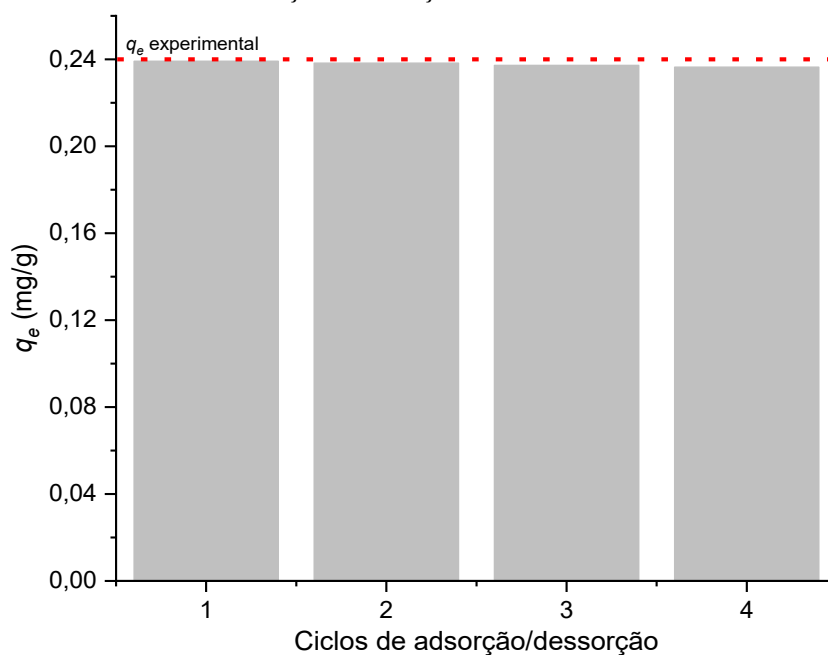
Em tempo, considerando o limite de 2,0 m de perda de carga estabelecido pela NBR 12216 (ABNT, 1992), os tempos de carreira variam de acordo com a taxa, assim sob taxa de 120 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia observam-se 18 h de operação contínua, a 150 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·dia somente 14 h (redução temporal de 22 %) e a 180 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia o ciclo foi de apenas 12 h (redução temporal de 33 %). Nesta mesma linha de interpretação, quando comparamos as inclinações das retas de ajuste nas curvas de perda de carga versus tempo de operação observamos valores de 0,106 m/h ( $R^2 = 0,997$ ), 0,136 m/h ( $R^2 = 0,996$ ) e 0,165 m/h ( $R^2 = 0,997$ ), respectivamente para taxas de filtração de 120, 150 e 180 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia, os quais mostram taxas ascensionais de saturação do leito 28% maiores para a uma taxa de filtração de 150 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia e 56% maiores para a uma taxa de filtração de 180 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia, quando comparadas ao valor otimizado de 120 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia.

Assim, para aplicações em estações de tratamento de água que utilizam Clinoptilolita modificada em estudo como meio filtrante adsortivo, a taxa de 120 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia apresenta vantagens operacionais, pois mantém ciclos mais longos de filtração e, conseqüentemente,

maior tempo de contato da solução poluente com o meio adsorativo, favorecendo a remoção de ferro e demais parâmetros ambientais de qualidade da água bruta de abastecimento.

Por fim, os resultados obtidos em ciclos consecutivos de regeneração do material adsorvente ZCM sob regime de batelada laboratorial estão apresentados na Figura 25 a seguir.

Figura 25 — Reuso do adsorvente (ZCM) a 25 °C após ciclos consecutivos de adsorção/dessorção em batelada



Condições. Adsorção:  $C_0(\text{Fe}^{2+}) = 3 \text{ mg/L}$ , ZCM = 8 g/L, pH = 7,0; 150 rpm e  $t = 120 \text{ min}$ . Dessorção: Solvente =  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, ZCM = 8 g/L, pH = 7,0; 150 rpm e  $t = 120 \text{ min}$ . Fonte: Autora (2026).

Em batelada a zeólita manteve praticamente constante a capacidade adsorativa com valores de  $q_e$  nos 4 ciclos variando entre 0,235 e 0,238 mg/g, os quais são muito semelhantes ao valor experimental de 0,238 mg/g. Estes valores confirmam que a ZCM manteve sua funcionalidade adsorativa nas condições de aplicação sucessivas empregadas. A pequena diminuição de  $q_e$ , neste caso, pode estar associada a ferro residual retido em sítios de difícil acesso dentro da estrutura porosa da zeólita. Notadamente, os resultados encontrados indicam que a ZCM é facilmente regenerável e adequada para operações cíclicas repetidas em sistemas de tratamento de água, com perda mínima de eficiência após múltiplos usos, conforme discutido por Pérez-Botella, Valencia e Rey (2022).

Para a operação por filtração adsorativa, os resultados encontrados de regeneração da Clinoptilolita modificada (ZCM) estão apresentados nas Tabelas 9 a 11 a seguir. Neste caso, a capacidade de reuso foi avaliada através de 18 ciclos completos de filtração e retrolavagem,

combinando 3 taxas de filtração e 3 dosagens de PAC, visando investigar a possibilidade de reutilização do material adsorativo, considerando a estabilidade operacional, a eficiência de regeneração e implicações ambientais.

Tabela 9 — Ciclos de retrolavagem sob taxa de filtração de 120 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia em filtro piloto contendo a Clinoptilolita modificada (ZCM) visando reuso do leito filtrante após tratamento por filtração adsorativa

| Tratamento prévio:                                        |             |              |       | Dados da retrolavagem        |                        |                                    |                                                      |                           |                              |                                 |
|-----------------------------------------------------------|-------------|--------------|-------|------------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| Taxa de filtração: 120 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> dia |             |              |       |                              |                        |                                    |                                                      |                           |                              |                                 |
| Vazão: 0,157 m <sup>3</sup> /h                            |             |              |       |                              |                        |                                    |                                                      |                           |                              |                                 |
| Dosagem PAC 23 (mg/L)                                     | Remoção (%) |              |       | Nº de carreiras de filtração | Tempo de filtração (h) | Volume produzido (m <sup>3</sup> ) | Volume de expansão do leito em 20% (m <sup>3</sup> ) | Tempo de retrolavagem (h) | Volume usado na retrolavagem | % de água usado na retrolavagem |
|                                                           | Turbidez    | Cor aparente | Ferro |                              |                        |                                    |                                                      |                           |                              |                                 |
| 3                                                         | 95,9        | 91,4         | 100   | 2                            | 18                     | 5,76                               | 6,91                                                 | 0,03                      | 0,23                         | 4,0                             |
| 6                                                         | 91,8        | 85,7         | 100   | 2                            | 18                     | 5,76                               | 6,91                                                 | 0,07                      | 0,46                         | 8,0                             |
| 16                                                        | 83,6        | 85,0         | 100   | 2                            | 18                     | 5,76                               | 6,91                                                 | 0,08                      | 0,58                         | 10,0                            |

Condições de entrada: C<sub>0</sub>(Fe<sup>2+</sup>) = 2 mg/L, turbidez = 12,2 uT, cor aparente = 35 uH.

Fonte: Autora (2026).

Tabela 10 — Ciclos de retrolavagem sob taxa de filtração de 150 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia em filtro piloto contendo a Clinoptilolita modificada (ZCM) visando reuso do leito filtrante após tratamento por filtração adsorativa

| Tratamento prévio:                                        |             |              |       | Dados da retrolavagem        |                        |                                    |                                                      |                           |                              |                                 |
|-----------------------------------------------------------|-------------|--------------|-------|------------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| Taxa de filtração: 150 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> dia |             |              |       |                              |                        |                                    |                                                      |                           |                              |                                 |
| Vazão: 0,196 m <sup>3</sup> /h                            |             |              |       |                              |                        |                                    |                                                      |                           |                              |                                 |
| Dosagem PAC 23 (mg/L)                                     | Remoção (%) |              |       | Nº de carreiras de filtração | Tempo de filtração (h) | Volume produzido (m <sup>3</sup> ) | Volume de expansão do leito em 20% (m <sup>3</sup> ) | Tempo de retrolavagem (h) | Volume usado na retrolavagem | % de água usado na retrolavagem |
|                                                           | Turbidez    | Cor aparente | Ferro |                              |                        |                                    |                                                      |                           |                              |                                 |
| 3                                                         | 95,9        | 91,0         | 100   | 2                            | 14                     | 5,60                               | 6,72                                                 | 0,03                      | 0,22                         | 4,0                             |
| 6                                                         | 91,0        | 85,0         | 100   | 2                            | 14                     | 5,60                               | 6,72                                                 | 0,06                      | 0,39                         | 7,0                             |
| 16                                                        | 59,0        | 57,0         | 100   | 2                            | 14                     | 5,60                               | 6,72                                                 | 0,09                      | 0,62                         | 11,0                            |

Condições de entrada: C<sub>0</sub>(Fe<sup>2+</sup>) = 2 mg/L, turbidez = 12,2 uT, cor aparente = 35 uH.

Fonte: Autora (2026).

Tabela 11 — Ciclos de retrolavagem sob taxa de filtração de 180 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia em filtro piloto contendo a Clinoptilolita modificada (ZCM) visando reuso do leito filtrante após tratamento por filtração adsortiva

| Tratamento prévio:                                        |             |              |       | Dados da retrolavagem        |                        |                                    |                                                      |                           |                              |                                 |
|-----------------------------------------------------------|-------------|--------------|-------|------------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| Taxa de filtração: 180 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> dia |             |              |       |                              |                        |                                    |                                                      |                           |                              |                                 |
| Vazão: 0,236 m <sup>3</sup> /h                            |             |              |       |                              |                        |                                    |                                                      |                           |                              |                                 |
| Dosagem PAC 23 (mg/L)                                     | Remoção (%) |              |       | Nº de carreiras de filtração | Tempo de filtração (h) | Volume produzido (m <sup>3</sup> ) | Volume de expansão do leito em 20% (m <sup>3</sup> ) | Tempo de retrolavagem (h) | Volume usado na retrolavagem | % de água usado na retrolavagem |
|                                                           | Turbidez    | Cor aparente | Ferro |                              |                        |                                    |                                                      |                           |                              |                                 |
| 3                                                         | 90,0        | 90,4         | 100,0 | 2                            | 12                     | 5,76                               | 6,91                                                 | 0,05                      | 0,35                         | 6,0                             |
| 6                                                         | 58,0        | 71,4         | 75,0  | 2                            | 12                     | 5,76                               | 6,91                                                 | 0,07                      | 0,46                         | 8,0                             |
| 16                                                        | 18,0        | 42,8         | 50,0  | 2                            | 12                     | 5,76                               | 6,91                                                 | 0,10                      | 0,69                         | 12,0                            |

Condições de entrada: C<sub>0</sub>(Fe<sup>2+</sup>) = 2 mg/L, turbidez = 12,2 uT, cor aparente = 35 uH.

Fonte: Autora (2026).

Na Tabela 9 para uma taxa de filtração de 120 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia observou-se uma regeneração eficaz e reprodutível ao longo dos ciclos sucessivos de tratamento adsortivo/dessortivo. Este resultado está de acordo Kumari *et al.* (2024), que destacam as zeólitas como materiais com elevada estabilidade estrutural, capacidade de troca iônica e potencial de regeneração, atributos essenciais para sua aplicação em sistemas de tratamento de água submetidos a usos repetidos. O leito manteve carreira estável por 18 h em todas as dosagens testadas, produzindo 5,76 m<sup>3</sup> de água tratada por ciclo. Para tratamento anterior com dosagem de 3 mg/L de PAC 23, a retrolavagem consumiu apenas 4% do volume tratado (0,23 m<sup>3</sup>), demonstrando alta economia hídrica. Da mesma forma para 6 mg/L de PAC 23, o consumo de água tratada aumentou para 8% (0,46 m<sup>3</sup>) e mesmo sob dosagem elevada de 6 mg/L deste coagulante, o valor de consumo foi de apenas 10% (0,58 m<sup>3</sup>). O incremento no volume de retrolavagem associado ao aumento da carga particulada confirma que a regeneração foi eficiente e adequada às necessidades operacionais.

A Clinoptilolita modificada mostrou eficiências de remoção de turbidez entre 83,6% e 100%, de cor aparente entre 85,7% e 100% e remoção total de ferro (100%), comprovando que a retrolavagem regenerou satisfatoriamente os sítios adsorptivos do material. Magalhães, Silva e Peres (2022) relatam que as zeólitas podem ser reutilizadas em processos de tratamento de água e efluentes desde que a regeneração seja suficiente para restabelecer os sítios ativos e preservar sua funcionalidade adsorvente.

Sob taxa de filtração de 150 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia a regeneração foi satisfatória nas dosagens de 3 e 6 mg/L de PAC 23 usadas no tratamento prévio, a carreira de filtração foi de 14 h e apresentou consumo de água tratada de 4% (0,22 m<sup>3</sup>) e 7% (0,39 m<sup>3</sup>), respectivamente, os quais inferem uma regeneração ainda adequada. Nestas concentrações de coagulante as remoções de turbidez de cor aparente foram superiores, respectivamente, a 91% e 85% e a remoção de ferro foi completa (100%). Oportunamente, problemas operacionais foram observados para a água tratada com 16 mg/L de PAC 23, visto que nessa dosagem de coagulante a demanda de retrolavagem aumentou para 11% (0,62 m<sup>3</sup>), com remoções de apenas 59% de turbidez e 57,1%, de cor aparente, sugerindo que a colmatação produzida não foi completamente revertida mesmo com aumento excessivo do volume de água de retrolavagem, comprometendo assim a qualidade da regeneração da zeólita nesta condição de tratamento.

Particularmente, usando taxa de filtração de 180 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia observa-se que o aumento de dosagem de coagulante não necessariamente melhora a qualidade da água filtrada (Tabela 11). Para tratamento prévio com 3 mg/L de PAC 23, a retrolavagem consumiu 6% do volume de água tratada (0,35 m<sup>3</sup>), produzindo 91,8% de remoção de turbidez; 91,4% de cor aparente e 100% de ferro. A 6 mg/L de PAC os resultados de remoção foram de 59% de turbidez; 71,4% de cor aparente e 100% de ferro com consumo de 8% em volume de água tratada (0,46 m<sup>3</sup>), enquanto para o uso prévio de 16 mg/L de PAC 23, o consumo aumentou para 12% (0,69 m<sup>3</sup>) com remoções muito baixas de turbidez (18%), cor aparente (42,9%) e ferro (50%). Kumari *et al.* (2024) destacam que a regeneração de zeólitas é um processo dependente da severidade da colmatação e da preservação da estrutura adsorvente. Da mesma forma, Magalhães, Silva e Peres (2022) observaram que a reutilização da zeólita em tratamento de água e efluentes é viável, mas seu desempenho após ciclos sucessivos depende das condições operacionais e da eficiência da etapa regenerativa.

Assim, a combinação de alta taxa de filtração com dosagem elevada de coagulante promovem colmatação profunda cuja reversibilidade pela retrolavagem é limitada (Slavik; Jehmlich; Uhl, 2013). O acúmulo de particulados se difunde nas camadas inferiores do leito, alterando sua estrutura porosa de forma não facilmente recuperável (Soares; Pizzolatti, 2020). Desta forma, o aumento simultâneo de vazão e dosagem de coagulante gera efeito oposto ao que se almeja tecnicamente, de forma que a qualidade da água tratada se deteriora progressivamente, indicando a existência de um limiar operacional além do qual o desempenho operacional fica comprometido ou prejudicado, fenômeno similar ao observado em filtros de reuso onde vazões elevadas reduzem a eficiência regenerativa (Wang *et al.*, 2024).

Adicionalmente, um aspecto operacional determinante para a viabilidade prática da regeneração é o consumo de água de retrolavagem em relação ao volume de água tratada. Neste contexto, a menor densidade da Clinoptilolita modificada em comparação com a areia, um material convencional em filtros rápidos ascendentes, conferiu vantagem operacional. A retrolavagem foi realizada mantendo expansão do leito em 20%, dentro da faixa recomendada pela NBR 12216/1992 (ABNT, 1992), que deve ser de 20% a 30% de expansão para uma eficiente fluidização, mas por conta da menor densidade da ZCM foi possível atingir a expansão desejada com volume de água menor do que seria necessário para um filtro composto apenas com areia convencional, isso gera economia operacional sem comprometer a eficiência da limpeza.

A economia de água de retrolavagem representa benefício ambiental relevante, especialmente em regiões com disponibilidade hídrica limitada (Amaral; Martins; Dias, 2023). De fato, a redução do consumo de água tratada contribui para tornar a operação mais sustentável e economicamente eficiente (Slavik; Jehmlich; Uhl, 2013).

Em tempo, os resultados alcançados nesta etapa da pesquisa demonstram que a Clinoptilolita modificada pode ser efetivamente regenerada e reutilizada em operações cíclicas quando operada em condições que favoreçam colmatação superficial controlada. A taxa de filtração de 120 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia se mostrou ideal para garantir regeneração completa e reprodutível, mantendo a capacidade adsortiva do material poroso, mesmo após múltiplos ciclos sucessivos de saturação/regeneração e garantindo a partir dos parâmetros de turbidez, cor aparente e ferro residual a qualidade da água produzida.

As dificuldades operacionais observadas na filtração adsortiva ocorrem principalmente sob taxas de filtração elevadas e predominantemente sob dosagens elevadas de coagulante. Assim, as taxas de 150 e 180 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia apresentaram desempenho positivo quando operadas com dosagens menores de coagulante (3 e 6 mg/L de PAC 23), mantendo remoção superior a 91% de turbidez e 100% de ferro.

As limitações surgidas quando se combinam altas taxa de filtração com dosagem elevadas de coagulante, gera colmatação profunda cuja reversibilidade é difícil. Estas limitações são mitigáveis através da seleção adequada da taxa de filtração associada a dosagem otimizadas de coagulante, como demonstrado pela performance na taxa de 120 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> dia em todas as dosagens testadas ou pela operação das taxas superiores em faixas menores de dosagem do coagulante, por exemplo entre 1 e 3 mg/L, como observado neste estudo.

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que a zeólita Clinoptilolita quimicamente modificada com dióxido de manganês (ZCM) apresenta propriedades estruturais, texturais e granulométricas compatíveis com sua aplicação em sistemas de tratamento de água por batelada e por filtração adsortiva, especialmente em configuração de filtração direta ascendente. Em termos de aplicabilidade, os dados encontrados indicam que a ZCM não se restringe a um desempenho laboratorial, mas possui potencial de inserção em arranjos operacionais similares aos empregados em Estações de Tratamento de Água.

No âmbito dos ensaios em batelada, a ZCM apresentou desempenho superior ao da Clinoptilolita natural na remoção de  $\text{Fe}^{2+}$ , com capacidades máximas de adsorção entre 5,20 e 6,25 mg/g em pH neutro. A cinética de adsorção ajustou-se ao modelo de pseudo segunda ordem, indicando predominância de mecanismos associados à troca iônica entre  $\text{Fe}^{2+}$  e os cátions compensadores da estrutura, além de interações eletrostáticas com os sítios ativos. A difusão intrapartícula se mostrou determinante na taxa global de adsorção. Os parâmetros termodinâmicos evidenciaram, ainda, um processo exotérmico e espontâneo. Em conjunto, esses resultados demonstram que a ZCM atua não apenas como meio filtrante físico, mas como um adsorvente com elevada afinidade por  $\text{Fe}^{2+}$  em condições próximas às de águas de abastecimento.

Na escala piloto, a incorporação da ZCM à camada superior de um filtro de filtração direta ascendente, em associação com coagulação por PAC 23, polímero catiônico e pré-oxidação com hipoclorito de cálcio, mostrou-se tecnicamente viável e eficiente. As melhores condições de operação foram observadas nas taxas de filtração entre 120 e 150  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$  e na dosagem de PAC da ordem de 3 mg/L, condições sob as quais foram obtidas remoções de  $\text{Fe}^{2+}$  próximas a 100%, com turbidez e cor verdadeira finais em conformidade com os limites da Portaria GM/MS nº 888/2021. Em contrapartida, superdosagens de coagulante associadas a taxas mais elevadas de filtração favoreceram colmatção interna e aumento de turbidez e cor na água filtrada, evidenciando a existência de uma faixa operacional ótima.

Em particular, a aplicabilidade da tecnologia deve ser compreendida dentro de um intervalo específico de operação, sendo mais promissora para águas com características físico-químicas semelhantes às avaliadas neste estudo e para condições compatíveis com a configuração experimental testada.

Os experimentos de regeneração mostraram que, tanto em batelada, com quatro ciclos de adsorção/dessorção, quanto em regime contínuo, com 18 ciclos sucessivos de retrolavagem, o material ZCM manteve sua eficiência de remoção de ferro e preservou características hidráulicas satisfatórias, com recuperações adequadas de perda de carga e sem sinais relevantes de degradação estrutural. Esse comportamento reforça a viabilidade de reaproveitamento do material em aplicações reais, reduzindo a necessidade de substituições frequentes e favorecendo sua adoção em sistemas de tratamento com operação contínua.

O uso da ZCM em substituição parcial à areia convencional possibilitou reduzir o consumo de água de retrolavagem, aspecto particularmente relevante para estações de tratamento localizadas em regiões com disponibilidade hídrica restrita, como o semiárido cearense. Esse resultado amplia a atratividade ambiental e operacional da proposta, ao demonstrar que é possível conciliar elevada eficiência de remoção de ferro com menor demanda de água e reagentes na regeneração do leito. Assim, a tecnologia investigada se mostra promissora não apenas pela eficiência na remoção de  $\text{Fe}^{2+}$ , mas também pelo potencial de contribuir para soluções mais sustentáveis e economicamente viáveis no contexto do tratamento de água.

Em tempo, embora os resultados tenham sido promissores, o estudo foi conduzido em condições controladas e em escala limitada, o que restringe a generalização dos achados. Assim, pesquisas futuras devem avaliar o desempenho da ZCM em matrizes mais complexas, com outros íons competidores e em ensaios de maior duração, para verificar a estabilidade operacional, colmatação e eficiência ao longo do tempo.

Adicionalmente, se recomenda ampliar a análise para escalas mais amplas, incorporando critérios de otimização que considerem remoção de ferro, turbidez, cor, consumo de reagentes, perda de carga, retrolavagem e custo do processo, além da avaliação do destino final da zeólita exaurida.

## REFERÊNCIAS

- ABDO, S. M.; MAHMOUD, R. H.; YOUSSEF, M.; EL-NAGGAR, M. E. Cationic starch and polyaluminum chloride as coagulants for River Nile water treatment. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 10, 100331, 2020.
- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12216: Sistemas públicos de abastecimento de água – Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público – Procedimento**. Rio de janeiro, 1992.
- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5829: Solo – Determinação da massa específica aparente**. Rio de janeiro, 2014.
- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11799: Material filtrante – Areia, carvão antracitoso, argila expandida e pedregulho – Especificação, amostragem, ensaios, recebimento e aplicação**. Rio de janeiro, 2024.
- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181: Solo – Determinação da composição granulométrica**. Rio de janeiro, 2025.
- ACHARYA, A.; JEPPU, G.; GIRISH, C.R; PRABHU, B. Development of a multicomponent adsorption isotherm equation and its validation by modeling. **Langmuir**, v. 39, n. 49, p. 17862-17878, 2023.
- AHARONI, C.; SPARKS, D. L.; LEVINSON, S.; RAVINA, I. Kinetics of soil chemical reactions: relationships between empirical equations and diffusion models. **Soil Science Society of America Journal**, v. 55, n. 5, p. 1307-1312, 1991.
- AKTER, L. M.; ISLAM, M. H.; NEOGI, S.; NASRIN, K.; SEN, A.; MASOOD, A.; DAVID, P. S.; PATHAN, M. M.; OLALEKAN, B. A.; BORDIN; AL MAMUN, H. A. Recent advances in biochar technology for aquatic pollution control: a critical review of applications, barriers, and future opportunities. **Discover Sustainability**, v. 6, 980, 2025.
- ALAWAM, A. S.; MAHGOUB, S. M.; ALLAM, A. A.; RADALLA, A. M.; SHEMY, M. H.; MAHMOUD, R. Sustainable zeolite/activated carbon nanocomposite for dual-dye adsorption, kinetic and thermodynamic studies, and urea electro-oxidation. **RSC Advances**, v. 12, n. 45, p. 29259-29272, 2025.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, 2020.
- ALMEIDA, A. B. B.; LIMA, M. R. P.; SANTOS, Y. T. C.; MOREIRA, Y. W. N.; SILVA, P. B. A. Concentração de ferro e manganês em águas de abastecimento no município de Crato, Ceará: caracterização e proposta de tratamento. **Águas Subterrâneas**, v. 33, n. 2, p. 339-350, 2019.
- AMARAL, A. L.; MARTINS, R.; DIAS, L. C. Operational drivers of water reuse efficiency in Portuguese wastewater service providers. **Utilities Policy**, v. 83, 101591, 2023.

ANA. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: relatório pleno 2021**. ANA, 2021. 132 p. Disponível em: <https://relatorio-conjuntura-ana-2021.webflow.io/>. Acesso em: 1 mar. 2026.

APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 24th edition, 2023, 1516 p. ISBN 978-0-87553-299-8.

BACHRI, A.; MAHAMAD, A. K.; UTOMO, W. M.; SAON, S.; LAKSONO, A. B. Optimization of coagulation process in water treatment plant using artificial intelligence: a systematic literature review and framework. **Journal of Robotics and Control**, v. 6, n. 5, p. 2471-2487, 2025.

BARLOKOVÁ, D.; ILAVSKÝ, J. Modified clinoptilolite in the removal of iron and manganese from water. **Journal of Environmental Engineering and Landscape Management**, v. 20, n. 4, p. 1-8, 2012.

BARROS, I. B. B. F.; FREIRE, G. S. S. Qualidade da água de poços paralisados no município de Itapipoca, Ceará. **Águas Subterrâneas**, v. 33, n. 4, p. 1-12, 2019.

BAYUO, J.; RWIZA, M. J.; SILLANPÄÄ, M.; MTEI, K. M. Removal of heavy metals from binary and multicomponent adsorption systems using various adsorbents - a systematic review. **RSC Advances**, v. 13, n. 29, p. 20094-20123, 2023.

BEZERRA, A. D. A.; ROCHA, J. C.; NOGUEIRA, E. R.; SOUSA, D. M. L.; ARAÚJO, F. G. D. M.; BRANDÃO, M. G. A.; PANTOJA, L. D. M. Análise situacional da qualidade de água subterrânea oriunda de poços da região metropolitana de Fortaleza, Ceará, Brasil. **Acta Biomédica Brasiliensia**, v. 9, n. 1, p. 94-104, 2018.

BOHLI, T.; FIOL, N.; VILLAESCUSA, I.; OUEDERNI, A. Adsorption on activated carbon from olive stones: kinetics and equilibrium of phenol removal from aqueous solution. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 4, n. 6, 1000165, 2013.

Brasil. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, Cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, Regulamenta o Inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e Altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que Modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. **Diário Oficial da União**. 1997. Disponível em: [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2019-2022/2020/lei/114026.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2020/lei/114026.htm). Acesso em: 1 mar. 2026.

Brasil. Lei nº 14.026, de 15 de julho de 2020. Atualiza o marco legal do saneamento básico e altera a Lei nº 9.984, de 17 de julho de 2000, para atribuir à Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA) competência para editar normas de referência sobre o serviço de saneamento, entre outras providências. **Diário Oficial da União**. 2020. Disponível em: [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2019-2022/2020/lei/114026.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2020/lei/114026.htm). Acesso em: 1 mar. 2026.

Brasil. Ministério da Saúde. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**. 2021. Disponível em: [https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888\\_07\\_05\\_2021.html](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888_07_05_2021.html). Acesso em: 1 mar. 2026

BRITO, R. P.; SILVA, J. C.; OLIVEIRA, L. F. Gestão de recursos hídricos e os desafios do abastecimento no Brasil. **Revista Ambiente & Água**, v. 15, n. 3, p. 1-12, 2020.

BRUINS, J. H.; PETRUSEVSKI, B.; SLOKAR, Y. M.; HUYSMAN, K.; JORIS, K.; KRUIHOF, J. C.; KENNEDY, M. D. Biological and physico-chemical formation of Birnessite during the ripening of manganese removal filters. **Water Research**, v. 69, p. 154-161, 2015.

BULUT, E.; ÖZACAR, M.; SENGİL, İ. A. Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, p. 234-246, 2008.

CAGECE. COMPANHIA DE ÁGUAS E ESGOTOS DO CEARÁ. **Relatórios de Qualidade da Água**. Fortaleza, 2025. Disponível em: <https://www.cagece.com.br/documentos-publicacoes/relatorios/>. Acesso em: 4 maio 2025.

CARVALHO, D. M.; VAN TULDER, R. Water and Sanitation as a wicked governance problem in Brazil: an Institutional Approach. **Frontiers in Water**, v. 4, 781638, 2022.

CHEN, X. Modeling of experimental adsorption isotherm data. **Information**, v. 6, n. 1, p. 14-22, 2015.

CHENG, Y.; XIONG, W.; HUANG, T. Catalytic oxidation removal of manganese from groundwater by iron-manganese co-oxide filter films under anaerobic conditions. **Science of the Total Environment**, v. 737, 139525, 2020.

CHMIELEWSKÁ, E.; TYLUS, W.; BUJDOŠ, M. Study of mono- and bimetallic Fe- and Mn-oxide-supported clinoptilolite for improved Pb(II) removal. **Nanomaterials**, v. 11, n. 7, p. 4143, 2021.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R.R.; HAND, D.W.; HOWE, K.J., TCHOBANOGLOUS, G. **MWH's water treatment: principles and design**. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. 1920 p. ISBN 9780470405390.

DA SILVA PEIXOTO, F. SILVA, A. M. de S.; MELO, F. E. L. de; PEREIRA, T. C. Estatística multivariada aplicada a qualidade da água subterrânea em sub-bacias urbanas em Fortaleza – CE. **Pensar Geografia**, v. 3, n. 1, p. 20–29, 2020.

DEMITI, G. M. M.; FACHINA, Y. J.; JANUÁRIO, E. F. D.; SCALIANTE, M. H. N. O.; RODRÍGUEZ, M. T.; BERGAMASCO, R. Removing pharmaceuticals from water with natural and modified zeolites: kinetics, thermodynamics, and competitive adsorption in a multi-drug system. **Journal of Molecular Liquids**, v. 418, Part. B, 126688, 2025.

DI BERNARDO, L. **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta**. 310 p. ISBN 85-7651-009-8, 2003.

DI BERNARDO, L. **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta**. 2. ed. ABES, 2021.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Filtração lenta**. In: **Métodos e técnicas de tratamento de água**. v. 2, cap. 5, p. 147-192, 2005.

DI BERNARDO, L.; SABOGAL PAZ, L. P. **Seleção de tecnologias de tratamento de água**. 2008.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. The equation of the characteristic curve of the activated charcoal. **Proceedings of the Academy of Sciences. Physical Chemistry Section USSR**, v. 55, p. 331-337, 1947.

DZOMBAK, D. A.; GORMAN, M. R. Broadening perspectives on elemental cycling from 1970 to 2020: the Influence of Stumm and Morgan. **Environmental Science & Technology**, v. 55, 21, p. 14342-14346, 2021.

EBRAHIMZADEH, S.; WOLS, B.; AZZELLINO, A.; KRAMER, F.; VAN DER HOEK, J. P. Removal of organic micropollutants in a drinking water treatment plant by powdered activated carbon followed by rapid sand filtration. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, 102792, 2022.

EGOROVA, N. A.; KANATNIKOVA, N. V. Iron metabolism in the human body and its hygienic limits for drinking water. Review. Part 1. **Hygiene and Sanitation**, v. 99, n. 4, p. 412-417, 2020.

EL BOJADDAYNI, I.; KÜÇÜK, M. E.; EL OUARDI, Y.; JILAL, I.; EL BARKANY, S.; MORADI, K.; REPO, E.; LAATIKAINEN, K.; OUAMMOU, A. A review on synthesis of zeolites from natural clay resources and waste ash: recent approaches and progress. **Minerals Engineering**, v. 198, 108086, 2023.

EL-ARISH, N. A. S.; MOHD ZAKI, R. S. R.; MISKAN, S. N.; SETIABUDI, H. D.; JAAFAR, N. F. Adsorption of PbII from aqueous solution using alkaline-treated natural zeolite: process optimization analysis. **Total Environment Research Themes**, v. 3-4, 100015, 2022.

ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DONAT, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, n. 1, p. 309-314, 2004.

FARHADI, H.; KERAMATI, N. Investigation of kinetics, isotherms, thermodynamics and photocatalytic regeneration of exfoliated graphitic carbon nitride/zeolite as dye adsorbent. **Scientific Reports**, v. 13, 14098, 2023.

FILHO, M. C. C.; NETO, A. M. A. P.; MARTELLI, M. C. O uso de compostos zeolíticos como adsorventes para a remoção de metais pesados (Pb, Cu, Cr e Mn): uma revisão. **Research, Society and Development**, v. 16, e250111638159, 2022.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894709016147>. Acesso em: 1 mar. 2026.

FREITAS, B. O.; CASAGRANDE, L. E. M.; NASCIMENTO, M. F. Sistema combinado de flotação por ar dissolvido e filtração adsortiva em zeólita para tratamento de efluente de reator UASB. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, p. 1-15, 2016.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385-470, 1906.

GALANGASHI, M. A.; KOJIDI, S. F. M.; PENDASHITEH, A.; ABBASI SOURAKI, B.; MIRROSHANDEL, A. A. Removing iron, manganese and ammonium ions from water using greensand in fluidized bed process. **Journal of Water Process Engineering**, v. 39, 101714, 2021.

GHOSH, G. C.; KHAN, M. J. H.; CHAKRABORTY, T. K. A Human health risk assessment of elevated and variable iron and manganese intake with arsenic-safe groundwater in Jashore. **Scientific Reports**, v. 10, 5206, 2020.

GONZÁLEZ VÁZQUEZ, B.; CHOUBERT, J.-M.; CANLER, J.-P.; PAUL, E. Solid build-up and consolidation within biofiltration of wastewater: a new multicriteria analysis to early detect irreversible clogging. **Journal of Water Process Engineering**, v. 65, 105796, 2024.

GRIFASI, N.; ZIANTONI, B.; FINO, D.; PIUMETTI, M. Fundamental properties and sustainable applications of the natural zeolite clinoptilolite. **Environ Sci Pollut Res.**, v. 32, p. 27805-27840. 2025.

GUAYA, D.; TAVARES, T.; BONILLA-GUZMÁN, N.; GUERRERO, V.; ROZALES, N. Removal of heavy metals from aqueous solution by clinoptilolite loaded with Fe oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 305, p. 537-544, 2016.

HACK, J. H.; CHEN, Y.; LEWIS, N. H. C.; KUNG, H. H.; TOKMAKOFF, A. Strong H-bonding from zeolite Brønsted acid site to water: origin of the broad IR doublet. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 127, n. 51, p. 11054-11063, 2023.

HE, W.; LUO, T.; CHEN, F.; SUN, X.; YANG, Z. Downflow and upflow sand filtration for removing turbid particles with diverse morphological and surface-charge characteristics: comparisons of filtered water quality and head loss distribution. **Separation and Purification Technology**, v. 354, part 1, 128678, 2025.

Health Canada. **Guidelines for Canadian drinking water quality: Iron**. 2023. Disponível em: <https://www.canada.ca/en/health-canada/programs/consultation-guidelines-canadian-drinking-water-quality-iron/document.html>. Acesso em: 1 mar. 2026.

Health Canada. **Guidelines for Canadian drinking water quality: iron: guideline technical document**. 2024. 110 p. ISBN 9780660741840. (H144-13/29-2024E-PDF).

HEIDARINEJAD, Z.; DEHGHANI, M. H.; HEIDARI, M.; JAVEDAN, G.; ALI, I.; SILLANPÄÄ, M. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 2, p. 393-415, 2020.

HLABANA, R.; OKE, S.; GUMEDE, T. Low-cost adsorbents: review on current trends and developments. **Research in Ecology**, v. 7, n. 5, p. 120-142, 2025.

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

HOSSAIN, M. A.; HAQUE, M. D.; PARVIN, A.; ISLÄ, M. N. Evaluation of iron contamination in groundwater with its associated health risk and potentially suitable depth analysis in Kushtia Sadar Upazila of Bangladesh. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 21, 100946, 2023.

HWANG, K-J.; SHIM, W-G.; KIM, Y.; KIM, G.; CHOI, C.; KANG, S. O.; CHO, D. W. Dye adsorption mechanisms in TiO<sub>2</sub> films, and its effects on photodynamic and photovoltaic properties in dye-sensitized solar cell. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 21974-21981, 2015.

HU, Q.; LAN, R.; HE, L.; LIU, H.; PEI, X. A critical review of adsorption isotherm models for aqueous contaminants: curve characteristics, site energy distribution and common controversies. **Journal of Environmental Management**, v. 329, 117104, 2023.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo Demográfico 2022: características dos domicílios: resultados do universo**. IBGE, 2024. Disponível em: [https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/media/com\\_mediaibge/arquivos/15ecd59965a24b0bb2817eaf9b6f490.pdf](https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/media/com_mediaibge/arquivos/15ecd59965a24b0bb2817eaf9b6f490.pdf). Acesso em: 4 fev. 2026.

ITB. Instituto Trata Brasil. **Ranking do Saneamento 2025: os 100 maiores municípios brasileiros**. 2025. Disponível em: <https://tratabrasil.org.br/ranking-do-saneamento-2025/>. Acesso em: 4 fev. 2026.

JAGADEESH, N.; SUNDARAM, B. Adsorption of pollutants from wastewater by biochar: a review. **Sustainable Chemistry for Climate Action**, v. 1, 100012, 2022.

KAMIWADA, W. Y.; ANDRADE, P. V.; REIS, A. G. Emprego do cloreto de polialumínio em estudos de tratabilidade de água de abastecimento via coagulação, floculação e sedimentação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 4, p. 785-794, 2020.

KOCASOY, G.; SAHIN, V. Heavy metal removal from industrial wastewater by clinoptilolite. **J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng**, v. 42, n. 14, p. 2139-2146, 2007.

KORDALA, N.; WYSZKOWSKI, M. Zeolite properties, methods of synthesis, and selected applications. **Molecules**, v. 29, n. 5, 1069, 2024.

KOSTOGLU, M.; KARAPANTSIOS, T. D. Why is the linearized form of pseudo-second order adsorption kinetic model so successful in fitting batch adsorption experimental data?. **Colloids and Interfaces**, v. 6, n. 4, 55, 2022.

KÜÇÜK, M. E. *et al.* Simultaneous adsorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) from synthetic wastewater using NaP and LTA zeolites prepared from biomass fly ash. **Heliyon**, v. 9, n. 10, e20253, 2023.

KUMARI, S.; CHOWDHRY, J.; KUMAR, M.; GARG, M. C. Zeolites in wastewater treatment: a comprehensive review on scientometric analysis, adsorption mechanisms, and future prospects. **Environmental Research**, v. 260, Suppl. C, 119782, 2024.

KUNOH, T.; YAMAMOTO, T.; SUGIMOTO, S.; ONO, E.; NOMURA, N.; UTADA, A. S. Response of *Leptothrix cholodnii* to nutrient limitation. **Frontiers in Microbiology**, v. 12, 691563, 2021.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LI, G.; XUE, B.; ELE, X.; CHEN, T.; WEI, X. Superhydrophobic surface-modified nonadsorb zeolite liquid water in an open-loop adsorption heat pump. **Applied Thermal Engineering**, v. 215, 118929, 2022.

LI, D.; LI, Z.; YU, J.; CAO, N.; LIU, R.; YANG, M. Characterization of bacterial community structure in a drinking water distribution system during an occurrence of red water. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 76, n. 21, p. 7083-7088, 2010.

LI, S.; LIN, Y.; WANG, G.; ZHU, S.; LIU, G.; SHI, C.; CHEN, L. Comparison of disinfection by-products formed by preoxidation of sulfamethazine by  $K_2FeO_4$  and  $O_3$  and the influence on cytotoxicity and biological toxicity. **Frontiers in Chemistry**, v. 10, 904867, 2022.

LIU, H.; SUN, X.; ZHANG, J.; ZHAO, Y. Iron oxide coated clinoptilolite (IOCZ) for removal of Cr(VI) from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2-3, p. 1129-1135, 2009.

MAGALHÃES, L. F.; SILVA, G. R.; PERES, A. E. C. Zeolite application in wastewater treatment. **Adsorption, Science and Technology**, v. 2022, 4544104, 2022.

MANOHARMAYUM, V. S.; NINGOMBAM, D. Zeolites as versatile material for sustainable water purification: a review. **International Journal of Environmental Quality**, v. 65, p. 25-34, 2025.

MARGETA, K.; LOGAR, N. Z.; ŠILJEG, M.; FARKAŠ, A. Natural zeolites in water treatment-how effective is their use. **InTech**, p. 81-112, 2013. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/41947>.

MATEBESE, F.; MOUTLOALI, R. M. Integrating ultrafiltration membranes with flocculation and activated carbon pretreatment processes for membrane fouling mitigation and metal ion removal from wastewater. **ACS Omega**, v. 8, n. 10, p. 9074-9085, 2023.

McDOUGALL, G. J. The physical nature and manufacture of activated carbon. **Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 91, n. 4, p. 109-120, 1991.

MEDEIROS, P. C.; MARCHESI, M. D. T.; CORRÊA, L. P.; GOMES, U. A. F. Inequalities in access to water, sanitation, and hygiene (wash) in semiarid regions from a human rights and sustainable development goals perspective. **Revista de Gestão Social e Ambiental**, v. 19, n. 9, e013487, 2025.

MEI, I.; ZHUANG, F.; WANG, J. Adsorption of heavy metals by biochar in aqueous solution: a review. **Science of the Total Environment**, v. 968, 178898, 2025.

MÉLO, F. E. L.; PEIXOTO, F. S.; MORAIS, C. C. O.; GOMES, M. C. R.; DIAS, G. H. Coastal aquifer water quality for domestic supply of small communities in the semiarid Potiguar - Brazilian Northeast. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 132, p. 104633, 2023.

MIRLOHI, S. Characterization of metallic off-flavors in drinking water: health, consumption, and sensory perception. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 24, e16829, 2022.

MORANTE-CARBALLO, F.; MONTALVÁN-BURBANO, N.; CARRIÓN-MERO, P.; ESPINOZA-SANTOS, N. Cation exchange of natural zeolites: worldwide research. **Sustainability**, v. 13, n. 14, p. 7751, 2021.

NARGES, S.; GHORBAN, A.; HASSAN, K.; MOHAMMAD, K. Prediction of the optimal dosage of coagulants in water treatment plants through developing models based on artificial neural network fuzzy inference system (ANFIS). **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 19, n. 2, p. 1543-1553, 2021.

NASSER, S. M.; ABBAS, M.; TRARI, M. Understanding the rate-limiting step adsorption kinetics onto biomaterials for mechanism adsorption control. **Progress in Reaction Kinetics and Mechanism**, v. 49, p. 1-26, 2024.

OLUKOWI, O. M.; XIE, Y.; ZHOU, Z.; ADEBAYO, I. O.; ZHANG, Y. Performance improvement and mechanism of composite PAC/PDMDAAC coagulant via enhanced coagulation coupled with rapid sand filtration in the treatment of micro-polluted surface water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, 108450, 2022.

ÖZACAR, M. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto alunite. **Chemosphere**, v. 51, n. 4, p. 321-327, 2003.

PAZ, E. C. **Análise da eficiência de remoção de ferro e manganês de águas de abastecimento por filtração adsorptiva**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2016.

PÉREZ-BOTELLA, E.; VALÊNCIA, S.; REY, F. Zeolites in adsorption processes: state of the art and future prospects. **Chemical Reviews**, v. 24, p. 17647-17695, 2022.

PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD & C Red nº 40 binding by Chitosan. **Brazilian Journal of Chemistry Engineering**, v. 28, n. 12, p. 295-304, 2011.

PICHE, A.; CAMPBELL, A.; CLEARY, S.; DOUGLAS, I.; BASU, O. D. Investigation of backwash strategy on head loss development and particle release in drinking water biofiltration. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, 100895, 2019.

PROPOLSKY, D.; ROMANOVSKI, V. Iron and manganese removal from groundwater: comprehensive review of filter media performance and pathways to polyfunctional applications. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 11, 2499, 2025.

RAZAVI, Z.; MIRGHAFARI, N.; ALEMRAJABI, A. A.; DAVAR, F.; SOLEIMANI, M. Adsorption and photocatalytic removal of SO<sub>2</sub> using natural and synthetic zeolites-supported TiO<sub>2</sub> in a solar parabolic trough collector. **Journal of Cleaner Production**, v. 310, 127376, 2021.

REFAY, N. H.; ABDEL MAGEED, N. B.; MAHMOUD, A.; ELZAHRY, E. F.; MOSTAFA, M. A pilot-scale plant for iron removal from drinking water using oxidation, aeration, and filtration: economic study and artificial intelligence. **Air, Soil and Water Research**, v. 19, p. 1-14, 2026.

RESTIAWATY, E.; GOZALI, V. A.; WIBISONO, T. A. S. E.; BUDHI, Y. W. Utilizing modified clinoptilolite for the adsorption of heavy metal ions in acid mine drainage. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 9, 100706, 2024.

RETNAM, B. G.; BALAMIRTHAM, H.; ARAVAMUDAN, K. Maximizing adsorption involving three solutes on enhanced adsorbents using the mixture-process variable design. **ACS Omega**, v. 7, n. 23. p. 19561-19578, 2022.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. 2th edition. Academic Press, 2014.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Nova York: John Wiley & Sons, 1984. 433 p. ISBN 0-471-86206-7.

SABONE, B.; LETSHWENYO, M. W.; MOKGOSI, S. Investigation of plant seeds as adsorbents for lead and copper ions from aqueous solutions: batch studies. **Separation Science and Technology**, v. 61, n. 10, p. 1653-1672, 2026.

SANTOS, M. G.; PAQUINI, L. D.; QUINTELA, P. H. L.; PROFETI, L. P. R.; GUIMARÃES, D. Insights into kinetics and thermodynamics for adsorption methylene blue using ecofriendly zeolites materials. **ACS Omega**, v. 10, p. 20326-20340, 2025.

SCHWARTZ, H.; MARUSHKA, L.; CHAN, H. M.; BATAL, M.; SADIK, T.; ING, A.; FEDIUK, K.; TIKHONOV, C. Metals in the drinking water of first nations across canada. **Canadian Journal of Public Health**, v. 112, p. 113-132, 2021.

SENEDA, R. M.; GARCIA, G. F.; REIS, A. G. Cinética da floculação: um estudo comparativo no uso do cloreto de polialumínio em diferentes águas. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 26, n. 2, p. 234-245, 2021.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

Silveira, H. A.; Souza, J. B.; Wiecheteck, G. K.; Vidal, C. M. S. Iron and manganese removal through adsorptive filtration based on zeolites, at bank scale. **Revista Brasileira de Ciência, Tecnologia e Inovação**, v. 9, n. 1, p. 15-27, 2024.

SLAVIK, I.; JEHLICH, A.; UHL, W. Impact of backwashing procedures on deep bed filtration productivity in drinking water treatment. **Water Research**, v. 47, n. 16, p. 6348-6357, 2013.

SOARES, M.; PIZZOLATTI, B. S. Estudo do efeito da colmatção sobre a condutividade hidráulica, porosidade total e remoção da turbidez utilizando diferentes meios filtrantes, como apoio à implementação da técnica da filtração em margem. **Anuário do Instituto de Geociências**, v. 43, n. 1, p. 130-137. 2020.

SOUZA-SILVA, G.; SOUZA, C. R.; PEREIRA, V. V.; AZEVEDO, F. C. R.; SOARES, I. V.; ALCÂNTARA, M. D.; LUZ, G. J.; SILVEIRA, M. R. Concentração de íons ferro e manganês solúveis em amostras de água bruta para consumo humano do Estado de Minas Gerais. **Acta Ambiental Catarinense**, v. 20, n. 1, p. 1-15, 2023.

SRH. Secretaria dos Recursos Hídricos do Ceará. R6 – Qualidade de água. Fortaleza: SRH, 2016. Disponível em: [https://www.srh.ce.gov.br/wp-content/uploads/sites/90/2018/07/Relatorio-06-\\_-Qualidade-da-Agua.pdf](https://www.srh.ce.gov.br/wp-content/uploads/sites/90/2018/07/Relatorio-06-_-Qualidade-da-Agua.pdf). Acesso em: 1 mar. 2026.

STOECKLI, H. F. Characterization of microporous materials by BET-type adsorption isotherms. **Carbon**, v. 31, n. 5, p. 721-730, 1993.

STRAIOTO, H.; MOURA, A. A.; DIÓRIO, A.; VIOTTI, P. V.; MOREIRA, W. M.; VIEIRA, M. F.; BERGAMASCO, R. Modification of natural zeolite clinoptilolite and its application in the adsorption of herbicides. **Environmental Technology & Innovation**. v. 44, 103094, 2023.

TAVARES, C. R. G. **Tratamento de água: princípios e aplicações**. São Paulo: Oficina de Textos, 2019.

TEKIN, B.; ACIKEL, Y. S. Adsorption isotherms for removal of heavy metal ions. **Desalination and Water Treatment**, v. 284, p. 1-14, 2023.

TEMKIN, M. I.; PYZHEV, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. **Acta Physicochim URSS**, v. 12, p. 217-222, 1940.

TANG, S.; HE, Y.; DENG, X.; CUI, X. Thermal catalytic cracking of low-density polyethylene waste by metakaolin-based NaA geopolymer microspheres. **Molecules**, v. 27, n. 8, p. 2557, 2022.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites**. 5th edition. rev. Elsevier, 2007.

TRUS, I. M.; TVERDOKHLIB, M. M.; GOMELYA, M. D.; TARANENKO, A. S. Using filter loading for iron removal from water. **Journal of Chemistry and Technologies**, v. 31, n. 2, p. 334-343. 2023.

US EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **National secondary drinking water regulations**. EPA, 2023. Disponível em: <https://www.epa.gov/sdwa/secondary-drinking-water-standards-guidance-nuisance-chemicals>. Acesso em: 01 mar. 2026.

UWSP. UNIVERSITY OF WISCONSIN-STEVENSON POINT. Iron in drinking water. Stevens Point: UWSP, 2020. Disponível em: [https://www3.uwsp.edu/cnr-ap/watershed/Documents/Iron %20in%20Drinking%20Water.pdf](https://www3.uwsp.edu/cnr-ap/watershed/Documents/Iron%20in%20Drinking%20Water.pdf). Acesso em: 1 mar. 2026.

VELARDE, L.; NABAVI, M. S.; ESCALERA, E.; ANTTI, M.-L.; AKHTAR, F. Adsorption of heavy metals on natural zeolites: a review. **Chemosphere**, v. 328, 138508, 2023.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4. ed. UFMG, 2014.

WANG, H.; HU, C.; SHI, B. The control of red water occurrence and opportunistic pathogens risks in drinking water distribution systems: a review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 107, p. 65-77. 2021.

WANG, J. P.; ZOU, H. Q.; CHEN, H.; RUAN, H. B.; YANG, G. H. Numerical simulation of dual-layer granular bed filtration based on particle collision rebound effect. **Separation and Purification Technology**, v. 330, Part A, 125567, 2024.

WANG, P.; KONG, X.; MA, L.; WANG, S.; ZHANG, W.; SONG, L.; LI, H.; WANG, Y.; HAN, Z. Metal(loid)s removal by zeolite-supported iron particles from mine contaminated groundwater: performance and mechanistic insights. **Environmental Pollution**, v. 310, 119867, 2022.

WANG, S.; PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 11-24, 2010.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Iron in drinking-water: background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality**. WHO, 2003. Disponível em: <https://cdn.who.int/media/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/iron-bd.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2025.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality**. 4th edition. WHO, 2017. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/254637>. Acesso em: 1 mar. 2026

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda**. WHO, 2022. Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/9789240045064>. Acesso em: 1 mar. 2026.

YE, X.; NAN, J.; GE, X. Simultaneous removal of iron, manganese, and ammonia enhanced by preloaded MnO<sub>2</sub> on low-pressure ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 656, 120641, 2022.

ZARRIK, B.; AHMED WAHAS, A.; DRISSI, O.; OMIRDINE, A.; RAHROUJ, A.; SENDI, M.; ELAZHAR, F.; HBAIZ, EM. Amino-functionalized, crosslinked reduced GOcellulose hybrid for MO dye removal: experimental characterization and DFT calculations. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 330, Part 3, 147833, 2025.

ZHAO, Y.; ZHANG, H.; LIU, J.; WANG, L. Rapid determination and classification of zeolites based on Si/Al ratio using FTIR spectroscopy and chemometrics. **Vibrational Spectroscopy**, v. 125, 103496, 2023.

## **ANEXOS**

## ANEXO 1 — Curva de calibração de ferro pelo método da orto-fenantrolina

