



Raphael Barreto de Oliveira

Remoção de manganês por precipitação oxidante catalítica utilizando H_2O_2 no tratamento de água para consumo humano

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Alberto Cesar Teixeira

Rio de Janeiro
outubro 2023



Raphael Barreto de Oliveira

**Remoção de manganês por precipitação
oxidante catalítica utilizando H_2O_2 no
tratamento de água para consumo humano**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Dr. Luiz Alberto Cesar Teixeira

Orientador
PUC-Rio

Prof. Cecília Vilani

PUC-Rio

Prof. Lídia Yokoyama

UFRJ

Prof. Roberto Bentes de Carvalho

PUC-Rio

Rio de Janeiro, 05 de outubro de 2023

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, do autor ou do orientador

Raphael Barreto de Oliveira

Graduou-se em Licenciatura em Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) em 2014. Graduou-se em Bacharelado em Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) em 2020.

Ficha Catalográfica

Oliveira, Raphael Barreto de

Remoção de manganês por precipitação oxidante catalítica utilizando H_2O_2 no tratamento de água para consumo humano / Raphael Barreto de Oliveira ; orientador: Luiz Alberto Cesar Teixeira. – 2023.

66 f. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2023.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Autocatálise. 3. Processo oxidativo avançado. 4. Água de superfície. 5. Água natural. I. Teixeira, Luiz Alberto Cesar. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

À minha família, por todo suporte e incentivo para que eu continuasse o mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) que contribuiu com investimento na pesquisa através da bolsa de pós-graduação (Mestrado)

À FAPERJ pela concessão da bolsa de Mestrado Nota 10

À Peróxidos do Brasil Ltda (Grupo Solvay) por apoio no desenvolvimento experimental do projeto.

À PUC-Rio pelo espaço disponível, programa de bolsa de isenção oferecido e todo o suporte fornecido como instituição.

Aos amigos que me apoiaram ao longo da minha jornada.

Aos professores que foram fundamentais para o ingresso e realização do mestrado como meu orientador Luiz Alberto Cesar Teixeira, professor Rodrigo Magalhães de Souza e o professor José Marcus Godoy.

Resumo

Oliveira, Raphael Barreto; Teixeira, Luiz Alberto Cesar. **Remoção de manganês por precipitação oxidante catalítica utilizando H₂O₂ no tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro, 2023. 66p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Concentrações de manganês acima de 0.02 mg L⁻¹ são suficientes para promover alterações organolépticas na água. O impacto conhecido como água preta capaz de manchar roupas e utensílios é gerado pela oxidação espontânea do íon Mn(II) para Mn(IV) e sua consequente precipitação na forma de MnO₂. Essa oxidação pode ocorrer por diferentes agentes oxidantes como cloro e o próprio oxigênio dissolvido. Nas estações de tratamento de água, a remoção desse contaminante se dá geralmente pela oxidação iniciando na etapa de pré oxidação e terminando na filtração. Os oxidantes mais utilizados são permanganato de potássio, cloro e ozônio. O presente trabalho visou estudar a eficiência na remoção de manganês com o agente oxidante peróxido de hidrogênio através do processo de adsorção e oxidação. A água utilizada para o trabalho foi preparada sinteticamente mimetizando propriedades da água natural. O sistema consiste do Fe(OH)₃ sólido para promover a adsorção de manganês dissolvido e a ação de dois flocculantes: FeSO₄ e Fe₂(SO₄)₃. Foram elaborados 4 grupos de experimentos de plano fatorial completo com 3 fatores e 2 níveis. Dois desses quatro grupos foram utilizando FeSO₄ como flocculante enquanto os outros dois grupos com o flocculante Fe₂(SO₄)₃. Para cada flocculante, um grupo de plano fatorial completo possuiu concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio iguais a 3.7 e 7.4 mg L⁻¹ enquanto o outro possuiu as concentrações iniciais iguais a 0 e 7.4 mg L⁻¹. O outro fator analisado foi o pH que em todos os quatro grupos apresentou os níveis 6 e 9. Foram obtidos dois tipos de resultados principais para cada experimento, sendo um deles a concentração de manganês através da técnica de ICP-OES e o outro a concentração residual de peróxido de hidrogênio pela técnica de reflectância. Todos os resultados passaram pela análise de variância para indicar quais fatores foram significativos seja para a remoção de manganês, seja para o consumo de peróxido de hidrogênio. O pH foi observado como fator significativo o que já era esperado pela revisão bibliográfica. O agente oxidante só foi observado como significativo no grupo com Fe³⁺ e concentrações iniciais de H₂O₂ iguais a 0 e 7.4 mg L⁻¹. Dos 30 experimentos elaborados, 8 terminaram com concentrações de Mn²⁺ abaixo do limite legal 0.1 mg L⁻¹ (Portaria MS 888/2021). Desses 8 experimentos, 6 continham pelo menos um dos íons de ferro e todos apresentaram pH igual a 9. Um desses resultados foi sem a adição de agente oxidante ou de íons de ferro. Em pH 7.5 a [Mn] pode ser reduzida para 0.2 mg L⁻¹ com [H₂O₂] = 5.5 mg L⁻¹ e [Fe] = 7.5 mg L⁻¹. Os íons de ferro aumentam o impacto gerado na remoção de manganês à medida em que o tempo de reação aumenta.

Palavras-chave

Água preta; Águas de superfície; Processos oxidativos avançados; Processo pseudo Fenton

Abstract

Oliveira, Raphael Barreto; Teixeira, Luiz Alberto Cesar. **Removal of manganese by catalytic oxidizing precipitation using H₂O₂ in the treatment of water for human consumption.** Rio de Janeiro, 2023. 66p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Manganese concentrations above 0.02 mg L⁻¹ are sufficient to promote organoleptic changes in water. The impact known as “black water” is capable of staining clothes and utensils. It is generated by the spontaneous oxidation of Mn(II) to Mn(IV) and its consequent precipitation in the form of MnO₂. This oxidation occurs by different oxidizing agents such as chlorine and dissolved oxygen. In water treatment plants, the removal of this contaminant generally occurs through oxidation, starting in the peroxidation stage and ending with filtration. The most used oxidants are potassium permanganate, chlorine, and ozone. The present work aims to study the efficiency in removing manganese with the oxidizing agent hydrogen peroxide through the process of adsorption and oxidation. Water used in the present work was prepared trying to mimic natural water. The system consists of solid Fe(OH)₃ responsible for the adsorption of dissolved manganese and two flocculants: FeSO₄ and Fe₂(SO₄)₃. Four complete factorial groups were created with 3 factors 2 levels each. Two of these groups are using FeSO₄ as flocculant while the other two groups use the flocculant Fe₂(SO₄)₃. For each flocculant, one factorial group has initial hydrogen peroxide concentrations equal to 3.7 and 7.4 mg L⁻¹ while the other group has initial concentrations equal to 0 and 7.4 mg L⁻¹. The last factor analyzed was the pH, which in all four groups presented levels 6 and 9. Two types of main results were obtained for each experiment, one being the concentration of manganese through ICP-OES technique and the other is concentration of residual hydrogen peroxide by the reflectance technique. All results underwent analysis of variance to indicate which factors were significant for both manganese removal and hydrogen peroxide consumption. The pH was observed to be a significant factor, which was expected from the literature review. The oxidizing agent was only observed as significant in the group with Fe³⁺ ion and initial concentrations of H₂O₂ equal to 0 and 7.4 mg L⁻¹. Out of the 30 experiments, 8 showed Mn²⁺ concentrations below the legal limit of 0.1 mg L⁻¹ (Brazilian Drinking water standard MS 888/2021). Of the 8 experiments, 6 contained at least one of the iron ions and all had a pH of 9. One of these results had no oxidizing agent nor iron ions. In pH 7.5, the [Mn] can achieve 0.2 mg L⁻¹ as long as [H₂O₂] = 5.5 mg L⁻¹ and [Fe] = 7.5 mg L⁻¹. Iron ions have their effects increased in the removal of manganese as the reaction advances in time.

Keywords

Black water; Surface water; Advanced oxidative process; Pseudo Fenton process.

Sumário

1. Introdução	1
1.1. Problemas associados à presença do manganês na água	1
1.3. Técnicas para remover manganês de águas	3
1.4. Benefícios da utilização de peróxido de hidrogênio, avanços do processo Fenton	5
2. Objetivos	6
2.1. Objetivos Gerais	6
2.2. Objetivos Específicos	6
3. Revisão Bibliográfica	6
4. Metodologia	8
4.1. Preparo da solução estoque de Mn ¹	8
4.2. Síntese de Fe(OH) ₃	9
4.3. Preparo da solução diluída de peróxido de hidrogênio	9
4.4. Sistema experimental	9
4.5. Procedimento Experimental	11
4.6. Procedimento Analítico ICP-OES	13
5. Resultados	13
5.1. Concentração de Mn ao longo do tempo	13
5.1.1. Resultados de [Mn] para grupo 1 (floculante Fe ³⁺ e [H ₂ O ₂] inicial entre 3.7 e 7.4 mg L ⁻¹)	14
5.1.2. Resultados de [Mn] para fatorial completo do grupo 2 (Fe ³⁺ e [H ₂ O ₂] entre 0 e 7.4 mg L ⁻¹)	16
5.1.3. Resultados de [Mn] para fatorial completo do grupo 3 (Fe ²⁺ e [H ₂ O ₂] entre 3.7 e 7.4 mg L ⁻¹)	19
5.1.4. Resultados de [Mn] para fatorial completo do grupo 4 (Fe ²⁺ e [H ₂ O ₂] entre 0 e 7.4 mg L ⁻¹)	22
6. Discussão de Resultados	29
6.1. Remoção de manganês	29
6.1.1. Comparação entre os grupos 1 e 2 (influência do peróxido de hidrogênio)	33
6.1.2. Comparação entre os grupos 1 e 3 (influência dos íons floculantes)	35
6.1.3. Comparação entre os grupos 2 e 4 (influência dos íons floculantes)	38
6.1.4. Comparação entre os grupos 3 e 4 (influência do peróxido de hidrogênio)	42
6.2. Consumo de H ₂ O ₂	45

6.3. Considerações sobre a cinética das reações	48
7. Conclusões e recomendações para trabalhos futuros	50
Referências	52
Apêndice A – Tabela com resultados experimentais [Mn]	54
Apêndice B – Tabela com resultados experimentais [Fe]	55

Lista de Tabelas

Tabela 1: Resumo de vantagens e desvantagens para técnicas de remoção de Mn	4
Tabela 2: Condições para cada experimento	11
Tabela 3: Condições experimentais dos pontos centrais	11
Tabela 4: Resultados de [Mn] em mg L ⁻¹ dos experimentos do grupo 1.....	14
Tabela 5: Resultados de [Mn] em mg L ⁻¹ dos pontos centrais dos experimentos do grupo 1	15
Tabela 6: Resultados de [Mn] em mg L ⁻¹ dos experimentos do grupo 2.....	16
Tabela 7: Resultados de [Mn] em mg L ⁻¹ dos pontos centrais dos experimentos do grupo 2	18
Tabela 8: Resultados de [Mn] em mg L ⁻¹ dos experimentos do grupo 3.....	19
Tabela 9: Resultados de [Mn] em mg L ⁻¹ dos pontos centrais dos experimentos do grupo 3	21
Tabela 10: Resultados de [Mn] em mg L ⁻¹ dos experimentos do grupo 4.....	22
Tabela 11: Resultados de [Mn] em mg L ⁻¹ dos pontos centrais dos experimentos do grupo 4	23
Tabela 12: Resultados de [H ₂ O ₂] em mg L ⁻¹ dos experimentos do grupo 1	25
Tabela 13: Resultados de [H ₂ O ₂] em mg L ⁻¹ dos experimentos do ponto central grupo 1	26
Tabela 14: Resultados de [H ₂ O ₂] versus tempo em mg L ⁻¹ dos experimentos do grupo 3	27
Tabela 15: Resultados de [H ₂ O ₂] em mg L ⁻¹ dos experimentos do ponto central grupo 3.....	28
Tabela 16: Eficiência de remoção de Mn a 10, 20 e 30 min para o grupo 1	30
Tabela 17: Eficiência de remoção de Mn a 10, 20 e 30 min para o grupo 2	30
Tabela 18: Eficiência de remoção de Mn a 10, 20 e 30 min para o grupo 3	31
Tabela 19: Eficiência de remoção de Mn a 10, 20 e 30 min para o grupo 4	31
Tabela 20: Resultados ANOVA remoção Mn 10 min grupo 1.....	33
Tabela 21: Resultado ANOVA remoção Mn 10 min grupo 2	33
Tabela 22: Resultados ANOVA remoção Mn 20 min grupo 1.....	34
Tabela 23: Resultados ANOVA remoção Mn 20 min grupo 2.....	34
Tabela 24: Resultados ANOVA remoção Mn 30 min grupo 1.....	35
Tabela 25: Resultados ANOVA remoção Mn 30 min grupo 2.....	35
Tabela 26: Resultados ANOVA remoção Mn 10min grupo 1.....	36
Tabela 27: Resultados ANOVA remoção Mn 10 min grupo 3.....	36
Tabela 28: Resultados ANOVA remoção Mn 20 min grupo 1.....	37

Tabela 29: Resultados ANOVA remoção Mn 20 min grupo 3.....	37
Tabela 30: Resultados ANOVA remoção Mn 30 min grupo 1.....	37
Tabela 31: Resultados ANOVA remoção Mn 30 min grupo 3.....	38
Tabela 32: Resultados ANOVA remoção Mn 10 min grupo 2.....	39
Tabela 33: Resultados ANOVA remoção Mn 10 min grupo 4.....	39
Tabela 34: Resultados ANOVA remoção Mn 20 min grupo 2.....	40
Tabela 35: Resultados ANOVA remoção de Mn 20 min grupo 4.....	40
Tabela 36: Resultados ANOVA remoção Mn 30 min grupo 2.....	41
Tabela 37: Resultados ANOVA remoção Mn 30 min grupo 4.....	41
Tabela 38: Resultados ANOVA remoção Mn 10 min grupo 3.....	42
Tabela 39: Resultados ANOVA remoção Mn 10 min grupo 4.....	42
Tabela 40: Resultados ANOVA remoção Mn 20 min grupo 3.....	43
Tabela 41: Resultados ANOVA remoção Mn 20 min grupo 4.....	43
Tabela 42: Resultados ANOVA remoção Mn 30 min grupo 3.....	44
Tabela 43: Resultados ANOVA remoção Mn 30 min grupo 4.....	44
Tabela 44: Resultados ANOVA consumo H ₂ O ₂ 10 min grupo 1.....	45
Tabela 45: Resultados ANOVA consumo H ₂ O ₂ 10 min grupo 3.....	45
Tabela 46: Resultados ANOVA consumo H ₂ O ₂ 20 min grupo 1.....	46
Tabela 47: Resultados ANOVA consumo H ₂ O ₂ 20 min grupo 3.....	46
Tabela 48: Resultados ANOVA consumo H ₂ O ₂ 30 min grupo 1.....	47
Tabela 49: Resultados ANOVA consumo H ₂ O ₂ grupo 3.....	47

Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama de predominância com espécies estáveis de Mn em meio aquoso a 25°C. Calculado com o programa HSC 6.0 para molalidade 1×10^{-5} mol kg^{-1}	3
Figura 2: Visão geral das técnicas de remoção de manganês dissolvido e/ou sólido em suspensão (adaptado de TOBIASON et al., 2016).....	4
Figura 3: Mecanismo proposto para a remoção auto catalítica de manganês em meio aquoso na presença de oxigênio dissolvido (adaptado de CHENG et al., 2019)	8
Figura 4: Taxa de remoção de Mn com variáveis independentes Fe^{3+} , pH e H_2O_2 com nível 3.7 e 7.4 mg L^{-1}	15
Figura 5: Curvas experimentais das triplicatas no ponto central grupo 1	16
Figura 6: Taxa de remoção de Mn com variáveis independentes Fe^{3+} , pH e H_2O_2 com nível 0 e 7.4 mg L^{-1}	17
Figura 7: Curvas experimentais das triplicatas no ponto central grupo 2	19
Figura 8: Taxa de remoção de Mn com variáveis independentes Fe^{2+} , pH e H_2O_2 com nível 3.7 e 7.4 mg L^{-1}	20
Figura 9: Curvas experimentais das triplicatas no ponto central grupo 3	21
Figura 10: Taxa de remoção de Mn com variáveis independentes Fe^{2+} , pH e H_2O_2 com nível 0 e 7.4 mg L^{-1}	23
Figura 11: Curvas experimentais das triplicatas no ponto central grupo 4.....	24
Figura 12: Curvas de experimentos para $[\text{H}_2\text{O}_2]$ residual versus tempo do grupo 1.....	26
Figura 13: Curvas experimentais das triplicatas no ponto central para consumo de H_2O_2 grupo 1	27
Figura 14: Curvas de experimentos para H_2O_2 residual grupo 3.....	28
Figura 15: Curvas experimentais das triplicatas no ponto central para consumo de H_2O_2 grupo 3	29

1. Introdução

1.1. Problemas associados à presença do manganês na água

O manganês é um metal essencial, porém, simultaneamente é considerado um microcontaminante (TEIXEIRA et al., 2010). Uma de suas funções no corpo humano é ativar certas estruturas enzimáticas justificando seu caráter essencial (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2021). Por ser um microcontaminante, há limites legais para esse metal em corpos hídricos. No cenário nacional, a portaria 888 do Ministério da Saúde sobre água para consumo humano, limita a concentração em 0.1 mg L^{-1} (CONAMA, 2005). Já no cenário internacional, a Organização Mundial de Saúde (OMS) limita a concentração em 0.08 mg L^{-1} de manganês total para prevenir efeitos neurológicos (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2010).

Mesmo em concentrações pequenas acima de 0.02 mg L^{-1} , o manganês pode sofrer um processo de oxidação natural pelo oxigênio dissolvido e formar MnO_2 que promove uma cor escura na água (TOBIASON et al., 2016). Esse mesmo processo pode causar o inconveniente tingimento de tecidos lavados com água contendo MnO_2 (ASHWORTH; MANAGER, 2001).

O acúmulo de metais como ferro e manganês nas tubulações pode promover um aumento da população de ferrobactérias. A colônia de bactérias pode formar um limo preto o qual pode interferir no odor e sabor da água passante (ASHWORTH; MANAGER, 2001).

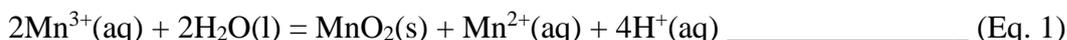
Na forma precipitada mais estável como o $\text{MnO}_2(\text{s})$, este pode agir como superfície ativa para outros metais serem adsorvidos incluindo metais que possuem certa toxicidade como chumbo, cobre e estrôncio. Já outros podem aumentar a sua toxicidade após sua adsorção como é o caso do cromo que é adsorvido como $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ pode sofrer oxidação para sua forma $\text{Cr}^{6+}(\text{aq})$. Dependendo de condições da solução como pH e concentração de oxigênio dissolvido o MnO_2 pode reduzir para a forma $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ promovendo a “dessorção”, ou seja, devolver ao corpo hídrico os metais que estavam em sua superfície. Esse aumento pontual da concentração de metais em um curto espaço de tempo pode ser prejudicial (GERKE; LITTLE; BARRY MAYNARD, 2016).

Outro fator a considerar é que óxidos tanto de manganês quanto de ferro podem se acumular nas tubulações da rede de distribuição podendo até chegar a diminuir a vazão da água fornecida pela estação de tratamento (BUAMAH et al., 2009).

1.2. Especificação do Manganês em soluções aquosas

O elemento manganês pode existir em diferentes estados de oxidação sendo os principais Mn(II), Mn(III), Mn(IV), e Mn(VII) (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2021). Em soluções aquosas, porém, os estados de oxidação mais comuns são Mn(II) e Mn(IV) nas formas $Mn^{2+}(aq)$ e $MnO_2(s)$ respectivamente. Alguns ligantes orgânicos podem estabilizar o íon Mn^{3+} na forma de complexos (CAMARGO et al., 2019). Em águas naturais, a concentração de $Mn^{2+}(aq)$ dificilmente ultrapassa o valor de 1.0 mg L^{-1} (TEIXEIRA et al., 2010). Essa concentração varia muito de acordo com sazonalidade ou geologia da localização (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2021).

O íon $Mn^{3+}(aq)$ pode sofrer uma reação de auto redox gerando as espécies MnO_2 e $Mn^{2+}(aq)$ citadas previamente representada pela reação demonstrada na Eq. 1 (PETLICKI; PALUSOVA; VAN DE VEN, 2005):



As espécies de manganês mais estáveis (MnO_2 e $Mn^{2+}(aq)$) permanecem em equilíbrio e dependendo de certos parâmetros na água, a predominância pode sofrer alteração. Quando o pH se encontra ácido ou a concentração de oxigênio dissolvido é baixa, a espécie termodinamicamente mais estável é o manganês dissolvido $Mn^{2+}(aq)$. Já em pH acima de 8 e alta concentração de oxigênio dissolvido, a espécie mais estável é o óxido sólido $MnO_2(s)$ (CAMARGO et al., 2019). Algumas lagoas mais profundas ou rios com baixa vazão criam zonas com diferentes concentrações de oxigênio dissolvido (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2021).

Em concentrações baixas como 0.5 mg L^{-1} ou $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ o diagrama de Pourbaix se apresenta ilustrado na Figura 1. Nesse diagrama é possível identificar a predominância da substância sólida MnO^*OH a partir do pH 5.5, e do par iônico

aquoso MnO o qual diminui a possibilidade de ação de íons hidroxila para precipitação do Mn na forma de Mn(OH)₂ (TEIXEIRA et al., 2010).

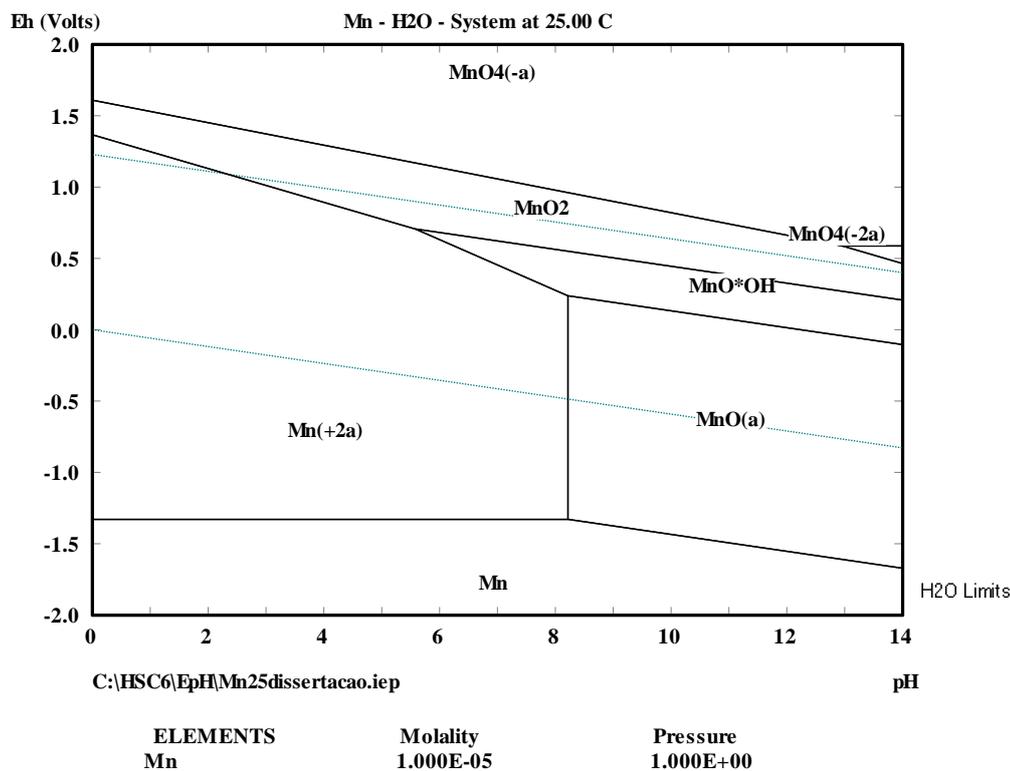


Figura 1: Diagrama de predominância com espécies estáveis de Mn em meio aquoso a 25°C. Calculado com o programa HSC 6.0 para molalidade 1×10^{-5} mol kg^{-1}

1.3. Técnicas para remover manganês de águas

Um tratamento preliminar com aeração é indicado para obter uma solução com concentração reduzida a 0.5 mg L^{-1} de Mn(aq). Esse aumento da concentração de oxigênio dissolvido pela aeração além de diminuir a concentração de manganês para esse valor também é útil para remover íons de ferro presentes. Os íons de ferro podem consumir agentes oxidantes utilizados em outras técnicas para remover manganês diminuindo assim a eficiência. Caso a concentração de oxigênio dissolvido ficar abaixo de 4 mg L^{-1} , o $\text{MnO}_2(\text{s})$ pode agir como fonte de manganês na forma de $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ (ASHWORTH; MANAGER, 2001).

A Figura 2 mostra as principais técnicas existentes para remoção de manganês (TOBIASON et al., 2016).

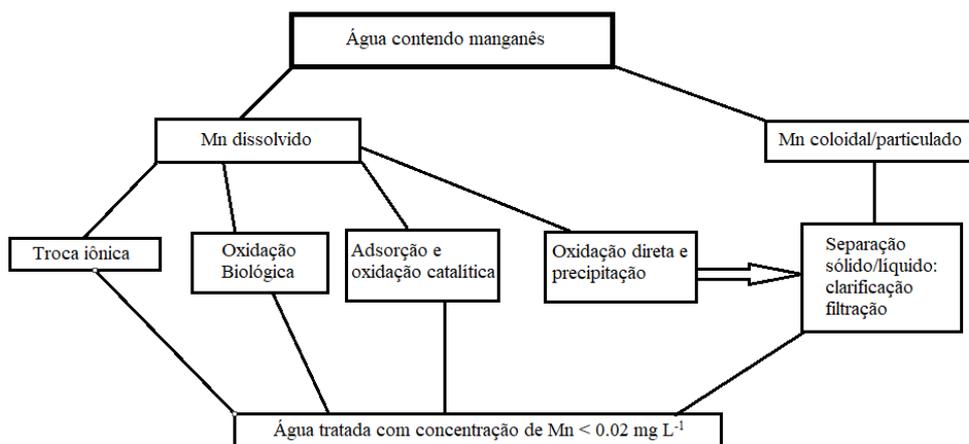


Figura 2: Visão geral das técnicas de remoção de manganês dissolvido e/ou sólido em suspensão (adaptado de TOBIASON et al., 2016)

Como mostrado na figura 2 várias técnicas de remoção de Mn envolvem a transformação do manganês dissolvido para sua forma sólida MnO_2 como a oxidação biológica, adsorção e oxidação e a oxidação direta. Pela cinética da reação entre o Mn(II) e a concentração do oxigênio dissolvido ser baixa podendo demorar anos, agentes oxidantes mais fortes são utilizados nesses processos como ClO_2 , $KMnO_4$ e O_3 (TOBIASON et al., 2016).

NKELE; MPENYANA-MONYATSI; MASINDI, (2022) em sua revisão foi elaborada a Tabela 1 que resume as vantagens e desvantagens de técnicas apresentadas:

Tabela 1: Resumo de vantagens e desvantagens para técnicas de remoção de Mn

Método	Desvantagens	Vantagens
Troca iônica	Precisa de direcionamento adequado para o rejeito gerado. Podem gerar compostos tóxicos	Processo fácil, rápido e com uma tecnologia simples.
Oxidação	Gera produtos secundários indesejados dependendo do agente oxidante. Tem o custo dos reagentes químicos.	Processo rápido com um bom aproveitamento.
Precipitação Química	Consumo de reagentes	Simplicidade e

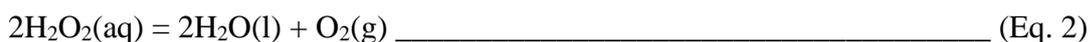
	químicos e produção de lodo	economicamente eficiente
Adsorção	Dependendo da concentração do soluto, perda rápida do adsorvente, alto custo de regeneração	Normalmente os adsorventes são baratos e produzidos localmente.
Filtração	Possibilidade de entupir o filtro, necessitando assim de retrolavagem.	Simplicidade, eficiente para remover sólidos suspensos e diminuir turbidez.

O próprio MnO₂ formado pode apresentar capacidade de auxiliar na remoção de manganês dissolvido. Essa eficiência de remoção depende da cristalinidade, fase e mineralogia que o óxido apresenta (YANG et al., 2021).

1.4. Benefícios da utilização de peróxido de hidrogênio, avanços do processo Fenton

O peróxido de hidrogênio é um forte agente oxidante com potencial eletroquímico padrão de 1.77 e 0.87 V em pH 0 e 14 respectivamente. Em processos Fenton o peróxido de hidrogênio pode liberar radicais HO· (hidroxil) o qual possui potencial de 2.8V (TEIXEIRA et al., 2010).

Em excesso, o peróxido de hidrogênio se decompõe nas espécies estáveis e sem toxicidade O₂ e H₂O, através da reação apresentada na Eq. 2 (PETLICKI; PALUSOVA; VAN DE VEN, 2005):



Muitos avanços ocorreram nos últimos 20 anos sobre o processo Fenton ou processos similares ao Fenton, porém, utilizando outros metais multivalentes diferentes do ferro. LIU; WANG, (2023) resume trabalhos utilizando processos Fenton ou similares para remoção de material orgânico e aponta que 54.3% desses trabalhos revisados utilizaram Fe enquanto 4.36 utilizaram Mn dentre outros metais

como Co, Cu, Al e Cr. Com esses elementos foram estudados diferentes espécies de catalisadores homogêneos ou heterogêneos modificando condições do meio como pH e dosagem de H₂O₂ (LIU; WANG, 2023).

2. Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

Avaliar a influência do peróxido de hidrogênio e dos íons de ferro na eficiência de remoção de manganês no sistema catalítico contendo Fe(OH)₃.

2.2 Objetivos Específicos

Observar quais experimentos geram concentrações de manganês após 30 min de reação inferiores a 0.1 mg L⁻¹.

Analisar estatisticamente quais dos quatro fatores analisados (pH, [H₂O₂], [Fe³⁺] e [Fe²⁺]) são significativos em relação ao impacto à eficiência de remoção do manganês.

Verificar qual a condição experimental forneceu a menor concentração de manganês após 30 min de reação.

3. Revisão Bibliográfica

O estudo realizado por TEIXEIRA et al., (2010) mostrou uma combinação de fortes agentes oxidantes e precipitantes na remoção de Mn. Apesar do estudo começar com uma concentração de Mn quase 500 vezes maior que o presente trabalho, usando somente H₂O₂ com 200% de excesso após 1h de reação foi possível atingir concentrações de manganês dissolvido iguais a 0.56 mg L⁻¹ em pH 9. Com o mesmo valor de pH com 100% de excesso do agente oxidante H₂O₂ só foi possível atingir concentrações de manganês dissolvido inferiores a 1 mg L⁻¹ (uma remoção de 99.9%) com o auxílio do agente precipitante Na₂CO₃ também 100% em excesso (TEIXEIRA et al., 2010).

A concentração de oxigênio dissolvido é importante para o processo de remoção de manganês. CHENG et al., (2019) utilizando o próprio MnO₂ como catalisador aponta que uma concentração de 6.5 mg L⁻¹ de oxigênio dissolvido promoveu um melhor período de “start up”. Ou seja, o período para formar o catalisador in situ a partir de Mn²⁺(aq). Além disso, apontou que é preferencial a

presença de oxigênio disponível na própria estrutura do catalisador para auxiliar na oxidação do manganês adsorvido na superfície do catalisador (CHENG et al., 2019).

Por outro lado, o estudo de EL ARABY; HAWASH; EL DIWANI, (2009) concluiu que um excesso significativo de agente oxidante (ozônio no estudo) pode solubilizar o MnO_2 para a forma solúvel MnO_4^- . A remoção de manganês dissolvido aumenta com o aumento do excesso de O_3 até um limite máximo a partir do qual a eficiência de remoção começa a decair. A relação estequiométrica teórica para a remoção máxima é $22 \text{ mg } O_3 / \text{mg } Mn^{2+}$ (EL ARABY; HAWASH; EL DIWANI, 2009).

Outro estudo utilizando o co-óxido de ferro e manganês analisou a relação desses dois metais ao formar o catalisador e verificou que a proporção molar de 1:2 Fe/Mn apresentou o melhor resultado. A presença do Fe nessa proporção diminuiu a cristalinidade e aumentou a disponibilidade do oxigênio interno da estrutura do catalisador para promover a oxidação do manganês adsorvido. Nesse estudo o ferro estava nas formas de $FeOOH$ e Fe_2O_3 (CHENG et al., 2022).

A formação de óxido de manganês pode ocorrer por dois processos. Um biológico predominante nos momentos iniciais do processo de remoção de manganês e outro físico químico predominante após um determinado tempo que depende de uma série de fatores (BRUINS et al., 2015).

Apesar do presente trabalho não ter utilizado MnO_2 como catalisador ou adsorvente, a sua formação é consequência do processo de remoção de Mn. O que torna todos os estudos mencionados relevantes para o presente trabalho.

O estudo de AZIZ; SMITH, (1992) mostrou o impacto do pH na remoção de manganês, mas também a necessidade de uma substância sólida como catalisador. Os resultados mostraram uma eficiência de remoção acima de 85% para calcário em pH 8.5 enquanto na ausência de sólido em pH 10.3 a eficiência ficou menor que 15% (AZIZ; SMITH, 1992).

A presença de íons de ferro junto com o agente oxidante H_2O_2 promove um aumento do potencial oxidativo da solução pela produção de radicais $\cdot OH$. Nesse sentido o íon Fe^{2+} é preferencial em relação ao íon Fe^{3+} (SHOKRI; FARD, 2022). As reações envolvidas no processo Fenton e o potencial oxidativo de seus produtos dependendo do íon presente serão discutidas com mais detalhe na seção de discussão dos resultados.

Em termos de mecanismos, o estudo de YANG et al., (2021) descreve a remoção de manganês em 3 etapas: primeiro há a reação do manganês dissolvido com o agente oxidante para formar o sólido MnO₂. Em seguida outros íons de manganês dissolvido são adsorvidos no MnO₂ recém-formado. Por último, o manganês adsorvido é oxidado em MnO₂ ativo e interage com íons de ferro presentes na solução (YANG et al., 2021). Essa sequência para a remoção de manganês também foi descrita por CHENG et al., (2019) porém, com mais detalhes no mecanismo. A Figura 3 foi adaptada do mesmo estudo (CHENG et al., 2019).

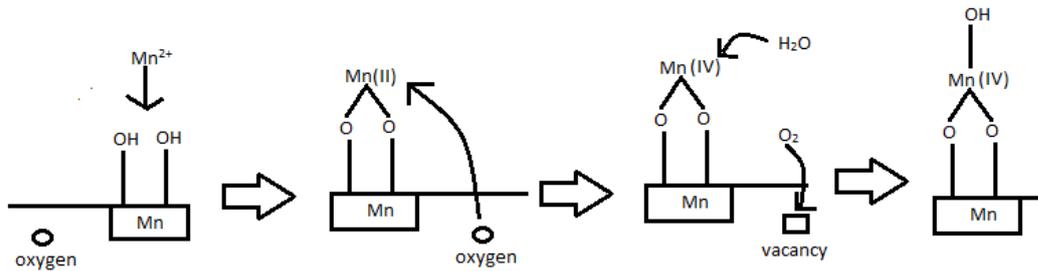
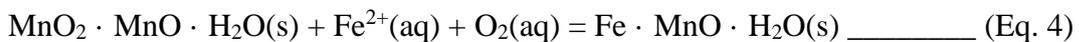


Figura 3: Mecanismo proposto para a remoção auto catalítica de manganês em meio aquoso na presença de oxigênio dissolvido (adaptado de CHENG et al., 2019)

As Equações 3 e 4 mostram como ocorre a formação de MnO₂ pela oxidação do manganês dissolvido e sua consequente interação com Fe²⁺ para complexação (YANG et al., 2021):



Essa quebra de organização da estrutura do cristal de óxido de manganês pela presença do ferro é apontada como responsável pelo aumento da eficiência em ambos os estudos (YANG et al., 2021) (CHENG et al., 2019).

4. Metodologia

4.1. Preparo da solução estoque de Mn¹

Uma solução estoque com concentração de 2 mg L^{-1} de Mn foi preparada a partir da adição de 27.4 mg de MnSO_4 avolumado até completar 1 L com água deionizada. Essa solução foi transferida para uma bombona de 5L. A mesma proveta foi então preenchida com água deionizada até 1L e esse volume de água foi transferido à mesma bombona mais 4 vezes. No total sete bombonas de 5L foram preparadas como solução estoque.

4.2. Síntese de Fe(OH)_3

Em um bécher de 600mL foram adicionados água deionizada e hidróxido de sódio até obter uma solução de 500mL com pH 11. A essa solução foi adicionado 11,5g de sulfato de ferro III sob agitação. A mistura foi então filtrada em papel de filtro quantitativo faixa preta C41 (Unifil, 18,5cm porosidade de 7,5 micras). O sólido foi deixado para secar a temperatura ambiente por 24h e, em seguida, macerado com pistilo e gral. O sólido macerado foi deixado para secar novamente em dessecador a temperatura ambiente por 24h.

4.3. Preparo da solução diluída de peróxido de hidrogênio

A partir da solução de peróxido de hidrogênio 50% m/m foi preparada uma solução estoque de 1 g L^{-1} . A fim de se obter essa concentração, 1,7 mL da solução concentrada foi transferida para um balão de 1 L. O balão foi avolumado com água deionizada, homogeneizado e armazenado em geladeira (3°C).

4.4. Sistema experimental

O planejamento fatorial completo permite uma análise de cada variável com todas as combinações das demais. Normalmente é usada para analisar a resposta de um processo para 2 ou 3 níveis de cada variável. O presente estudo aplicou o planejamento fatorial em dois níveis e três variáveis (2^3). Como apontado na seção de objetivos, as variáveis independentes analisadas foram pH, concentração de H_2O_2 e a presença de íons de ferro (ou Fe^{2+} ou Fe^{3+}) (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

O nível mínimo do peróxido de hidrogênio foi selecionado com base no trabalho de TEIXEIRA et al., (2010). Considerando um excesso de 200% para o peróxido de hidrogênio e que a concentração inicial de manganês é 2 mg L^{-1} , a concentração de peróxido de hidrogênio é de 3.7 mg L^{-1} . O nível máximo de 7.4

mg L⁻¹ é uma extrapolação para analisar se há uma melhora significativa aumentando o dobro da concentração mínima.

Os níveis máximos e mínimos de pH utilizados neste estudo estão de acordo com os valores aplicados normalmente para o tratamento de águas naturais em estações de tratamento de água. Por exemplo, uma água natural possui o pH levemente ácido por conta do equilíbrio com o gás carbônico dissolvido (SZYMONIAK et al., 2022). Nas estações de tratamento são adicionados compostos para aumentar o pH até o valor 9 melhorando a eficiência da coagulação (XIE et al., 2016). AZIZ; SMITH, (1992) mostrou que em pH 8.5 e uma concentração inicial de 1 mg L⁻¹ de Mn a remoção com calcário teve uma eficiência de 95%.

Para a seleção dos níveis dos íons de ferro, alguns artigos apontam ou utilizam a relação molar 1:2 Fe/Mn a fim de obter uma melhor eficiência (CHENG et al., 2022)(LIU et al., 2022). Essa relação, considerando a concentração inicial de manganês, implicaria em uma concentração de ferro igual a 1 mg L⁻¹. Os íons de ferro, porém, podem reagir com o agente oxidante deixando-os indisponível para interagir com o íon de manganês. Considerando a concentração mínima de peróxido de hidrogênio igual a 3.7 mg L⁻¹, seriam necessários aproximadamente 6 mg L⁻¹ de ferro. Somando as duas concentrações de ferro resultaria um nível igual a 7 mg L⁻¹. Os testes preliminares utilizando esse valor de nível para os íons de ferro apresentaram algumas dificuldades de operação como o controle de pH. A estratégia escolhida pelo presente trabalho foi aumentar esse nível para 15 mg L⁻¹.

Com o objetivo de verificar o efeito da ausência do peróxido de hidrogênio no sistema, um outro nível mínimo do fator peróxido de hidrogênio foi selecionado sendo igual a 0 mg L⁻¹.

Ao todo foram realizados 4 grupos de fatorial completo: cada um com 8 experimentos para atender as duas comparações de fatorial completo, ambas contendo 3 fatores e dois níveis. Além disso, cada grupo também precisou de uma triplicata do ponto central para realização do cálculo de erro experimental. A Tabela 2 mostra os níveis máximos e mínimos de cada fator nos grupos:

Tabela 2: Condições para cada experimento

Grupo	pH		[H ₂ O ₂] inicial (mg L ⁻¹)		[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)		[Fe ³⁺] (mg L ⁻¹)	
	1	6	9	3.7	7.4	0	0	0
2	6	9	0	7.4	0	0	0	15
3	6	9	3.7	7.4	0	15	0	0
4	6	9	0	7.4	0	15	0	0

Além disso, adicionou-se experimentos triplicata para realização do cálculo do erro experimental (ponto central). As condições dos pontos centrais são as médias dos níveis de cada fator utilizado em um determinado grupo. A Tabela 3 apresenta as condições dos pontos centrais aplicados para cada um dos quatro grupos de fatorial completo investigados no presente estudo.

Tabela 3: Condições experimentais dos pontos centrais

Grupo	pH	[H ₂ O ₂] inicial (mg L ⁻¹)	[Fe ³⁺] (mg L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)
1	7.5	5.5	7.5	0
2	7.5	3.7	7.5	0
3	7.5	5.5	0	7.5
4	7.5	3.7	0	7.5

4.5. Procedimento Experimental

Para cada experimento pesou-se 15 mg do sólido Fe(OH)₃ e 21 mg de NaHCO₃, para que ambos fossem transferidos para um bécher de 2 L. Em seguida, o floculante era adicionado quando o nível era diferente de 0. Quando o parâmetro era o íon Fe³⁺, adicionou-se 53.75 mg do sal Fe₂(SO₄)₃. Quando o parâmetro era o íon Fe²⁺, adicionou-se 74.7 mg do sal FeSO₄. Apenas metade desses valores dos floculantes foi adicionado nos pontos centrais.

Após a adição de todos os sólidos no bécher de 2 L, transferiu-se para o mesmo 1 L da solução diluída de MnSO_4 2 mg L^{-1} previamente preparada. No instante seguinte foram adicionadas quantidades em volume da solução diluída de H_2O_2 1 g L^{-1} dependendo do parâmetro do peróxido de hidrogênio no experimento. O cronômetro só foi disparado juntamente com a adição de peróxido de hidrogênio.

Segundos depois do início do experimento a primeira alíquota é removida com uma seringa acoplada com um filtro de $0.22 \text{ }\mu\text{m}$. Outras alíquotas foram retiradas nos tempos de 10, 20 e 30 min.

Durante a experimentação uma solução de NaOH em pH 11 e uma solução de H_2SO_4 preparada com iguais volumes da solução P.A e água deionizada foram utilizadas para controle do pH. A solução de hidróxido de sódio era mantida em uma bureta acima do bécher onde a reação ocorria enquanto a solução de ácido sulfúrico permanecia em um bécher de 10 mL ao lado de uma seringa. Com o auxílio de um pHmetro e adição de volumes apropriados dessas soluções, o pH era mantido ou em 6, ou 9, ou 7.5.

Para cada alíquota removida, 1 mL de solução saturada de Na_2SO_3 anidro e 1 mL da solução ácida previamente mencionada eram adicionados. Assim, era anulado qualquer vestígio de peróxido de hidrogênio remanescente e a possibilidade de precipitação de qualquer metal. Antes da adição de solução saturada de sulfito de sódio anidro, porém, uma fita indicadora de peróxido de hidrogênio era mergulhada na amostra. Essa fita é utilizada pelo aparelho RQFlex 10 da Merck para indicar a concentração de peróxido de hidrogênio residual.

Todas as amostras eram então enviadas para terem as concentrações de Mn dissolvido lidas pelo aparelho de ICP-OES.

A metodologia usada no presente trabalho foi adaptada do trabalho de TEIXEIRA; QUEIROZ; MARQUEZ-SARMIENTO, (2017). Tanto a parte experimental quanto a amostragem.

Resumidamente, as variáveis dependentes obtidas foram as concentrações de ferro e as concentrações de manganês dissolvido. As concentrações de manganês foram analisadas, comparadas estatisticamente e discutidas ao longo do trabalho enquanto as concentrações de ferro foram organizadas no Apêndice B – Tabela com resultados experimentais [Fe]. Já as variáveis independentes

trabalhadas foram 4 (quatro) ao todo: pH, concentração de agente oxidante (peróxido de hidrogênio), concentração do íon Fe^{2+} e concentração de íon Fe^{3+} .

4.6. Procedimento Analítico ICP-OES

As análises para determinar as concentrações de Fe e Mn do presente trabalho foram realizadas pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) utilizando o equipamento Optima 7300 DV. A taxa de aspiração da amostra foi de 1.5 mL min^{-1} com uma vazão de argônio de nebulização de 0.6 L min^{-1} . A vazão de argônio na alimentação do plasma foi de 15 L min^{-1} e a potência aplicada foi de 1400W.

Para a análise do elemento Fe, foi utilizada a linha analítica com comprimento de onda igual a 259.939 nm com um limite de detecção 0.001 mg L^{-1} . Para o elemento Mn, a linha utilizada foi a de 257.610 nm com um limite de detecção 0.0005 mg L^{-1} .

5. Resultados

Os resultados foram obtidos pela técnica de ICP-OES e pelo aparelho RQFlex 10, e estão apresentados separados em grupos nos subitens a seguir. Foram organizadas tabelas com os resultados das concentrações de manganês em mg L^{-1} de todos os experimentos no “Apêndice A – Tabela com resultados experimentais [Mn]” e com as concentrações de ferro em mg L^{-1} no “Apêndice B – Tabela com resultados experimentais [Fe]”.

5.1. Concentração de Mn ao longo do tempo

Os resultados obtidos pela técnica ICP-OES tiveram que passar por uma correção devido a diluição. Essas diluições tiveram duas fontes distintas. Uma fonte foi durante o experimento em si ao adicionar pequenos volumes de base ou gotas de ácido para manter o pH controlado. A segunda fonte de diluição ocorre no preparo da amostra ao adicionar 1 mL de sulfato de sódio anidro e 1 mL de ácido.

5.1.1. Resultados de [Mn] para grupo 1 (floculante Fe³⁺ e [H₂O₂] inicial entre 3.7 e 7.4 mg L⁻¹)

A Tabela 4 apresenta os valores corrigidos das concentrações de Mn(aq) em mg L⁻¹ para cada amostra recolhida e respectivas condições dos parâmetros estudados no grupo 1.

Tabela 4: Resultados de [Mn] em mg L⁻¹ dos experimentos do grupo 1

	Exp 111	Exp 112	Exp 121	Exp 122	Exp 211	Exp 212	Exp 221	Exp 222
pH	6	6	6	6	9	9	9	9
[H ₂ O ₂] inicial (mg L ⁻¹)	3.7	3.7	7.4	7.4	3.7	3.7	7.4	7.4
Fe ³⁺ (mg L ⁻¹)	0	15	0	15	0	15	0	15
t (min)								
0	2	2	2	2	2	2	2	2
0.083	1.57	1.64	1.57	1.67	0.51	1.51	0.44	1.97
10	1.68	1.55	1.65	1.49	0.07	0.01	0.12	0.01
20	1.61	1.56	1.68	1.48	0.04	0.02	0.02	0.30
30	1.60	1.56	1.67	1.50	0.02	0.04	0.12	0.004

É perceptível que aos 10 min os experimentos com pH 9 apresentaram concentrações bem menores do que os experimentos com pH 6. Esse resultado está de acordo com a bibliografia estudada e será reforçado pelos testes estatísticos.

Para melhor visualização, a Figura 4 mostra o gráfico com a variação dessas concentrações ao longo do tempo. Um ponto foi removido da curva por ser considerado “outlier”. Foi o ponto em 20min do experimento contendo pH 9, [H₂O₂] inicial = 7.4 mg L⁻¹ e [Fe³⁺] = 15 mg L⁻¹.

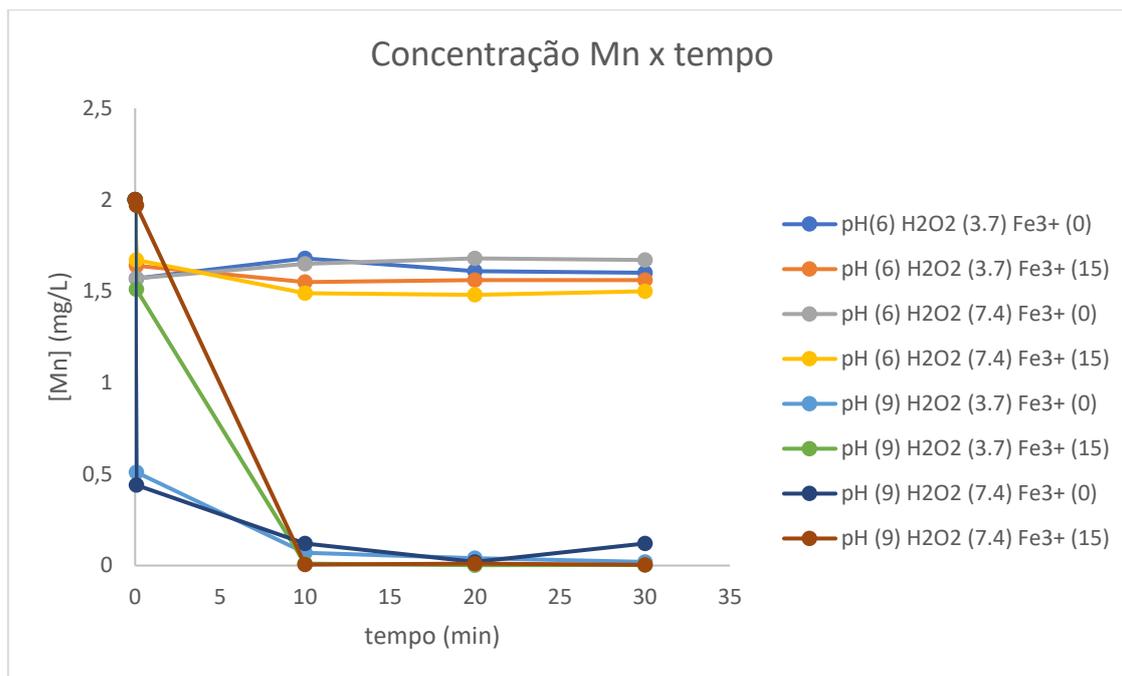


Figura 4: Taxa de remoção de Mn com variáveis independentes Fe³⁺, pH e H₂O₂ com nível 3.7 e 7.4 mg L⁻¹

O gráfico reforça o pH como sendo um fator significativo. Além disso, os experimentos com o mesmo valor de pH tiveram resultados melhores na presença do floculante Fe³⁺.

A Tabela 5 abaixo mostra as mesmas informações para a triplicata dos pontos centrais desse grupo de experimento.

Tabela 5: Resultados de [Mn] em mg L⁻¹ dos pontos centrais dos experimentos do grupo 1

	Ponto central 1	Ponto central 2	Ponto central 3
pH	7.5	7.5	7.5
[H ₂ O ₂] inicial (mg L ⁻¹)	5.5	5.5	5.5
Fe ³⁺ (mg L ⁻¹)	7.5	7.5	7.5
t (min)			
0	2	2	2
0.083	0.62	0.58	7.14
10	0.63	0.33	0.53
20	0.47	0.21	0.37
30	0.32	0.22	0.26

Os pontos centrais vão ser utilizados principalmente no cálculo do erro experimental. Também foi elaborado o gráfico dos pontos centrais representado na Figura 5.

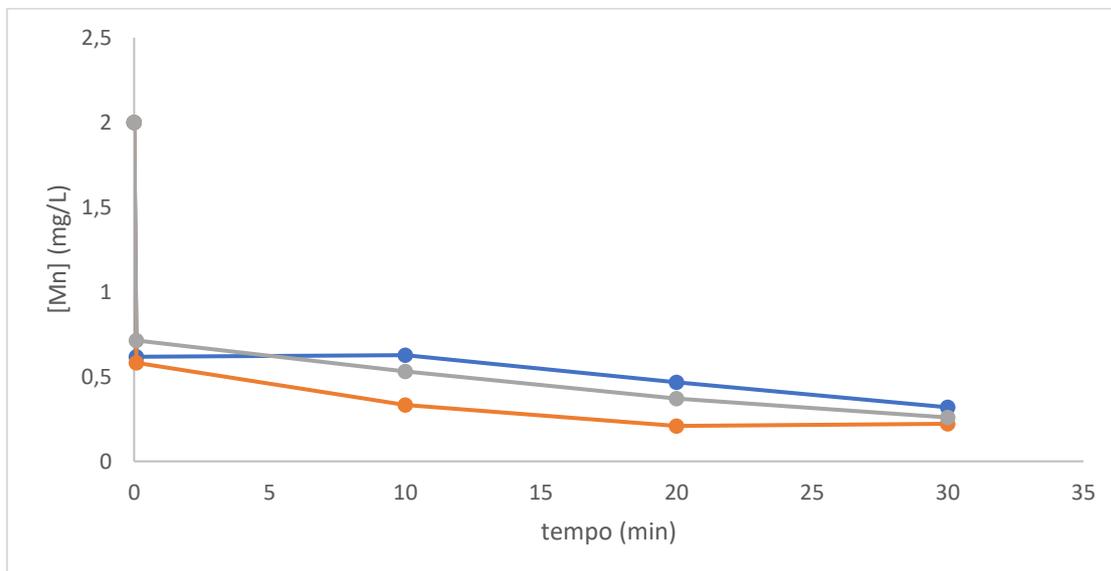


Figura 5: Curvas experimentais das triplicatas no ponto central grupo 1

Observa-se uma variação maior aos 10 e 20 min em comparação com 30 min., ou seja, o erro para o grupo 1 foi menor aos 30 min.

5.1.2. Resultados de [Mn] para fatorial completo do grupo 2 (Fe^{3+} e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ entre 0 e 7.4 mg L^{-1})

Para o grupo 2 de experimentos que constituem o fatorial completo com a concentração de peróxido de hidrogênio inicial entre 0 e 7.4 mg L^{-1} , os resultados estão apresentados na Tabela 6:

Tabela 6: Resultados de [Mn] em mg L^{-1} dos experimentos do grupo 2

	Exp 101	Exp 102	Exp 121	Exp 122	Exp 201	Exp 202	Exp 221	Exp 222
pH	6	6	6	6	9	9	9	9
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ inicial (mg L^{-1})	0	0	7.4	7.4	0	0	7.4	7.4

Fe ³⁺ (mg L ⁻¹)	0	15	0	15	0	15	0	15
t (min)								
0	2	2	2	2	2	2	2	2
0.083	0.4	1.58	1.57	1.67	0.38	1.42	0.44	1.97
10	1.17	1.21	1.65	1.49	0.06	0.1	0.12	0.01
20	1.34	1.23	1.68	1.48	0.03	0.004	0.02	0.30
30	1.46	1.23	1.67	1.50	0.03	0.004	0.12	0.004

Novamente, aparece uma diferença em 10 min entre os resultados obtidos em pH 6 comparados aos resultados em pH 9. Essas e outras possíveis diferenças serão analisadas mais detalhadamente pela análise de variância estatística. Os resultados dos pontos centrais são mostrados na Tabela 7:

A Figura 6 mostra o gráfico dos resultados apresentados para o grupo 2.

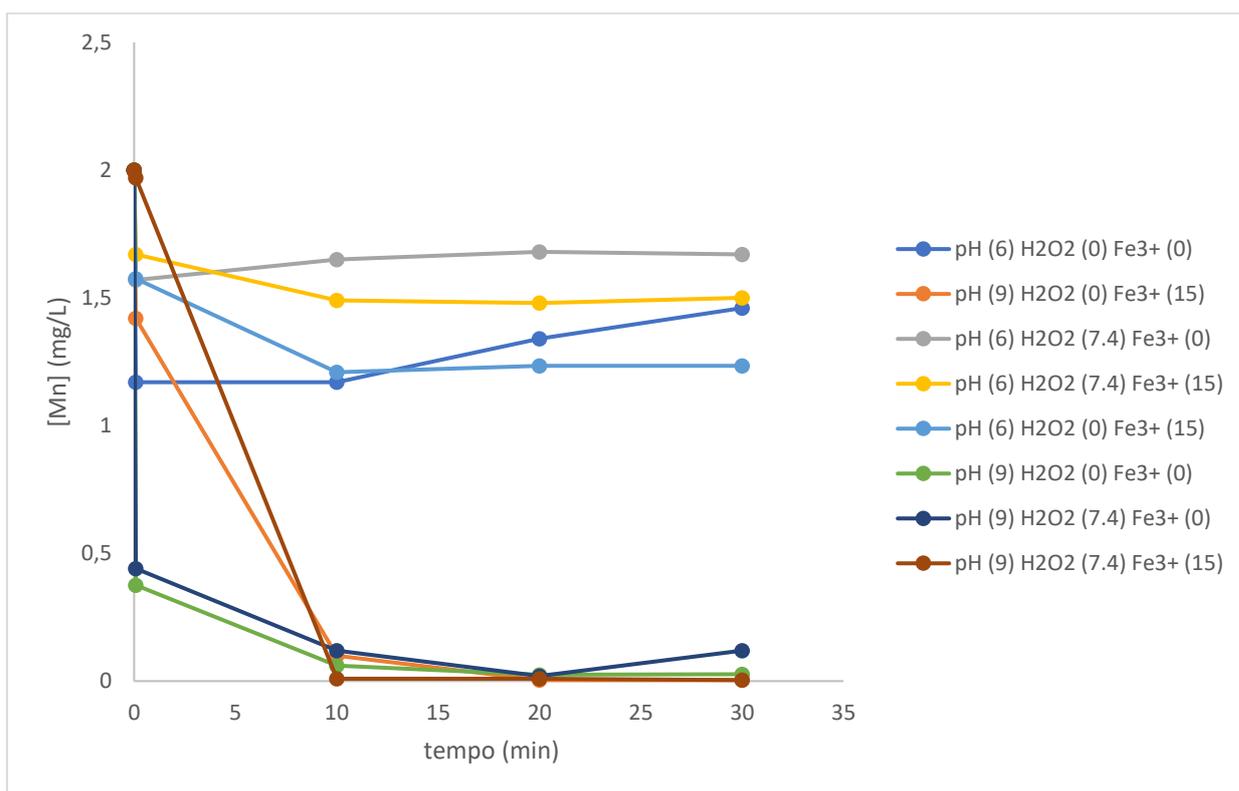


Figura 6: Taxa de remoção de Mn com variáveis independentes Fe³⁺, pH e H₂O₂ com nível 0 e 7.4 mg L⁻¹

O grupo 2 apresentou 2 pontos considerados fora da curva. Um deles foi o mesmo experimento que o grupo 1 aos 20 min contendo pH 9, $[H_2O_2]$ inicial = 7.4 mg L⁻¹ e $[Fe^{3+}] = 15$ mg L⁻¹. O outro ponto foi aos 5s com pH 6, $[H_2O_2]$ inicial = 0 mg L⁻¹ e $[Fe^{3+}] = 0$ mg L⁻¹.

Novamente a presença do íon Fe^{3+} parece ter um efeito positivo. Nos experimentos com os outros fatores fixos, sua presença influenciou em uma menor concentração de manganês.

Tabela 7: Resultados de $[Mn]$ em mg L⁻¹ dos pontos centrais dos experimentos do grupo 2

	Ponto central 1	Ponto central 2	Ponto central 3
pH	7.5	7.5	7.5
$[H_2O_2]$ inicial (mg L ⁻¹)	3.7	3.7	3.7
Fe^{3+} (mg L ⁻¹)	7.5	7.5	7.5
t (min)			
0	2	2	2
0.083	0.50	0.43	0.50
10	0.34	0.34	0.34
20	0.28	0.20	0.26
30	0.21	0.18	0.21

O gráfico das triplicatas no ponto central para o grupo 2 está representado na Figura 7:

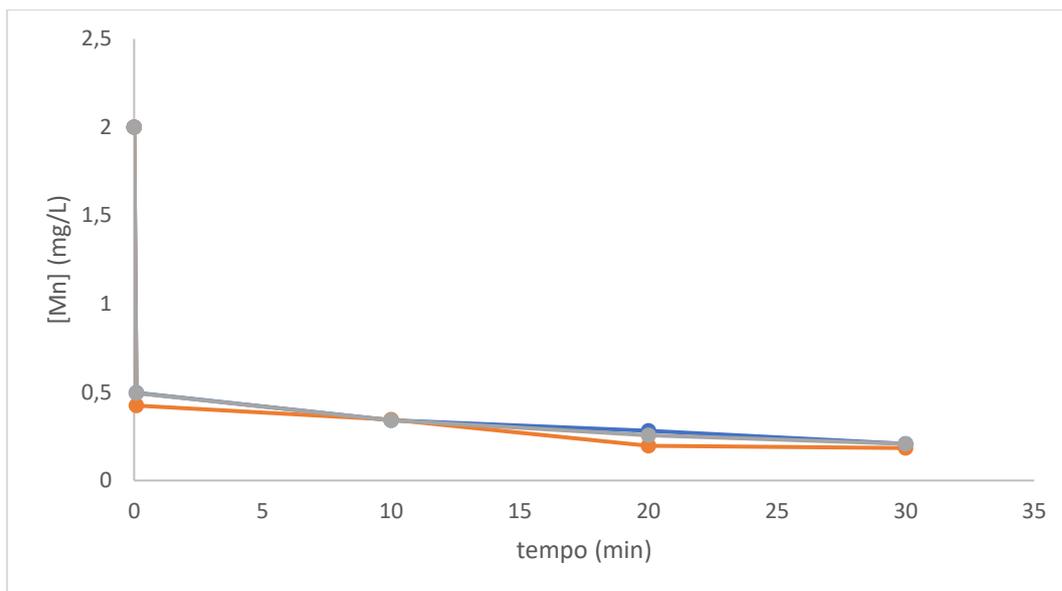


Figura 7: Curvas experimentais das triplicatas no ponto central grupo 2

Os experimentos apresentaram resultados próximos para cada tempo o que sugere um erro experimental pequeno principalmente aos 10min. Isso por um lado é positivo, pois mostra a reprodutibilidade do experimento. Por outro lado, um erro irrealisticamente pequeno pode apresentar falsos positivos, ou seja, apontar todos os fatores como significativos para a reação. Apesar de ser uma possibilidade, não está de acordo com os outros resultados e nem com estudos anteriores.

5.1.3. Resultados de [Mn] para fatorial completo do grupo 3 (Fe^{2+} e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ entre 3.7 e 7.4 mg L^{-1})

O grupo 3 apresenta o íon Fe^{2+} como flocculante e os níveis da concentração de peróxido de hidrogênio iniciais são 3.7 e 7.4 mg L^{-1} . A Tabela 8 mostra as condições e os resultados das concentrações de manganês em cada experimento desse grupo.

Tabela 8: Resultados de [Mn] em mg L^{-1} dos experimentos do grupo 3

	Exp 111	Exp 112	Exp 121	Exp 122	Exp 211	Exp 212	Exp 221	Exp 222
pH	6	6	6	6	9	9	9	9
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ inicial	3.7	3.7	7.4	7.4	3.7	3.7	7.4	7.4

(mg L ⁻¹)								
Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	0	15	0	15	0	15	0	15
t (min)								
0	2	2	2	2	2	2	2	2
0.083	1.57	1.58	1.57	1.58	0.51	1.70	0.44	1.57
10	1.68	1.34	1.65	1.34	0.07	0.16	0.12	0.10
20	1.61	1.47	1.68	1.34	0.04	0.004	0.02	0.001
30	1.60	1.59	1.67	1.34	0.02	0.002	0.12	0.007

O gráfico dos experimentos para o grupo 3 está representado na figura 8

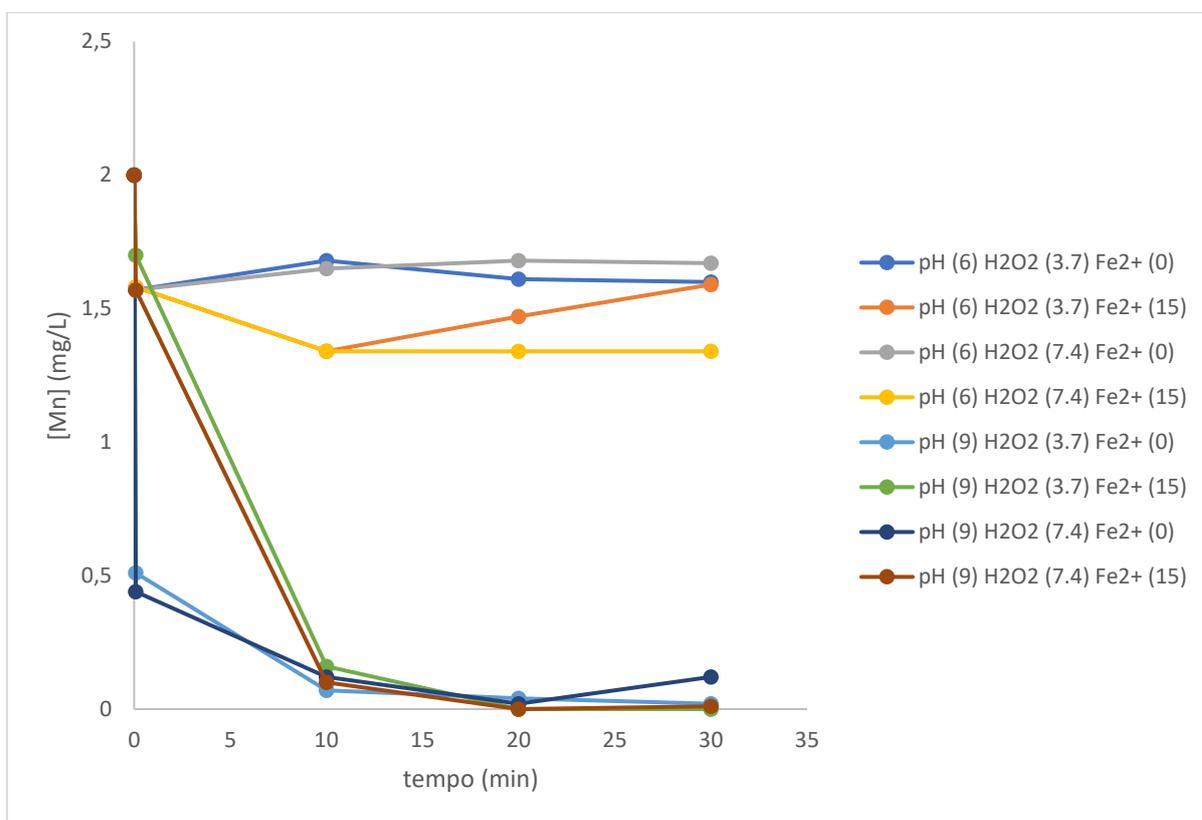


Figura 8: Taxa de remoção de Mn com variáveis independentes Fe²⁺, pH e H₂O₂ com nível 3.7 e 7.4 mg L⁻¹

Novamente é visível a diferença ao comparar os grupos com pH 9 e com pH 6. Analisando dentro do grupo com pH 6, nota-se uma tendência em 10 min para uma maior remoção de manganês nos experimentos contendo íons de Fe²⁺.

A Tabela 9 apresenta os resultados dos pontos centrais desse grupo:

Tabela 9: Resultados de [Mn] em mg L⁻¹ dos pontos centrais dos experimentos do grupo 3

	Ponto central 1	Ponto central 2	Ponto central 3
pH	7.5	7.5	7.5
[H ₂ O ₂] inicial (mg L ⁻¹)	5.5	5.5	5.5
Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	7.5	7.5	7.5
t (min)			
0	2	2	2
0.083	0.56	0.67	0.57
10	0.23	0.22	0.25
20	0.28	0.13	0.23
30	0.32	0.17	0.21

O gráfico da figura 9 mostra o resultado dos pontos centrais para o grupo 3:

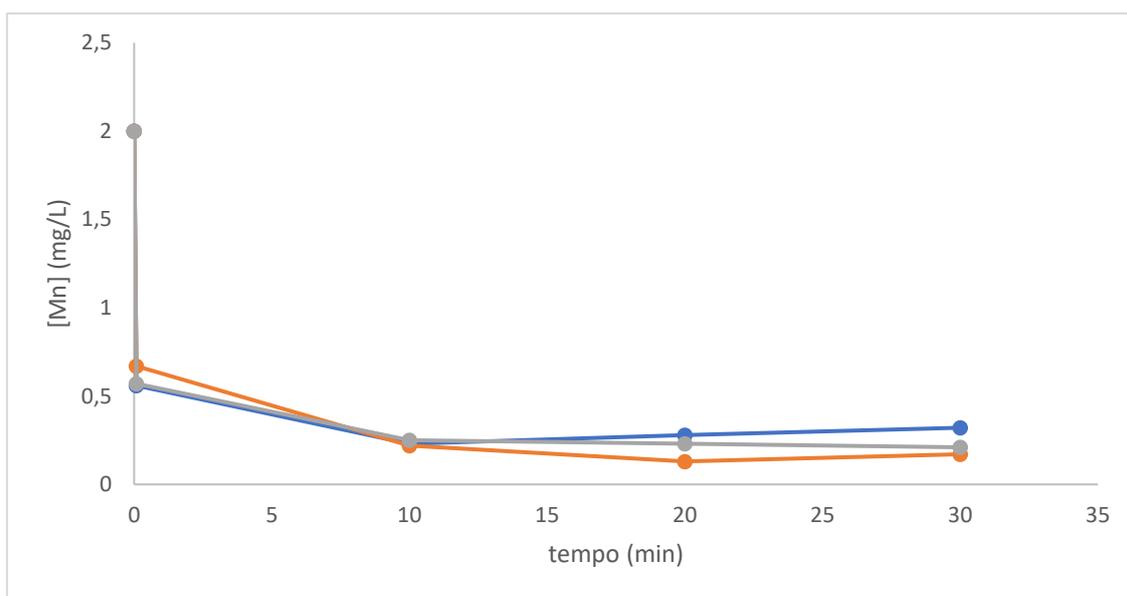


Figura 9: Curvas experimentais das triplicatas no ponto central grupo 3

Aos 10 min, as concentrações das triplicatas dos pontos centrais são muito próximas entre si, o que gerará um erro muito pequeno na análise estatística enquanto aos 20 e 30 min, o erro será maior.

5.1.4. Resultados de [Mn] para fatorial completo do grupo 4 (Fe^{2+} e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ entre 0 e 7.4 mg L⁻¹)

O último grupo apresenta o Fe^{2+} como flocculante e os níveis da concentração inicial de peróxido de hidrogênio 0 e 7.4 mg L⁻¹. A Tabela 10 apresenta as condições experimentais e os valores obtidos como resultados da concentração de manganês após correção do volume devido a diluições:

Tabela 10: Resultados de [Mn] em mg L⁻¹ dos experimentos do grupo 4

	Exp 101	Exp 102	Exp 121	Exp 122	Exp 201	Exp 202	Exp 221	Exp 222
pH	6	6	6	6	9	9	9	9
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ inicial (mg L ⁻¹)	0	0	7.4	7.4	0	0	7.4	7.4
Fe^{2+} (mg L ⁻¹)	0	15	0	15	0	15	0	15
t (min)								
0	2	2	2	2	2	2	2	2
0.083	0.4	1.57	1.57	1.57	0.38	1.57	0.44	1.58
10	1.17	1.58	1.65	1.18	0.06	0.21	0.12	0.78
20	1.34	1.47	1.68	1.23	0.03	0.02	0.02	0.11
30	1.46	1.48	1.67	1.19	0.03	0.004	0.12	0.004

A Figura 10 mostra o gráfico referente a esse grupo. Um ponto foi considerado fora da curva aos 5s no experimento com pH 6, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{Fe}^{2+}] = 0 \text{ mg L}^{-1}$.

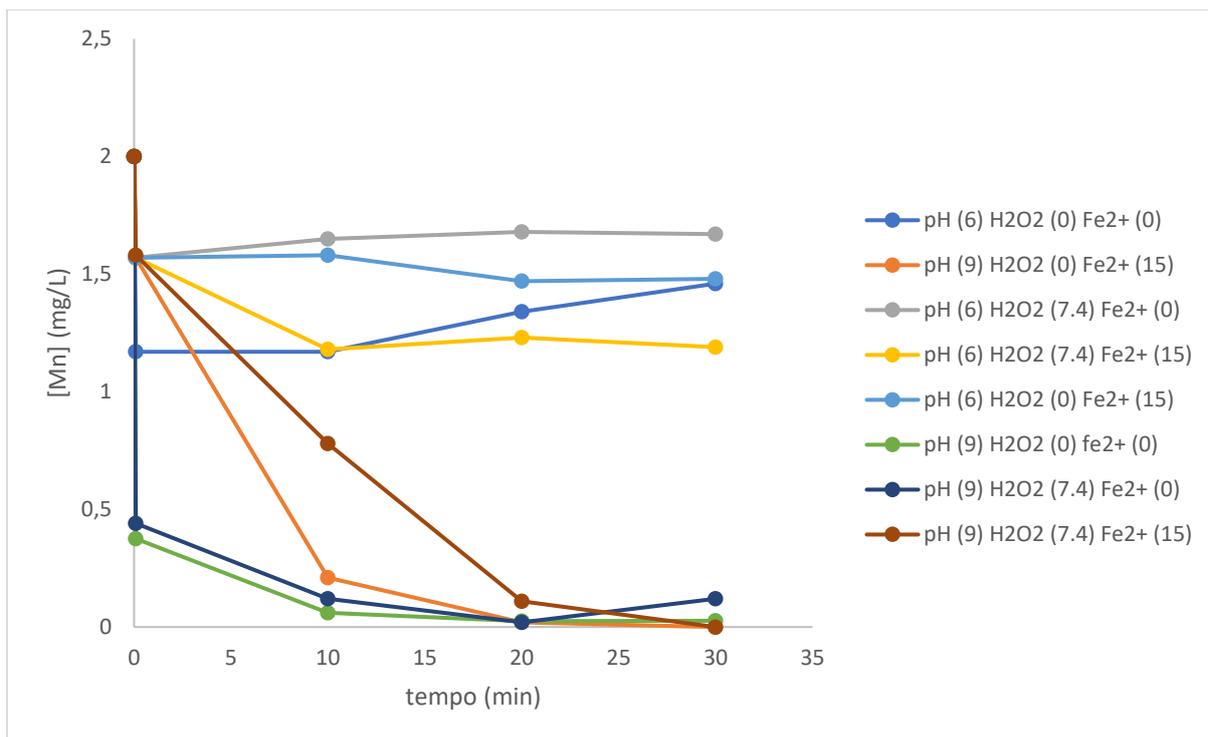


Figura 10: Taxa de remoção de Mn com variáveis independentes Fe²⁺, pH e H₂O₂ com nível 0 e 7.4 mg L⁻¹

Nesse último grupo também fica evidente a influência do pH no sentido de aumentar a eficiência da remoção do manganês. Observa-se também que nos segundos iniciais a presença do ferro na forma de Fe²⁺ prejudicou a reação. Analisando os experimentos com pH 9 sem peróxido de hidrogênio, a concentração de manganês nos experimentos contendo o íon de ferro é praticamente igual aos experimentos em pH 6. Aos 30 min, porém, observando os resultados dos experimentos com pH 6 e H₂O₂ iguais a 7.4 mg L⁻¹, observa-se que o Fe²⁺ melhorou a remoção de manganês.

A Tabela 11 mostra os resultados dos pontos centrais do mesmo grupo de experimento contendo Fe²⁺.

Tabela 11: Resultados de [Mn] em mg L⁻¹ dos pontos centrais dos experimentos do grupo 4

	Ponto central 1	Ponto central 2	Ponto central 3
pH	7.5	7.5	7.5
[H ₂ O ₂] inicial (mg L ⁻¹)	5.5	5.5	5.5
Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	7.5	7.5	7.5

t (min)			
0	2	2	2
0.083	0.66	2.42	1.57
10	0.24	0.21	0.40
20	0.22	0.25	0.41
30	0.29	0.33	0.45

Tanto aos 10 min quanto aos 20 min o ponto central 3 desse grupo apresenta valores bem distantes dos outros pontos centrais. Isso tende a aumentar significativamente o erro tornando difícil observar influências significativas dos fatores.

A Figura 11 apresenta os resultados para os pontos centrais do grupo 4.

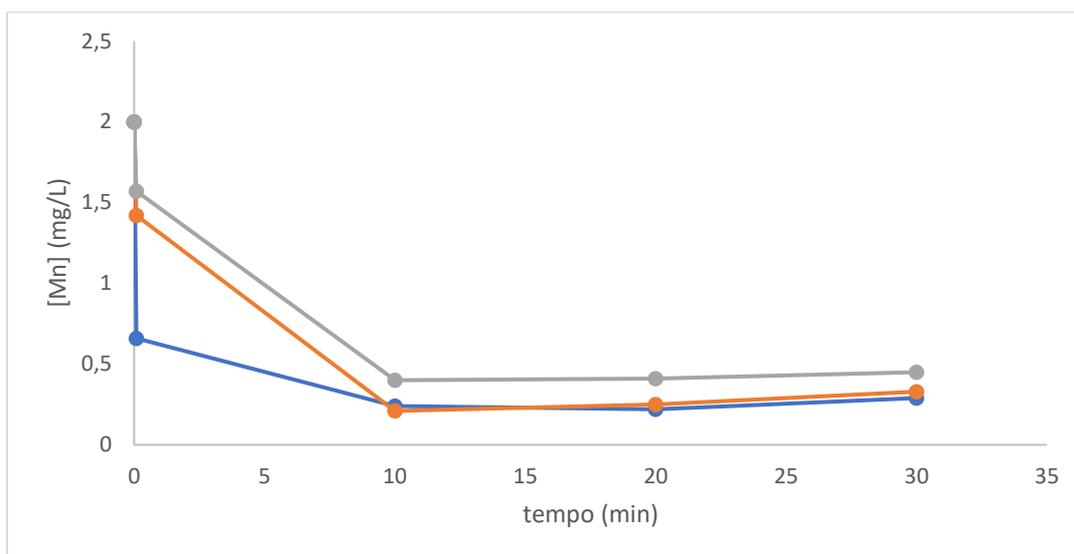


Figura 11: Curvas experimentais das triplicatas no ponto central grupo 4

5.2. Concentração de H_2O_2 ao longo da reação

A concentração de peróxido de hidrogênio determinada pelo aparelho RQFlex 10 não necessitou de todas as correções de diluição já que a leitura foi feita antes da adição de sulfito de sódio e ácido na alíquota. As comparações só foram feitas para os grupos 1 e 3, ou seja, aqueles cujas concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio são 3.7 ou 7.4 mg L^{-1} .

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos da concentração de peróxido de hidrogênio residual para o grupo 1 (Fe^{3+}).

Tabela 12: Resultados de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ em mg L^{-1} dos experimentos do grupo 1

	Exp 111	Exp 112	Exp 121	Exp 122	Exp 211	Exp 212	Exp 221	Exp 222
pH	6	6	6	6	9	9	9	9
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ inicial (mg L^{-1})	3.7	3.7	7.4	7.4	3.7	3.7	7.4	7.4
Fe^{3+} (mg L^{-1})	0	15	0	15	0	15	0	15
t (min)								
0	3.7	3.7	7.4	7.4	3.7	3.7	7.4	7.4
0.083	3.7	4.0	7.4	7.3	4.0	3.8	6.2	7.2
10	3.7	2.1	7.4	5.3	1.2	0.6	1.3	0.6
20	3.9	4.1	7.3	7.4	0.2	<0.2	<0.2	<0.2
30	3.9	1.5	7.5	7.1	0.7	<0.2	<0.2	<0.2

A Figura 12 mostra o gráfico para o grupo 1. Dois pontos foram considerados pontos fora da curva (“outliers”). Um foi aos 10 min para o experimento com pH 6, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ inicial = 7.4 mg L^{-1} e $[\text{Fe}^{3+}] = 15 \text{ mg L}^{-1}$. O outro foi aos 20 min com pH 6, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ inicial = 3.7 mg L^{-1} e $[\text{Fe}^{3+}] = 15 \text{ mg L}^{-1}$.

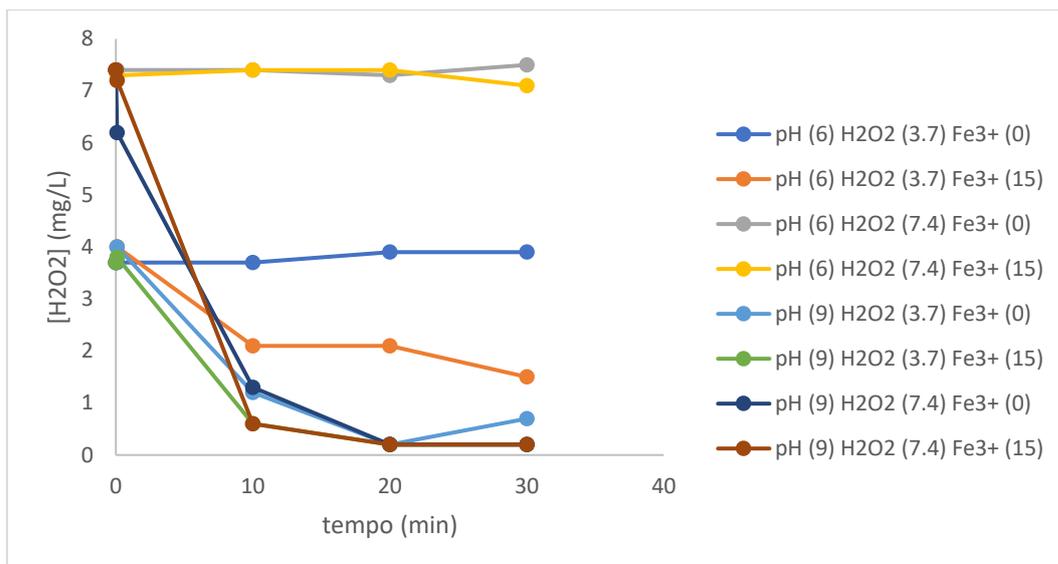


Figura 12: Curvas de experimentos para $[H_2O_2]$ residual versus tempo do grupo 1

Nos experimentos em que o pH 6 e sem o íon Fe^{3+} quase não houve consumo de peróxido de hidrogênio. Nos experimentos com pH 9, houve um consumo praticamente total aos 20 min.

Para o cálculo do erro, os pontos centrais estão apresentados a seguir na Tabela 13 e depois representados também na forma de gráfico na Figura 13:

Tabela 13: Resultados de $[H_2O_2]$ em $mg L^{-1}$ dos experimentos do ponto central grupo 1

	Ponto central 1	Ponto central 2	Ponto central 3
pH	7.5	7.5	7.5
$[H_2O_2]$ inicial ($mg L^{-1}$)	5.5	5.5	5.5
Fe^{3+} ($mg L^{-1}$)	7.5	7.5	7.5
t (min)			
0	5.5	5.5	5.5
0.083	5.1	4.5	5.3
10	2.4	2.6	2.8
20	1.1	0.5	0.8
30	0.3	<0.2	<0.2

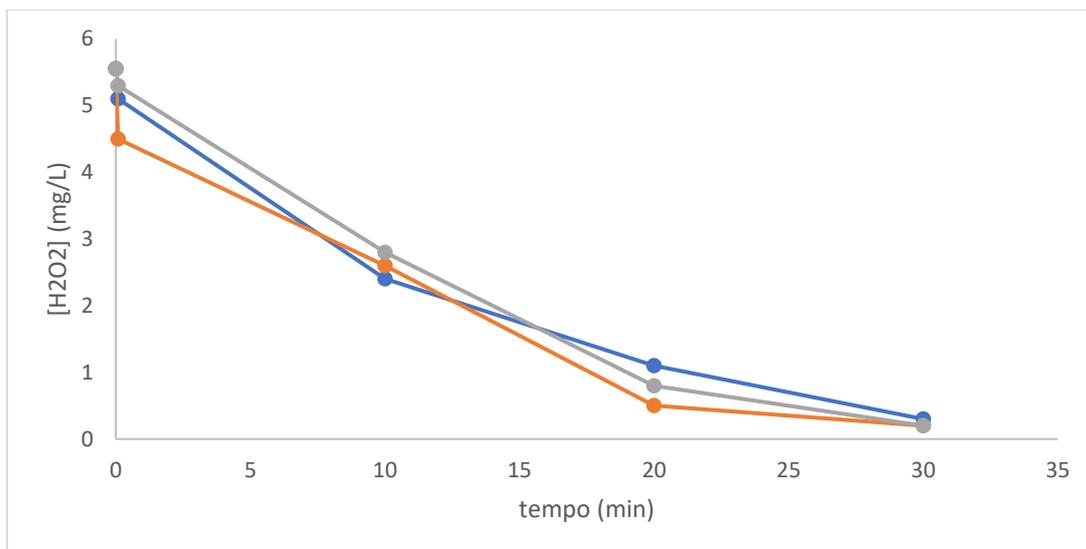


Figura 13: Curvas experimentais das triplicatas no ponto central para consumo de H₂O₂ grupo 1

Aos 30 min percebe-se uma convergência para um único ponto nos 3 casos, isso faz com que o erro fique próximo de zero.

Para o grupo 3 que apresenta o Fe²⁺ como floculante e os níveis da concentração inicial de peróxido de hidrogênio iguais a 3.7 e 7.4 mg L⁻¹, a Tabela 14 apresenta os resultados da concentração de peróxido de hidrogênio residual.

Tabela 14: Resultados de [H₂O₂] versus tempo em mg L⁻¹ dos experimentos do grupo 3

	Exp 111	Exp 112	Exp 121	Exp 122	Exp 211	Exp 212	Exp 221	Exp 222
pH	6	6	6	6	9	9	9	9
[H ₂ O ₂] inicial (mg L ⁻¹)	3.7	3.7	7.4	7.4	3.7	3.7	7.4	7.4
Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	0	15	0	15	0	15	0	15
t (min)								
0	3.7	3.7	7.4	7.4	3.7	3.7	7.4	7.4
0.083	3.7	3.7	7.4	2.5	4	<0.2	6.2	2.4

10	3.7	<0.2	7.4	1.8	1.2	<0.2	1.3	<0.2
20	3.9	<0.2	7.3	1.7	0.2	<0.2	<0.2	<0.2
30	3.9	<0.2	7.5	1.8	0.7	<0.2	<0.2	<0.2

A Figura 14 mostra o gráfico desse resultado para o consumo de peróxido de hidrogênio no grupo 3. Para esse caso, não foram considerados pontos fora da curva:

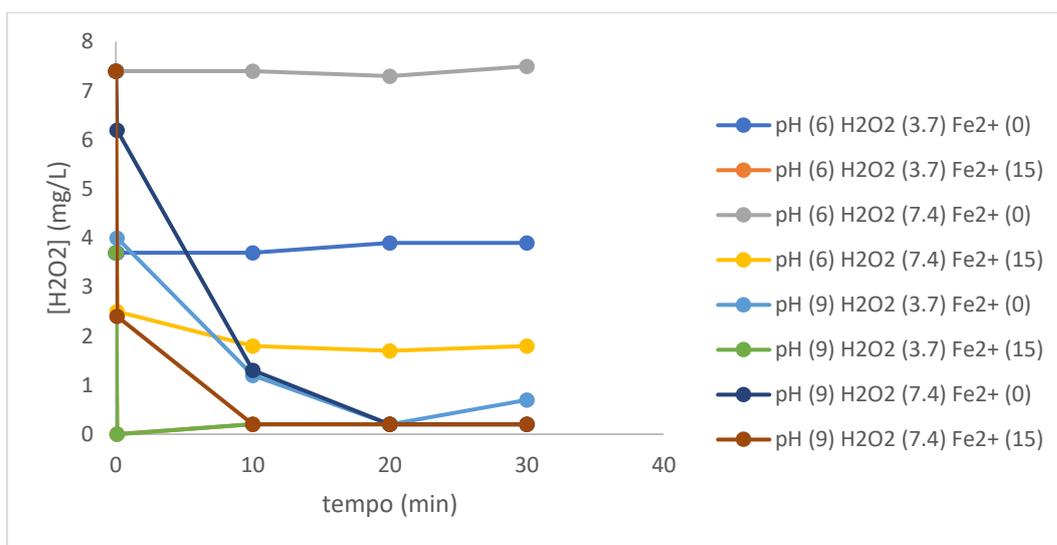


Figura 14: Curvas de experimentos para H₂O₂ residual grupo 3

Assim como foi observado para o grupo 3 na remoção de manganês, o consumo de peróxido de hidrogênio mostrou o pH como um fator claramente significativo. Comparando os experimentos com pH 6 e concentração de H₂O₂ 7.4 mg L⁻¹, a presença de Fe²⁺ também influenciou o consumo de peróxido de hidrogênio.

Os resultados dos pontos centrais para o consumo de peróxido de hidrogênio no grupo 3 estão na Tabela 15 e sua representação gráfica na Figura 15

Tabela 15: Resultados de [H₂O₂] em mg L⁻¹ dos experimentos do ponto central grupo 3

	Ponto central 1	Ponto central 2	Ponto central 3
pH	7.5	7.5	7.5
[H ₂ O ₂] inicial (mg L ⁻¹)	5.5	5.5	5.5

Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	7.5	7.5	7.5
t (min)			
0	5.5	5.5	5.5
0.083	4.0	3.1	3.0
10	1.5	1.4	1.2
20	0.3	0.5	<0.2
30	<0.2	<0.2	<0.2

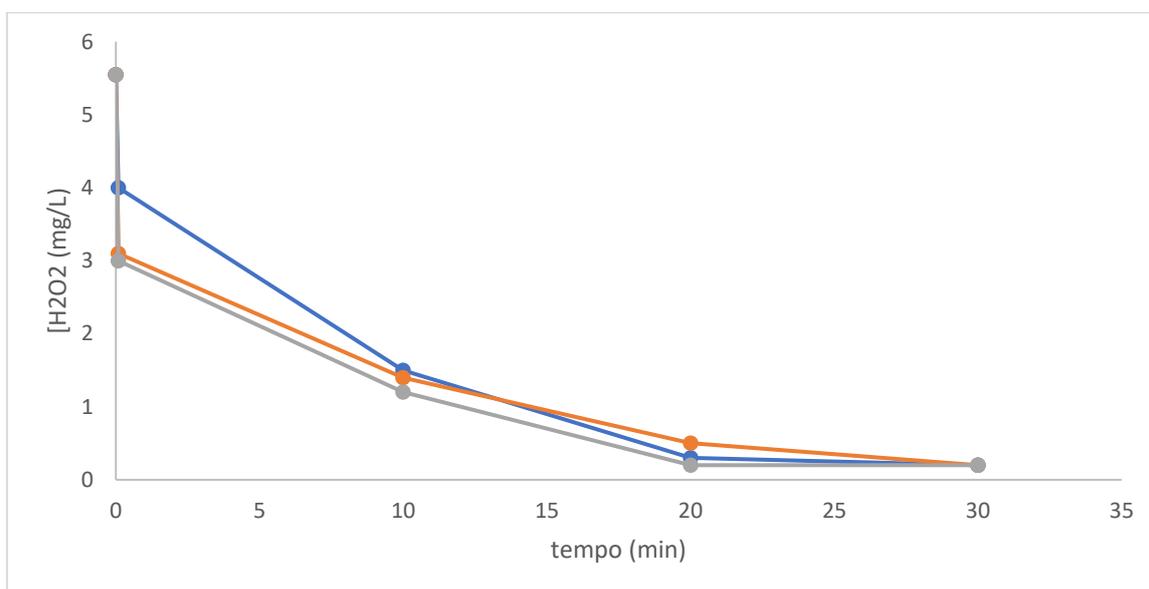


Figura 15: Curvas experimentais das triplicatas no ponto central para consumo de H₂O₂ grupo 3

Assim como no grupo 1, aos 30 min o erro se aproxima de zero o que torna difícil a análise estatística na discussão dos resultados.

6. Discussão de Resultados

6.1. Remoção de manganês

Na análise dos resultados foi utilizado o programa STATISTICA v 8.0. O teste estatístico utilizado para comparação foi a análise de variância (ANOVA). Foram calculadas as eficiências de remoção através da equação:

$$n\% = \frac{(C' - C_i) * 100}{C_i} \quad \text{-----} \quad \text{(Eq. 5)}$$

Onde n% é a eficiência em porcentagem, C_i é a concentração de Mn(aq) inicial e C' é a concentração de Mn(aq) em um determinado instante. Foram escolhidos para esse cálculo os instantes de $t = 10$ min, $t = 20$ min e $t = 30$ min.

As Tabelas 16, 17, 18 e 19 mostram as condições experimentais e as eficiências nos 3 tempos escolhidos para todos os 4 grupos incluindo seus pontos centrais.

Tabela 16: Eficiência de remoção de Mn a 10, 20 e 30 min para o grupo 1

Exp	pH	[H ₂ O ₂] _i (mg L ⁻¹)	[Fe ³⁺] (mg L ⁻¹)	n em 10min (%)	n em 20 min (%)	n em 30 min (%)
111	6	3.7	0	16.00	19.50	20.00
112	6	3.7	15	22.50	22.00	22.00
121	6	7.4	0	17.50	16.00	16.50
122	6	7.4	15	25.50	26.00	25.00
211	9	3.7	0	96.50	98.00	99.00
212	9	3.7	15	99.45	99.90	99.80
221	9	7.4	0	94.00	99.00	94.00
222	9	7.4	15	99.75	85.00	99.80
PC1	7.5	5.5	7.5	68.70	76.65	84.05
PC2	7.5	5.5	7.5	83.40	89.55	88.95
PC3	7.5	5.5	7.5	73.50	81.50	87.05

Tabela 17: Eficiência de remoção de Mn a 10, 20 e 30 min para o grupo 2

Exp	pH	[H ₂ O ₂] _i (mg L ⁻¹)	[Fe ³⁺] (mg L ⁻¹)	n em 10min (%)	n em 20 min (%)	n em 30 min (%)
111	6	0.0	0	41.50	33.00	27.00
112	6	0.0	15	39.55	38.30	38.30

121	6	7.4	0	17.50	16.00	16.50
122	6	7.4	15	25.50	26.00	25.00
211	9	0.0	0	96.95	98.75	98.65
212	9	0.0	15	95.00	99.80	99.80
221	9	7.4	0	94.00	99.00	94.00
222	9	7.4	15	99.75	85.00	99.80
PC1	7.5	3.7	7.5	82.90	85.95	89.60
PC2	7.5	3.7	7.5	82.80	90.15	90.80
PC3	7.5	3.7	7.5	82.90	87.20	89.60

Tabela 18: Eficiência de remoção de Mn a 10, 20 e 30 min para o grupo 3

Exp	pH	[H ₂ O ₂] _i (mg L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	n em 10min (%)	n em 20 min (%)	n em 30 min (%)
111	6	3.7	0	16.00	19.50	20.00
112	6	3.7	15	33.00	26.50	20.50
121	6	7.4	0	17.50	16.00	16.50
122	6	7.4	15	33.00	33.00	33.00
211	9	3.7	0	96.50	98.00	99.00
212	9	3.7	15	92.00	100.00	100.00
221	9	7.4	0	94.00	99.00	94.00
222	9	7.4	15	95.00	100.00	99.50
PC1	7.5	5.5	7.5	88.50	86.00	84.00
PC2	7.5	5.5	7.5	89.00	93.50	91.50
PC3	7.5	5.5	7.5	87.50	88.50	89.50

Tabela 19: Eficiência de remoção de Mn a 10, 20 e 30 min para o grupo 4

Exp	pH	[H ₂ O ₂] _i (mg L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	n em 10min (%)	n em 20 min (%)	n em 30 min (%)
111	6	0.0	0	41.50	33.00	27.00
112	6	0.0	15	21.00	26.50	26.00
121	6	7.4	0	17.50	16.00	16.50

122	6	7.4	15	41.00	38.50	40.50
211	9	0.0	0	96.95	98.75	98.65
212	9	0.0	15	89.50	99.00	100.00
221	9	7.4	0	94.00	99.00	94.00
222	9	7.4	15	61.00	94.50	100.00
PC1	7.5	3.7	7.5	88.00	89.00	85.50
PC2	7.5	3.7	7.5	89.50	87.50	83.50
PC3	7.5	3.7	7.5	80.00	79.50	77.50

Essas tabelas serviram como base de dados para o programa STATISTICA fazer as devidas análises. Para o teste ANOVA, há duas possibilidades de cálculo de erro. Para o presente trabalho, foi escolhida a opção “pure error”, o que significa que a triplicata dos pontos centrais foi utilizada para se calcular o erro do teste.

O cálculo do erro pelos pontos centrais utilizou as seguintes fórmulas (SKOOG et al., 2008):

$$M = (nPC1 + nPC2 + nPC3)/3 \quad \text{(Eq. 6)}$$

$$vPCx = nPCx - M \quad \text{(Eq. 7)}$$

$$\text{Erro} = (vPC1)^2 + (vPC2)^2 + (vPC3)^2 \quad \text{(Eq. 8)}$$

Onde M é a média das eficiências dos pontos centrais em um determinado tempo. $vPCx$ é a variância do ponto central x (x sendo 1, 2 ou 3). E $nPCx$ é o valor da eficiência do ponto central x.

Como os grupos apresentaram erros diferentes, alguns tão pequenos que atrapalhariam a análise estatística, foi feita então uma média dos erros para cada grupo em cada tempo. Por exemplo, para o tempo em 10 min, os erros dos 4 experimentos foram somados, divididos por 4 e esse erro médio foi aplicado a todos os 4 grupos. Utilizando as Equações 6, 7 e 8, uma vez tendo o erro médio, é possível calcular a variância que cada grupo deve possuir em relação ao valor médio.

6.1.1. Comparação entre os grupos 1 e 2 (influência do peróxido de hidrogênio)

O grupo 1 apresenta Fe^{3+} como floculante e níveis de peróxido de hidrogênio iguais a 3.7 e 7.4 mg L^{-1} , já o grupo 2 também apresenta o Fe^{3+} como floculante, porém, os níveis de peróxido de hidrogênio são 0 e 7.4 mg L^{-1} . Isso significa que a comparação entre os dois grupos analisará a influência do peróxido de hidrogênio para o processo de remoção de manganês.

A Tabela 20 mostra o resultado do teste ANOVA fornecida pelo software em 10 min para o grupo 1 enquanto a Tabela 21 mostra o resultado para grupo 2 aos 10 min. Ambos com o mesmo erro médio.

Tabela 20: Resultados ANOVA remoção Mn 10 min grupo 1

ANOVA; Var.:Efic remoção Mn; R-sqr=.91143; Adj:.77856 (Dissertacao compara 37 e 74) 2**(3-0) design; MS Pure Error=68.52529 DV: Efic remoção Mn					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	11873.41	1	11873.41	173.2704	0.005722
(2)H2O2 inicial	0.13	1	0.13	0.0019	0.969134
(3)Fe3+	67.28	1	67.28	0.9818	0.426179
1 by 2	5.61	1	5.61	0.0819	0.801676
1 by 3	4.20	1	4.20	0.0614	0.827464
2 by 3	2.31	1	2.31	0.0337	0.871219
Lack of Fit	1024.56	2	512.28	7.4758	0.117983
Pure Error	137.05	2	68.53		
Total SS	13114.56	10			

Tabela 21: Resultado ANOVA remoção Mn 10 min grupo 2

ANOVA; Var.:Efic remoção Mn; R-sqr=.90538; Adj:.76346 (dissertacao compara 0 e 74) 2**(3-0) design; MS Pure Error=68.52528 DV: Efic remoção Mn					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	8557.590	1	8557.590	124.8822	0.007913
(2)H2O2 inicial	164.258	1	164.258	2.3970	0.261658
(3)Fe3+	12.128	1	12.128	0.1770	0.714873
1 by 2	198.503	1	198.503	2.8968	0.230865
1 by 3	0.633	1	0.633	0.0092	0.932205
2 by 3	38.940	1	38.940	0.5683	0.529614
Lack of Fit	800.558	2	400.279	5.8413	0.146170
Pure Error	137.051	2	68.525		
Total SS	9909.661	10			

Ambos os grupos apresentaram o pH como único fator significativo aos 10 min considerando um grau de confiança igual a 90%. O fato do pH ser um fator significativo está de acordo com várias bibliografias analisadas (NKELE; MPENYANA-MONYATSI; MASINDI, 2022).

Apesar de não aparecer como significativo, o valor de p do fator H₂O₂ inicial (0.26) indica que pode ser considerado significativo a partir de um grau de confiança igual a 73%, o que não é desprezível.

As Tabelas 22 e 23 fazem a comparação aos 20 min para os grupos 1 e 2 respectivamente.

Tabela 22: Resultados ANOVA remoção Mn 20 min grupo 1

ANOVA; Var.:efic rem. Mn 20min; R-sqr=.88911; Adj.:72278 (Dissertacao compara 37 e 74) 2**(3-0) design; MS Pure Error=21.94454 DV: efic rem. Mn 20min					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	11130.32	1	11130.32	507.2022	0.001966
(2)H2O2 inicial	27.52	1	27.52	1.2539	0.379230
(3)Fe3+	0.02	1	0.02	0.0009	0.978658
1 by 2	25.92	1	25.92	1.1812	0.390657
1 by 3	75.64	1	75.64	3.4471	0.204493
2 by 3	8.82	1	8.82	0.4019	0.590936
Lack of Fit	1361.44	2	680.72	31.0200	0.031230
Pure Error	43.89	2	21.94		
Total SS	12673.57	10			

Tabela 23: Resultados ANOVA remoção Mn 20 min grupo 2

ANOVA; Var.:Efic rem 20; R-sqr=.86224; Adj.:65561 (dissertacao compara 0 e 74) 2**(3-0) design; MS Pure Error=4.650833 DV: Efic rem 20					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	9061.95	1	9061.945	1948.456	0.000513
(2)H2O2 inicial	240.35	1	240.353	51.680	0.018806
(3)Fe3+	0.69	1	0.690	0.148	0.737157
1 by 2	27.20	1	27.195	5.847	0.136786
1 by 3	99.76	1	99.758	21.449	0.043595
2 by 3	13.39	1	13.390	2.879	0.231827
Lack of Fit	1499.42	2	749.711	161.199	0.006165
Pure Error	9.30	2	4.651		
Total SS	10952.06	10			

Aos 20 min, o grupo 1 apresenta somente o pH como fator significativo enquanto o grupo 2 apresenta tanto o pH quanto H₂O₂ inicial como fatores significativos com o grau de confiança igual a 90%. Essa comparação mostra que a presença do agente oxidante é significativa, porém, ela não precisa ser tão alta quanto 7.4 mg L⁻¹. Com uma concentração de 3.7 mg L⁻¹ o agente oxidante já auxilia na remoção de manganês de forma significativa.

As Tabelas 24 e 25 mostram o resultado ANOVA aos 30 min para os grupos 1 e 2, respectivamente.

Tabela 24: Resultados ANOVA remoção Mn 30 min grupo 1

ANOVA; Var.:Efic 30min; R-sqr=.8806; Adj:.7015 (Dissertacao compara 37 e 74) 2**(3-0) design; MS Pure Error=9.751255 DV: Efic 30min					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	11942.85	1	11942.85	1224.750	0.000815
(2)H2O2 inicial	6.30	1	6.30	0.646	0.505756
(3)Fe3+	36.55	1	36.55	3.748	0.192488
1 by 2	2.53	1	2.53	0.260	0.661060
1 by 3	1.90	1	1.90	0.195	0.701960
2 by 3	16.53	1	16.53	1.695	0.322674
Lack of Fit	1608.49	2	804.25	82.476	0.011979
Pure Error	19.50	2	9.75		
Total SS	13634.66	10			

Tabela 25: Resultados ANOVA remoção Mn 30 min grupo 2

ANOVA; Var.:Efic 30min; R-sqr=.86066; Adj:.65164 (dissertacao compara 0 e 74) 2**(3-0) design; MS Pure Error=9.751255 DV: Efic 30min					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	10185.21	1	10185.21	1044.503	0.000956
(2)H2O2 inicial	101.18	1	101.18	10.376	0.084363
(3)Fe3+	89.45	1	89.45	9.173	0.093914
1 by 2	45.84	1	45.84	4.701	0.162423
1 by 3	20.64	1	20.64	2.117	0.282942
2 by 3	0.43	1	0.43	0.044	0.853489
Lack of Fit	1671.22	2	835.61	85.692	0.011535
Pure Error	19.50	2	9.75		
Total SS	12133.46	10			

Aos 30 min o Fe^{3+} aparece como novo fator significativo no grupo 2 e, ao mesmo tempo, o valor de p para esse fator no grupo 1 (0.19) indica que poderia ser significativo caso o grau de confiança fosse igual a 80%.

A formação de MnO_2 pelo processo de oxidação junto com o íon Fe^{3+} podem ter formado um co-óxido de ferro e manganês o que acelerou o processo de remoção do manganês remanescente da solução. Dependendo da proporção de Fe/Mn esse fenômeno pode ser maximizado, o que explica esse fator só aparecer depois de um certo tempo (CHENG et al., 2022).

6.1.2. Comparação entre os grupos 1 e 3 (influência dos íons flocculantes)

O grupo 1 apresenta Fe^{3+} como flocculante e níveis de peróxido de hidrogênio iguais a 3.7 e 7.4 mg L^{-1} , já o grupo 3 apresenta o Fe^{2+} como flocculante com os mesmos níveis para o peróxido de hidrogênio. A comparação entre os dois

grupos esclarecerá a influência dos íons de ferro no processo de remoção de manganês.

As Tabelas 26 e 27 apresentam os resultados ANOVA para os grupos 1 e 3 aos 10 min, respectivamente:

Tabela 26: Resultados ANOVA remoção Mn 10min grupo 1

ANOVA; Var.:Efic remoção Mn; R-sqr=.91143; Adj:.77856 (Dissertacao compara 37 e 74) 2**(3-0) design; MS Pure Error=68.52529 DV: Efic remoção Mn					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	11873.41	1	11873.41	173.2704	0.005722
(2)H2O2 inicial	0.13	1	0.13	0.0019	0.969134
(3)Fe3+	67.28	1	67.28	0.9818	0.426179
1 by 2	5.61	1	5.61	0.0819	0.801676
1 by 3	4.20	1	4.20	0.0614	0.827464
2 by 3	2.31	1	2.31	0.0337	0.871219
Lack of Fit	1024.56	2	512.28	7.4758	0.117983
Pure Error	137.05	2	68.53		
Total SS	13114.56	10			

Tabela 27: Resultados ANOVA remoção Mn 10 min grupo 3

ANOVA; Var.:Mn 10min Fe2; R-sqr=.83647; Adj:.59118 (dissertacao 37 e 74 Fe2) 2**(3-0) design; MS Pure Error=68.52528 DV: Mn 10min Fe2					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	9660.50	1	9660.500	140.9772	0.007019
(2)H2O2 inicial	0.50	1	0.500	0.0073	0.939709
(3)Fe2+	105.12	1	105.125	1.5341	0.341148
1 by 2	0.13	1	0.125	0.0018	0.969813
1 by 3	162.00	1	162.000	2.3641	0.263987
2 by 3	2.00	1	2.000	0.0292	0.880070
Lack of Fit	1804.31	2	902.153	13.1653	0.070595
Pure Error	137.05	2	68.525		
Total SS	11871.61	10			

Aos 10 min ambos os grupos apresentaram somente o pH como fator significativo considerando um grau de confiança igual a 90%. Mesmo o valor de p sendo um pouco menor no fator de Fe²⁺ no grupo 3 em comparação com o fator Fe³⁺ no grupo 1, ainda não é suficiente para afirmar indícios de influência significativa.

As Tabelas 28 e 29 apresentam os resultados ANOVA aos 20 min para os grupos 1 e 3, respectivamente:

Tabela 28: Resultados ANOVA remoção Mn 20 min grupo 1

ANOVA; Var.:efic rem. Mn 20min; R-sqr=.88911; Adj.:72278 (Dissertacao compara 37 e 74) 2**(3-0) design; MS Pure Error=21.94454 DV: efic rem. Mn 20min					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	11130.32	1	11130.32	507.2022	0.001966
(2)H2O2 inicial	27.52	1	27.52	1.2539	0.379230
(3)Fe3+	0.02	1	0.02	0.0009	0.978658
1 by 2	25.92	1	25.92	1.1812	0.390657
1 by 3	75.64	1	75.64	3.4471	0.204493
2 by 3	8.82	1	8.82	0.4019	0.590936
Lack of Fit	1361.44	2	680.72	31.0200	0.031230
Pure Error	43.89	2	21.94		
Total SS	12673.57	10			

Tabela 29: Resultados ANOVA remoção Mn 20 min grupo 3

ANOVA; Var.:Mn 20min Fe2; R-sqr=.86856; Adj.:.67141 (dissertacao 37 e 74 Fe2) 2**(3-0) design; MS Pure Error=21.9436 DV: Mn 20min Fe2					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	11400.50	1	11400.50	519.5364	0.001919
(2)H2O2 inicial	2.00	1	2.00	0.0911	0.791229
(3)Fe2+	91.13	1	91.13	4.1527	0.178453
1 by 2	0.50	1	0.50	0.0228	0.893866
1 by 3	55.12	1	55.12	2.5121	0.253843
2 by 3	10.13	1	10.13	0.4614	0.567036
Lack of Fit	1705.35	2	852.68	38.8576	0.025089
Pure Error	43.89	2	21.94		
Total SS	13308.61	10			

Novamente, considerando um grau de confiança igual a 90%, somente o pH aparece como significativo. No entanto, o valor de p para o fator de Fe²⁺ no grupo 3 indica a possibilidade de ser significativo com um grau de confiança mais baixo (82%).

As Tabelas 30 e 31 apresentam os resultados aos 30 min dos grupos 1 e 3, respectivamente:

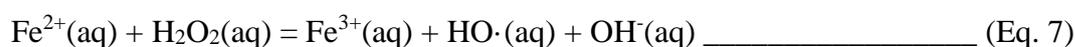
Tabela 30: Resultados ANOVA remoção Mn 30 min grupo 1

ANOVA; Var.:Efic 30min; R-sqr=.8806; Adj.:.7015 (Dissertacao compara 37 e 74) 2**(3-0) design; MS Pure Error=9.751255 DV: Efic 30min					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	11942.85	1	11942.85	1224.750	0.000815
(2)H2O2 inicial	6.30	1	6.30	0.646	0.505756
(3)Fe3+	36.55	1	36.55	3.748	0.192488
1 by 2	2.53	1	2.53	0.260	0.661060
1 by 3	1.90	1	1.90	0.195	0.701960
2 by 3	16.53	1	16.53	1.695	0.322674
Lack of Fit	1608.49	2	804.25	82.476	0.011979
Pure Error	19.50	2	9.75		
Total SS	13634.66	10			

Tabela 31: Resultados ANOVA remoção Mn 30 min grupo 3

ANOVA; Var.:Efic 30min; R-sqr=.86899; Adj.:.67246 (dissertacao 37 e 74 Fe2) 2**(3-0) design; MS Pure Error=9.751255 DV: Efic 30min					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	11438.28	1	11438.28	1173.006	0.000851
(2)H2O2 inicial	1.53	1	1.53	0.157	0.730186
(3)Fe2+	69.03	1	69.03	7.079	0.116984
1 by 2	26.28	1	26.28	2.695	0.242352
1 by 3	13.78	1	13.78	1.413	0.356530
2 by 3	52.53	1	52.53	5.387	0.146034
Lack of Fit	1729.62	2	864.81	88.687	0.011150
Pure Error	19.50	2	9.75		
Total SS	13350.56	10			

Observa-se que o valor de p para o fator Fe²⁺ diminuiu ainda mais a ponto de torná-lo significativo com o grau de confiança igual a 88%. O íon Fe²⁺ pode ativar o peróxido de hidrogênio para formar o radical mais oxidante de acordo com a Equação 7 (BOKARE; CHOI, 2014).



O radical formado é um agente oxidante mais forte ($E^\circ = 2.8 \text{ V}$) do que o peróxido de hidrogênio e aceleraria a reação de formação do MnO₂. Essa reação é dependente do pH evidenciado pela presença do íon hidroxila no equilíbrio (DOS SANTOS, 2004).

6.1.3. Comparação entre os grupos 2 e 4 (influência dos íons flocculantes)

O grupo 2 apresenta Fe³⁺ como agente flocculante e níveis de peróxido de hidrogênio iguais a 0 e 7.4 mg L⁻¹ enquanto o grupo 4 também apresenta os mesmos níveis de peróxido de hidrogênio, porém, tendo o íon Fe²⁺ como agente flocculante. Essa comparação pode confirmar, complementar ou contradizer o que foi observado na sessão 5.1.2.

As Tabelas 32 e 33 apresentam respectivamente os grupos 2 e 4 aos 10 min:

Tabela 32: Resultados ANOVA remoção Mn 10 min grupo 2

ANOVA; Var.:Efic remoção Mn; R-sqr=.90538; Adj.:.76346 (dissertacao compara 0 e 74) 2**(3-0) design; MS Pure Error=68.52528 DV: Efic remoção Mn					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	8557.590	1	8557.590	124.8822	0.007913
(2)H2O2 inicial	164.258	1	164.258	2.3970	0.261658
(3)Fe3+	12.128	1	12.128	0.1770	0.714873
1 by 2	198.503	1	198.503	2.8968	0.230865
1 by 3	0.633	1	0.633	0.0092	0.932205
2 by 3	38.940	1	38.940	0.5683	0.529614
Lack of Fit	800.558	2	400.279	5.8413	0.146170
Pure Error	137.051	2	68.525		
Total SS	9909.661	10			

Tabela 33: Resultados ANOVA remoção Mn 10 min grupo 4

ANOVA; Var.:Mn 10min Fe2; R-sqr=.73412; Adj.:.33529 (Dissertacao 0 e 74 Fe2) 2**(3-0) design; MS Pure Error=68.52528 DV: Mn 10min Fe2					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	6074.775	1	6074.775	88.65013	0.011093
(2)H2O2 inicial	157.088	1	157.088	2.29241	0.269205
(3)Fe2+	175.313	1	175.313	2.55837	0.250836
1 by 2	94.188	1	94.188	1.37450	0.361784
1 by 3	235.988	1	235.988	3.44381	0.204632
2 by 3	42.550	1	42.550	0.62094	0.513260
Lack of Fit	2318.502	2	1159.251	16.91713	0.055813
Pure Error	137.051	2	68.525		
Total SS	9235.455	10			

Os resultados em 10 min confirmam a tendência apresentada na sessão 5.1.2, ou seja, o pH aparece como único fator significativo em ambos os grupos considerando um grau de confiança igual a 90%. Novamente o índice p de Fe²⁺ é menor que o índice de Fe³⁺, porém, só seria considerado significativo com um grau de confiança igual a 74%.

As Tabelas 34 e 35 apresentam os resultados ANOVA dos grupos 2 e 4 aos 20 min respectivamente:

Tabela 34: Resultados ANOVA remoção Mn 20 min grupo 2

ANOVA; Var.:Efic rem 20; R-sqr=.85953; Adj:.64882 (dissertacao compara 0 e 74) 2**(3-0) design; MS Pure Error=21.9436 DV: Efic rem 20					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	9061.95	1	9061.945	412.9652	0.002413
(2)H2O2 inicial	240.35	1	240.353	10.9532	0.080436
(3)Fe3+	0.69	1	0.690	0.0315	0.875559
1 by 2	27.20	1	27.195	1.2393	0.381463
1 by 3	99.76	1	99.758	4.5461	0.166649
2 by 3	13.39	1	13.390	0.6102	0.516492
Lack of Fit	1499.41	2	749.707	34.1652	0.028437
Pure Error	43.89	2	21.944		
Total SS	10986.63	10			

Tabela 35: Resultados ANOVA remoção de Mn 20 min grupo 4

ANOVA; Var.:Mn 20min Fe2; R-sqr=.88181; Adj:.70454 (Dissertacao 0 e 74 Fe2) 2**(3-0) design; MS Pure Error=21.9436 DV: Mn 20min Fe2					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	9608.45	1	9608.445	437.8700	0.002276
(2)H2O2 inicial	10.70	1	10.695	0.4874	0.557340
(3)Fe2+	17.26	1	17.258	0.7865	0.468734
1 by 2	0.07	1	0.070	0.0032	0.960006
1 by 3	51.26	1	51.258	2.3359	0.266015
2 by 3	73.51	1	73.508	3.3499	0.208699
Lack of Fit	1264.37	2	632.185	28.8095	0.033546
Pure Error	43.89	2	21.944		
Total SS	11069.49	10			

O pH aparece como significativo para ambos os grupos novamente. Apesar do fator H₂O₂ inicial aparecer como significativo no grupo 2, esse ponto já foi abordado na sessão 5.1.1. Como foi comentado no início desta sessão, o foco é observar a diferença proporcionada pelos íons de ferro. Tendo isso em vista, aos 20 min, nenhum dos dois íons foi apontado como significativo e, curiosamente o valor de p foi maior no grupo 4 aos 20 min quando comparado para o mesmo grupo aos 10 min. Isso mostra uma quebra de tendência que pode ser pontual ou ser confirmado aos 30 min.

As Tabelas 36 e 37 mostram aos 30 min os resultados ANOVA dos grupos 2 e 4 respectivamente:

Tabela 36: Resultados ANOVA remoção Mn 30 min grupo 2

ANOVA; Var.:Efic 30min; R-sqr=.86066; Adj:.65164 (dissertacao compara 0 e 74) 2**(3-0) design; MS Pure Error=9.751255 DV: Efic 30min					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	10185.21	1	10185.21	1044.503	0.000956
(2)H2O2 inicial	101.18	1	101.18	10.376	0.084363
(3)Fe3+	89.45	1	89.45	9.173	0.093914
1 by 2	45.84	1	45.84	4.701	0.162423
1 by 3	20.64	1	20.64	2.117	0.282942
2 by 3	0.43	1	0.43	0.044	0.853489
Lack of Fit	1671.22	2	835.61	85.692	0.011535
Pure Error	19.50	2	9.75		
Total SS	12133.46	10			

Tabela 37: Resultados ANOVA remoção Mn 30 min grupo 4

ANOVA; Var.:Mn 30min; R-sqr=.92037; Adj:.80092 (Dissertacao 0 e 74 Fe2) 2**(3-0) design; MS Pure Error=9.751255 DV: Mn 30min					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	9986.38	1	9986.378	1024.112	0.000975
(2)H2O2 inicial	0.05	1	0.053	0.005	0.948032
(3)Fe2+	115.14	1	115.140	11.808	0.075255
1 by 2	9.35	1	9.353	0.959	0.430678
1 by 3	30.62	1	30.615	3.140	0.218420
2 by 3	109.89	1	109.890	11.269	0.078438
Lack of Fit	867.46	2	433.730	44.479	0.021988
Pure Error	19.50	2	9.751		
Total SS	11138.39	10			

Aos 30 min, todos os fatores são significativos para o grupo 2 enquanto somente o pH e o íon Fe^{2+} são significativos para o grupo 4. O erro para os resultados ANOVA aos 30 min foi menor que o erro dos resultados aos 20 min e isso pode ter apresentado vários fatores como significativos. Como foi apresentado na comparação entre os grupos 1 e 3, porém, também se verificou uma tendência de aumento da influência dos íons de ferro (em especial Fe^{2+}) para a remoção de manganês.

Pode-se concluir após as duas comparações que a influência dos íons de ferro aumenta à medida em que o tempo aumenta, tornando-se mais evidente aos 30 min. A mudança dos níveis do peróxido de hidrogênio não aparenta influenciar esse tipo de tendência apesar de, aos 30 min, os valores de p serem menores (maior impacto na reação) quando os níveis de H_2O_2 são 0 e 7.4 mg L^{-1} .

6.1.4. Comparação entre os grupos 3 e 4 (influência do peróxido de hidrogênio)

O grupo 3 apresenta Fe^{2+} como agente floculante e níveis de peróxido de hidrogênio iniciais iguais a 3.7 e 7.4 mg L^{-1} . Já o grupo 4 também apresenta o Fe^{2+} como floculante, porém, os níveis do H_2O_2 iguais a 0 e 7.4 mg L^{-1} . Essa comparação servirá para confirmar, complementar ou contradizer o que foi discutido na sessão 5.1.1 (comparação entre os grupos 1 e 2).

As Tabelas 38 e 39 apresentam os resultados ANOVA aos 10 min para os grupos 3 e 4 respectivamente:

Tabela 38: Resultados ANOVA remoção Mn 10 min grupo 3

ANOVA; Var.:Mn 10min Fe2; R-sqr=.83647; Adj.:.59118 (dissertacao 37 e 74 Fe2) 2**(3-0) design; MS Pure Error=68.52528 DV: Mn 10min Fe2					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	9660.50	1	9660.500	140.9772	0.007019
(2)H2O2 inicial	0.50	1	0.500	0.0073	0.939709
(3)Fe2+	105.13	1	105.125	1.5341	0.341148
1 by 2	0.13	1	0.125	0.0018	0.969813
1 by 3	162.00	1	162.000	2.3641	0.263987
2 by 3	2.00	1	2.000	0.0292	0.880070
Lack of Fit	1804.29	2	902.147	13.1652	0.070596
Pure Error	137.05	2	68.525		
Total SS	11871.59	10			

Tabela 39: Resultados ANOVA remoção Mn 10 min grupo 4

ANOVA; Var.:Mn 10min Fe2; R-sqr=.73412; Adj.:.33529 (Dissertacao 0 e 74 Fe2) 2**(3-0) design; MS Pure Error=68.52528 DV: Mn 10min Fe2					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	6074.775	1	6074.775	88.65013	0.011093
(2)H2O2 inicial	157.088	1	157.088	2.29241	0.269205
(3)Fe2+	175.313	1	175.313	2.55837	0.250836
1 by 2	94.188	1	94.188	1.37450	0.361784
1 by 3	235.988	1	235.988	3.44381	0.204632
2 by 3	42.550	1	42.550	0.62094	0.513260
Lack of Fit	2318.502	2	1159.251	16.91713	0.055813
Pure Error	137.051	2	68.525		
Total SS	9235.455	10			

Aos 10 min somente o pH aparece como significativo com 90% de grau de confiança para ambos os grupos. É perceptível uma diferença entre o valor de p

sendo bem menor no grupo 4. Porém, esse valor de $p = 0.27$ só poderia ser considerado como impacto significativo com um grau de confiança de 73%.

As Tabelas 40 e 41 representam os resultados ANOVA aos 20 min dos grupos 3 e 4 respectivamente:

Tabela 40: Resultados ANOVA remoção Mn 20 min grupo 3

ANOVA; Var.: Mn 20min Fe2; R-sqr=.86856; Adj.:.67141 (dissertacao 37 e 74 Fe2) 2**(3-0) design; MS Pure Error=21.9436 DV: Mn 20min Fe2					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	11400.50	1	11400.50	519.5364	0.001919
(2)H2O2 inicial	2.00	1	2.00	0.0911	0.791229
(3)Fe2+	91.13	1	91.13	4.1527	0.178453
1 by 2	0.50	1	0.50	0.0228	0.893866
1 by 3	55.12	1	55.12	2.5121	0.253843
2 by 3	10.13	1	10.13	0.4614	0.567036
Lack of Fit	1705.35	2	852.68	38.8576	0.025089
Pure Error	43.89	2	21.94		
Total SS	13308.61	10			

Tabela 41: Resultados ANOVA reoção Mn 20 min grupo 4

ANOVA; Var.: Mn 20min Fe2; R-sqr=.88181; Adj.:.70454 (Dissertacao 0 e 74 Fe2) 2**(3-0) design; MS Pure Error=21.9436 DV: Mn 20min Fe2					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	9608.45	1	9608.445	437.8700	0.002276
(2)H2O2 inicial	10.70	1	10.695	0.4874	0.557340
(3)Fe2+	17.26	1	17.258	0.7865	0.468734
1 by 2	0.07	1	0.070	0.0032	0.960006
1 by 3	51.26	1	51.258	2.3359	0.266015
2 by 3	73.51	1	73.508	3.3499	0.208699
Lack of Fit	1264.37	2	632.185	28.8095	0.033546
Pure Error	43.89	2	21.944		
Total SS	11069.49	10			

Aos 20 min novamente somente o pH aparece como fator significativo. Em ambos, o valor de p para o fator H_2O_2 inicial não indicam qualquer sinal de impacto significativo.

As Tabelas 42 e 43 apresentam os resultados ANOVA para os grupos 3 e 4 aos 30 min respectivamente:

Tabela 42: Resultados ANOVA remoção Mn 30 min grupo 3

ANOVA; Var.:Efic 30min; R-sqr=.86899; Adj:.67246 (dissertacao 37 e 74 Fe2) 2**(3-0) design; MS Pure Error=9.751255 DV: Efic 30min					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	11438.28	1	11438.28	1173.006	0.000851
(2)H2O2 inicial	1.53	1	1.53	0.157	0.730186
(3)Fe2+	69.03	1	69.03	7.079	0.116984
1 by 2	26.28	1	26.28	2.695	0.242352
1 by 3	13.78	1	13.78	1.413	0.356530
2 by 3	52.53	1	52.53	5.387	0.146034
Lack of Fit	1729.62	2	864.81	88.687	0.011150
Pure Error	19.50	2	9.75		
Total SS	13350.56	10			

Tabela 43: Resultados ANOVA remoção Mn 30 min grupo 4

ANOVA; Var.:Mn 30min; R-sqr=.92037; Adj:.80092 (Dissertacao 0 e 74 Fe2) 2**(3-0) design; MS Pure Error=9.751255 DV: Mn 30min					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	9986.38	1	9986.378	1024.112	0.000975
(2)H2O2 inicial	0.05	1	0.053	0.005	0.948032
(3)Fe2+	115.14	1	115.140	11.808	0.075255
1 by 2	9.35	1	9.353	0.959	0.430678
1 by 3	30.62	1	30.615	3.140	0.218420
2 by 3	109.89	1	109.890	11.269	0.078438
Lack of Fit	867.46	2	433.730	44.479	0.021988
Pure Error	19.50	2	9.751		
Total SS	11138.39	10			

Aos 30 min o fator H₂O₂ inicial também não mostrou diferença significativa em ambos os grupos. Esse resultado foi diferente da sessão 5.1.1 em que há a comparação entre os grupos com diferentes níveis de peróxido de hidrogênio só que o floculante é o Fe³⁺.

Em resumo, quando o floculante é o Fe³⁺, a concentração inicial do peróxido de hidrogênio se torna um fator significativo quando os níveis são 0 e 7.4 mg L⁻¹, porém, não é significativo quando os níveis são 3.7 e 7.4 mg L⁻¹. Já quando o floculante é o Fe²⁺, em nenhum dos dois casos a concentração inicial de peróxido de hidrogênio se comporta como um fator significativo.

O motivo dessa diferença entre os íons de ferro será considerado em mais detalhes na discussão dos resultados do consumo de peróxido de hidrogênio através da concentração residual de H₂O₂.

6.2. Consumo de H₂O₂

Os grupos 1 e 3 foram analisados quanto ao consumo de peróxido de hidrogênio nos 3 tempos citados 10, 20 e 30 min de reação. Esses grupos são os que possuem como níveis da concentração de peróxido de hidrogênio iniciais os valores de 3.7 e 7.4 mg L⁻¹. As Tabelas 44 e 45 apresentam os resultados ANOVA para o consumo de H₂O₂ nos grupos 1 e 3 aos 10 min respectivamente.

Tabela 44: Resultados ANOVA consumo H₂O₂ 10 min grupo 1

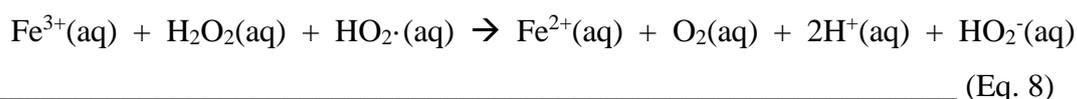
ANOVA; Var.:H2O2 10min; R-sqr=.96603; Adj.:91507 (Dissertacao compara 37 e 74) 2**(3-0) design; MS Pure Error=5.5225 DV: H2O2 10min					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	8067.68	1	8067.675	1460.874	0.000684
(2)H2O2 inicial	6.83	1	6.831	1.237	0.381839
(3)Fe3+	1183.17	1	1183.168	214.245	0.004635
1 by 2	178.89	1	178.889	32.393	0.029511
1 by 3	263.93	1	263.925	47.791	0.020290
2 by 3	58.37	1	58.374	10.570	0.082997
Lack of Fit	332.16	2	166.081	30.074	0.032182
Pure Error	11.05	2	5.523		
Total SS	10102.07	10			

Tabela 45: Resultados ANOVA consumo H₂O₂ 10 min grupo 3

ANOVA; Var.:H2O2 10min Fe2; R-sqr=.97537; Adj.:93842 (dissertacao 37 e 74 Fe2) 2**(3-0) design; MS Pure Error=5.5225 DV: H2O2 10min Fe2					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	3681.68	1	3681.678	666.669	0.001497
(2)H2O2 inicial	0.22	1	0.224	0.041	0.858874
(3)Fe2+	5626.48	1	5626.483	1018.829	0.000980
1 by 2	166.35	1	166.349	30.122	0.031632
1 by 3	2060.18	1	2060.178	373.052	0.002670
2 by 3	120.59	1	120.590	21.836	0.042872
Lack of Fit	283.32	2	141.662	25.652	0.037521
Pure Error	11.04	2	5.522		
Total SS	11949.87	10			

Tanto o pH quanto os íons (Fe³⁺ e Fe²⁺) são fatores que impactam significativamente o consumo de peróxido de hidrogênio.

O íon Fe³⁺ é um fator significativo por consumir o peróxido de hidrogênio em uma reação secundária indesejada. SHOKRI; FARD, (2022) em seu review mostra as várias etapas para explicar inúmeras reações que podem consumir o peróxido de hidrogênio em processos Fenton. A reação global está representada na equação 8 abaixo (SHOKRI; FARD, 2022):



O radical $\text{HO}_2\cdot$ também é um dos subprodutos das reações elementares que geram essa reação global. Por esse motivo, mesmo esse radical não estar presente no início da reação, a reação representada pela equação 8 ocorre.

O íon Fe^{2+} consome o peróxido de hidrogênio como já discutido na equação 7 (pág. 37) formando assim o íon férrico e o radical hidroxila

As Tabelas 46 e 47 apresentam os resultados ANOVA aos 20 min para os grupos 1 e 3 respectivamente:

Tabela 46: Resultados ANOVA consumo H_2O_2 20 min grupo 1

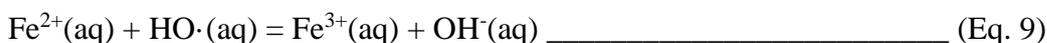
ANOVA; Var.:H2O2 20min; R-sqr=.85507; Adj.:.63769 (Dissertacao compara 37 e 74) 2**(3-0) design; MS Pure Error=18.40196 DV: H2O2 20min					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	18281.59	1	18281.59	993.4590	0.001005
(2)H2O2 inicial	2.60	1	2.60	0.1413	0.743088
(3)Fe3+	0.23	1	0.23	0.0124	0.921566
1 by 2	2.07	1	2.07	0.1125	0.769210
1 by 3	0.23	1	0.23	0.0124	0.921566
2 by 3	0.23	1	0.23	0.0124	0.921566
Lack of Fit	3062.63	2	1531.31	83.2148	0.011874
Pure Error	36.80	2	18.40		
Total SS	21386.38	10			

Tabela 47: Resultados ANOVA consumo H_2O_2 20 min grupo 3

ANOVA; Var.:H2O2 20min Fe2; R-sqr=.90348; Adj.:.75871 (dissertacao 37 e 74 Fe2) 2**(3-0) design; MS Pure Error=18.39981 DV: H2O2 20min Fe2					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	5555.11	1	5555.107	301.9110	0.003296
(2)H2O2 inicial	14.55	1	14.553	0.7909	0.467653
(3)Fe2+	3623.98	1	3623.984	196.9576	0.005039
1 by 2	58.48	1	58.482	3.1784	0.216558
1 by 3	3623.98	1	3623.984	196.9576	0.005039
2 by 3	44.70	1	44.699	2.4293	0.259419
Lack of Fit	1343.51	2	671.757	36.5089	0.026660
Pure Error	36.80	2	18.400		
Total SS	14301.12	10			

Aos 20 min somente o pH é o fator significativo para o grupo 1 enquanto no grupo 3 tanto o pH quanto o íon Fe^{2+} são significativos.

O Fe^{2+} pode consumir o agente oxidante para formar o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), mas também pode reagir com esse radical formado para gerar Fe^{3+} de acordo com a Equação 9 a seguir (BOKARE; CHOI, 2014).



As Tabelas 48 e 49 apresentam os resultados ANOVA dos grupos 1 e 3 aos 30 min respectivamente:

Tabela 48: Resultados ANOVA consumo H_2O_2 30 min grupo 1

ANOVA; Var.:H2O2 30min; R-sqr=.78266; Adj.:45664 (Dissertacao compara 37 e 74) 2**(3-0) design; MS Pure Error=.5447178 DV: H2O2 30min					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	11762.71	1	11762.71	21594.14	0.000046
(2)H2O2 inicial	189.42	1	189.42	347.74	0.002863
(3)Fe3+	741.51	1	741.51	1361.27	0.000734
1 by 2	690.80	1	690.80	1268.19	0.000788
1 by 3	312.50	1	312.50	573.69	0.001739
2 by 3	593.75	1	593.75	1090.01	0.000916
Lack of Fit	3967.45	2	1983.73	3641.75	0.000275
Pure Error	1.09	2	0.54		
Total SS	18259.24	10			

Tabela 49: Resultados ANOVA consumo H_2O_2 grupo 3

ANOVA; Var.:H2O2 30min Fe2; R-sqr=.87391; Adj.:68478 (dissertacao 37 e 74 Fe2) 2**(3-0) design; MS Pure Error=.544644 DV: H2O2 30min Fe2					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH	5000.00	1	5000.000	9180.309	0.000109
(2)H2O2 inicial	0.00	1	0.000	0.000	0.993225
(3)Fe2+	4221.89	1	4221.886	7751.643	0.000129
1 by 2	178.98	1	178.983	328.624	0.003029
1 by 3	3071.71	1	3071.712	5639.853	0.000177
2 by 3	131.38	1	131.382	241.226	0.004120
Lack of Fit	1817.42	2	908.709	1668.447	0.000599
Pure Error	1.09	2	0.545		
Total SS	14422.47	10			

Infelizmente, aos 30 min, o erro dos dois grupos foi muito baixo. Mesmo calculando o erro médio e aplicando aos dois grupos, o resultado que aparece foi mascarado por esse baixo erro. Aparentemente todos os fatores com exceção do H_2O_2 inicial no grupo 3 foram significativos. Analisando o erro da comparação aos 10 e aos 20 min, o erro aos 10 min também foi baixo e o único com um erro

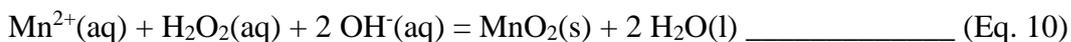
razoável foi aos 20 min. Então, graças aos resultados do tempo de 20 min é possível extrair informações relevantes do experimento.

6.3. Considerações sobre a cinética das reações

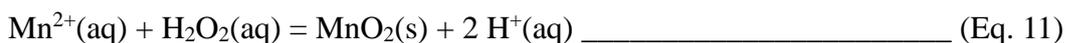
Na remoção de Mn, para os grupos com a variável adição de Fe³⁺ (grupos 1 e 2): i) o grupo 1 ([H₂O₂] inicial com níveis 3.7 e 7.4 mg L⁻¹) apresentou apenas o pH como fator significativo em todos os 3 tempos de reação; ii) o grupo 2 ([H₂O₂] inicial com níveis 0.0 e 7.4 mg L⁻¹) apresentou somente o pH como fator significativo aos 10 min, o pH e [H₂O₂] como fatores significativos aos 20 min e os três fatores como significativos aos 30 min. iii) Quanto ao consumo de H₂O₂, o grupo 1 apresentou pH como fator significativo em todos 3 tempos, Fe³⁺ como fator significativo nos tempos 10 e 30 min e [H₂O₂] somente aos 30 min.

Já para os grupos com a variável adição de Fe²⁺ (grupos 3 e 4) na remoção de Mn: i) ambos os grupos apresentaram somente o pH como fator significativo nos tempos 10 e 20 min; ii) aos 30 min o grupo 4 ([H₂O₂] inicial com níveis 0.0 e 7.4 mg L⁻¹) também apresentou o Fe²⁺ como fator significativo; iii) No consumo de H₂O₂, o grupo 3 apresentou tanto o pH quanto o Fe²⁺ como fatores significativos nos 3 tempos.

Com base nos resultados obtidos e no que foi exposto na revisão bibliográfica, os resultados do presente trabalho estão de acordo com os estudos de YANG et al., (2021), CHENG et al., (2019) e TEIXEIRA et al., (2010). Em um primeiro momento há a reação do Mn²⁺ com o agente oxidante formando o MnO₂:

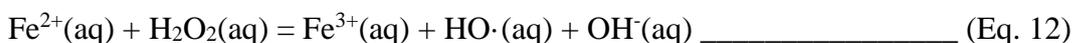


ou:



As equações 10 e 11 são equivalentes diferindo apenas na reação de auto dissociação da água; e justificam a influência do pH e o aumento da eficiência pelo deslocamento provocado com a maior disponibilidade de íons hidroxila.

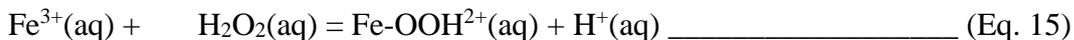
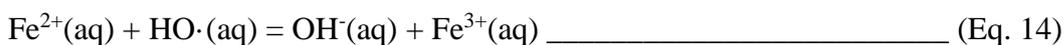
Também, nas reações com Fe^{2+} , a reação entre o íon de Fe^{2+} e H_2O_2 com a formação de radicais hidroxila potencializa o poder oxidativo do H_2O_2 adicionado na solução:



No segundo momento, o óxido formado age como agente adsorvente em relação ao íon de manganês (YANG et al., 2021):

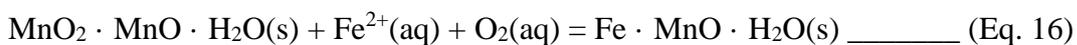


O íon Fe^{2+} pode consumir o radical hidroxila formado competindo com o íon Mn^{2+} . Ao mesmo tempo, o Fe^{3+} , competindo com o íon Mn^{2+} , pode induzir a decomposição do agente oxidante produzindo o menos potente radical $\text{HO}_2\cdot$.



Essas reações podem justificar o resultado dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} não aparecerem como significativos em todos os resultados de remoção de manganês. Como o íon Fe^{2+} forma os radicais hidroxila na solução, fica compreensível porque o impacto da presença deste íon ser um pouco maior (o valor de p dos testes estatísticos ser menor) quando comparado com o íon Fe^{3+} . As equações 12, 14 e 15 também justificam a influência dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} no consumo de H_2O_2 .

O íon Fe^{2+} também pode interagir com o sólido MnO_2 gerado alterando sua morfologia de superfície e aumentando sua capacidade de adsorver e oxidar novos íons Mn^{2+} . Isso justificaria o aumento do impacto (diminuição do valor de p) do íon Fe^{2+} ao longo do tempo de experimento.



Era esperado que os grupos com níveis de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ inicial iguais a 0.0 e 7.4 mg L^{-1} apresentassem o fator $[\text{H}_2\text{O}_2]$ como significativo. O que foi observado na

fatores e dois níveis. Dos 30 experimentos, 8 levaram a concentração de manganês final abaixo de 0.1 mg L^{-1} após 30 min de reação. Todos os experimentos que apresentaram esse resultado possuíam o nível do pH igual a 9.

Dos 8 experimentos que terminaram com concentração de manganês abaixo de 0.1 mg L^{-1} , 5 tiveram concentrações de Mn menores que 0.01 mg L^{-1} sendo 2 deles com o íon Fe^{2+} adicionado e os outros 3 com íon Fe^{3+} . Em todos os grupos de experimentos, observou-se que a remoção de Mn, de 2.0 mg/L para valores menores do que 0.1 mg/L pode ocorrer mesmo em condições sem a adição do oxidante H_2O_2 ou de íon flocculante, conquanto que pH estivesse no nível máximo pH 9.

Na análise de fatores que contribuíram significativamente para a remoção, o pH foi um fator que se destacou muito sobre os demais. Foi observado também que a concentração de agente oxidante necessária para um impacto significativo é 3.7 mg L^{-1} com o íon Fe^{3+} . Ambos os íons impactam o consumo de H_2O_2 . Na presença do íon Fe^{2+} a concentração de peróxido de hidrogênio não apresentou impacto significativo em nenhum dos dois grupos com esse íon.

Apesar dos íons de ferro não aparecerem como significativos na remoção de Mn, o Fe^{2+} poderia ser considerado significativo se o grau de confiança fosse 80%. Esse impacto aumenta à medida que o tempo de reação avança.

Entretanto, para pH 7.5, o qual é uma condição próxima da realidade dos mananciais e conveniente para tratamento em ETA, as condições para reduzir a concentração de Mn de 2.0 para menos que 0.2 mg L^{-1} são alcançadas com $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5.5 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{Fe}] = 7.5 \text{ mg L}^{-1}$.

Os resultados apresentados acima mostram que ainda há potencial a ser explorado para a remoção por oxidação de manganês em águas naturais. Idealmente, espera-se conseguir atingir valores de concentrações desse contaminante que atendam à legislação brasileira em pH próximo da neutralidade – sem precisar levar o pH da água a um valor tão elevado quanto o pH 9. O presente trabalho conseguiu atingir essa situação ideal, sendo que em pH 7.5, o valor da concentração de Mn ficou abaixo de 0.2 mg L^{-1} , a qual é uma condição já viável para produção de água potável desde que (conforme a Portaria GM/MS 888 de 2021 – Art. 38) seja adicionado um produto químico complexante comprovadamente de baixo risco à saúde, e assim se permita operar sob a condição da concentração máxima de Mn subir de $0,1 \text{ mg/L}$ a $0,4 \text{ mg/L}$.

Os trabalhos futuros podem explorar, ainda utilizando o processo Fenton, a utilização de outros catalisadores sólidos ou combinações com mais de um tipo de catalisadores. Nos testes preliminares, o sólido MnO_2 agiu como fonte de íons manganês para a solução na concentração estudada, logo, não é recomendada a sua adição na água a tratar.

Referências

- ABDULKAREEM OMAR, K. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Manganese Dioxide Nanoparticles At Different Ph Values. **International Journal of Research in Engineering & Technology**, v. 2, n. 5, p. 2321–8843, 2014.
- AKHTAR, K.; KHALID, N.; ALI, M. Effect of pH and temperature on the catalytic properties of manganese dioxide. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 34, n. 2, p. 263–268, 2012.
- ASHWORTH, B.; MANAGER, O. Manganese Removal in Drinking Water. **64th Annual Water Industry Engineers and Operators Conference**, n. 92, p. 92–100, 2001.
- AZIZ, H. A.; SMITH, P. G. The influence of pH and coarse media on manganese precipitation from water. **Water Research**, v. 26, n. 6, p. 853–855, 1992.
- BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121–135, 2014.
- BRUINS, J. H. et al. Biological and physico-chemical formation of Birnessite during the ripening of manganese removal filters. **Water Research**, v. 69, n. 0, p. 154–161, 2015.
- BUAMAH, R. et al. Manganese removal in groundwater treatment: Practice, problems and probable solutions. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 9, n. 1, p. 89–98, 2009.
- CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro, Brasil: e-papers, 2003.
- CAMARGO, F. C. F. et al. Chemical and biological approach to remove Mn from aqueous solution. **Environmental Technology and Innovation**, v. 15, p. 100398, 2019.
- CHENG, Y. et al. Effects of dissolved oxygen on the start-up of manganese oxides filter for catalytic oxidative removal of manganese from groundwater. **Chemical Engineering Journal**, v. 371, n. October 2018, p. 88–95, 2019.
- CHENG, Y. et al. Effects of iron doping on catalytic oxidation activity of Mn-based co-oxide filter media for removal of ammonium and manganese from groundwater. **Journal of Cleaner Production**, v. 332, n. December 2021, p. 130091, 2022.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria nº 888, de 04 de maio de 2021
- DOS SANTOS, J. S. Remoção de Manganês de Águas e Efluentes Industriais

com Utilização do Peróxido de Hidrogênio. 2004.

EL ARABY, R.; HAWASH, S.; EL DIWANI, G. Treatment of iron and manganese in simulated groundwater via ozone technology. **Desalination**, v. 249, n. 3, p. 1345–1349, 2009.

GERKE, T. L.; LITTLE, B. J.; BARRY MAYNARD, J. Manganese deposition in drinking water distribution systems. **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 184–193, 2016.

LIU, Y. et al. Enhanced removal of ibuprofen by heterogeneous photo-Fenton-like process over sludge-based Fe₃O₄-MnO₂ catalysts. **Water Science and Technology**, v. 85, n. 1, p. 291–304, 2022.

LIU, Y.; WANG, J. Multivalent metal catalysts in Fenton/Fenton-like oxidation system: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 466, n. April, p. 143147, 2023.

NKELE, K.; MPENYANA-MONYATSI, L.; MASINDI, V. Challenges, advances and sustainabilities on the removal and recovery of manganese from wastewater: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 377, n. May, p. 134152, 2022.

PETLICKI, J.; PALUSOVA, D.; VAN DE VEN, T. G. M. Physicochemical aspects of catalytic decomposition of hydrogen peroxide by manganese compounds. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 7, p. 2002–2010, 2005.

SHOKRI, A.; FARD, M. S. A critical review in Fenton-like approach for the removal of pollutants in the aqueous environment. **Environmental Challenges**, v. 7, n. January, p. 100534, 2022.

SZYMONIAK, L. et al. Application of Magnesium Oxide Media for Remineralization and Removal of Divalent Metals in Drinking Water Treatment: A Review. **Water (Switzerland)**, v. 14, n. 4, 2022.

TEIXEIRA, L. A. C. et al. Preliminary studies on precipitating manganese using caro's acid and hydrogen peroxide. **Mine Water and the Environment**, v. 29, n. 2, p. 154–157, 2010.

TEIXEIRA, L. A. C.; QUEIROZ, J. P. L.; MARQUEZ-SARMIENTO, C. Oxidative Precipitation of Manganese from Dilute Waters. **Mine Water and the Environment**, v. 36, n. 3, p. 452–456, 2017.

TOBIASON, J. E. et al. Manganese Removal from Drinking Water Sources. **Water Pollution**, v. 2, n. 3, p. 168–177, 2016.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality**. Fourth ed. [s.l: s.n.].

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Manganese in Drinking-Water. v. 158, n. 1997, p. 271–279, 2021.

XIE, P. et al. A mini review of preoxidation to improve coagulation. **Chemosphere**, v. 155, p. 550–563, 2016.

YANG, H. et al. Oxidants-assisted sand filter to enhance the simultaneous removals of manganese, iron and ammonia from groundwater: Formation of active MnO_x and involved mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 415, n. February, p. 125707, 2021.

Apêndice A – Tabela com resultados experimentais [Mn]

pH	[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]	T=5s	T=10min	T=20min	T=30min
6	0	0	0	0.40	1.17	1.34	1.46
6	0	15	0	1.57	1.58	1.47	1.48
6	0	0	15	1.58	1.21	1.23	1.23
6	3.7	0	0	1.57	1.68	1.61	1.60
6	3.7	15	0	1.58	1.34	1.47	1.59
6	3.7	0	15	1.64	1.55	1.56	1.56
6	7.4	0	0	1.57	1.65	1.68	1.67
6	7.4	15	0	1.58	1.34	1.34	1.34
6	7.4	0	15	1.67	1.49	1.48	1.50
7.5	3.7	7.5	0	0.66	0.24	0.22	0.29
7.5	3.7	7.5	0	1.42	0.21	0.25	0.33
7.5	3.7	7.5	0	1.57	0.40	0.41	0.45
7.5	3.7	0	7.5	0.50	0.34	0.28	0.21
7.5	3.7	0	7.5	0.42	0.34	0.20	0.18
7.5	3.7	0	7.5	0.50	0.34	0.26	0.21
7.5	5.5	7.5	0	0.56	0.23	0.28	0.32
7.5	5.5	7.5	0	0.67	0.22	0.13	0.17
7.5	5.5	7.5	0	0.57	0.25	0.23	0.21
7.5	5.5	0	7.5	0.62	0.63	0.47	0.32
7.5	5.5	0	7.5	0.58	0.33	0.21	0.22
7.5	5.5	0	7.5	0.71	0.53	0.37	0.26
9	0	0	0	0.38	0.06	0.03	0.03
9	0	15	0	1.57	0.21	0.02	0.004
9	0	0	15	1.42	0.1	0.004	0.004
9	3.7	0	0	0.51	0.07	0.04	0.02
9	3.7	15	0	1.70	0.16	0.004	0.002
9	3.7	0	15	1.51	0.01	0.002	0.004
9	7.4	0	0	0.44	0.12	0.02	0.12
9	7.4	15	0	1.57	0.10	0.001	0.01
9	7.4	0	15	1.97	0.01	0.30	0.004

Apêndice B – Tabela com resultados experimentais [Fe]

pH	[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]	T=5s	T=10min	T=20min	T=30min
6	0	0	0	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
6	0	15	0	10.78	8.73	2.09	0.20
6	0	0	15	0.687	0.012	0.0012	0.0012
6	3.7	0	0	0.001	0.021	0.018	0.024
6	3.7	15	0	6.66	0.13	0.060	0.0024
6	3.7	0	15	2.55	0.103	0.009	0.011
6	7.4	0	0	0.018	0.033	0.018	0.018
6	7.4	15	0	5.09	0.098726	0.0024	0.0024
6	7.4	0	15	2.42	0.087	0.001	0.007
7.5	3.7	7.5	0	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024
7.5	3.7	7.5	0	0.46	0.0024	0.0024	0.0024
7.5	3.7	7.5	0	1.33	0.0061	0.0024	0.022
7.5	3.7	0	7.5	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
7.5	3.7	0	7.5	0.041	0.0320	0.0250	0.0012
7.5	3.7	0	7.5	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
7.5	5.5	7.5	0	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024
7.5	5.5	7.5	0	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024
7.5	5.5	7.5	0	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024
7.5	5.5	0	7.5	0.047	0.027	0.020	0.011
7.5	5.5	0	7.5	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
7.5	5.5	0	7.5	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
9	0	0	0	0.0012	0.0012	0.0012	0.015
9	0	15	0	11.34	0.42	0.0024	0.0024
9	0	0	15	0.96	1.17	0.015	0.019
9	3.7	0	0	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
9	3.7	15	0	5.09	0.12	0.0025	0.0025
9	3.7	0	15	0.71	0.015	0.0075	0.012
9	7.4	0	0	0.0012	0.010	0.010	0.028
9	7.4	15	0	5.20	0.29	0.099	0.059
9	7.4	0	15	1.08	0.073	0.0012	0.019