

## OXIDAÇÃO E REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS EM ÁGUAS PARA FINS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO OU INDUSTRIAL – UMA ABORDAGEM GERAL

Rodrigo Braga Moruzzi – UNESP – Email: rmoruzzi@rc.unesp.br

Marco Antonio Penalva Reali – Escola de Engenharia de São Carlos – USP – Email: mapreali@sc.usp.br

**Resumo:** A presença de ferro e manganês em águas destinadas ao tratamento visando abastecimento público e industrial é muito comum no Brasil. O conhecimento dos fundamentos que envolvem o processo é fundamental para aplicação segura e eficiente de tecnologias apropriadas à remoção desses metais. Apesar da frequência com que esse problema ocorre nas águas destinadas ao abastecimento, a abordagem ao problema continua sendo feita da forma tradicional, privilegiando os processos oxidativos em detrimento da remoção sólido-líquido. As formas de tratamento podem ser muito simples, no caso de águas subterrâneas, ou mais complexas, quando da presença dos metais em águas contendo matéria orgânica. Este artigo apresenta uma revisão abrangente dos principais resultados de estudos assim como alguns aspectos importantes da problemática da presença de ferro e manganês, sua ocorrência, formas predominantes na água, formação de compostos coordenados orgânicos, oxidação e remoção por processos de separação sólido/líquido. Adicionalmente, são apresentados resultados de pesquisas que apontam para uma nova abordagem do problema. As informações não esgotam o assunto sendo citada uma ampla bibliografia no final do artigo.

**Palavras-chave:** tratamento de água, ferro, manganês, complexos orgânicos.

## IRON AND MANGANESE OXIDATION AND REMOVAL FROM PUBLIC AND INDUSTRIAL WATER – A GENERAL APPROACH

**Abstract:** The iron and manganese ions are present in a high frequency in water source in Brazil. Despite of the frequency in which such problems occur, the way the problem is faced is still traditional, i.e. focusing on oxidative process instead of solid-liquid separation. The treatment can be very simple, in groundwater, or very complex, when metals are present together with organic matter in water. This article presents a review of principal works besides some important aspects about iron and manganese in natural water, occurrence, forms in natural water, organic complexes, oxidation and removal applying solid/liquid separation processes. Further, a new strategy for iron and manganese removal is presented. The information described does not exhaust the matter, so a large bibliography was cited at the end of the article.

**Keywords:** water treatment, iron, manganese, organic complexes.

### 1. INTRODUÇÃO

Os íons de ferro e manganês em águas destinadas ao abastecimento causam depósitos, incrustações e possibilitam o aparecimento de bactérias ferruginosas nocivas nas redes de abastecimento, além de serem responsáveis pelo aparecimento de gosto e odor, manchas em roupas e aparelhos sanitários e interferir em processos industriais.

O tratamento de águas contendo ferro envolve duas etapas principais interdependentes: a oxidação e a remoção do precipitado formado.

A oxidação química do ferro é condição necessária para o tratamento, uma vez que diminui a concentração solúvel do metal proporcionando sua remoção em processos que empregam separação sólido/líquido. Os principais oxidantes utilizados são: oxigênio, cloro e permanganato de potássio. O dióxido de cloro também pode ser utilizado como oxidante porém, o melhor oxidante deve ser adotado em função das concentrações envolvidas, da disponibilidade e dos custos dos produtos químicos. A presença, ou não, de matéria orgânica na água a ser tratada também é um importante fator a ser considerado, uma vez que esta exerce demanda de oxidante, favorece a

formação de subprodutos e forma compostos coordenados de ferro muito estáveis que dificultam a precipitação subsequente remoção dos metais.

A oxidação das formas dissolvidas de ferro podem ser muito simples e rápida. Em águas subterrâneas, uma simples aeração em pH apropriado seguido de filtração em meio granular pode garantir a qualidade desejada. Já em mananciais contendo matéria orgânica, pode ser necessária a adoção de um oxidante forte e um sistema de separação sólido líquido adequado à retenção dos precipitados formados.

A remoção dos precipitados formados pode ser realizada através da filtração, da sedimentação ou da flotação. Sistemas que empregam a troca iônica, microfiltração ou nanofiltração também podem ser utilizados porém, é necessário uma análise de custo para avaliação da melhor alternativa.

Outro ponto fundamental a ser abordado refere-se à análise dos metais. Na ausência de matéria orgânica a concentração total, ou dissolvida, de ferro ou manganês pode ser determinada através de absorção atômica ou através do método da fenantrolina, mais adequada para determinação da concentração total de  $Fe^{+2}$ . A parcela dos metais presentes na forma dissolvida ou precipitada é definida como sendo a parcela que passa ou que fica retida na membrana 0,45 $\mu$ m, respectivamente. Porém, a presença de matéria orgânica altera significativamente os resultados das análises, devendo-se realizar a digestão química das amostras antes da determinação das concentrações dos metais.

O conhecimento dos fundamentos que envolvem os processos de remoção de ferro e manganês, nas suas diferentes formas e concentrações, é fundamental para aplicação segura e eficiente de tecnologias destinadas à remoção desses metais. Verifica-se que apesar da alta frequência com que esse problema ocorre nas águas destinadas ao abastecimento, a abordagem tecnológica continua sendo feita da forma tradicional, ou seja, privilegiando os processos oxidativos em detrimento da remoção sólido-líquido. A despeito da simplicidade da remoção desses metais em algumas situações, existem algumas formas complexadas desses metais que apresentam grande estabilidade e difícil remoção. Em tais situações o conhecimento dos fundamentos e da técnica apropriada é fundamental para definição da abordagem mais apropriada. Dessa forma, este artigo apresenta uma revisão abrangente dos principais resultados de estudos assim como alguns aspectos importantes da problemática da presença de ferro e manganês, sua ocorrência, formas predominantes na água, formação de compostos coordenados orgânicos, oxidação e remoção por processos de separação sólido/líquido. Adicionalmente, são apresentados resultados de pesquisas que apontam para uma nova abordagem do problema.

## 1.1 Ocorrência

O ferro está presente no solo e em minerais, principalmente como óxido férrico insolúvel, já o manganês, como dióxido mangânico. As formas de carbonatos insolúveis como siderita ( $FeCO_3$ ) e rodocrosita ( $MnCO_3$ ), também são frequentes (WALDE, 1985). As águas subterrâneas podem apresentar apreciáveis quantidades de dióxido de carbono dissolvido (30-50mg/l) e os carbonatos podem ser dissolvidos para formas solúveis, como o bicarbonato ferroso ou manganoso ou ainda na forma de sulfato.

O caminho percorrido pelas águas na natureza condiciona as impurezas que elas adquirem. Às vezes, além de compostos de ferro, ocorrem também impurezas de manganês. Segundo Richter e Azevedo Netto (1991), teores elevados de ferro são encontrados, com maior frequência nos seguintes casos:

- águas superficiais, com matéria orgânica, nas quais o ferro se apresenta ligado ou combinado com a matéria orgânica e, frequentemente, em estado coloidal;
- águas subterrâneas (poços, fontes e galerias de infiltração), agressivas (pH baixo, ricas em gás carbônico e sem oxigênio dissolvido), sob a forma de bicarbonato ferroso dissolvido;
- águas poluídas por certos resíduos industriais ou algumas atividades de mineração.

Galvin (1996) citando WHO (1993)<sup>1</sup>, afirma que algumas atividades humanas tais como a produção de aço e outras atividades industriais também contribuem para a ocorrência destes metais.

O ferro e o manganês quando encontrados em águas naturais de baixo pH e na ausência de oxigênio, estão sob as formas quimicamente reduzidas ( $\text{Fe}^{+2}$ ), solúveis, as quais são invisíveis. Quando o material é oxidado pela aeração ou pela aplicação de cloro, os minerais são precipitados conferindo a água uma aparência de vermelho a preto no caso de presença de ferro, e de púrpura a preto no caso de concentrações de manganês.

Segundo Michalakos *et al.* (1997), o ferro nas águas superficiais é geralmente presente na forma Fe(III). Ele está presente no estado dissolvido em camadas profundas de alguns reservatórios com pouco oxigênio dissolvido ou em águas subterrâneas, na forma de Fe(II),  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  ou na forma de quelatos. As formas dissolvidas do ferro podem ser precipitadas pelo incremento do potencial de oxidação, do pH ou de ambos.

A aeração para remoção de manganês é um processo ineficiente e lento em valores de pH em torno do neutro. Comumente são requeridos oxidantes fortes como o permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) em valores de pH maiores que 7,5, cloro ( $\text{Cl}_2$ ) em valores de pH maiores que 8,5-9,0 e dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) em valores de pH maiores que 7,0.

## 1.2 Formas Predominantes em Água

O ferro e manganês apresentam-se dissolvidos sob diferentes formas e dependem basicamente do pH. Cleasby (1983) comenta que alguns hidróxidos complexos de Fe(II) podem estar presentes na forma de  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{FeOH}^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ ; o Mn(II) pode apresentar-se como  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{MnOH}^+$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$ ; assim como o Fe(III), que pode estar presente na forma solúvel como  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{FeOH}^{++}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ . Segundo o mesmo autor outros complexos são possíveis tais como:

- complexos inorgânicos com bicarbonato, sulfato ou fosfato;
- complexos orgânicos de Fe(II), associados a ácidos húmicos e fúlvicos ou de Fe(III) formando complexos estáveis como os quelatos, frequentemente coloridos. Além disso, compostos orgânicos podem reduzir Fe(III) para Fe(II), resultando num retardamento da oxidação ou formando complexos orgânicos de Fe(II).

Quanto aos precipitados, ainda segundo Cleasby (1983), mais de uma forma é possível:

- Fe(II) pode formar  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ou  $\text{FeCO}_3$  (depende da alcalinidade de carbonato presente);
- Mn(II) pode formar  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  ou  $\text{MnCO}_3$ ;
- Fe(III) pode formar  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;
- Mn(IV) formar  $\text{MnO}_2$ .

De acordo com O'Connor (1971), o ferro e manganês pode ser precipitados como carbonatos em águas contendo alcalinidade, pela adição de cal ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ou soda cáustica ( $\text{NaOH}$ ).

<sup>1</sup> WHO (World Health Organization), 1993. Guidelines for Drinking Water Quality (2nd edn.), Vol.I Geneve(Switzerland).

A Figura 1 demonstra a solubilidade das espécies de Fe(II), Mn(II) e Fe(III) com concentração total de carbonato de  $10^{-3}$ M.

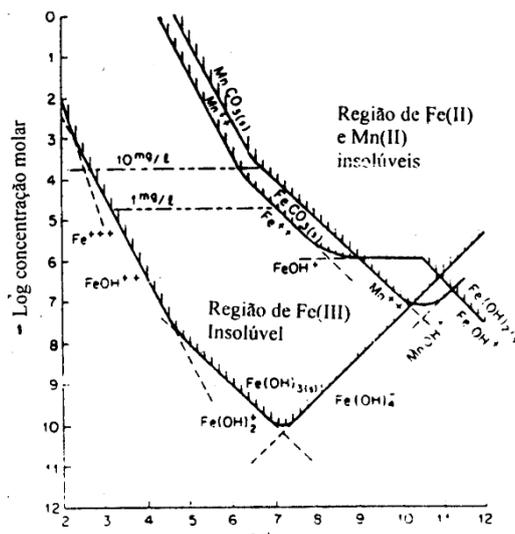


Figura 1 - Solubilidade das espécies de Fe(II), Mn(II) e Fe(III) para concentração total de carbonato de  $10^{-3}$ M.  
Fonte: Adaptado de O' Connor (1971).

Por meio da análise da Figura 1 pode-se notar que, dentro destas condições, pode-se esperar que o Fe(II) e Mn(II) precipite quase totalmente como carbonato em valores de pH acima de 8,5. A precipitação do Fe(II) e Mn(II) como hidróxidos requerem um incremento do pH para valores acima de 11. As formas de hidróxido férrico e dióxido manganês são muito menos solúveis que os hidróxidos e carbonatos de Fe(II) e Mn(II).

### 1.3 Problemática da presença de concentrações de ferro e manganês

A presença de ferro e manganês na água de abastecimento pode acarretar em diversos problemas. Teores excessivos de ferro nas águas apresentam vários inconvenientes (RICHTER & AZEVEDO NETTO, 1991):

- mancham tecidos, roupas, utensílios sanitários, etc;
- causam sabor desagradável, “metálico”;
- prejudicam a preparação de café e chá;
- interferem em processos industriais (fabricação de papel, tecidos, tinturarias e cervejarias) etc;
- podem causar depósitos e incrustações;
- podem possibilitar o aparecimento de bactérias ferruginosas nocivas.

O acúmulo de ferro e manganês precipitado nas canalizações favorece o crescimento de bactérias ferruginosas nos sistemas de distribuição. O resultado deste processo pode ser a formação de compostos coloridos e odorosos na rede. Assim, o problema é remover o ferro e manganês, antes da sua entrada nos sistemas de distribuição.

Segundo Carlson *et al.* (1997) uma variedade de efeitos negativos, incluindo coloração, sabor e problemas em canalizações, podem ser atribuídos a presença de ferro e manganês em sistemas de abastecimento de água. A presença de ferro e manganês apesar de, aparentemente, não causar inconvenientes relacionados a saúde nas concentrações habitualmente encontradas podem comprometer a confiabilidade pública quanto ao sistema de tratamento.

Além dos problemas já apresentados, Wong (1984) cita que os metais causam problemas em unidades de abrandamento por se depositarem nas colunas trocadoras.

#### 1.4 Complexação do ferro e manganês com a matéria orgânica

A complexação nada mais é que a formação de compostos coordenados entre a matéria orgânica e os metais presentes. A formação de complexos orgânicos e quelatos aumentam a solubilidade do ferro e manganês, dificultando a remoção (O'CONNOR, 1971).

O ferro complexado com matéria orgânica na forma Fe(III) é mais estável que o íon ferroso Fe(II) (também complexado), que por sua vez tem estabilidade muito maior que o manganês Mn(II) complexado. Enquanto o Fe(II) pode formar complexos com álcools, ésteres, diquetonas e aldeídos, o Fe(III) pode formar complexos (coloridos), tanto com estes como com éteres e fenóis. A cor encontrada em águas naturais pode frequentemente ser causada por fortes dispersões coloidais de ferro. No caso do manganês, a ligação entre Mn(IV) e  $(OH)^-$  é mais forte do que entre Fe(III) e  $(OH)^-$ , por isso é raro a formação de complexos orgânicos ou inorgânicos com o Mn(IV) em águas naturais.

Segundo Snoeyink & Jenkins (1980), compostos coordenados ou complexos consistem em um ou mais átomos centrais ou íons centrais, geralmente metais, com um número de moléculas ou íons denominados ligantes rodeando-os e ligando-se a eles. Os complexos podem ser não-iônicos, catiônicos ou aniônicos, dependendo das cargas dos íons centrais e ligantes. Usualmente os íons centrais e ligantes podem estar presentes individualmente ou complexados.

De acordo com os mesmos autores, o número total possível de ligações ao átomo ou íon central é referido como sendo o número de coordenação. Os ligantes são atrelados às espécies centrais por ligações coordenadas covalentes não livres em que os elétrons participantes são derivados dos ligantes. Com isso, pode-se admitir que as espécies centrais são como aceptores de elétrons e os ligantes como doadores de elétrons. Desde que os íons metálicos têm uma afinidade por estarem recebendo (aceptando) elétrons, eles formarão compostos coordenados, com uma maior tendência quanto maior for a afinidade por aceitar elétrons. A estabilidade de um complexo não depende da sua constante de reação, mas sim da constante de estabilidade, sendo esta proporcional à carga do íon metálico. O fenômeno de incremento da estabilidade do complexo com o aumento do número de ligações ao íon metálico central é denominado como "efeito quelato".

Uma grande variedade de compostos orgânicos em águas naturais e residuárias podem agir como agentes complexantes de íons metálicos. A natureza e extensão da complexação do íon metálico por orgânicos não é muita bem definida, provavelmente porque a natureza destes compostos não é definida, e porque existe uma grande complexidade nos estágios de complexação destes metais e sistemas multiligantes (SNOEYINK & JENKINS, 1980).

#### 1.5 Oxidação e Remoção

Segundo Di Bernardo (1993), são muitos os processos de remoção de ferro e manganês, embora a oxidação em pH apropriado com aeração ou uso de oxidantes químicos, sejam os mais utilizados em Saneamento Ambiental. Os métodos usualmente empregados para controle ou remoção de ferro e manganês da água de abastecimento são:

- Formação de precipitado e filtração
  - aeração, sedimentação e filtração (com ou sem adição de cloro e alcalinizante para ajuste de pH);

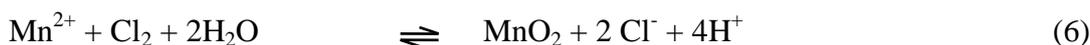
- oxidação com permanganato de potássio, cloro, dióxido de cloro ou ozônio, seguida da filtração (com ou sem adição de alcalinizante);

- Troca iônica;
- Estabilização com polifosfatos.

A troca iônica é recomendável somente quando a concentração de ferro e manganês é muito baixa (geralmente menor que 0,5 mg/L). O uso de oxidantes causa a formação do precipitado de ferro para valores de pH maiores que 6,5, mas, no caso do manganês, geralmente é necessário um valor de pH maior que 8 para que haja formação do precipitado de manganês.

Quando a concentração de ferro for superior a 10 mg/L, pode ser benéfica a sedimentação, após a oxidação, porém, a remoção não é muito elevada devido a baixa velocidade atribuída aos flocos, havendo a necessidade de filtração.

Vários tipos de aeradores tais como cascata, bandejas, bocais aspersores, ar difuso e agitadores mecânicos podem ser utilizados para promover a oxidação do ferro. Benefield e Morgan (1990) comentam que o ferro e o manganês podem ser removidos da água de diferentes maneiras. São raros os casos em que a remoção de ferro e manganês é realizada no tratamento de ciclo completo (coagulação-floculação-sedimentação-filtração). A maneira mais utilizada envolve a oxidação das formas mais solúveis de ferro(II) e manganês(II) e subsequente remoção dos precipitados formados por filtração. O oxigênio molecular, cloro e o permanganato de potássio são usados com sucesso como agentes oxidantes. As Equações de 1 a 6 apresentam as reações que governam o processo.



Cleasby (1983), comenta que para a oxidação de 1 mg de  $\text{Fe}^{++}$  são necessários 0,64 mg de  $\text{Cl}_2$  e, para a oxidação de 1 mg de  $\text{Mn}^{++}$  são necessários 1,29 mg do mesmo oxidante.

Muitos são os métodos para a remoção de ferro e manganês. Os processos mais comuns utilizados em tratamento de águas de abastecimento em escala industrial são:

- aeração-filtração;
- cloração-filtração e,
- oxidação com permanganato de potássio seguida da filtração em rocha calcárea.

De acordo com Wong (1984), outros processos como troca iônica, oxidação com dióxido de cloro seguido da filtração, ajuste unicamente do pH, e uso da micro ou manofiltração têm sido aplicados, porém com menor frequência, devido ao alto custo e problemas operacionais.

O processo de aeração-filtração é geralmente recomendado para águas com altas concentrações de ferro (> 5mg/L) para amenizar os custos com produtos químicos. O processo de cloração-filtração é recomendado para remoção de concentrações menores de ferro (< 2mg/L). A

oxidação com permanganato de potássio seguida da filtração em leito de pedra calcárea é recomendada para a remoção de pequenas a moderadas concentrações de ferro e manganês.

O processo de aeração-filtração inclui um equipamento de aeração, tanque de retenção e filtros. O oxigênio da atmosfera reage com o ferro e manganês contido na água para produzir sais insolúveis de óxidos de ferro (fêrricos) e manganês (mangânicos). Como a velocidade de reação depende do valor do pH, um tempo de detenção de diversas horas pode ser necessário após a aeração, dependendo das características da água. Algumas vezes são necessários tanques de sedimentação para retenção dos precipitados de ferro e manganês, quando as concentrações dos metais presentes são altas. Filtros de pressão com meio constituído, preferencialmente, de antracito e areia também podem ser utilizados para a remoção de ferro e manganês. A maior desvantagem do processo de aeração-filtração é o alto custo inicial e, se a concentração de manganês exceder 1 mg/L, tempos adicionais de retenção deverão ser considerados podendo ser requerido um tratamento complementar com oxidantes químicos para diminuir a concentração de manganês para os níveis desejados.

O processo de cloração-filtração é simples e normalmente requer pequenas unidades de cloração e filtros. Algumas vezes um pequeno tanque de retenção e um sistema para ajuste do pH com soda cáustica (NaOH) ou hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) são requeridos. Tanto o cloro gasoso como o hipoclorito podem ser usados como agentes oxidantes. A quantidade teórica de cloro requerida para oxidar uma água contendo concentrações de ferro solúvel de 1 mg/L e de manganês de 1 mg/L é, de respectivamente, 0,62 mg/L e 1,30 mg/L. Os filtros utilizados neste processo são similares aos utilizados no processo de aeração-filtração.

O processo de oxidação com permanganato de potássio seguido da filtração em rocha calcária é similar ao processo de cloração-filtração, diferenciando-se no oxidante utilizado e leito filtrante. Uma solução de 1 a 4% de permanganato de potássio é necessária antecedendo o filtro para reduzir a quantidade de ferro e manganês solúveis no interior do meio filtrante. A rocha calcária é um mineral capaz de trocar elétrons com os metais solúveis alterando-os para seus estados insolúveis, tendo portanto, a habilidade de oxidar e filtrar. No entanto, sua capacidade de oxidação é limitada sendo necessário eventualmente, regenerar o leito com permanganato de potássio após sua lavagem.

Se a concentração de ferro e manganês solúveis não foram totalmente oxidadas pelo permanganato de potássio o leito oxida e filtra estes metais. Se um excesso de permanganato de potássio é adicionado, este age como regenerador do leito. Estequiometricamente, 0,92 mg/L de  $\text{KMnO}_4$  é requerido para oxidar 1 mg/L de ferro e 1,92 mg/L de  $\text{KMnO}_4$  é requerido para oxidar 1 mg/L de manganês. Na prática, no entanto são requeridas dosagens menores que as teóricas. Em valores de pH entre 7,5 e 9,0 as reações são rápidas e completas. Este processo é recomendado para remoção de ambos os metais (ferro e manganês) para concentrações de ferro maiores que 5mg/L.

As maiores desvantagens deste processo são o alto custo operacional associado aos produtos químicos requeridos e a deterioração do leito filtrante quando o pH esta na faixa de valor em torno de 7. Em alguns casos o cloro é utilizado em associação com o permanganato de potássio para reduzir os custos com produtos químicos.

Carlson *et al.* (1997) afirma que as espécies coloidais de ferro e manganês não são efetivamente tratadas pela adição de um oxidante químico. Sendo assim, para promover a remoção das espécies colidais, deve-se otimizar os processos de separação sólido-líquido. A compreensão do ponto em que ocorre a oxidação e redução das espécies solúveis do ferro ou manganês é apresentada como o fator crítico para a otimização da remoção.

Para Benefield e Morgan (1990) ambos íons de ferro e manganês são efetivamente removidos via precipitação através do aumento do pH, mas esse processo é geralmente caro quando

aplicado isoladamente. A forma mais apropriada para a aplicação do oxidante é antes da adição de qualquer produto químico (a menos que o controle de pH seja requerido). As doses requeridas para a oxidação com cloro, permanganato de potássio e oxigênio podem ser obtidas estequiometricamente.

Ainda segundo os mesmos autores, na prática a quantidade de permanganato requerido pode ser menor do que a obtida estequiometricamente. Isto pode ser resultado da influência catalítica do dióxido mangânico na oxidação de ambos os íons (Ferro(II) e Manganês(II)). Este mecanismo pode ser representado pelas Equações 7 e 8.



As equações (1), (2) e (3) indicam que normalmente a remoção do Fe(II) depende da precipitação do Fe(III) como hidróxido  $[\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}]$ :



Com base na equação (9) analisando-a isoladamente, a solubilidade do hidróxido férrico decresce com o aumento do pH. Isto no entanto, não é o caso. Normalmente a solubilidade do hidróxido férrico decresce com o aumento do pH, somente para valores de pH acima de 10. Para valores menores o hidróxido começa a se dissociar na forma do ânion solúvel  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ . Todavia, na faixa de pH usual para tratamento de águas para abastecimento a solubilidade do hidróxido é relativamente baixa.

Já no caso do manganês a remoção do Mn(II) depende da precipitação do Mn(IV), na forma de dióxido mangânico como apresentado nas equações (4), (5) e (6). O dióxido mangânico apresenta-se insolúvel na faixa de pH interessante para o tratamento de águas de abastecimento.

A oxidação de manganês ( $\text{Mn}^{+2}$  para  $\text{Mn}^{+4}$ ) pelo oxigênio dissolvido é mais lenta que a oxidação do  $\text{Fe}^{+2}$  e é extremamente lenta em um pH menor que 9,5. Portanto não se pode depender da simples aeração e detenção para precipitação de  $\text{MnO}_2$  e sua remoção.

A oxidação química de  $\text{Mn}^{+2}$  é geralmente requerida para obter-se precipitação de  $\text{MnO}_2$  em períodos de tempo razoáveis com valores de pH comuns a águas de abastecimento. O'Connor (1971) estabelece que permanganato de potássio provoca oxidação de  $\text{Mn}^{+2}$  para  $\text{MnO}_2$  rapidamente (aproximadamente 5 minutos) dentro de uma ampla variação de pH e que um pH ligeiramente alcalino de 7,5 a 8,0 é preferível para evitar a formação  $\text{MnO}_2$  coloidal. Além disso, ele também estabeleceu que se outros redutores como  $\text{Fe}^{+2}$  não são oxidados primeiramente, então eles consumirão o permanganato.

Knoche *et al.* (1991), comentam que, antes de 1975 o controle do ferro e manganês envolvia a aplicação do cloro isolado ou combinado com o permanganato de potássio em valores de pH alcalinos para promover a oxidação dos íons metálicos. Dosagens de cloro livre de 5 mg/L têm sido reportadas. Nas últimas décadas muitas destas práticas têm sido reestruturadas em virtude da ênfase na remoção de orgânicos e controle dos subprodutos da cloração. A aplicação de oxidantes alternativos, mais recentemente, e de seus altos custos em relação ao cloro, tem forçado muitos projetistas a reduzir a dosagem dos oxidantes. Em águas contendo matéria orgânica, a competição entre estas e as formas reduzidas dos metais tem resultado em ineficientes oxidações do Fe(II) e

Mn(II). Em virtude disso, os valores de pH utilizados durante o tratamento têm sido reduzidos para a faixa de 5,5 a 6,5 com o objetivo de maximizar a remoção dos compostos orgânicos. Com isso, a aplicação do oxidante esta sendo realizada em valores de pH abaixo dos recomendados.

Os referidos autores realizaram um trabalho de investigação da cinética da oxidação do Mn(II) e Fe(II) por permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ). Foram analisados parâmetros como temperatura, concentração inicial do metal, pH e concentração de substâncias húmicas. Segundo os autores, a oxidação tanto do Fe(II) quanto do Mn(II) é muito rápida quando estes não se encontram complexados com matéria orgânica dissolvida. No caso do Fe, a oxidação com dióxido de cloro ocorre em cerca de 5 segundos (para remoção > 90%) mesmo em pH em torno de 5,5. Na oxidação com permanganato de potássio este tempo era menor que 1 segundo. No entanto, quando o Fe(II) encontrava-se complexado com matéria orgânica dissolvida a redução da concentração não alcançava 10%, mesmo com tempo de reação maior que 1 hora e dosagens de oxidante dez vezes maiores que a estequiometria. Os estudos mostraram que o Mn(II) não é realmente complexado com ácido húmico, a não ser que haja grande quantidade de matéria orgânica dissolvida, mesmo assim uma remoção considerável era alcançada com tempos em torno de 20 segundos. No caso do Fe(II), este promove uma complexação eficiente com a matéria orgânica dissolvida, com isso os complexos orgânicos de Fe(II) são muito difíceis de serem removidos por oxidação e subsequente precipitação do  $\text{Fe(OH)}_3$ . Uma eficiente remoção destes complexos orgânicos de Fe(II) devem envolver processos que podem remover a matéria orgânica, como coagulação ou adsorção em carvão ativado.

Carlson *et al.* (1997) realizaram um trabalho de fracionamento do ferro e manganês através de uma série de filtrações. Segundo os autores o Fe e Mn apresentam-se em três predominantes formas físico-químicas:

- particulada - grande sólido oxidado,
- coloidal - pequeno sólido oxidado e,
- dissolvido - reduzido, insolúvel.

Óxidos de metal particulado podem ser facilmente removidos por coagulação, sedimentação e filtração, já os coloidais passam mais comumente pelos filtros. Estratégias para remover o Fe e Mn dissolvidos tipicamente envolvem dois passos. O primeiro é a oxidação das espécies solúveis para um estado de oxidação insolúvel usando um oxidante como o permanganato de potássio, ozônio, dióxido de cloro, cloro ou oxigênio. Os óxidos de metais insolúveis são então removidos usando técnicas de separação sólido-líquido.

Os processos de remoção de ferro e manganês comumente utilizados baseiam-se na concentração total dos metais, sem considerar as formas (frações) presentes. Os estudos apontam como o fracionamento pode ajudar na compreensão das origens e remoção de ferro e manganês.

Segundo Wong (1984), estudos obtidos em escala piloto indicam que o ferro e manganês presentes podem ser efetivamente removidos por cloração-filtração em valores de pH de 8,5 ou maiores. Filtros de leito constituído de antracito e areia são comumente utilizados. Estes filtros possuem custo menos elevado que os constituído por pedra calcária e podem ser aplicadas maiores taxas de filtração. Uma superdosagem de cloro pode ser realizada com menos prejuízo que o permanganato de potássio, por sua ampla utilização como desinfetante. Tem sido reportado estudo utilizando meio filtrante constituído unicamente de antracito, onde podem ser verificados maiores intervalos entre limpezas.

Zirschky e Carlson (1984) realizaram estudo de remoção de ferro de águas de abastecimento utilizando o método de infiltração no solo, justificando como principais vantagens os baixos custos de energia, facilidade de operação e baixa produção de lodo. Os autores comentam que os principais

objetivos da infiltração são a aeração seguida da oxidação do ferro divalente para o estado trivalente e, sua consequente sedimentação-filtração do precipitado. Em sistemas mecânicos a aeração é promovida por meio de aeradores enquanto que na infiltração a incorporação de oxigênio dissolvido é realizada por processos naturais de transferências de gases. Isto é possível devido ao efeito do aumento da área superficial de contato para que a transferência dos gases seja realizada. Eles discutem que a oxidação do ferro depende da concentração inicial do ferro solúvel, concentração de oxigênio dissolvido e concentração de íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ). Segundo os mesmos autores a retenção do precipitado ocorre em uma camada de 30 a 40 cm da superfície, em um ano de operação. Os maiores problemas deste sistema são a ressuspensão do ferro precipitado devido a passagem de animais e a formação de trihalometanos (THM), durante a cloração, devido a incorporação de matéria orgânica dissolvida.

Knoche *et al.* (1991) realizaram pesquisa para verificar a cinética do manganês ( $\text{Mn(II)}$ ) e do ferro ( $\text{Fe(II)}$ ) na oxidação por permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ), considerando os efeitos da redução da concentração dos íons metálicos, pH, temperatura e presença de matéria orgânica dissolvida (MOD) na cinética da oxidação. Baseados nos resultados experimentais os autores concluem que:

- a oxidação da forma reduzida  $\text{Mn(II)}$  é rápida exceto para baixos valores de pH e temperatura;
- a oxidação do  $\text{Mn(II)}$  é boa na presença de ácidos húmicos e fúlvicos, porém estes ácidos inibem fortemente a oxidação do  $\text{Fe(II)}$ ;
- a baixa remoção do Mn esta associada a ineficiente captura do coloidal ( $\text{MnOx}_{(s)}$ );
- a concentração do manganês é um importante parâmetro que influencia na velocidade de reação (reação autocatalítica);
- a sequência na qual os oxidantes são adicionados podem ser importantes para o projeto e operação;
- dosagens de 150 a 200% maiores que a estequiometria foram utilizadas para a oxidação dos íons metálicos;
- na ausência de matéria orgânica a oxidação do ferro ( $\text{Fe(II)}$ ) é muito rápida;
- na presença de matéria orgânica (ácido húmico e fúlvico) os íons reduzidos formam complexos e o tempo de reação deve ser maior que 1 hora.

Wong (1984) testou dois tipos de meios filtrantes em filtros: leito constituído somente de antracito e leito constituído de antracito e areia. Foram realizadas comparações entre o uso de soda cáustica ( $\text{NaOH}$ ) e hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) para ajustar os valores de pH antes da cloração. Os níveis de ferro e manganês variaram de 1 a 5 mg/L, os valores de pH foram ajustados para valores acima de 8,5, as dosagens de cloro foram equivalentes a 2,5 vezes a estequiometria em tempos de reação de 20 minutos.

A performance dos filtros constituídos de duplo leito filtrante foi excelente para a remoção de ferro, atingindo 90% de remoção na maioria das vezes e produzindo concentrações de ferro muito menores que o limite recomendado (0,30 mg/L). O filtro constituído somente de antracito não apresentou bons resultados para as primeiras horas de filtração.

Para a remoção de manganês foi utilizado o filtro de duplo leito filtrante variando-se  $\text{NaOH}$  ou ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) para ajustar os valores de pH. Observou-se que o manganês não é removido adequadamente quando o  $\text{NaOH}$  é utilizado para corrigir os valores de pH, mas os resultados foram excelentes utilizando ( $\text{Ca(OH)}_2$ ).

Aziz e Smith (1996)<sup>2</sup> citados por Lyberatos *et al.* (1998), verificaram que há um incremento considerável na remoção de manganês com o aumento da profundidade do leito de filtração. Por outro lado, a porcentagem de remoção de manganês aumenta de maneira insignificante quando o tamanho médio das partículas do leito filtrante foi menor.

Gouzinis *et al.* (1998) realizaram um estudo visando remoção de ferro, manganês e amônia presentes simultaneamente em um filtro biológico e as influências na performance e eficiência dos filtros. Os autores concluíram que a oxidação química durante a operação do filtro pode não ser adequada e que altos valores de eficiência de remoção de manganês só foram alcançadas com altos tempos de retenção. Para baixas concentrações de amônia (< 2mg/L) não foi verificada sérias interações entre a amônia e o manganês, porém para altas concentrações de amônia, esta interfere substancialmente na eficiência de remoção de manganês. Verificou-se também, que o ferro afeta a remoção de amônia negativamente, enquanto a amônia não altera a eficiência de remoção do ferro. Além disso, observou-se que o ferro afeta, também, a remoção do manganês.

Bresaola (1993) realizou estudo verificando a influência da pré-ozonização na coagulação-floculação da água de abastecimento precedendo a sedimentação, utilizando o sulfato de alumínio como coagulante. Quanto à remoção de ferro, o autor verificou que teores maiores da concentração do metal foram determinadas na água pré-ozonizada em relação à água bruta. A oxidação promoveu a solubilização do metal, mesmo para valores de pH maiores que 8, indicando que o ferro solúvel provem da oxidação de substâncias complexadas. Utilizando o método da fenantrolina para determinar os residuais de ferro presente, o autor verificou que, para as águas decantadas, natural e ozonizadas, foram obtidos valores residuais abaixo do mínimo.

Ainda segundo o mesmo autor, com relação ao manganês foram obtidos os valores mínimos nas águas brutas, porém em valores de pH menores que 6, as concentrações remanescentes eram maiores, não sendo desestabilizadas independente do valor do pH de coagulação e da concentração de coagulante. Quanto ao método de determinação das concentrações residuais de ferro e manganês, não foi empregada a digestão química antes da determinação das concentrações residuais.

A aplicação de permanganato de potássio foi verificada por Sampaio (1995) que realizou estudo de remoção de ferro e manganês. Ao teor natural de ferro total da água bruta (4,70 mg/L), foram adicionados concentrações de sais de Fe<sup>++</sup> na forma de sulfato ferroso, de 0,80 à 4,02 mg/L progressivamente. O autor verificou que após a adição de sulfato de alumínio na dosagem de 28 mg/L, a remoção do ferro apresentou eficiência 96,5% para o reator que continha concentração de ferro da ordem de 9,32 mg/L. Quanto ao manganês verificou-se que, no mesmo reator, a remoção deste metal em concentração de 1,50 mg/L não ultrapassou 27% de eficiência. Quando o permanganato de potássio era acrescido como agente de pré-tratamento de água a eficiência de remoção de manganês chegou a resultados da ordem de 98%, porém houve um prejuízo considerável na remoção de cor e turbidez da água. Verificou-se novamente, que na determinação das concentrações residuais dos metais pelo método da fenantrolina as amostras não foram submetidas à digestão química.

O carvão ativado em pó foi testado por Stahl (1996) em água bruta que continha altas concentrações variando de 4,70 à 8,72 mg/L de ferro e 1,50 mg/L de manganês. A remoção do ferro atingiu eficiência de 96% e, para o manganês a eficiência ficou em torno de 30%. As dosagens estudadas de CAP variaram de 50 a 250 mg/L em tempos de detenção de 30, 60 e 90 minutos. A utilização do CAP estudada no trabalho mostrou ser mais eficiente quanto maior for a dosagem aplicada. O método da fenantrolina foi utilizado para determinação das concentrações residuais de ferro, sem a realização da digestão química.

<sup>2</sup>AZIZ, H. & SMITH, P. Removal of manganese from water using crushed dolomite filtration technique. Wat. Res. 30, 489-492.

Com relação à aplicabilidade do processo de flotação por ar dissolvido Ferguson *et al.* (1995), realizaram um estudo de caso de águas de dois reservatórios comparando o processo de FAD seguida de filtração descendente com a filtração direta descendente. Vários parâmetros foram analisados: remoção de turbidez, algas, Fe e Mn, desinfecção e outros. Quanto à remoção de ferro e manganês concluiu-se que o processo de FAD apresentou remoção similar com a filtração direta descendente, porém a flotação por ar dissolvido antecedendo a unidade de filtração acarretou em substancial aumento da carreira de filtração dos filtros.

Uma nova estratégia para remoção de Ferro complexado foi proposta por Moruzzi *et al.* (2004). A coagulação química em pH adequado com a aplicação conjunta de oxidante utilizando a flotação por ar dissolvido (FAD) foi empregada com sucesso utilizando menores dosagens de químicos. Comparando as técnicas empregadas convencionalmente, que privilegiam a oxidação em detrimento do processo de coagulação, a estratégia de aplicação conjunta do oxidante em dosagens estequiométricas no momento da mistura rápida do coagulante apresentou resultados de remoção de ferro superiores a 98% após a FAD. Para o efluente da FAD submetido à filtração os residuais remanescentes foram menores que o limite de detecção do equipamento utilizado (espectrofotômetro de absorção atômica). Com essa estratégia foi possível otimizar tanto a remoção dos metais quanto à das substâncias húmicas responsáveis por conferir cor a água de estudo. Com relação a formação de compostos de trihalometanos (THM), verificou-se baixos valores (< 36 µg/L), mesmo em tempos de contato de 25 minutos e na presença de grandes quantidades de ácido húmico (5 mg/L).

Dantas (2010) observou que a remoção de ferro e manganês complexados depende do tamanho aparente das moléculas de ácido húmico aquáticas. Nesse estudo os autores verificaram que o ferro presente na água filtrada encontrava-se complexado nas moléculas de MOD com tamanho aparente maior que 5 kDa. Já o manganês presente na água filtrada, está em sua maioria foi complexado nas moléculas de MOD com tamanho aparente menor que 5 kDa. Segundo os autores tal fato explica a maior remoção de ferro complexado por meio de separação sólido-líquido quando comparados ao manganês.

## 2. CONCLUSÕES

Este artigo apresentou a problemática da presença de ferro e manganês em águas destinadas ao tratamento para abastecimento público. Foram abordados os aspectos relativos à ocorrência, formas predominantes, problemática, complexação com matéria orgânica, oxidação e remoção dos precipitados formados.

Diversos oxidantes podem ser utilizados porém, a melhor alternativa de tratamento depende das concentrações presentes e da presença, ou não, de matéria orgânica na água a ser tratada. Quanto à remoção dos precipitados formados, diversas tecnologias podem ser empregadas sendo recomendado um estudo prévio visando definição da melhor alternativa.

A adequação das condições de coagulação e sua otimização visando separação por flotação por ar dissolvido surge como uma alternativa eficiente na remoção de formas complexadas de ferro e manganês, demandando menores quantidades de oxidante. Além disso, o tamanho das moléculas tem influência na remoção dos compostos complexados de ferro e manganês.

## Referências

AZIZ, H.A.; SMITH, P.G. The influence of pH and coarse media on manganese precipitation from water. *Water Research*, 1992. v.26, n.6, p.853-855.

- BECKETT, R. The surface chemistry of humic substances in aquatic systems. In: BECKETT, R., ed. *Surface and colloid chemistry in natural waters and water treatment*. New York, Plenum Press. 1990. p.3-20.
- BRESAOLA, R. *Influência da pré-ozonização na coagulação-floculação da água de abastecimento, utilizando o sulfato de alumínio como coagulante*. Campinas. 2v. 1993. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas.
- CARLSON, K.H.; KNOCKE W.R.; GERTIG, K.R. Optimizing treatment through Fe and Mn fractionation. *Journal AWWA*, 1997. v.89, n.4, p.162-171.
- CLEASBY, J.J. *Iron and manganese removal*. 1983. Iowa State University.
- CLEASBY, J.J. Iron and manganese removal: a case study. *Journal AWWA*, 1975. v.67, n.3.
- COMMITTEE REPORT. Research needs for the treatment of iron and manganese: trace inorganic substances committee. 1987. *Journal AWWA*, p.119-121.
- CULP, G.L.; CULP, R.L. New concepts in water purification. 1974. (Van Nostrand Reinhold environmental engineering series).
- DANTAS, A. D. B.; RAMOS, M. H. C.; Ruza, J. R. P.; Moraes, D. T. INVESTIGAÇÃO DA COMPLEXAÇÃO DE FERRO E DE MANGANÊS EM FUNÇÃO DO TAMANHO MOLECULAR APARENTE DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA EM ÁGUA. In: XXXII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 2010, Punta Cana. Anais do XXXII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 2010.
- DI BERNARDO, L. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 1993. Rio de Janeiro, ABES, 2v.
- DOMBROSKI, S.A.G.; REALI, M.A.P.; MARCHETTO, M. Método eficiente para o tratamento de água com cor elevada e baixa turbidez: flotação por ar dissolvido. In: simpósio ÍTALO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 3., Gramado, 1996. *Anais*. Gramado, ABES/ANDIS.
- EDZWALD, J.K. Coagulation-sedimentation-filtration processes for removing organic substances from drinking water. In: BERGER, B. B. ed. *Control of organic substances in water and wastewater*. USA: Noyes Data Corporation. 1987. Cap.2, p.26-61.
- EDZWALD, J.K. Principles and applications of dissolved air flotation. In: IVES, K.J.; BERNHARDT, H.J., eds. *Flotation processes in water and sludge treatment*. 1995. *Water Science & Technology*, Great Britain, v.31, n.3-4, p.1-23.
- FERGUSON, C.; LOGSDON, G.S.; CURLEY, D. Comparison of dissolved air flotation and direct filtration. 1995. *Water Science and Technology*, v.31, n.3-4, p.113-124.
- GALVÍN, R.M. Occurrence of metals in waters: an overview. 1996. *Water AS*, v.22, n.1, p.7-18.
- GLAZE, W.H. Oxidation of organic substances in drinking water. 1987. In: BERGER, B. B. ed. *Control of organic substances in water and wastewater*. USA: Noyes Data Corporation. Cap.5, p.148-170.
- GOUZINIS, A. et al. Removal of Mn and simultaneous removal of NH<sub>3</sub>, Fe and Mn from potable water using a trickling filter. 1998. *Water Research*, v.32, n.8, p.2442-2450.
- HUIXIAN, Z. et al. Formation of POX and NPOX with chlorination of fulvic acid in water: empirical models. *Water Research*, 1997. v.31, n.6, p.1536-1541.
- JOHNSON, D.J.; JENSEN, J.N. THM and TOX formation: routes, rates, and precursors. In: *Journal AWWA*. 1986. *Research & Technology*. p.156-162.

- KNOCKE, W.R. et al. Kinetics of manganese and iron oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide. *Journal AWWA*, 1991. v.83, n.6, p.80-87.
- MICHALAKOS, G.D. et al. Removal of iron from potable water using a trickling filter. *Water Research*, 1997. v.31, n.5, p.991-996.
- MORUZZI, R.B, REALI, M.A.P, PATRIZZI, L.J. A different view of removing iron and manganese complexes by using dissolved air flotation. In: *Water and Environment Management Series*. Young Researches, 2004. International Water Association (IWA) Publishing. ISSN 1476-1785. 2004. p.259-266.
- MYNENI, S.C.B. et al. Imaging of humic substance macromolecular structures in water and soils. *Science*, 1999. v.286, n.12.
- O'CONNOR, J.T. Iron and manganese. In: AWWA. *Water quality and treatment. A Handbook of Public Water Supplies*. 3. ed. 1971. Cap.11, p.378-396.
- PANKOW, J.F. *Aquatic chemistry concepts*. 1991. Oregon, Lewis Publishers.
- PLECHANOV, N. Studies of molecular weight distributions of fulvic and humic acids by gel permeation chromatography. Examination of the solute molecular composition using IR, UV, fluorescence and weight measurement as detection techniques. *Organics Geochemistry*, 1983. v.5, n.3, p.143-149.
- RICHTER, C.A.; AZEVEDO NETTO, J.M. de. *Tratamento de água: tecnologia atualizada*. 1991. São Paulo, Edgard Blücher.
- ROZEMA, T. *Toxicidade de metais em humanos*. *Revista de Oxidologia*, 1998. p.22-30, nov/dez.
- SAMPAIO, C.A. do A. *Remoção de ferro e manganês pelo pré-tratamento de águas de abastecimento com permanganato de potássio*. 1995. Campinas. p.1-148. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas.
- SANTAELLA, S.T. *Caracterização e propriedades coloidais de ácido húmico*. São Carlos. 1987. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.
- SANTAELLA, S.T. *Remoção de cor causada pela presença de substâncias húmicas em águas, empregando tratamento biológico*. 1993. São Carlos. 161p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- SCHNITZER M., KHAN, S.U. *Humic Substances in Environment*. 1972. Dekker, New York.
- SNOEYINK, V.L.; JENKINS, D. *Water chemistry*. 1980. New York, John Wiley & Sons.
- STAHL, N.S.P. *Influência do uso de carvão ativado em pó no pré-tratamento de águas de abastecimento*. Campinas. 1996. p.1-161. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas.
- STEVENSON, F.J. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 1982. New York, John Wiley & Sons.
- STUMM, W.; MORGAN, J.J. *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. 2nd ed. 1981 New York, John Wiley & Sons.
- WALDE, D.H.G. Geologia do manganês. In: *Principais depósitos minerais do Brasil*. 1985. v.2, Cap. 10, p.123-126.
- WALDE, D.H.G. Geologia do ferro. In: *Principais depósitos minerais do Brasil*. 1985. v.2, Cap. 1, p.3-6.
- WHITE, C. *Handbook of chlorination*, 1972. p.331-336.

WONG, J.M. Chlorination-filtration for iron and manganese removal. In: *Journal AWWA. Research & Technology*, 1984. p.76-79.

ZIRSCHKY, J.; CARLSON, L. Overland flow for iron removal from potable water. In: *Journal AWWA. Research & Technology*, 1984. p.80-83.