

REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO COM USO DE ZEÓLITAS

Marta Eliane Doumer⁽¹⁾

Doutora em Química Inorgânica, Mestre em Ciência do Solo, Especialista em Engenharia e Saneamento Ambiental e Graduada em Química Ambiental.

Beatriz I. Montag⁽¹⁾

Graduanda em Biomedicina

Felipe Mendes de Castro⁽¹⁾

Graduado em Química Industrial.

Joanna Ferreira Godinho⁽¹⁾

Mestra em Engenharia Química, Especialista em Engenharia e Saneamento Ambiental e Graduada em Química Industrial.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Marginal Leste, 3350 – Estados – Balneário Camboriú - SC - CEP: 20000-000 - Brasil - Tel: +55 (47) 3261-0000- e-mail: marta.d@emasa.com.br.

RESUMO

A presença de ferro e manganês em mananciais hídricos pode incorrer na presença de cor e odor, além de frequentes problemas com incrustações na tubulação. De acordo com a Portaria 888, de 4 de maio de 2021, os valores máximos permitidos para estes metais são 0,3 mg/L e 0,1 mg/L para Fe e Mn, respectivamente. Diversos métodos têm sido implementados para remoção desses metais nas Estações de Tratamento de Água (ETA), como oxidação visando a obtenção de óxidos e hidróxidos insolúveis, como aplicação de permanganato de potássio, dióxido de cloro, ozônio, peróxidos, carvão ativado e cloro. Alguns desses agentes químicos possuem o inconveniente de liberarem subprodutos prejudiciais, como no caso da pré-cloração e aplicação de peróxido. Outros acarretam custos elevados ao tratamento como o caso do carvão ativado e ozônio. Dessa forma, o uso da zeólita se apresenta como alternativa para sorção de Fe e Mn, podendo ser utilizados como material pulverizado aplicado antes da coagulação ou mesmo como meio filtrante. Neste trabalho, foram realizados ensaios em escala de bancada, com Jar Test, em ensaios de coagulação. Foram testadas zeólitas com duas granulometrias diferentes. Com uma granulometria de 635 mesh foram alcançadas remoções de até 77 % de Fe da água bruta.

PALAVRAS-CHAVE: zeólitas, Jar-Test, Ferro e Manganês, água potável.

INTRODUÇÃO

O consumo de água pelo ser humano é uma das necessidades mais primitivas para sua sobrevivência, uma vez que além de ser usada para beber é também indispensável na preparação de alimentos e em processos industriais. Por isso, é fundamental que a água esteja dentro dos padrões de potabilidade determinados pelo Ministério da Saúde, através da portaria vigente número 888, de 5 de maio de 2021, que especifica os Valores Máximos Permitidos (VPMs) de seus componentes para garantir características físico-químicas e biológicas adequadas à mesma. (VISTUBA,2010; PORTARIA N 888 DE 5 DE MAIO DE 2021).

A água bruta advinda dos mananciais tanto superficiais quanto profundos, e utilizados para o abastecimento de inúmeras cidades, habitualmente possuem contaminantes provenientes de cargas poluidoras, lançadas nos corpos hídricos como rejeitos industriais, mineração, e intervenção humana generalizada na natureza. Consonantemente, isto podendo acarretar a contaminação de rios e estuários, se acumular ao longo da cadeia trófica e prejudicar a saúde pública. Dessa forma, torna-se necessário o tratamento adequado e específico da água de acordo com as impurezas mais presentes nela. (Di BERNARDO & PAZ, 2008).

Nesse viés, dentre as espécies mais encontradas de contaminantes, estão os compostos de ferro e manganês, achados nas suas formas de precipitados, dissolvidos ou complexados com a matéria orgânica residente desses

corpos hídricos ou outros elementos. Estes metais, quando se acumulam, mesmo abaixo dos VMPs estabelecidos em 0,3 mg/L e 0,1 mg/L, para o ferro e manganês respectivamente, juntamente com a elevada dureza provocam alterações no sabor e odor da água, além de gerar problemas na rede de distribuição do sistema, como as incrustações. Além disso, estes dois elementos conferem à água um sabor amargo adstringente e coloração marrom-amarelada e turva, em decorrência de suas oxidações. (SILVEIRA, 2017 e VISTUBA,2010).

O ferro é um dos elementos mais presentes na terra, e sua presença na água acomete diversas problemáticas como a turbidez conferida à água e o crescimento de bactérias ferruginosas na rede. Já em relação ao manganês, ele traz distúrbios similares ao ferro, porém em escala mais grave, trazendo consigo uma elevada toxicidade ao ingerir. Deste modo, faz-se visível a demanda por um método de retirada efetiva destes compostos no tratamento da água para o abastecimento público. (SILVEIRA, 2017).

Os processos de remoção de ferro e manganês mais largamente utilizados são os de oxidação das espécies solúveis desses metais, os convertendo para espécies insolúveis, na forma de hidróxidos e óxidos, sendo isso por meio de oxidantes como permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, ozônio, cloramina, dióxido de cloro, carvão ativado e principalmente o cloro. No entanto, esses processos são de difícil implantação por demandarem um maior número de etapas e gerarem um aumento ainda maior dos custos operacionais de uma estação de tratamento de água. No caso do dióxido de cloro, cloramina e cloro, eles acarretam a formação de compostos secundários influenciando no pH da água e gerando problemáticas em relação ao odor e sabor, sendo que existe a possibilidade de este último formar subprodutos tóxicos, como trihalometanos, ácidos haloacéticos e halocetonas. Já em relação ao ozônio, ele apresenta pequena meia-vida, produção de compostos biodegradáveis, excessivo consumo de energia elétrica e mediação de resíduos nos meios gasosos e líquidos. E finalmente, o permanganato de potássio confere cor rosa à água e ser nocivo ao ingerir, já o peróxido de hidrogênio leva a formação de subprodutos desconhecidos, sendo que ambos são considerados oxidantes moderados. (DI BERNARDO, et al., 2011)

Diante de tantos métodos com objetivo de remoção e de tantos oxidantes comprovados desvantajosos e custosos, surge a necessidade do desenvolvimento de outra técnica que possa substituir as já utilizadas, de forma a conseguir mais resultados e eficiência na aplicação. Logo, um outro método, menos convencional para a remoção dos descritos metais seria pela utilização de zeólitas como filtro adsorvente, sendo elas materiais compostos de aluminossilicatos que permitem trocas iônicas e retirada destes compostos indesejáveis. Assim, as zeólitas surgem com a alternativa mais promissora em relação a areia e carvão ativado, que são os principais filtros adsorventes já aplicados para remoção metálica. Em termos de remoção de Fe, quando comparadas ao carvão ativado, as zeólitas apresentam melhor na remoção com valores inferiores a 0,1 mg L⁻¹. (JUSOH,2005; RAJIC,2009; AHAMAD, 2010).

OBJETIVOS

Avaliar e comparar a eficiência de zeólitas, com duas granulometrias, como alternativa para emprego de material sorvente em escala experimental (JarTest), com vistas a remoção de ferro e manganês de águas destinadas ao abastecimento público.

METODOLOGIA UTILIZADA

A água utilizada nos ensaios de sorção com Jar Test foi a água bruta captada coletada na entrada da Estação de Tratamento de Água (ETA) de Balneário Camboriú (SC). Os experimentos foram realizados em outubro de 2022. Os parâmetros turbidez, cor e pH analisados foram: 43 NTU, 158 uH e 6,97, respectivamente. A concentração de Fe varia entre 1,00 a 4,00 mg L⁻¹, para Mn a faixa fica entre 0,1-0,3 mg L⁻¹.

As concentrações de ferro e manganês foram analisadas em espectrofotômetro Vis HACH DR 6000. As concentrações de metais dissolvidos foram analisadas com kits laboratoriais. Reagente Ferover para análise de Fe pelo método Hach 8008 aprovado pela USEPA, faixa de análise de 0,02 – 3,00 mg L⁻¹. Conjunto de reagentes de manganês para método PAN (Piridil Azo Naftol), método HACH 8149, faixa de 0.006-0.700 mg L⁻¹.

Os materiais sorventes foram duas amostras de zeólitas naturais do tipo Clinoptilolita, com diferença no tamanho de partícula, 325 mesh (0,042 mm) e 0,65 g/cm³ e 635 mesh (0,020 mm) e 0,98 g/cm³. Foram utilizadas quantidades crescentes de zeólitas: 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 2,5 mg L⁻¹. As concentrações de Fe e Mn foram as mesmas para todos os ensaios, as quais foram analisadas na amostra em branco e submetidas às condições de ensaio. O equipamento utilizado foi um Jar Test Policontrol Floc Control IV. O gradiente de velocidade (s⁻¹) e tempo de rotação se resumem a seguir: 100 → 30s, 1.000 → 20s, 20 → 1200 s.

De forma preliminar foram realizados testes com sorção Fé adicionado à água deionizada e bruta com zeólita 635 mesh em concentração de 5 g L⁻¹.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

De acordo com os dados apresentados abaixo, na tabela 1, a zeólita (#635) apresentou elevados percentuais de remoção de Fe, tanto em água destilada como em amostra de água bruta, ambas com adição de ferro de forma sintética. A amostra de água bruta apresentou 1,33 mg/L de Fe, faixa normalmente observada para este manancial em análises anteriores.

Tabela 1. Teste preliminar de remoção de Ferro utilizando zeólita (mesh 635) como sorvente.

	Concentração (mg/L)		Remoção (%)
	Inicial	Final	
Água Deionizada	1,92	0,26	86
Água Bruta	4,73	0,41	91

A partir deste experimento preliminar, foram realizados testes em Jar Test, a fim de verificar a sorção de Fe e Mn por zeólitas com duas granulometrias diferentes.

A partir dos dados nas Figuras 1 e 2, observou-se maior eficiência de remoção de Fe na amostra de zeólita #635. Para ambas as amostras testadas não houve remoção de Mn, ocorrendo em alguns experimentos casos de desorção deste íon. Este fato pode ter ocorrido devido a elevação do pH mais expressiva nos experimentos com zeólita #635. Esses valores passaram de 7,06 (amostra em branco) a 8,36 com dosagens de 2,5 g L⁻¹ de sorventes, enquanto que para #325 o máximo alcançado foi de 7,64. O valor recomendado para a remoção destes metais é pH ≥ 8,0 (MARQUES *et al.*, 2017) (FIGURA 3). Valores de pH alcalinos favorecem a precipitação de metais sob a forma de óxidos, o que contribui como mecanismo de retenção e imobilização das espécies metálicas. Além disso, a zeólita #635 apresenta menor tamanho de partícula em relação à #325, tal fator favorece o contato sorvente/sorbato o que pode resultar em maiores percentuais de remoção.

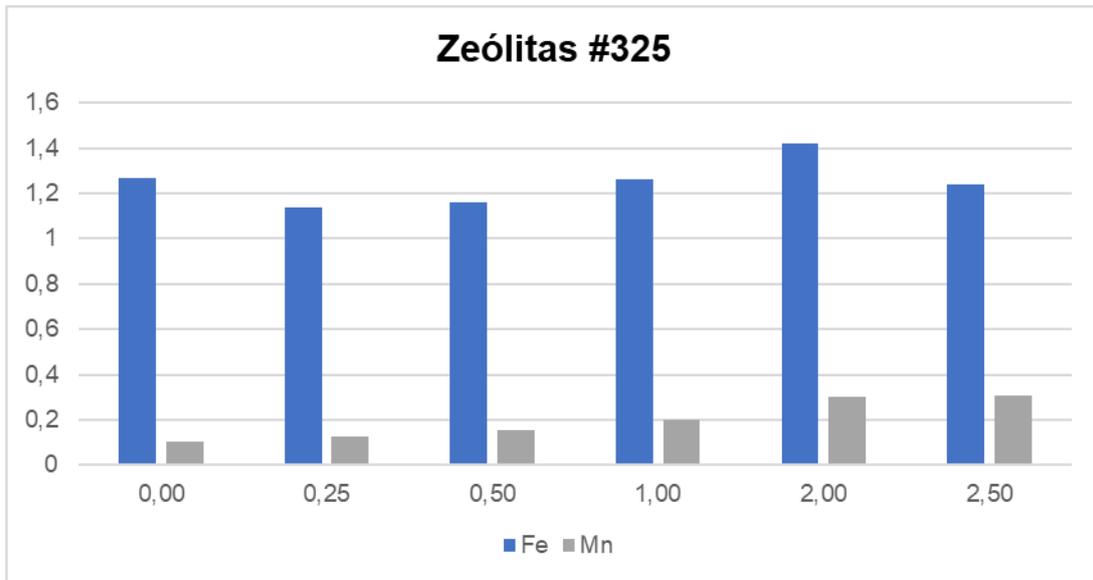


Figura 1: Concentração de Fe e Mn (mg/L) residual em água bruta tratada com zeólita de 325 mesh.

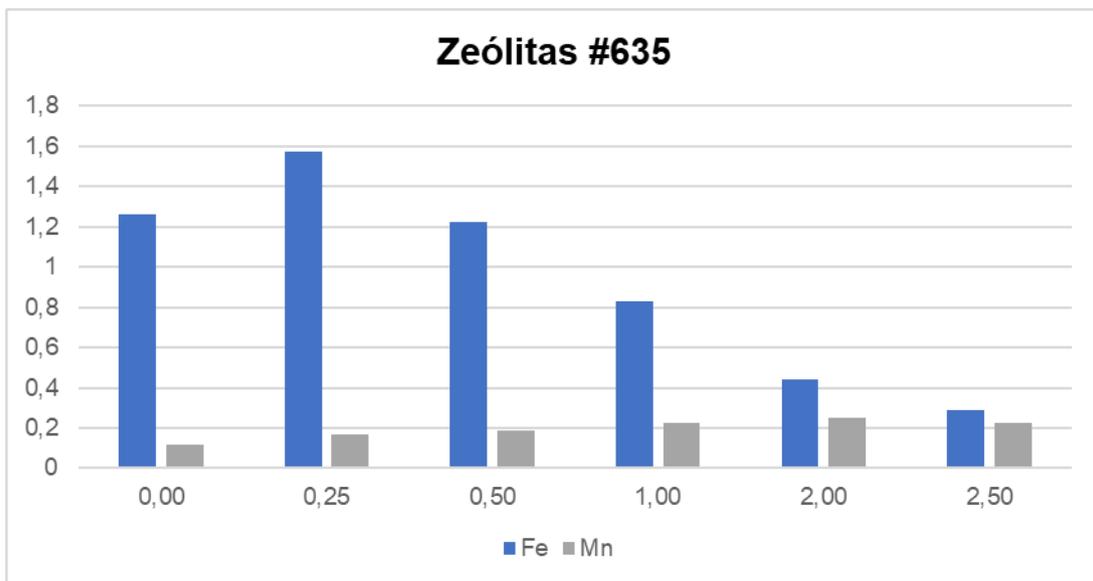


Figura 2: Concentração de Fe e Mn (mg/L) residual em água bruta tratada com zeólita de 635 mesh.

Tabela 2. Percentual de remoção de ferro utilizando zeólitas.

Zeólita (g L ⁻¹)	Remoção Fe (%)	
	#325	#635
0,25	10	-25
0,50	9	3
1,00	1	34
2,00	-12	65

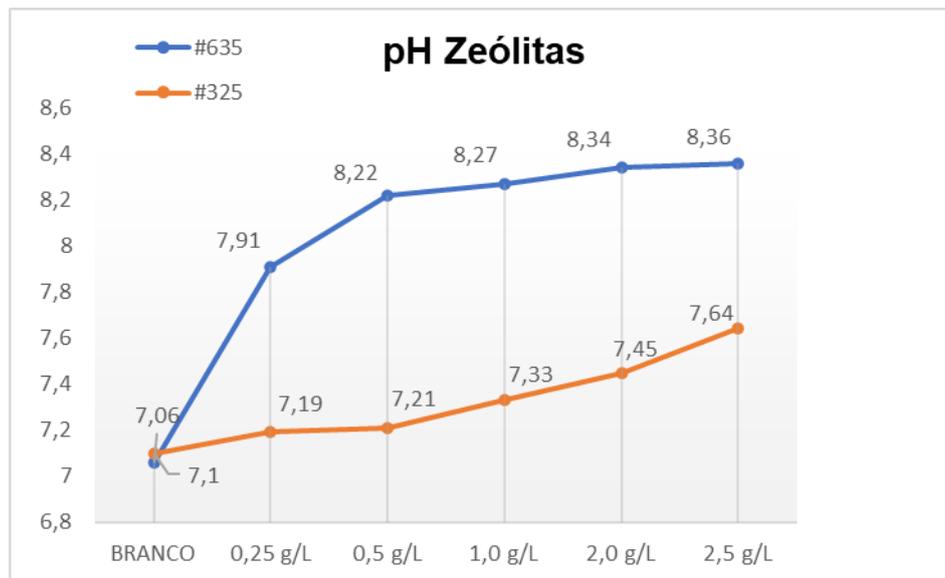


Figura 3: Valores de pH analisados na amostra em branco e com quantidades crescentes de sorventes.

Segundo Marques *et al.* (2017), deve ser realizada uma etapa preliminar de oxidação da superfície das zeólitas. Este procedimento visa oxidar o manganês, na forma de óxido, que se encontra adsorvido na camada amostra comercial a ser utilizada, conferindo maior capacidade adsorptiva ao material. A implantação dessa etapa nos estudos de sorção poderá otimizar a sorção de Mn pela zeólita.

Nos testes de sorção realizados por Vistuba (2010), foi observada uma tendência semelhante ao observado no presente trabalho, com baixa remoção de manganês. Entretanto, em estudos em escala piloto, o íon manganês pode ser removido com taxas de 80%, tendo a zeólita como meio filtrante.

CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

Dentre as zeólitas testadas, a zeólita com 635 mesh de tamanho de partícula apresentou melhores índices de retenção de ferro, com valores máximos de 77%. Nas condições experimentais, houve a ressolubilização de Mn.

Como perspectivas futuras, testes em colunas filtrantes, escala de bancada, serão testadas a fim de verificar a capacidade de remoção de Fe e Mn e implementar a zeólita como camada filtrante na ETA Balneário Camboriú.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABES, 10., 2017, São Paulo. **Anais eletrônicos** [...] São Paulo: ABES, 2017. p. 1 - 8. Disponível em: <https://www.abes-dn.org.br/anais eletronicos/trabalhos.php?evento=36&grupo=1&pagina=9>. Acesso em: 25 out. 2022.
2. AHAMAD, K. U.; JAWED, M. Kinetics, equilibrium and breakthrough studies for Fe(II) removal by wooden charcoal: A low-cost adsorbent. *Desalination*, v. 251, p. 137-145, 2010
3. BRASIL, Ministério da Saúde, Diário Oficial da União, Portaria número 888, de 4 de maio de 2021, ed. 85, p.127
4. DI BERNARDI, Luiz; DANTAS, Angela Di Bernardi; VOLTAN, Paulo Eduardo Nogueira; *Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água*, ed, São Carlos, SP: LDiBe, 2011.
5. JUSOH, A. bin.; CHENG, W. H.; LOW, W. M.; NORA'AINI, A.; NOOR, M. J. M. M. Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon. *Desalination*, v. 182, p. 347- 353, 2005.
6. MARQUES, C. G. P.; JEANETTE, B. de S.; SILVEIRA, H. A.; VIDAL, C.M. de S.; WIECHETECK, G.K. - Remoção de ferro e manganês de águas de abastecimento público empregando filtração adsortiva por carvão ativado e zeólita. *In: CONGRESSO*
7. RAJIC, N.; STOJAKOVIC, D.; JEVTIC, S.; LOGAR, N. Z.; KOVAC, J.; KAUCIC, V..Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia. *Journal of Hazardous Materials*, v.172, p. 1450-1457, 2009.
8. SILVEIRA, H. A. Remoção de Ferro e Manganês através de filtração adsortiva em Zeólitas, em escala de bancada e unidade de filtração piloto. Tese (Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental - Setor de Ciências Agrárias e Ambientais, Universidade Estadual do Centro-Oeste. Irati, p. 01-112. 2017.
9. VISTUBA, J. P.. Remoção de ferro e manganês de água de abastecimento por meio de filtração adsortiva. 2010. 110p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.