

## artigos técnicos

### Remoção de cor, de ferro e de manganês em água com matéria orgânica dissolvida por meio da pré-oxidação, coagulação, filtração e adsorção em carvão ativado granular

*Removal of color, iron and manganese in water containing dissolved organic matter by pre-oxidation, coagulation, filtration and adsorption in granular activated carbon*

Angela Di Bernardo Dantas (\*)

Engenheira Civil com mestrado, doutorado e pós-doutorado em Hidráulica e Saneamento pela EESC/USP, docente do Mestrado em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto, UNAERP, e diretora técnica da Hidrosan Engenharia.

Cristina Filomena Pereira Rosa Paschoalato

Engenheira Química com mestrado e doutorado em Hidráulica e Saneamento pela EESC/USP e docente do Mestrado em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto, UNAERP.

José Olivier Figueiredo

Engenheiro Mecânico e Mestre em Tecnologia Ambiental pela UNAERP.

Marcos Henrique Centurione Ramos

Biólogo e Mestre em Tecnologia Ambiental pela UNAERP. Professor universitário das Faculdades Integradas FAFIBE e coordenador pedagógico do centro Paulo Souza de Barretos.

Endereço para correspondência (\*):

Av. Miguel Damha, 1000, São Carlos/SP CEP: 13565-814

Email: angeladb@terra.com.br

Data de entrada: 03/08/2010 Data de aprovação: 17/03/2011

#### RESUMO

A matéria orgânica dissolvida (MOD) presente em mananciais facilmente se associa com metais como o ferro e o manganês, formando complexos. Quando complexados com a MOD, a remoção destes metais em ciclo completo (coagulação, floculação, sedimentação e filtração) ou por filtração direta (coagulação e filtração) não é eficiente e necessita o uso adicional da oxidação, ou/e adsorção em carvão ativado, ou/e filtração em membranas. Neste trabalho foi estudada a eficiência da oxidação com o cloro precedida de coagulação, filtração em areia e adsorção em carvão ativado granular (CAG) na remoção de cor, de ferro e de manganês em água com elevada concentração de MOD. A água de estudo foi preparada a partir da mistura da água bruta do rio Itapanhaú (Bertioga, SP) com soluções de sulfato ferroso e de sulfato manganoso, resultando concentrações de ferro de 3,20 mg/L e de 0,80 mg/L de manganês. Os ensaios foram feitos em jarreste com o uso de filtros de laboratório (de areia e de CAG). As amostras de água obtidas após cada etapa do tratamento foram submetidas à ultrafiltração em membrana de 5 kDa para a investigação da complexação dos referidos metais em função do tamanho molecular aparente da MOD. Os resultados obtidos indicaram que – sob condições ótimas de coagulação, com obtenção de água filtrada com cor aparente inferior a 1 uH e turbidez inferior a 0,50 uT – praticamente não houve remoção do manganês. A pré-oxidação com o cloro também não foi eficiente na remoção

do manganês, mesmo quando utilizadas elevadas dosagens de cloro e tempo de contato de 30 min; ademais, nesta condição de estudo, houve formação significativa de subprodutos orgânicos halogenados. Os ensaios de ultrafiltração mostraram que o ferro complexou preferencialmente com moléculas de MOD com tamanho molecular aparente superior a 5 kDa, enquanto o manganês, provavelmente, formou complexos com a MOD com tamanho molecular aparente inferior a 5 kDa. Apenas no ensaio de coagulação, filtração em areia e filtração em CAG foram obtidas concentrações dos metais inferiores aos valores máximos permitidos na Portaria 518/2004.

#### ABSTRACT

The dissolved organic matter (DOM) in colored water sources associates easily with metals such as iron and manganese, forming complexes. When complexed with DOM, the removal of these metals in a conventional treatment (coagulation, flocculation, sedimentation and filtration) or by direct filtration (coagulation and filtration) is not efficient, requiring the additional use of oxidation, and/or activated carbon adsorption, and/or membrane filtration. The present work studied chlorine oxidation, coagulation, sand filtration and granular activated carbon (GAC) adsorption on the removal of color, iron and manganese in water containing high DOM content. The water for this study was prepared by mixing raw water from the Itapanhaú River (Bertioga, SP) with solutions of ferrous sulfate and manganese sulfate, resulting in concentrations of 3.20 mg/L of iron and 0.80 mg/L of manganese. Jar tests were carried out using laboratory filters (sand and GAC). The water samples obtained after each stage of the treatment were subjected to ultrafiltration through 5 kDa membranes in order to evaluate the complexation of these metals based on the apparent molecular size of the DOM. The results indicated that, under optimal conditions of coagulation, which produced filtered water with apparent color below 1 uH and turbidity below 0.50 uT, there was practically no removal of the manganese. Pre-oxidation with chlorine was also not efficient in removing the manganese, even at high dosages of chlorine and a contact time of 30 min, and there was significant formation of halogenated organic by-products in this study condition. The ultrafiltration tests indicated that iron complexed preferentially with DOM with an apparent molecular size above 5 kDa, while manganese probably formed complexes with DOM with an apparent molecular size lower than 5 kDa. Metal concentrations below the maximum limits established by Brazil Drinking Standard 518/2004 were obtained only in the coagulation, sand filtration and GAC filtration tests.

**Palavras-chave:** matéria orgânica dissolvida; ferro; manganês; tamanho molecular aparente; cloro; adsorção; carvão ativado granular.

**Keywords:** dissolved organic matter; iron; manganese; apparent molecular size; chlorine; adsorption; granular activated carbon.

### Abreviaturas

Tamanho Molecular Aparente . . . . .	(TMA)
Matéria Orgânica Dissolvida . . . . .	(MOD)
Substância Húmica Aquática . . . . .	(SHA)
Carvão Ativado Granular . . . . .	(CAG)
Carbono Orgânico Dissolvido . . . . .	(COD)
Filtro de Laboratório de Areia . . . . .	(FLA)
Subprodutos Orgânicos Halogenados . . . . .	(SHO)

## INTRODUÇÃO

A presença do ferro e manganês em águas destinadas ao abastecimento promove depósitos, incrustações, e possibilitam o aparecimento de bactérias ferruginosas nocivas nas redes de distribuição, além de ambos os metais serem responsáveis pelo aparecimento de gosto e odor e causarem surgimento de manchas em roupas e aparelhos sanitários (DI BERNARDO E DANTAS, 2005).

De acordo com a OMS (1996), as concentrações de ferro e de manganês em mananciais superficiais e subterrâneos podem atingir valores de até 50 mg/L e 1,3 mg/L, respectivamente, na forma de íons ou complexados com a matéria orgânica dissolvida (MOD).

Segundo Croué et al. (1999), os ácidos hidrofóbicos (ácidos húmicos e fúlvicos, denominados substâncias húmicas aquáticas - SHA) e os ácidos transfílicos representam de 50 a 90 % da MOD nas águas, enquanto a parcela hidrofílica representa de 20 a 30 % da MOD. Chow et al. (2005) referiram que a fonte da MOD das águas é o principal fator a determinar a composição da MOD nas diversas frações químicas e que essa composição varia durante o ano.

Os autores relataram que em algumas pesquisas em rios com MOD foram encontradas baixas porcentagens de ácidos hidrofóbicos (15 a 30%), devido à biota presente (algas, bactérias e macrófitas). Santos (2009) e Sloboda et al. (2010) usando as resinas macroporosas XAD-8 e XAD-4 fizeram o fracionamento químico da água do rio Itapanhaú – curso de água superficial localizado no município de Bertioga no estado de São Paulo – com água bruta com carbono orgânico dissolvido na faixa de 15 a 20 mg/L e cor verdadeira de 300 a 400 uH (também usado neste pesquisa para preparação da água de estudo).

Os autores, com amostra retirada desse rio, obtiveram as seguintes porcentagens fracionadas quimicamente: 46 % de ácidos hidrofóbicos (com predominância de ácidos fúlvicos); 10 % de hidrofóbicos neutros, 15 % de ácidos transfílicos, 11 % de transfílicos neutros e 18 % de compostos hidrofílicos. A alta capacidade complexante da MOD pode alterar a biodis-

ponibilidade e, também, os efeitos toxicológicos de metais em sistemas aquáticos.

Pesquisas relatadas por Burba et al. (1998) indicaram que vários metais presentes em águas superficiais e subterrâneas se associam, preferencialmente, às moléculas da fração húmica da MOD na faixa de tamanho de 1 kDa a 0,45  $\mu$ m. Os complexos formados entre as SHA e as espécies metálicas possuem diferentes estabilidades, as quais são altamente dependentes do pH, das espécies metálicas, da força iônica, da concentração de SHA, das condições redox e do tamanho molecular aparente (TMA) das SHA (BURBA et al., 1998).

Esses autores reportaram que a ultrafiltração é uma técnica simples, que não exige o uso de reagentes que poderiam interferir nos resultados do fracionamento físico das SHA. A ultrafiltração seqüencial em múltiplos estágios e fluxo tangencial foi usada em várias pesquisas para reduzir a polidiversidade das SHA e permitir a caracterização de suas interações metálicas (BURBA et al., 1995, ROCHA et al., 2000, SARGENTINI et al., 2001 e ARAÚJO et al., 2002).

Em seu trabalho, Burba et al. (1995), concluíram que as espécies de ferro se associaram principalmente com as moléculas com TMA entre 100 kDa e 0,45  $\mu$ m, enquanto para as espécies cobre, manganês, níquel e zinco, as maiores porcentagens dos metais foram encontradas em fração menor que 1 kDa. Araújo et al. (2002) observaram haver uma relação direta entre as porcentagens de carbono orgânico dissolvido (COD) e os metais originalmente complexados nas diferentes frações das SHA de água com MOD.

Os referidos autores reportaram, ainda, que as maiores porcentagens de espécies metálicas complexadas nas SHA estão nas frações com maiores porcentagens de COD. Quando complexados com a MOD, a remoção de metais em ciclo completo (coagulação, floculação, sedimentação e filtração) ou por filtração direta (coagulação e filtração) não é eficiente e requer uso adicional da oxidação e/ou adsorção em carvão ativado, e/ou filtração em membranas. Trabalhos realizados por Knocke et al. (1987) e Potgieter et al. (2005) mostraram haver influência das características da MOD (TMA e fração química) na remoção dos metais ferro e manganês complexados em águas com elevados teores de MOD. Moruzzi et al. (2001) – que estudaram a remoção de ferro (concentração de 3,5 mg/L) e de manganês (concentração de 0,25 mg/L) em água contendo ácido húmico da Aldrich, utilizando a flotação por ar dissolvido conjugada à oxidação com cloro e filtração (filtro de papel Whatman 40) – concluíram que os processos estudados foram eficientes na remoção dos metais complexados (remoção de 80% do manganês e de 98% do ferro).

Potgieter et al. (2005) estudaram diferentes técnicas de tratamento, incluindo a pré-oxidação, para remoção de ferro e de manganês de água com elevada concentração de MOD, e concluíram que somente com uso de peróxido de hidrogênio em combinação com a nanofiltração puderam ser obtidos resultados satisfatórios na remoção do manganês.

A elevada eficiência obtida por Moruzzi et al. (2001) na remoção de manganês pode ser decorrente do uso de ácido

húmico como representante da MOD, uma vez que estes ácidos possuem TMA maiores que 100 kDa e que as espécies de manganês na maioria das vezes se associam com moléculas menores com TMA menor que 1 kDa. Neste caso, é provável que parte do manganês estivesse na forma de íon dissociado, facilitando a sua remoção nos processos estudados.

Outra influência das características da MOD foi reportada por Dantas et al. (2008a), ao verificarem que para obterem a mesma eficiência de remoção de cor em ensaios de filtração direta em jarreste que, para a fração com TMA menor que 30 kDa, foram necessárias dosagens de coagulante maiores que as necessárias para as frações de 30 a 100 kDa e, também, maior que 100 kDa.

Muitos cursos de água usados como fonte de abastecimento de água no Brasil que apresentam cor verdadeira elevada devido à presença de MOD, de metais e de turbidez baixa. No tratamento deste tipo de água, seja em ciclo completo ou por filtração direta – para obtenção de cor aparente inferior a 15 uH e concentração dos metais na água tratada de acordo com os valores máximos permitidos pela Portaria 518 – muitas vezes é usada a pré-oxidação com o cloro, ocorrendo à formação de subprodutos orgânicos halogenados (SOH) nocivos à saúde, tais como trihalometanos, ácidos haloacéticos, halocetonas, haloaldeídos, halopiricinas e cloro hidrato (tricloroacetaldeído).

Esse fato, entre outros trabalho, é referido por Chow et al. (2005), Paschoalato (2005), Wiechetech (2005), Marmo et al. (2010). Dantas et. al. (2008b) e Cavalari (2008) estudaram a formação de SOH devido à pré-oxidação com o cloro e com o dióxido de cloro da água do rio Itapanhaú e verificaram ter havido formação significativa de SOH. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a oxidação com o cloro, a coagulação, a filtração em areia e a adsorção em carvão ativado granular na remoção de cor, de ferro e de manganês em água com elevado teor de MOD e investigar a complexação destes metais com a MOD em função dos tratamentos propostos e a formação dos SOH após a pré-oxidação.

## MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização dos ensaios desta pesquisa, foi coletada uma amostra de 1000 L de água do rio Itapanhaú (Bertioga/SP/Brasil), que possui elevados teores de MOD. Nesta amostra, foram adicionados os volumes das soluções de sulfato ferroso e de sulfato manganoso até serem obtidas concentrações de ferro e de manganês de 0,80 e 3,20 mg/L, respectivamente – caracterizando a água de estudo. Os parâmetros analisados na água do rio Itapanhaú e na água de estudo foram turbidez, cor aparente, cor verdadeira, pH, alcalinidade, carbono orgânico dissolvido, ferro e manganês. Os seguintes equipamentos foram usados:

- Mesa agitadora: utilizada nos ensaios de pré-oxidação, modelo Tecnal – TE 420;
- Equipamento de Reatores Estáticos (jarreste): utilizado nos ensaios de tratabilidade, modelo 218/LDBE -06 Nova ética;
- Filtros de laboratório de areia (FLAs): kit composto por seis

filtros de acrílico preenchidos com 15 cm de areia e suporte para acoplamento no jarreste; no trabalho em questão foi utilizada a areia com grãos entre 0,30 e 0,59 mm e tamanho efetivo de 0,42 mm;

- Filtros de laboratório de CAG (FLCAGs): kit composto por seis filtros de acrílico preenchidos com 15 cm de carvão ativado granular (CAG) e suporte para acoplamento no jarreste; no trabalho em questão foi utilizado CAG de Babaçú, com grãos entre 0,50 a 2,0 mm;
- Turbidímetro nefelométrico: utilizado para leitura de turbidez, modelo 2100P, da Hach;
- Espectrofotômetro de leitura direta: utilizado para leitura de cor e residual de cloro livre, modelo DR/2000, da Hach;
- Potenciômetro: utilizado para leitura de pH, modelo 230A, da Orion;
- Espectrofotômetro de absorção atômica: análise de metais, modelo AA – Analyst 700, Perkin Elmer (todas as leituras de ferro e de manganês foram feitas em espectrofotômetro de absorção atômica após digestão nitro-perclórica Total-Organic Carbon Analyzer: análises de carbono orgânico dissolvido, modelo TOC 5000 A, SHIMADZU.

Para investigação da distribuição de ferro e de manganês em função do tamanho molecular aparente da MOD, foi utilizado equipamento de ultrafiltração com fluxo tangencial (foto da Figura 1) e membranas de 5, 30 e 100 kDa, todas de polietersulfonato, Vivaflow da Vivascience, e adotado o método de concentração da amostra por recirculação, descrito em Sloboda (2007): a amostra que não foi filtrada pelas membranas foi concentrada no frasco 1 e no frasco 2 obtida a amostra filtrada pelas membranas; após concentrar 90 % de seu volume inicial, foi desconectada a foi recirculação e a fração não filtrada foi coletada no frasco 3. A vazão máxima utilizada foi de até 300 mL/min com 1,5 atm de pressão. A água de estudo foi ultrafiltrada nas membranas de 5, 30 e 100 kDa e as amostras de água obtidas após os tratamentos estudados foram submetidas à ultrafiltração em membrana 5 kDa.

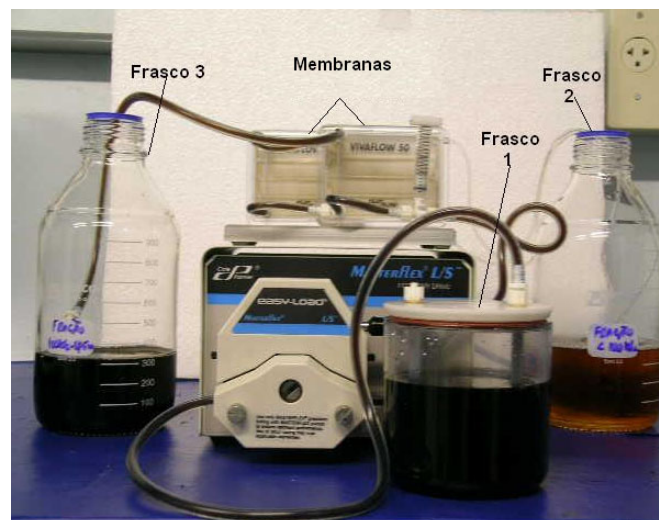


Figura 1 – Foto do equipamento de ultrafiltração



Os principais produtos químicos usados na pesquisa foram:

- **Oxidante:** cloro; solução preparada a partir da mistura de 1000 mL de água destilada e 1 g de hipoclorito de sódio, resultando uma solução com concentração em torno de 500 mg/L de cloro livre;
- **Alcalinizante:** hidróxido de sódio; solução preparada a partir da mistura de 1000 mL de água destilada e 4 g de hidróxido de sódio PA, formando uma solução 0,1 N;
- **Coagulante:** sulfato de alumínio, produto comercial líquido com 7,3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; solução preparada a partir da mistura de 1000 mL de água destilada e 20 g de sulfato de alumínio, resultando concentração de 20 g/L do produto comercial.
- **Adsorvente:** carvão ativado granular de Babaçú, com as seguintes características: Número de Iodo = 1030 mg/g; Índice de Azul de Metileno = 170 mL/g; área específica BET = 118,6 m<sup>2</sup>/g; as características do CAP foram determinadas por Martinez et al. (2011).

Foram realizadas quatro séries de ensaios, descritas a seguir.

**Série I:** Ensaios de oxidação com cloro para determinação das condições de pré-oxidação

Esta série foi feita com o objetivo de avaliar a pré-oxidação da água de estudo com cloro, em função do pH e da dosagem de cloro, na remoção de ferro e de manganês. Os valores de pH estudados foram 7,0; 7,5; 8,0; 8,5; 9,0; 9,5 e 10 (valores ajustados com a adição de hidróxido de sódio); as dosagens de cloro aplicadas foram de 20, 25 e 30 mg/L – dosagens fixadas com base no trabalho de Dantas et al. (2008b) e Cavalari (2008), e o tempo de contato foi de 30 min. Após a pré-oxidação, foram separadas duas amostras de cada situação estudada (pH x dosagem de cloro). A primeira foi utilizada para leitura do cloro residual e a segunda foi filtrada em filtro de papel Whatman 40 e membrana de 0,45 µm, e acrescido desclorante (tiosulfato de sódio) para leituras de cor verdadeira, de ferro e de manganês.

**Série II:** Ensaios de coagulação e filtração em areia para determinação da condição de coagulação

Foram feitos ensaios de filtração direta em jarreste e filtros de laboratório de areia (FLA) para construção do diagrama de coagulação (cor aparente da água filtrada em função da dosagem de coagulante e do pH de coagulação). O pH foi variado entre 4,0 e 5,5 e as dosagens de coagulante foram de 140 a 160 mg/L (valores similares aos usados em Dantas et al. 2008b). A coagulação foi efetuada com tempo de mistura rápida de 10 s e gradiente de mistura rápida de 1000 s<sup>-1</sup>. Em seguida, foi feita a filtração da água coagulada com taxa média de 50 a 70 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.d em FLA e tempo de coleta de 20 min após o início da filtração, conforme recomendações de Di Bernardo et al. (2002). No diagrama foi selecionada uma condição de coagulação considerada ótima, com obtenção de água filtrada com cor aparente inferior a 1 uH e turbidez inferior a 0,50 uT.

Com esta condição, foi efetuada a segunda parte dos ensaios, com separação de duas amostras da água filtrada, sendo uma encaminhada para ultrafiltração em membrana de 5 kDa e a outra utilizada nas leituras de cor aparente, turbidez, COD, ferro e manganês. Também foram efetuadas as leituras de ferro, de manganês e de COD das amostras ultrafiltradas em membrana de 5 kDa.

**Série III:** Ensaio de pré-oxidação, coagulação e filtração em areia para avaliar a eficiência de remoção de cor, ferro e manganês e verificar a formação de subproduto orgânicos halogenados (SOH)

Neste ensaio, a pré-oxidação foi efetuada com a dosagem de cloro fixada na Série I, a coagulação foi feita nas condições fixadas na Série II e a filtração em FLA da mesma maneira que na Série II. A água filtrada obtida nos ensaios foi separada em três amostras, das quais uma foi encaminhada para a ultrafiltração em membrana de 5 kDa, a segunda utilizada para efetuar as leituras de cor aparente, turbidez e COD, e de ferro e manganês após a digestão ácida, e a terceira desclorada com ácido ascórbico e submetida à análise cromatográfica para determinação dos SOH. Foram efetuadas também as leituras de ferro, de manganês e de COD das amostras ultrafiltradas.

Os compostos orgânicos halogenados foram determinados por cromatografia a gás com detector de captura de elétrons, de acordo com a metodologia recomendada pelos métodos 551.1 e 552 da U. S. EPA (1995a) e U.S. EPA (1995b), respectivamente. Os seguintes subprodutos foram investigados: trihalometanos: clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano, bromofórmio; haloacetônitrilas: dicloroacetônitrila, tricloroacetônitrila, dibromoacetônitrila, tribromoacetônitrila, bromocloroacetônitrila; halopicrinas: cloropicrina; haloacetonas: 1,1-dicloropropanona, 1,1,1-tricloropropanona; cloro hidrato; ácidos haloacéticos: monocloro ácido acético, monobromo ácido acético, dicloro ácido acético, tricloro ácido acético, bromocloro ácido acético, bromodicloro ácido acético, dibromo ácido acético, clorodibromo ácido acético, tribromo ácido acético.

**Série IV:** Ensaio de coagulação, filtração em areia e adsorção em carvão ativado granular para avaliação da eficiência de remoção de cor, ferro e manganês

O ensaio foi feito com a condição de coagulação fixada na Série II. Após a coagulação, as amostras foram filtradas em areia (procedimento descrito na Série II) e posteriormente submetidas à adsorção em CAG em filtros de laboratório acoplados na seqüência dos filtros de areia, conforme metodologia descrita em Paschoalato et al. (2009). Foram separadas duas amostras coletadas após a adsorção em CAG, das quais uma foi encaminhada para a ultrafiltração em membrana de 5 kDa, e a outra utilizada para efetuar as leituras de cor aparente, turbidez e COD e, após digestão ácida, de ferro e manganês.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

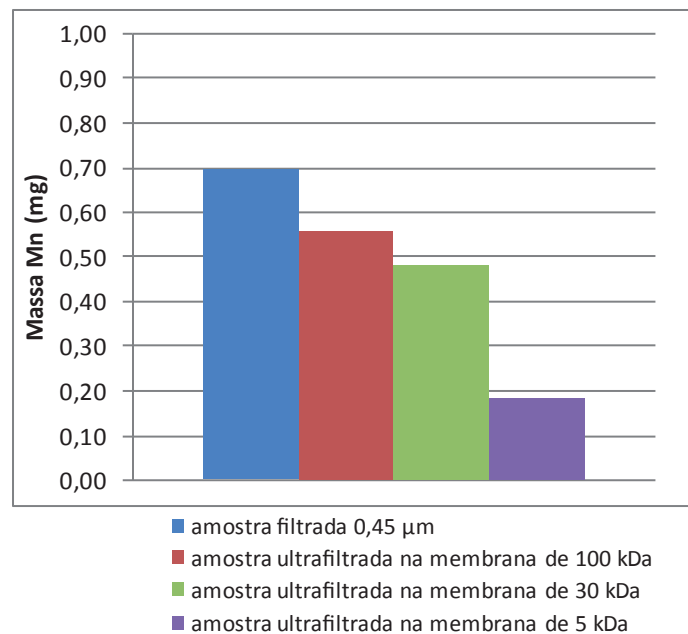
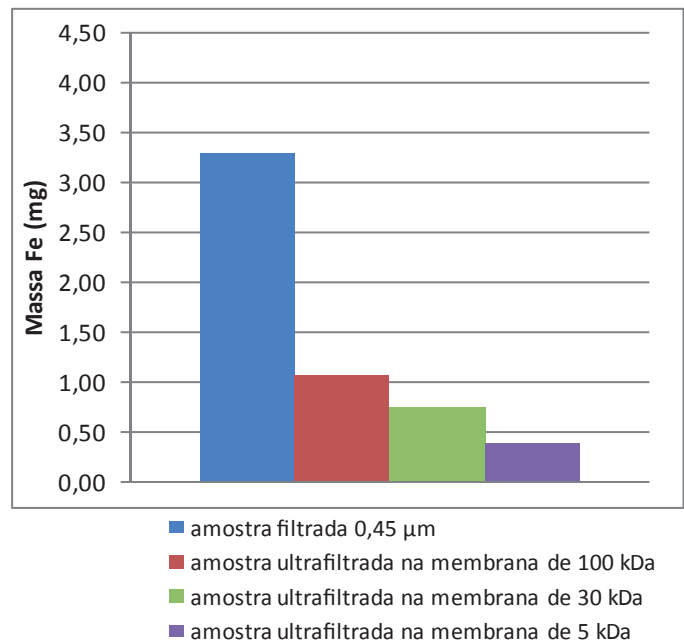
Na Tabela 1 são mostradas as principais características da água bruta do rio Itapanhaú no dia da coleta (setembro de 2009) e as faixas de valores dos principais parâmetros de monitoramento da água de estudo no período de execução dos ensaios (aproximadamente 45 dias).

**Tabela 1: Características da água de estudo**

Parâmetros	Unidade	Água bruta rio Itapanhaú	Água de estudo
pH	-	5,10	4,60 a 5,10
Cor aparente	uH	400	440 a 511
Cor verdadeira	uH	320	360 a 380
Turbidez	uT	5,90	5,80 a 12,0
Alcalinidade total	mg/L CaCO <sub>3</sub>	10,5	7,7 a 12,1
Ferro	mg/L Fe	0,820	3,155 a 3,250
Manganês	mg/L Mn	0,109	0,805 a 0,835
COD	mg/L C	15,90	15,90

Os resultados de COD e de cor verdadeira da água do rio indicaram elevada concentração de matéria orgânica dissolvida (MOD). As concentrações de ferro e de manganês, presentes na água do rio no dia da coleta, não resultaram elevadas, porém em valores acima dos máximos permitidos pela Portaria 518 de 0,30 mg/L para o ferro e de 0,10 mg/L para o manganês (Brasil, 2004). Estes resultados reafirmam a existência destes metais complexados com MOD em mananciais com cor elevada. Como a água de estudo foi preparada a partir da mistura da água do rio Itapanhaú, com volumes das soluções de sulfato ferroso e sulfato manganoso para obtenção das concentrações de ferro e de manganês em torno de 3,20 e 0,80 mg/L, respectivamente, foi verificado um aumento significativo da cor verdadeira e, conseqüentemente, da cor aparente, da referida água em relação à água bruta do rio Itapanhaú. Os demais parâmetros monitorados na água de estudo apresentaram pequena variação durante o período de execução dos ensaios.

Na Figura 2 são apresentados os resultados da ultrafiltração da água de estudo para investigação da distribuição de ferro e de manganês em função do tamanho molecular aparente da MOD. Esta figura mostra que grande parcela da massa de ferro presente na água de estudo estava complexada com moléculas de MOD com tamanho molecular aparente maior que 100 kDa. A maior porcentagem do manganês (aproximadamente 70%) foi encontrada nas frações com TMA entre 5 e 30 kDa e menor que 5 kDa. Na fração entre 5 e 30 kDa, todo o manganês estava complexado com as moléculas da MOD; no caso da fração menor que 5 kDa, não foi possível quantificar a massa exata da parcela de manganês complexada, porque parte das espécies pode estar na forma de íon. Somente com uso da membrana de 1 kDa pode ser determinada a massa de manganês na forma de íon (BURBA et al., 1995).



**Figura 2: Distribuição das massas de ferro e de manganês presentes na água de estudo em função do tamanho molecular aparente da MOD**

### Resultados da Série I

O consumo de cloro (cloro dosado – cloro residual) em função do pH está apresentado na Figura 3. Para as dosagens estudadas, os valores variaram de 18,8 a 27,3 mg/L, e com aumento da dosagem de cloro aplicado na pré-oxidação da água de estudo, houve aumento do consumo de cloro. Não foi observada alteração significativa do consumo com a variação do pH.

Foram usadas dosagens elevadas, mas os resultados indicaram que deveriam ser estudadas dosagens maiores para determinar a demanda de cloro.

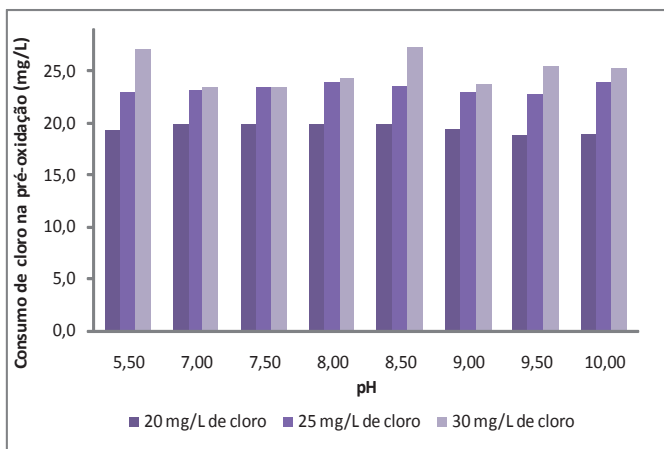


Figura 3: Consumo de cloro em função da dosagem de cloro aplicada em diferentes valores de pH

Os valores de cor verdadeira da água pré-oxidada e filtrada em membrana de 0,45 µm em diferentes condições de dosagem de cloro e pH são apresentados na Figura 4.

Pode ser observado que com aumento da dosagem de cloro de 20 para 25 e 30 mg/L, houve redução significativa da cor verdadeira da água de estudo.

Para a dosagem de 30 mg/L de cloro e valores de pH na faixa de 5,50 a 9,00 foram obtidos os menores valores de cor verdadeira (145 a 200 uH).

Nas Figuras 5 e 6 estão as concentrações de ferro e de manganês obtidas após pré-oxidação com o cloro em diferentes valores de pH, respectivamente.

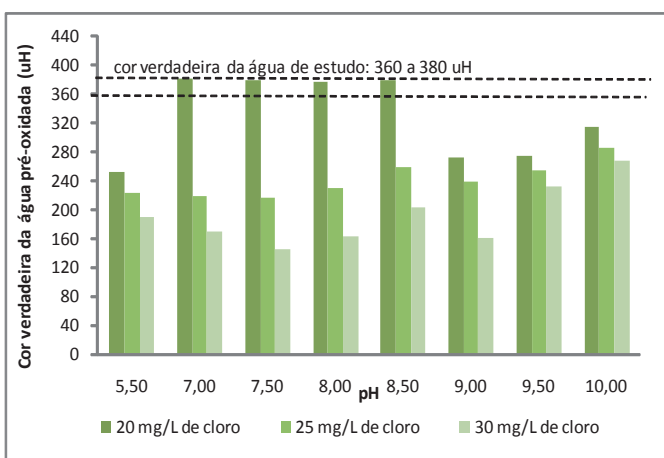


Figura 4: Cor verdadeira da água pré-oxidada e filtrada em membrana de 0,45 µm em função da dosagem de cloro aplicada em diferentes valores de pH

Com aumento da dosagem de cloro e com aumento do pH, foi significativamente aumentada a eficiência de remoção de ferro; e os melhores resultados foram obtidos com a dosagem de 30 mg/L, pH acima de 9,5 e eficiência de remoção de 76% (concentração de ferro de 0,78 mg/L).

Foi observada melhora na eficiência de remoção de manganês com o aumento da dosagem de cloro e do pH. A faixa de valores da eficiência de remoção de manganês resultou entre 30 e 55% e o melhor resultado foi obtido com a dosagem de 30 mg/L de cloro e pH de 9,0 (concentração de manganês de 0,36 mg/L). Para a oxidação de ferro e manganês, as dosagens de cloro requeridas são de 0,64 mg/mg Fe e 1,29 mg/mg Mn, o que resulta para a água de estudo a demanda teórica de cloro de 3,1 mg/L.

Os valores de demanda encontrados estão muito acima da demanda teórica, mesmo assim não foram suficientes para a oxidação total dos metais em nenhum valor de pH, fato que indica existir interferência da MOD na oxidação destes metais.

Para realização do ensaio de pré-oxidação, coagulação e filtração - Série III, foi fixada a dosagem de 27,3 mg/L (consumo máximo de cloro observado para as dosagens de cloro estudadas).

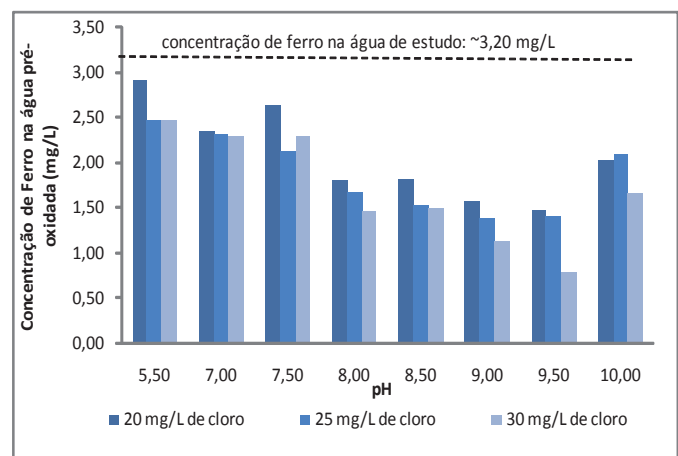


Figura 5: Concentração de ferro após pré-oxidação com cloro e filtração em membrana de 0,45 µm em diferentes valores de pH

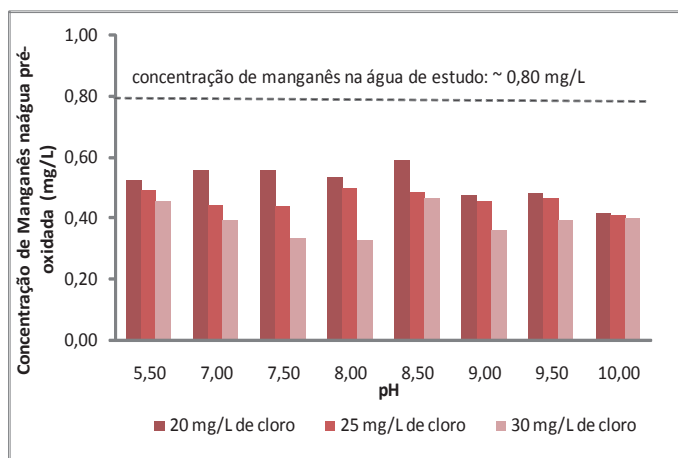


Figura 6: Concentração de manganês após pré-oxidação com cloro e filtração em membrana de 0,45 µm em diferentes valores de pH

## Resultados da Série II

O diagrama de coagulação construído com os resultados dos ensaios de coagulação e filtração em areia, no qual a cor aparente da água filtrada é função da dosagem de coagulante e do pH de coagulação, está mostrado na Figura 7.

Esta figura mostra que a região na qual foram obtidos valores de cor aparente inferiores a 1 uH resultou na faixa de valores de pH de 4,50 a 5,20 e dosagem de sulfato de alumínio de 160 mg/L do produto comercial.

Foi fixada a condição de coagulação destacada na Figura 4: dosagem de sulfato de alumínio de 160 mg/L do produto comercial líquido (ou 6,18 mg/L de alumínio), dosagem de hidróxido de sódio de 22,5 mg/L, pH de coagulação de 4,63;

turbidez da água filtrada de 0,27 uT e cor aparente da água filtrada inferior a 1 uH.

A condição escolhida foi similar às obtidas em Dantas et al (2008b) e Dantas et al. (2010) no tratamento por filtração direta do rio Itapanhaú, com dosagem de sulfato de alumínio de 130 mg/L do produto comercial líquido e pH de coagulação de 5,20, e dosagem de sulfato férrico clorado de 170 mg/L do produto comercial líquido e pH de coagulação de 4,33, respectivamente.

Com a condição de coagulação selecionada na Figura 7, foi repetido o ensaio de coagulação e filtração em areia cujos resultados estão na Figura 8. Nesta figura são apresentados os resultados em massa, de ferro, de manganês e de COD da água filtrada e desta água após a ultrafiltração em membrana de 5 kDa.

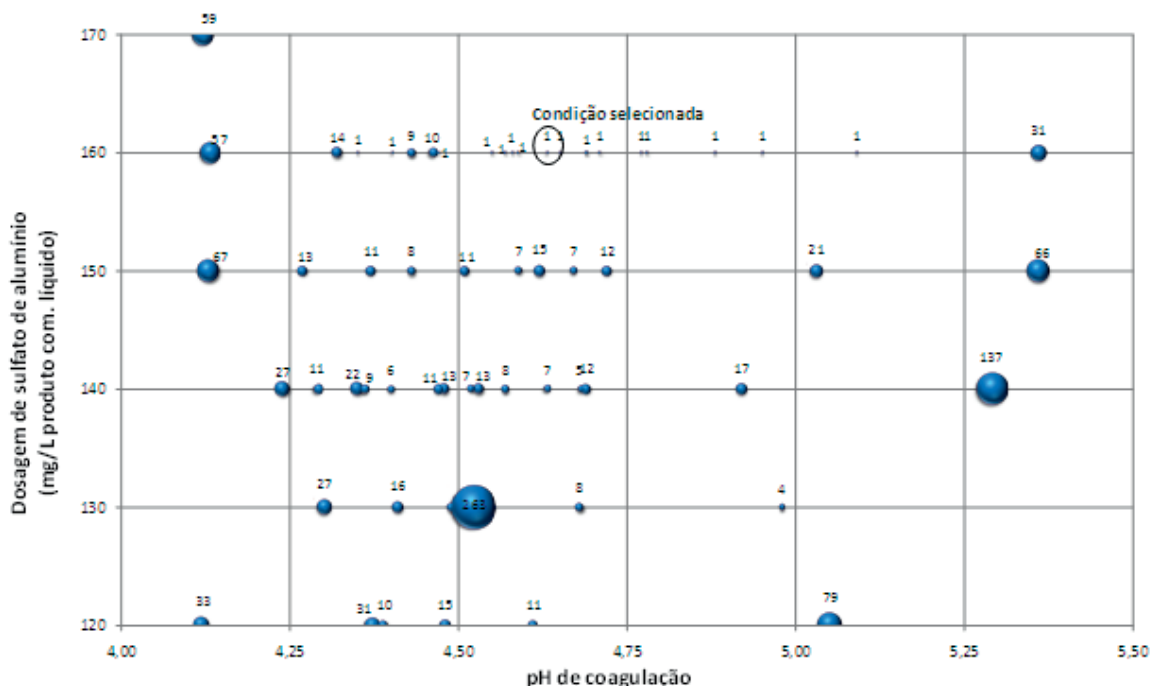


Figura 7: Cor aparente da água filtrada em areia em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH de coagulação

Para a condição de coagulação selecionada, apesar da obtenção de água filtrada em areia com cor aparente inferior a 1 uH, as concentrações de ferro e de manganês excederam os limites máximos permitidos na Portaria 518/2004 (0,30 mg/L de ferro e 0,10 mg/L de manganês), e a concentração de COD resultou elevada, por ser almejada COD inferior a 2,0 mg/L na água filtrada (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

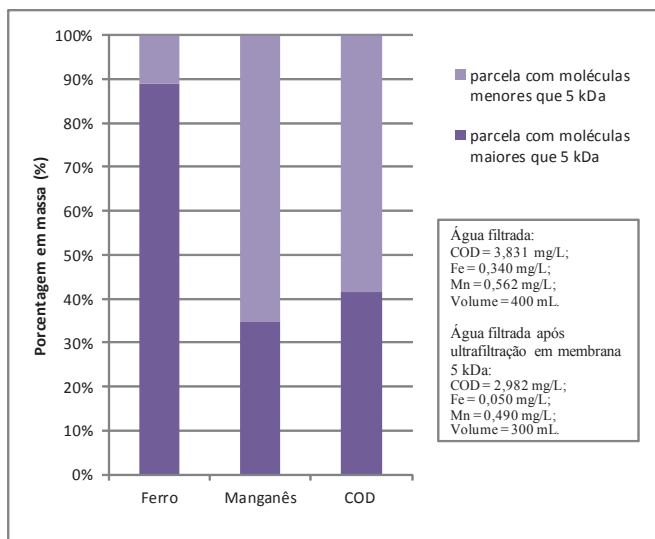
As eficiências foram de 29% na remoção de manganês e de 89% na remoção de ferro. Eficiências similares foram obtidas em Dantas et al. (2010) com o uso do sulfato férrico clorado como coagulante. Na Figura 8 pode ser observado que cerca de 90 % da massa de ferro presente na água filtrada complexou com moléculas de MOD com TMA maior que 5 kDa. Aproximadamente 65 % da massa de manganês resultou na água ultrafiltrada em membrana de 5 kDa. O COD desta amostra resultou em torno de 3,0 mg/L, indicando a presença de quantidade expressiva de moléculas com TMA menor que 5 kDa; porém não é possível afirmar se este metal estaria complexado ou na forma de íon.

Somente com a investigação da parcela com TMA menor que 1 kDa é possível ser quantificada a porcentagem de manganês complexado. Em investigações futuras essa parcela deve ser investigada.

Também é possível observar que mais da metade das moléculas de MOD presentes na água filtrada, cerca de 60%, possuem tamanho molecular aparente menor que 5 kDa.

Conforme constatado por Dantas et al. (2008a), as parcelas da MOD com os menores tamanho moleculares aparentes são mais difíceis de serem removidas por coagulação seguida da filtração.

Este fato pode ser uma explicação para a eficiência de remoção do manganês por coagulação e filtração ser bem inferior à do ferro, uma vez que este metal tende a complexar com as menores moléculas da MOD.



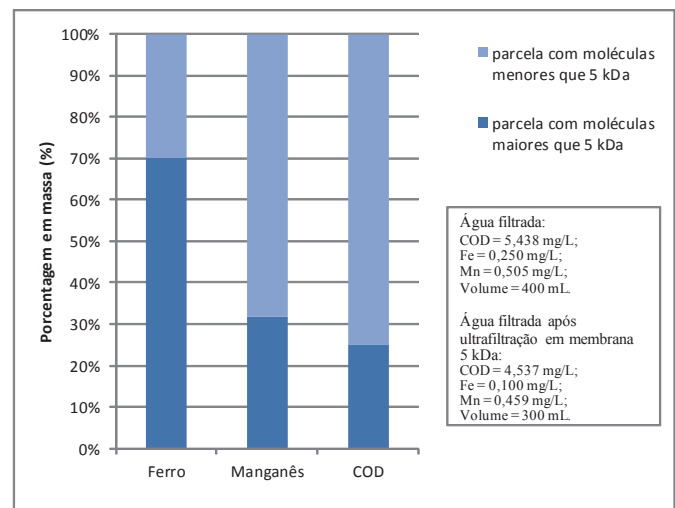
**Figura 8:** Distribuição das massas de ferro, de manganês e de COD presentes na água filtrada e na água filtrada após ultrafiltração em membrana de 5 kDa (água filtrada obtida no ensaio de coagulação e filtração em areia)

### Resultados da Série III

Os resultados do ensaio de pré-oxidação, coagulação e filtração em areia foram: pH de coagulação de 4,49, turbidez da água filtrada de 0,48 uT e cor aparente da água filtrada inferior a 1 uH. Na Figura 9 são apresentados os resultados, em concentração e em massa, de ferro, de manganês e de COD da água filtrada obtida no ensaio de pré-oxidação com cloro, coagulação e filtração em areia; e desta água após a ultrafiltração em membrana de 5 kDa. Apesar da obtenção de água filtrada com cor aparente inferior a 1 uH e turbidez inferior a 0,50 uT, a concentração de manganês na água filtrada excedeu o limite máximo permitido na Portaria 518/2004, de 0,10 mg/L, e a concentração de COD resultou elevada, acima de 2,0 mg/L. As eficiências de remoção de ferro e de manganês foram de 92% e de 36%, respectivamente, similares às obtidas no ensaio de coagulação e filtração.

Os resultados apresentados na Tabela 9 evidenciam que com a pré-oxidação com cloro houve aumento relevante de moléculas com TMA inferior a 5 kDa na água filtrada, passando de 60% para 75% em massa. Isto aumentou em 20% a porcentagem do ferro complexado nestas moléculas em relação aos resultados da Série II, sem a pré-oxidação com cloro. A porcentagem de manganês obtida na amostra ultrafiltrada em membrana de 5 kDa resultou em torno de 70%, resultado ligeiramente superior ao obtido na Série II, de 65%. O aumento das moléculas com tamanho molecular aparente inferior a 5 kDa devido à pré-oxidação com cloro pode ser uma explicação para a menor eficiência de remoção de COD nas condições estudadas.

Houve formação significativa de SOH devido à pré-oxidação da água de estudo com o cloro, conforme dados da Tabela 2.



**Figura 9:** Distribuição das massas de ferro, de manganês e de COD presentes na água filtrada e na água filtrada após ultrafiltração em membrana de 5 kDa (água filtrada obtida no ensaio de pré-oxidação com cloro, coagulação e filtração em areia)

A concentração de trihalometanos total resultou acima do limite máximo permitido pela Portaria 518 (Brasil, 2004), de 0,1 mg/L. A concentração de ácidos haloacéticos total resultou em 237,2 µg/L, superior ao valor máximo permitido pela USEPA (2001), de 60 µg/L. Houve formação significativa de cloro hidratado, com concentração na água filtrada de 85,3 µg/L. Os demais SOH resultaram abaixo do limite de detecção do método de 0,1 µg/L. Os resultados obtidos foram similares aos obtidos por Dantas et al. (2008b).

**Tabela 2:** Concentração de subprodutos orgânicos halogenados na água filtrada obtida no ensaio de pré-oxidação com cloro, coagulação e filtração

Subproduto	Concentração (µg/L)
Método USEPA 551.1	
Clorofórmio	105,02
Tricloroacetoneitrila	< 0,1
Dicloroacetoneitrila	12,58
Bromodiclorometano	< 0,1
Cloro hidratado	85,13
1,1-dicloropropanona	10,53
Cloropicrina	< 0,1
Dibromoclorometano	< 0,1
Bromocloroacetoneitrila	< 0,1
1,1,1-tricloropropanona	31,06
Dibromoacetoneitrila	< 0,1
Bromofórmio	< 0,1
Método USEPA 552	
ácidos haloacéticos	
Monocloro ácido acético	57,65
Monobromo ácido acético	< 0,1
Dicloro ácido acético	77,89
Tricloro ácido acético	98,79
Bromocloro ácido acético	< 0,1
Bromodicloro ácido acético	2,89
Dibromo ácido acético	< 0,1
Clorodibromo ácido acético	< 0,1
2,3- dácido dibromopropionico (PI)	< 0,1
Tribromo ácido acético	< 0,1



## Resultados da Série IV

Os resultados do ensaio coagulação, filtração em areia e filtração em CAG foram: pH de coagulação de 4,49, turbidez da água filtrada de 0,48 uT e cor aparente da água filtrada inferior a 1 uH.

Na Figura 10 estão apresentadas as porcentagens, em massa, de ferro, de manganês e de COD da água submetida à coagulação, filtração em areia e adsorção em CAG, após ultrafiltração em membrana de 5 kDa. Neste ensaio foram obtidas as melhores eficiências de remoção de COD, de ferro e de manganês, com produção de água após adsorção em CAG, com COD abaixo de 2,0 mg/L e concentrações de ferro e de manganês abaixo dos limites estabelecidos pela portaria 518, de 0,30 mg/L para o ferro e de 0,10 mg/L para o manganês.

De acordo com a Figura 10, praticamente todo ferro e manganês restantes na água após a adsorção em CAG resultaram amostras com TMA maior que 5 kDa.

Nesta condição, diferentemente do ocorrido nas séries II e III, prevaleceram moléculas de MOD com TMA maior que 5 kDa, indicando que a coluna de CAG contribuiu para a remoção das moléculas menores, fato que pode explicar a elevada eficiência de remoção do manganês nesta condição de tratamento.

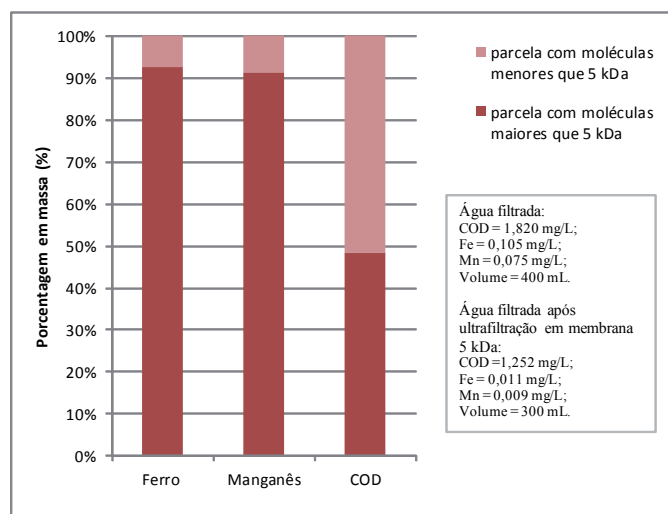


Figura 10: Distribuição das massas de ferro, de manganês e de COD presentes na água filtrada após adsorção em CAG e ultrafiltração em membrana de 5 kDa (água filtrada obtida no ensaio de coagulação, filtração em areia e adsorção em CAG)

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicaram que sob condições ótimas de coagulação, com obtenção de água filtrada com cor aparente inferior a 1 uH e turbidez inferior a 0,50 uT, não houve remoção satisfatória dos metais, principalmente do manganês.

A pré-oxidação com o cloro não melhorou a eficiência de remoção dos metais, mesmo com uso de dosagens elevadas de cloro e tempo de contato de 30 min, além de ter havido formação significativa de subprodutos orgânicos halogenados nesta condição de estudo.

A adsorção em CAG após a coagulação com sulfato de alumínio e filtração em areia foi a única condição de tratamento estudada cujos resultados atenderam ao padrão de potabilidade (Portaria 518, 2004).

Os ensaios de ultrafiltração mostraram que o ferro complexou preferencialmente com moléculas de MOD com tamanho molecular aparente maior que 5 kDa, enquanto o manganês provavelmente formou complexos com a MOD com tamanho molecular aparente inferior a 5 kDa.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Indústrias Bauminas o auxílio financeiro para realização desta pesquisa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAÚJO, A. B.; ROSA, A. H.; ROCHA, J. C. (2002). Distribuição de metais e caracterização das constantes de troca entre espécies metálicas e frações húmicas aquáticas de diferentes tamanhos moleculares. *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 6B, 1103-1107.
- Brasil (2004). Normas e padrão de potabilidade das águas destinadas ao consumo humano. Portaria no. 518 de 25 de março de 2004. Brasília.
- BURBA, P.; SHKINEV, V.; SPIVAKOV, B. Y. (1995). On-line fractionation and characterization of aquatic humic substances by means of sequential-stage ultrafiltration. *Fresenius J. Anal. Chem.* 351:74-82.
- BURBA, P.; ASTER, B.; NIFANTÉVA, T.; SHKINEV, V.; SPIVAKOV, B. YA. (1998). Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview. Part 1. Analytical fractionation by means of sequential-stage Ultrafiltration. *Talanta* 45 977-988.
- CAVALARI, L. G. P. (2008). Verificação da formação de trihalometanos decorrentes da pré-oxidação com cloro e dióxido de cloro em ensaios de ciclo completo com água contendo substâncias húmicas aquáticas. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo.
- CHOW, A. T.; GAO, S. DAHIGREN, R. A. (2005). Physical and chemical fractionation of dissolved organic matter and trihalomethane precursors: A review. *Journal of Water Supply and Technology – AQUA*. 54(8), 475-503.
- CROUÉ, J. P.; DEBROUX, J. F.; AMY, G. L.; AIKEN, G. R.; LEENHEER, J. A. (1999). Natural organic matter: structural characteristics and reactive properties. In: Singer, P. C. (ed.). *Formation and Control of Disinfection By-products in Drinking Water*. American Water Works Association, Denver, Colorado, pp. 65-94.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. (2005). Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. 2ª Edição. São Carlos, RiMa.1600 p.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P.L. (2002). Ensaios de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água. São Carlos. RiMA, 237 pp.

DANTAS, A. D. B.; SLOBODA, E.; DI BERNARDO, L.; VIEIRA, E.; VOLTAN, P. E. N. (2008A) Estudo da coagulação com cloreto férrico de águas com substâncias húmicas aquáticas de diferentes tamanhos moleculares aparentes. In: XXXI Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 2008, Santiago. Anais do XXXI Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.

DANTAS, A. D. B.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; MONTANHA, W. A. A.; TRIMAILOVAS, M. R. (2008B). Influência da Pré-Oxidação com Cloro e Dióxido de Cloro de Água contendo Substâncias Húmicas Aquáticas na Coagulação-Filtração e na Formação de Subprodutos Orgânicos Halogenados. Revista DAE. 178. set/08. Ano LXXI.

DANTAS, A. D. B.; FIGUEIREDO, J. O.; SILVA, B. M. (2010) Remoção de Metais e de Matéria Orgânica Dissolvida em Água por meio da Pré-Oxidação com Cloro, Coagulação e Filtração. In: XXXII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 2010, Punta Cana. Anais do XXXII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.

KNOCKE, W. R.; HOEHN, R. C.; SINSABAUGH, R. L. (1987) Using Alternative Oxidants to Remove Dissolved Manganese from Waters Ladens with Organics. Journal AWWA. 12: 75-79.

Marmo, C. R.; Santos, B. V. A. P.; Bresaola Júnior, R. (2010). Remoção de trihalometanos (THM) em águas de abastecimento por tratamento convencional e adsorção em carvão ativado em pó (CAP). Revista DAE. 182. jan/10. Ano LVIII.

MORUZZI, R. B.; PATRIZZI, L. J.; REALI, M. A. P. (2001) Remoção de Ferro e Manganês complexados com ácido húmico presentes em águas para abastecimento utilizando a flotação. In: 21º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental, João Pessoa, ABES.

Organização Mundial de Saúde – OMS (1996). Guidelines for Drinking-Water Quality. Health Criteria and Other Supporting Information. Volume 2. Geneve SW.

PASCHOALATO, C. F. P. R. (2005). Efeito da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração na formação de subprodutos orgânicos halogenados em água contendo substâncias húmicas. São Carlos, 2005, 148 p. Tese (doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

PASCHOALATO, C. F. P. R.; DANTAS, A. D. B.; ROSA, I. D. A.; FALEIROS, R. J. R.; DI BERNARDO, L. (2009) Uso

de Carvão Ativado para remoção dos Herbicidas Diuron e Hexazinona de Água. Revista DAE. 179. jan/09. Ano MMIX.

POTGIETER, J. H.; POTGIETER-VERMAAK, S. S.; MODISE, J.; BASSON, N. (2005) Removal of iron and manganese from water with a high organic carbon loading. Part II: The effect of various adsorbents and nonfiltration membranes. Water, Air, and Soil Pollution 162: 61–70.

ROCHA, J. C.; ZARA, L. F.; ROSA, A. H. (2002). Substâncias Húmicas: Sistema de Fracionamento Sequencial por Ultrafiltração com base no Tamanho Molecular. Quim. Nova, Vol. 23, No. 3, 410-412.

SANTOS, C. T. (2009). Influência do tamanho molecular aparente de substâncias húmicas aquáticas na eficiência da coagulação por hidroxocloreto de alumínio. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.

SARGENTINI, E. J.; ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; ZARA, L. F.; SANTOS, A. (2001) Substâncias Húmicas Aquáticas: Fracionamento Molecular e Caracterização de Rearranjos internos após complexação com íons metálicos. Química Nova. Vol. 24, No. 3, 339-344.

SLOBODA, E. (2007). Influência do tamanho molecular aparente das substâncias húmicas aquáticas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio e cloreto férrico. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, Brasil.

SLOBODA, E.; SANTOS, C. T.; DANTAS, A. D. B.; DI BERNARDO, L.; VIEIRA, E. M. (2010) Color removal by coagulation from water containing aquatic humic substances with different apparent molecular size. In: The World Conference on Humic Substances and Natural Organic Matter. 15th International Humic Substances Society Meeting, Tenerife. Canary Islands.

U. S. EPA (1995a) Method 551.1. Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection. CD-ROM Revisão 1. Set. Ohio, USA.

U. S. EPA (1995b) Method 552. Determination of haloacetic acids and dalapon in, in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron-capture detection. CD-ROM Revisão 1. Set., Ohio, USA.

U.S. EPA (2001) Disinfection Byproducts: A Reference Resource. Disponível em: [http://www.epa.gov/envirofw/html/icr/gloss\\_dbp.html](http://www.epa.gov/envirofw/html/icr/gloss_dbp.html). Acesso em 14 de fev. 2011.

WIECHETECK, G., K. (2005). Remoção de Substâncias Húmicas em Tratamento de Água por Meio da Pré-oxidação e Dupla Filtração. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil.