

I-341 - REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS EM AMOSTRAS SINTÉTICAS DE ÁGUA ATRAVÉS DE FILTRAÇÃO ADSORTIVA COM ZEÓLITAS

Débora de Melo Bastos⁽¹⁾

Acadêmica de Engenharia Ambiental, pela Universidade de Santa Cruz do Sul.

Liliane Marquardt

Professora do Departamento de Engenharias da Universidade de Santa Cruz do Sul.

Endereço⁽¹⁾: Rua Peru, 299 - Pedreira – Santa Cruz do Sul - RS - CEP: 96845-151 - Brasil - Tel: (51) 3711-6699 - e-mail: deborambastos@live.com

RESUMO

No Brasil, estações de tratamento de água enfrentam frequentemente problemas de excesso de ferro e manganês, resultando na necessidade de etapas, durante o processo de tratamento, que visem à remoção destes compostos. A presença destes metais pode acarretar problemas de incrustações em tubulações, manchas em tecidos, desencadeamento de doenças por acumulação no organismo humano e principalmente problemas de cor e odor na água, quando em elevadas concentrações. Objetivando avaliar a capacidade de remoção de ferro e manganês através de filtração adsortiva, foi construído um filtro em escala de bancada, de fluxo descendente, onde foi empregado o uso de zeólitas como meio filtrante principal. Foram realizadas análises de concentração de ferro e manganês nas amostras brutas e após filtração, e ainda análises de turbidez e pH. Observou-se que as zeólitas apresentaram remoção dos compostos de manganês, com redução de 99% da concentração inicial. Já a remoção de ferro apresentou uma eficiência de 78,5% em média de remoção do metal. Análises futuras precisam ser realizadas a fim de avaliar outras variáveis que podem interferir na eficiência das zeólitas para remoção de ferro e manganês, assim como a melhor configuração para utilização do material em escala real.

PALAVRAS-CHAVE: Zeólitas, Ferro, Manganês, Amostras sintéticas, Água.

INTRODUÇÃO

Corriqueiramente estações de tratamento de água têm sua eficiência comprometida devido a problemas causados pela presença de metais dissolvidos nos corpos de captação, como por exemplo, o ferro e o manganês. A presença destes metais em específico pode acarretar problemas de incrustação, depósitos de sedimentos no interior de tubos e canalizações, redução na capacidade de transporte de líquidos, acumulação no organismo humano, manchas em tecidos e principalmente problemas de cor e odor na água, além de favorecer o surgimento de bactérias ferruginosas [1,2,3].

Muitas vezes as tecnologias tradicionais de tratamento de água para abastecimento humano, não são suficientes para alcançar os padrões desejados de concentração desses metais, com isso, se faz necessário a inclusão de etapas durante o processo de tratamento que visem à remoção dos mesmos de forma mais rápida e eficiente [4,5].

A Portaria 2.914/2011, do Ministério da Saúde apresenta a tabela de padrões organolépticos de potabilidade e estabelece os valores máximos permitidos (VMP) para ferro e manganês em águas para consumo humano, objetivando que o produto final entregue a população esteja em concentrações aceitáveis para não causar danos, sendo o limite de 0,3 mg/L-1 para ferro e 0,1 mg/L-1 para manganês [6].

Estes metais são constituintes naturais do solo, minerais e das rochas, por isso são facilmente encontrados em locais de captação, estando presentes principalmente em águas subterrâneas devido à dissolução do minério pelo gás carbônico da água. Em águas superficiais a presença destes metais está associada ao carregamento de solo e dos processos de erosão das margens, principalmente em estações chuvosas [7].

O ferro é encontrado, em água naturais, principalmente sob as formas de bicarbonato ferroso ($\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$), hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) e sulfato ferroso (FeSO_4) [2]. Já o manganês possui ocorrência natural em

diversos tipos de rochas, principalmente nas metamórficas e sedimentares, não tendo gosto ou cheiro característico, e não ocorre no ambiente como um metal puro, e sim combinado com outras substâncias [8].

As águas que contêm ferro dissolvido sob forma de bicarbonatos ferrosos e que estão na ausência de oxigênio possuem aparência límpidas e agradáveis, entretanto, após contato com o ar, o bicarbonato oxida-se e precipita-se, ocasionando assim o mau aspecto, conferindo coloração avermelhada à água e outros inconvenientes, como sabor "metálico", e ainda o desenvolvimento de bactérias ferruginosas [3].

O processo de remoção de compostos de ferro e manganês normalmente é feito através de processos oxidativos, onde é empregado o uso de agentes oxidantes como cloro, permanganato de potássio e também o uso de oxigênio atmosférico, seguido de processos de separação sólido/líquido. A utilização destes agentes proporciona a precipitação dos compostos, fazendo assim com que seja possível a remoção por processos de sedimentação, filtração, ou ainda a combinação destes dois processos.

A utilização de cloro como agente oxidante apresenta eficiência, mas resulta em custos operacionais mais elevados, embora este oxidante reaja com o ferro em faixas de pH mais baixas e em menor tempo. Já a oxidação com emprego de permanganato de potássio apresenta inconvenientes de âmbito econômico e de qualidade de água, uma vez que qualquer excesso desta substância gera coloração indesejada na água. Ainda se os óxidos formados tiverem tamanho reduzido, se faz necessária a utilização de coagulantes e floculantes, de forma a possibilitar a aglomeração das partículas e a formação de flocos com tamanhos suficientes para serem retidos por filtração [4,9].

O tratamento com emprego de oxigênio é um dos métodos mais eficazes para a oxidação de ferro, devendo ser realizado em pH acima de 7, em vista de que em pH abaixo deste valor a reação se torna mais lenta. Entretanto, para a precipitação do manganês deve-se trabalhar em pH mais elevado, já que a reação apresenta melhor eficiência em pH maiores que 8 [10]. Na oxidação utilizando oxigênio, podem ser utilizados aeradores de bandeja ou equipamentos para injeção de ar, precedido de um tanque de decantação ou sedimentação para que seja possível a remoção do precipitado, ou também por um sistema de filtração para a retenção das partículas [9].

Além dos métodos tradicionais de oxidação seguido de filtração, é possível realizar a remoção dos compostos de ferro e manganês através do emprego de membranas de nano e micro filtração. Entretanto, estes métodos não são usualmente empregados devido ao seu elevado custo em detrimento aos processos mais simples. Apesar de frequentemente as estações de tratamento de água enfrentarem problemas com a presença de ferro e manganês, a abordagem tecnológica continua sendo feita da forma tradicional, ou seja, privilegiando os processos oxidativos em detrimento da remoção sólido-líquido [5].

Visando uma nova abordagem ao problema, outra forma de remoção de Fe e Mn vem sendo empregada por apresentar baixo custo e ser de fácil operação. A utilização de filtração concomitante com adsorção, utilizando um material adsorvente adequado vem apresentando resultados promissores na resolução da problemática. Entre os materiais que pode ser utilizado para remoção de metais através deste processo estão as zeólitas naturais ou sintéticas, ativadas, onde por meio da utilização de um meio filtrante à base deste material é possível realizar a remoção dos compostos através do processo adsorativo [11].

As zeólitas são um grupo de aluminos silicatos cristalinos, geralmente contendo alcalinos e alcalinos terrosos como contraíons. Consiste basicamente em uma rede de poliedros com tetraedros do tipo $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ligados por oxigênios comuns, formando as unidades primárias com poder adsorativo [12].

São substâncias de alto peso molecular e que possuem habilidades de trocar um íon por outro, fazendo com que vários íons sejam atraídos e mantidos. A estrutura das zeólitas possibilita a transferência de matéria entre seus espaços intracristalinos, ficando limitada ao diâmetro de seus poros. Sua capacidade adsorativa é resultante da sua alta área superficial e de sua carga negativa nos canais de sua estrutura, o que permite a atração de compostos, como os metais pesados.

As zeólitas (Figura 1) têm a capacidade de realizar a troca de íons presentes na água, sendo excelentes para a remoção de íons metálicos, devido às suas propriedades físico-químicas, tais como, cristalinidade, estabilidade térmica, cadeia bem definida, seletividade iônica, etc [13].



Figura 1: Zeólitas (ZF).

Com base no exposto, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar a eficiência do emprego das zeólitas para remoção de ferro e manganês presentes em amostras sintéticas de água.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do experimento foi utilizado um sistema piloto, de bancada, construído em acrílico, com dimensões de 15x10x80 cm, onde a entrada da solução foi feita pela parte superior, e a coleta das amostras na parte frontal inferior com o auxílio de uma torneira.

Objetivando minimizar a criação de caminhos preferenciais, foi inserida uma placa de acrílico perfurada na entrada superior para que fosse possível realizar a distribuição da solução de forma uniforme no sistema.

Materiais filtrantes

Para evitar a perda de material (zeólitas), utilizou-se 10 cm de cascalhos na base do filtro, seguidos de 15 cm de brita de duas granulometrias diferentes que serviram como material suporte a fim de evitar a dispersão do meio filtrante objeto do estudo.

Inicialmente, foi utilizada uma camada de 15 cm de zeólitas do tipo ZF, com especificações técnicas conforme Tabela 1 [14]. Também foram feitos testes com camadas de 20 e 25 cm para avaliação de influência da área de contato.

Tabela 1: Características zeólitas ZF – Hidroquim

| Parâmetros | Zeólitas ZF |
|--------------------------|---|
| Cor | Marrom escuro |
| Densidade aparente | 0,98 g/cm ³ |
| Estado físico | Sólido |
| Expansão na retrolavagem | 20 a 30% |
| Granulometria | 0,4 a 1,0 mm |
| Ponto de fusão | 1300 °C |
| Taxa de filtração | 10 a 15 m ³ /m ² .h |
| Taxa de retrolavagem | 25 a 35 m ³ /m ² .h |
| Válidade | 3 anos |

Após a camada de zeólitas, inicialmente foi adicionada uma camada de 5 cm de areia grossa para auxiliar na retenção de possíveis partículas precipitadas na solução. Posteriormente ao primeiro teste, foi adicionada uma camada de 10 cm de areia fina com o objetivo de proporcionar maior resistência na passagem das amostras, aumentando assim o tempo de contato (Figura 2). Todos os materiais passaram por lavagem prévia com água para minimizar possíveis interferências no sistema.

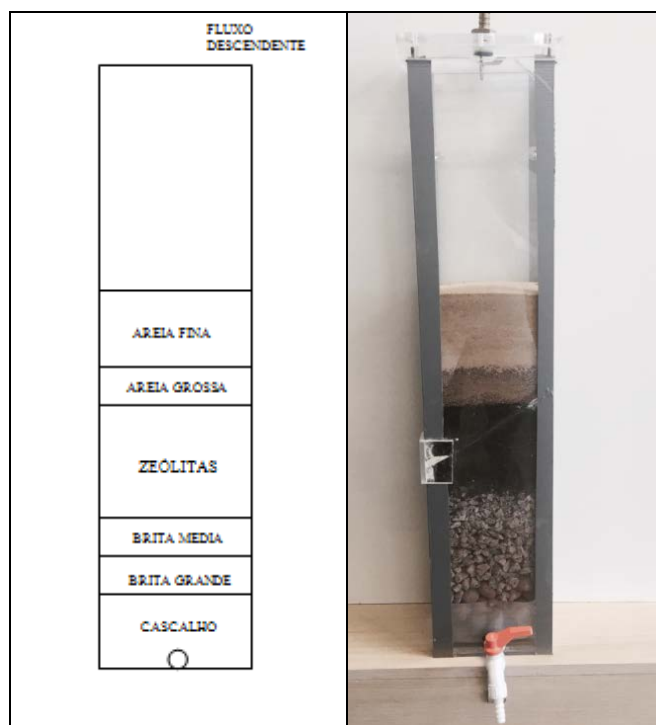


Figura 2: Sistema piloto com meios filtrantes.

Preparo da solução

Para avaliar a eficiência de remoção de ferro e manganês no sistema piloto, foram utilizadas soluções sintéticas preparadas em laboratório a partir de água deionizada e reagentes químicos. Por apresentarem melhor solubilidade com a água, optou-se por utilizar como reagente sulfato de ferro (OSO) 7H₂O P.A. e sulfato de manganês (OSO) H₂O P.A. A correção de pH foi feita utilizando hidróxido de sódio em concentração de 10%.

Análises

As análises foram realizadas em amostras da solução bruta e após passagem pelo filtro, em fluxo de batelada de 2 litros de amostra, onde foram avaliados os parâmetros de concentração de ferro e manganês na Central Analítica da UNISC, utilizando a metodologia de análises ICP. Além disso, foram realizadas no Laboratório do Curso de Engenharia Ambiental da UNISC análises de pH e turbidez.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os primeiros testes foram realizados utilizando a configuração inicial de 15, 20 e 25 cm de zeólitas seguidos de uma camada de 5 cm de areia grossa, com pH da solução em 8. Conforme pode ser observado na Figura 3, a remoção de ferro não foi eficiente em nenhuma das configurações, apresentando aumento da concentração no segundo teste, o que pode estar relacionado ao carregamento de material residual do processo de fabricação das zeólitas, já que óxidos de ferro são utilizados no processo.

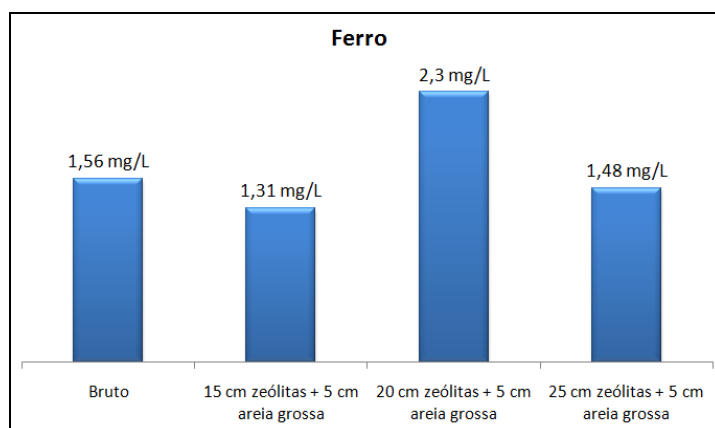


Figura 3: Remoção de ferro em diferentes espessuras de zeólitas.

Já o manganês apresentou remoção em todas as configurações, ficando com concentrações menores que $0,02 \text{ mg/L}^{-1}$, resultando em uma eficiência de 99,2% em todas as configurações (Figura 4).

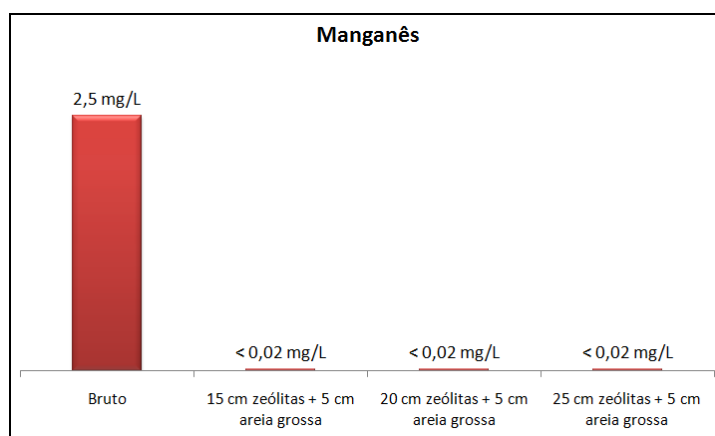


Figura 4: Remoção de manganês em diferentes espessuras de zeólitas.

Após os primeiros testes, observou-se que a solução estava passando pelo filtro de forma rápida, pois a areia grossa não apresentou resistência na percolação do fluido. Com o intuito de proporcionar maior tempo de contato da amostra com o leito de zeólitas foi adicionado uma camada extra de 10 cm de areia fina, utilizando a configuração de 20 cm de zeólitas.

Utilizando esta configuração, avaliou-se a eficiência do material para concentrações mais altas dos compostos. Como pode ser observado na Figura 5, houve significativa melhora na remoção de ferro ao proporcionar uma percolação mais lenta, apresentando eficiência de remoção de em média 78,5%, comprovando a influência do tempo de contato na reação.

Houve também melhora da eficiência de remoção ao aumentar a concentração de ferro na solução. Este fato está relacionado a disponibilidade de íons metálicos para realização da troca iônica. O melhor resultado foi obtido com a concentração inicial de $5,73 \text{ mg/L}$, tendo uma eficiência de remoção de 93,19%.

Em uma pesquisa feita por Vistuba [9] para avaliação da cinética de adsorção de ferro e manganês por zeólitas, verificou-se uma diferença de remoção de ferro em amostras sintéticas e amostras de águas naturais, onde a remoção de ferro foi menos eficiente nas amostras sintéticas. Em vista disso, análises futuras devem ser realizadas para verificar a eficiência de remoção deste metal pelas zeólitas em águas naturais.

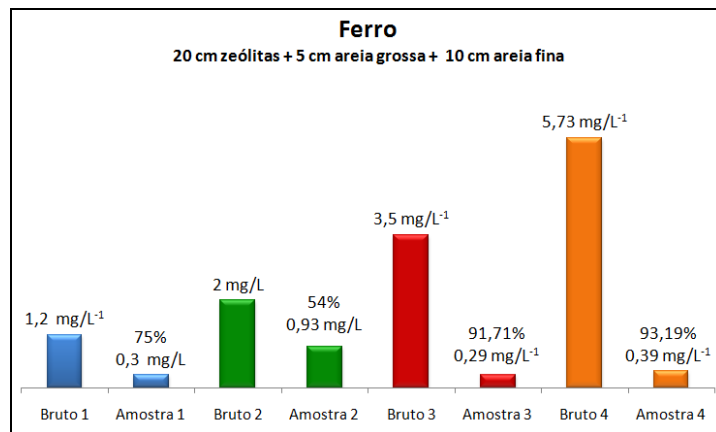


Figura 5: Eficiência de remoção de ferro em diferentes concentrações.

Conforme exposto anteriormente, a eficiência de remoção do manganês foi de 99,2% nas três configurações de meios filtrantes. Como pode ser observado na Figura 6, o experimento apresentou a mesma concentração final de 0,02 mg/L-1 para a concentração de 3,86 mg/L-1. Ao elevar a concentração inicial para 7,87 mg/L-1 e 21,55 mg/L-1, a eficiência de remoção permaneceu em média de 99%, reforçando a capacidade das zeólitas para remoção deste metal.

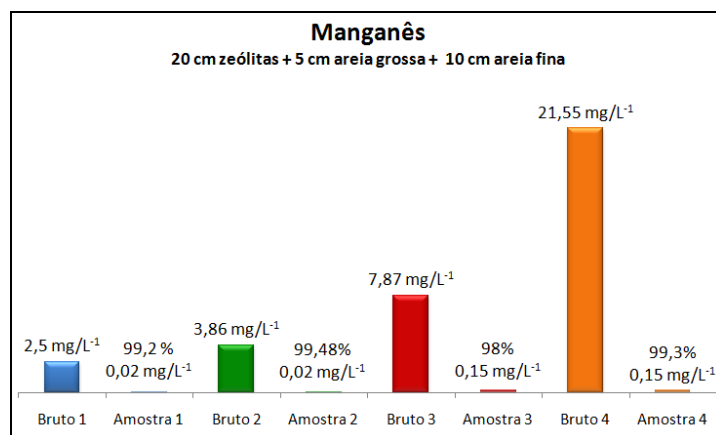


Figura 5: Eficiência de remoção de manganês em diferentes concentrações.

Na avaliação de turbidez, todas as amostras apresentaram aumento após passagem pelo filtro (Figura 7). Supõe-se que este fato ocorre devido à presença de resíduos da fabricação das zeólitas, que em contato com a amostra, libera partículas. A turbidez inicial nas amostras brutas é proveniente da oxidação de parte do ferro em contato com o ar.

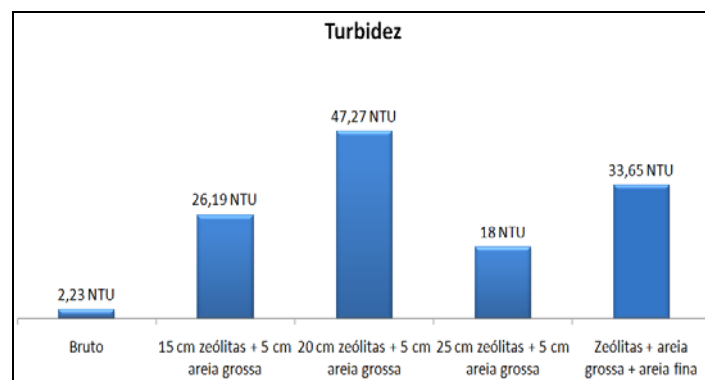


Figura 6: Análise de turbidez pré e pós filtração.

Foi realizado ainda um teste, em porções de 500 gramas de zeólitas onde, mesmo após tríplice lavagem, percebe-se visualmente ainda a liberação de partículas dissolvidas (Figura 8).

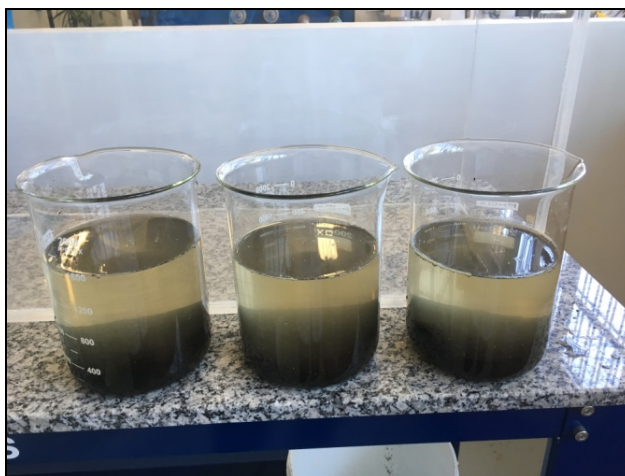


Figura 7: Solução com zeólitas após realizada tríplice lavagem.

Para trabalhos futuros, sugere-se a realização de ensaios de lixiviação do material, pois pesquisas apontam que pode haver a liberação de óxidos de ferro e manganês provenientes do processo de fabricação das zeólitas, mesmo após a primeira lavagem [9].

As análises de pH não apresentaram grandes alterações após passagem pelo filtro, resultando em uma redução pouco significativa, que pode estar relacionada a compostos presentes na estrutura das zeólitas.

CONCLUSÕES

A partir das análises realizadas em amostras de água observou-se a capacidade de remoção de ferro e manganês através do emprego de zeólitas como meio filtrante adsorptivo. O material demonstrou uma remoção de em média 99 % da concentração dos compostos de manganês, ficando dentro dos valores máximos permitidos na legislação. Quanto à remoção de ferro, as zeólitas apresentaram uma redução de em média 78,5% da concentração de Fe, quando acrescentada camada de 10 cm de areia fina no protótipo, o que proporcionou um maior tempo de contato da amostra com o material, melhorando a eficiência de remoção. Quando em maiores concentrações, a eficiência chegou em até 93,19%. Com isso foi possível identificar a influência da concentração dos compostos com a eficiência de remoção dos mesmos pelas zeólitas.

Não houve tempo hábil para a realização de testes mais aprofundados que possibilitassem a confirmação do melhor tempo de contato para remoção de ambos os compostos. Para trabalhos futuros, sugere-se a avaliação desta variável para definir a melhor configuração a ser aplicada em escala real. Sugere-se também, a avaliação de novas configurações do filtro para aplicação em escala real, buscando encontrar a configuração mais adequada para as estações de tratamento de água.

Mesmo com os resultados promissores, as concentrações de ferro ficaram acima dos limites máximos permitidos pela legislação. Estudos mais aprofundados devem ser realizados utilizando amostras de águas naturais, pois pode haver diferença na eficiência de remoção entre amostra natural e sintética.

Para trabalhos futuros deve-se também levar em consideração a influência da presença de matéria orgânica em combinação aos íons de ferro e manganês, pois a presença deste material faz com que ocorra a complexação dos compostos, fazendo com que ocorra a formação de compostos coordenados entre os metais e a matéria orgânica, aumentando assim a solubilidade do ferro e manganês, dificultando a remoção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MORUZZI, R. B.; PATRIZZI, L. J.; REALI, M. A. P. – Remoção de ferro e manganês complexados em ácido húmico presentes em águas para abastecimento utilizando a flotação. Trabalho Técnico - 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Ambiental e Sanitária, 2001.
2. BARLOKOVÁ, D.; ILAVSKY, J. Removal of Iron and Manganese from Water Using Filtration by Natural Materials. Polish Journal of Environmental Studies. Vol. 19, No. 6, p. 1117-1122, 2010.
3. NASCIMENTO FILHO, D. G.; PEREIRA, A. G. Remoção de ferro em águas de abastecimento, maximização da eficiência dos processos oxidativos, seguidos de filtração direta – Condicionantes e resultados práticos. 23º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro, 2005.
4. LEAL, Marie José Chéry. Remoção de matéria húmica aquática, ferro e manganês de águas para abastecimento por meio de coagulação, floculação, sedimentação e filtração com membranas. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina – SC, 2013.
5. MORUZZI, R. B.; REALI, M. A. P. – Oxidação e remoção de ferro e manganês em águas para fins de abastecimento público ou industrial – Uma abordagem geral. Revista de Engenharia e Tecnologia, v.4, p.29-43, 2012.
6. BRASIL. Portaria 2.914 de 12 de Dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília – DF, 2011.
7. McFARLAND, M. L.; DOZIER, C. Drinking Water Problems: Iron and Manganese. Texas Water Resources Institute of Texas Cooperative Extension. Disponível em: <http://soiltesting.tamu.edu/publications/L-5451.pdf>. Data de acesso: 08.07.2016.
8. MADEIRA, Vivian Stumpf. Desenvolvimento de um carvão adsorvente para remoção de íons de ferro em águas naturais. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina – SC, 2003.
9. RIGOLA, M. Tratamiento de aguas industriales: aguas de proceso y residuales. AlfaomegaMarcombo, 1990. 157 p.
10. COSTA, Elizabeth Halfeld. Estudos de tratabilidade para redução do consumo de coagulante e remoção eficiente de ferro e do manganês (estudo de caso). Trabalho Técnico - 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Ambiental e Sanitária, 2005.
11. PRIANTI JUNIOR, N.G., AROUCA, J.; LACAVA, P.M. Redução de ferro e manganês na água: solução para o consumidor. Revista Meio Filtrante. Ano1, nº3. Out/nov/dez/2003. p.8-9.
12. BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H.. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. Quím. Nova, São Paulo, v. 30, n.1, p.178-188, Fev.2007.
13. VISTUBA, J. P. Remoção de ferro e manganês de água para consumo humano por meio de filtração adsorptiva. Dissertação (Pós Graduação) – Universidade Federal de Santa Catarina – SC, 2010.
14. HIDROQUIM. Produtos químicos para tratamento de água. Disponível em: <http://www.hidroquim.com.br/produtos/tratamento-da-agua/produtos-quimicos-para-tratamento-de-agua-2/>. Acesso em: 18 de Setembro de 2016.