



## **Remoção de ferro e manganês de águas para abastecimento público utilizando membranas de ultrafiltração**

**Ricardo Rossi, Nathália Ferronato Livinalli, Camila Baldasso<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Área do conhecimento de Ciências Exatas e Engenharias, Departamento de Engenharia Química Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brasil – ricardorossi0310@gmail.com

### **Resumo**

O tratamento de água para abastecimento público através dos processos convencionais como floculação, sedimentação, filtração e desinfecção implantados no Brasil próximo a década de 60, ainda são amplamente utilizados por companhias de distribuição devido a sua robustez e simplicidade. Todavia, o impulso industrial e o salto do crescimento populacional alavancaram e propiciaram um aumento exacerbado da contaminação dos mananciais de captação, a salientar ferro e manganês, causadores de problemas operacionais e de cunho fisio-neurológico, ou infertilidade em concentrações que superam 0,4 mg/L. O sistema de filtração por membranas pode ser um ótimo aliado na remoção dos constituintes em suas formas insolúveis. Neste trabalho utilizou-se o processo de ultrafiltração (UF) para tratamento de águas contaminadas com ferro e manganês. O experimento teve duração de 1,5 horas, a pressão constante de 1,5 bar, com escoamento tangencial, em uma membrana de polietersulfona com massa molar de corte igual a 50 kDa. Este processo foi precedido dos processos convencionais de pré-tratamento, sedimentação, seguido da oxidação dos metais, por hipoclorito de sódio. A etapa de ultrafiltração apresentou fluxos de permeado constantes, próximos a faixa de 85 L/m<sup>2</sup>.h e *fouling* inferior a 5%. A utilização da UF removeu em mais de 99% os valores de turbidez, cor, ferro e manganês das amostras, atendendo ainda os parâmetros físico-químicos exigidos pela legislação vigente, a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde.

Palavras-chave: Manganês, Ferro, Tratamento, Água, Ultrafiltração.

Área Temática: Águas Residuárias

## **Removal of iron and manganese from water for public supply using ultrafiltration membranes**

### **Abstract**

*The treatment of water for public supply through conventional processes such as flocculation, sedimentation, filtration and disinfection implanted in Brazil near the 60's, are still widely used by distribution companies due to its robustness and simplicity. However, the industrial momentum and the jump in population growth have led to an exacerbated increase in the contamination of the sources of abstraction, iron and manganese, causing operational and physiological neurological problems, or infertility in concentrations that exceed 0.4 mg / L. The membrane filtration system can be a good ally in removing the constituents in their insoluble forms. In this work the ultrafiltration (UF) process was used to treat water contaminated with iron and manganese. The experiment lasted 1.5 hours, at constant pressure of 1.5 bar, with tangential flow, in a polyether sulfone membrane with a cut-off molar mass of 50 kDa. This process was preceded by conventional processes of pretreatment, sedimentation, followed by oxidation of the metals, by sodium hypochlorite. The ultrafiltration step had constant permeate fluxes, close to the range of 85 L / m<sup>2</sup>.h and fouling of less than 5%. The use of UF removed the turbidity, color, iron and manganese values of the samples by*



*more than 99%, also taking into account the physicochemical parameters required by current legislation, Ministry of Health Ordinance 2914/2011.*

*Key words: Manganese, Iron, Treatment, Water, Ultrafiltration.*

*Theme Area: Waste water*

## **1 Introdução**

Os metais eventualmente disponíveis nos mananciais são considerados como uma das principais características a serem observadas na água bruta que venha sofrer tratamento para posterior distribuição para abastecimento público. Dentre estes metais, manganês e ferro são frequentemente abordados, devido a suas presenças naturais em solos e formações rochosas que mantêm contato direto com a água, além de despejos industriais e domésticos (BERNARDO; DANTAS, 2005). A presença desses metais no ambiente aquático é proveniente em sua maioria, de descargas de efluentes industriais ou de origem doméstica, além de pesticidas em regiões agrícolas, entre outros (FORSTNER; WITTMANN, 1981).

O ferro em águas pode ocasionar problemas operacionais e biológicos também, uma vez que, precipitados de ferro venham a ocasionar obstruções nas tubulações de abastecimento, aderindo-se as paredes do sistema, elevando a possibilidade da formação de ferrobactérias, estas, de consistência gelatinosa, podem se desprenderem das paredes da adutora, conferindo coloração avermelhada a água, odor e sabor (BENEFIELD ET AL, 1982)

Estudos realizados pela *World Health Organization* sugerem que exposições a manganês em concentrações de 5 mg/m<sup>3</sup>, acarretam diversos funcionamentos errôneos dos sistemas respiratório e reprodutor de humanos. Problemas neurológicos relatados na pesquisa incluem tremores e diminuição no tempo de reação dos movimentos das mãos, bem como desaceleração na resposta a movimentação dos dedos (WHO, 2012).

Devido aos inconvenientes causados por estes metais, entre outros o Ministério da Saúde do Brasil, estabelece, através da Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, que os valores máximos para manganês e ferro permitidos para que a água tratada seja considerada potável é de 0,1 e 0,3 mg/L, respectivamente.

O processo de remoção destes metais não é considerado fácil, através dos processos convencionais de tratamento, que utilizam a coagulação, floculação sedimentação, desinfecção e filtração, uma vez que se trata da oxidação desses metais a suas formas insolúveis dióxido de manganês e hidróxido de ferro. Métodos como a oxidação por hipoclorito de sódio ou cloro gás são exemplos dos mais utilizados para esta finalidade, causando acréscimo nos parâmetros de cor e turbidez (LAPEÑA, 1989).

Os sistemas de filtração por membranas só iniciaram sua disponibilidade a nível comercial a partir da década de 1990, entretanto, tal tecnologia não era considerada atrativa, devido a seus custos para produções de água tratada que ultrapassassem 20000m<sup>3</sup>/dia, em relação aos processos de filtração convencionais conhecidos até então (NAKATSUKA, NAKATE, MIYANO, 1996).

As membranas de ultrafiltração são as mais utilizadas no âmbito do abastecimento público, uma vez que com elas, é possível fazer a remoção de protozoários e vírus, além de manter os sais minerais necessários, presentes na água, neste sentido, é que os processos com membranas surgem como formas auxiliares ou complementares aos tratamentos convencionais, a fim de atender aos parâmetros exigidos pela legislação vigente, de modo a facilitar a remoção de contaminantes. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho é determinar a eficiência na remoção do ferro e manganês utilizando membranas de ultrafiltração como processo auxiliar, posterior a etapa de pré-tratamento.



## **2 Materiais e Métodos**

A água bruta captada do trabalho foi coletada na estação de tratamento de água (ETA), pertencente a Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN), localizada na cidade de Garibaldi-RS. A água bruta utilizada foi a mesma em todos os testes, afim de minimizar variações nos resultados.

### **2.1 Preparo das soluções de contaminação**

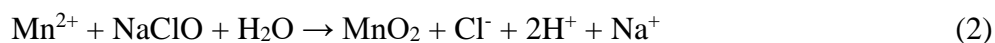
A água bruta utilizada não possuía contaminação natural por ferro e manganês, deste modo, a contaminação da água foi realizada através de soluções destes metais, na concentração de 10 mg/L, tendo sido os testes conduzidos separadamente, inicialmente com a água contendo ferro e posteriormente, manganês. As soluções foram preparadas através dos sais de sulfato de manganês monohidratado e sulfato de ferro heptahidratado.

### **2.2 Etapa 1- Pré-tratamento**

O procedimento aconteceu com auxílio do equipamento “jar test”. A água, contaminada com o respectivo metal, foi submetida ao processo de clarificação, através da adição de sulfato de alumínio, sob agitação de 75 rpm, tendo durante os 15 minutos de processo a agitação reduzida a uma faixa de 4rpm/min. Após este processo a água permaneceu 10 minutos em repouso, se obtendo então o **Sobrenadante 1**.

### **2.3 Etapa 2 – Oxidação com hipoclorito de sódio**

O processo de oxidação dos íons metálicos  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  livres na água para as suas formas insolúveis, de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e  $\text{MnO}_2$ , como sugerem as equações 1 e 2, ocorreu através da correção do pH, para 7,5 com posterior adição de hipoclorito de sódio no Sobrenadante 1, sob agitação constante, sendo então, deixado sob repouso de 10 minutos, obtendo o **Sobrenadante 2**.

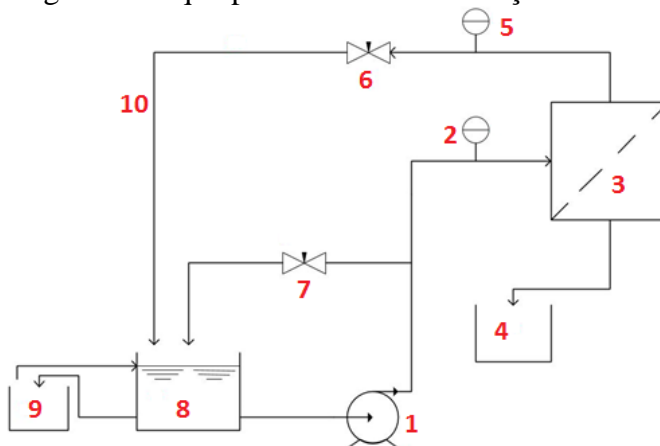


### **2.4 Etapa 3 – Filtração por membrana**

O Sobrenadante 2 foi filtrado através do sistema de membranas de ultrafiltração de bancada, apresentado na Figura 2, durante 1,5 hora a pressão constante de 1,5 bar, sendo constituído de uma membrana cilíndrica de fibra oca de polietersulfona, de 50 kDa de massa molar de corte.



Figura 2 – Equipamento de ultrafiltração de bancada



bomba(1); manômetros (2 e 5); membrana (3); tanque para coleta de permeado (4); válvulas ( 6 e 7); tanque de alimentação (8); banho termostático (9); corrente de concentrado (10)

Fonte: O Autor, 2017

Os testes realizados com a membrana, para cada um dos metais, trataram-se da permeabilidade hidráulica com água destilada, com a amostra, coleta do permeado, com água destilada após a coleta de permeado, e após limpeza química, afim de avaliar as condições em que a mesma se encontrava antes e depois dos testes. As permeabilidades hidráulicas foram calculadas através da Lei de Darcy, representada pela equação 3.

$$J = L_p \times \Delta P \quad (3)$$

Onde  $J$  é o fluxo de permeado, em  $L/m^2.h$ ,  $L_p$  é a permeabilidade hidráulica, em  $L/m^2.h.bar$  e  $\Delta P$  é a variação de pressão transmembrana, em bar.

## 2.5 Etapa 4 – Ensaios físico químicos

Após a filtração e coleta do permeado, foram realizados os testes físico-químicos de controle na **Água Bruta**, **Sobrenadante 1**, **Sobrenadante 2** e **Água tratada**, como mostram as Tabelas 1 e 2, afim de verificar a potabilidade da água, inicialmente contaminada com 10 mg/L de cada um dos metais, em seu respectivo teste, todas as metodologias utilizadas são embasadas no *Standard Methods*.

Tabela 1 – Identificação das amostras

<b>Água Bruta</b>	In natura pós contaminação
<b>Sobrenadante 1</b>	Pós pré-tratamento
<b>Sobrenadante 2</b>	Pós oxidação
<b>Água tratada</b>	Pós filtração por membrana



Tabela 2 – Parâmetros e metodologias.

<b>Parâmetros ensaiados</b>	<b>Metodologia</b>
Alcalinidade	Volumetria
Matéria orgânica	Oxidação
Turbidez	Nefelometria
Cor	Espectrofotometria
Ferro	Colorimetria
Manganês	Colorimetria
Alumínio residual	Colorimetria

### 3 Resultados e Discussão

Os resultados dos ensaios físico-químicos para água bruta, que foi rigorosamente a mesma utilizada tanto nos testes com a cotaminação com ferro como quando houve contaminação por manganês, podem ser apreciados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos da água bruta

<b>Parâmetros ensaiados</b>	<b>Resultado</b>
Alcalinidade (mg/L)	27
Matéria orgânica (mg/L)	7,2
Turbidez (NTU)	6,0
Cor (mg/L Pt-Co)	22,7
Ferro in natura (mg/L)	0,13
Manganês in natura (mg/L)	0,01
Ferro pós contaminação (mg/L)	9,8
Manganês pós contaminação (mg/L)	9,6
Alumínio residual (mg/L)	0,0

#### 3.1 Remoção de ferro

Após a primeira etapa do processo, o pré-tratamento, os valores para ferro diminuíram no Sobrenadante 1, uma vez que, a faixa de pH considerada ideal para a oxidação do ferro compreende valores entre 6,0-7,5, e o pH de coagulação/floculação trata-se de uma faixa neutra (7,0), o oxigênio presente na água e o pH ideal, favoreceram a parcial oxidação do ferro já na primeira etapa, de 9,8 para 8,9 mg/L como sugere a Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros físico-químicos Sobrenadante 1

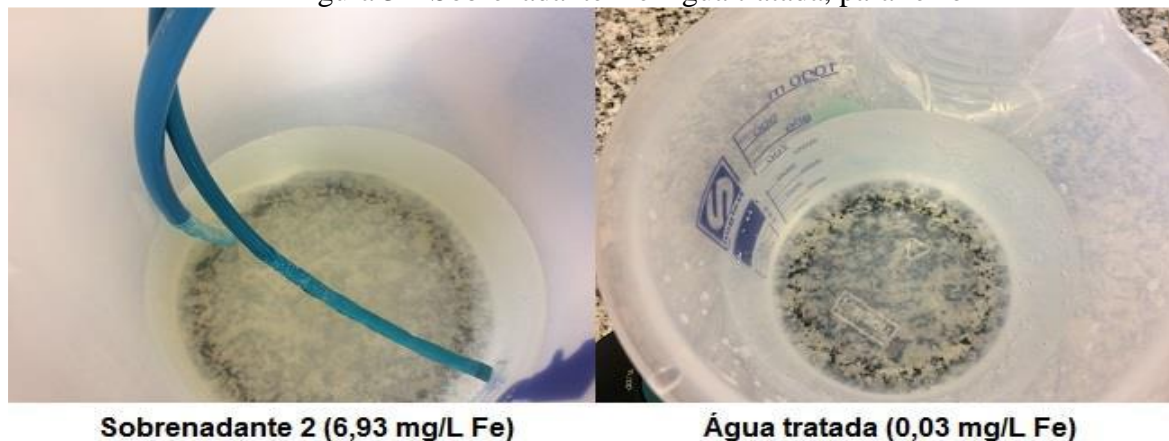
<b>Parâmetros ensaiados</b>	<b>Resultado</b>
Alcalinidade (mg/L)	11,6
Matéria orgânica (mg/L)	4,8
Turbidez (NTU)	7,62
Cor (mg/L Pt-Co)	5,8
Ferro (mg/L)	8,9
Alumínio residual (mg/L)	0,0

No que diz respeito ao Sobrenadante 2, o valor de ferro foi reduzido de 8,9 mg/L para 6,3, indicado que, colóides e particulados menores de ferro ainda estão presente no



sobrenadante, uma vez que todo ferro deveria ter sido oxidado a sua forma insolúvel e precipitado. O Sobrenadante 2, foi submetido a filtração por membrana de ultrafiltração. A Figura 3 mostra o aspecto do Sobrenadante 2 para ferro e do permeado da filtração.

Figura 3 – Sobrenadante 2 e Água tratada, para ferro



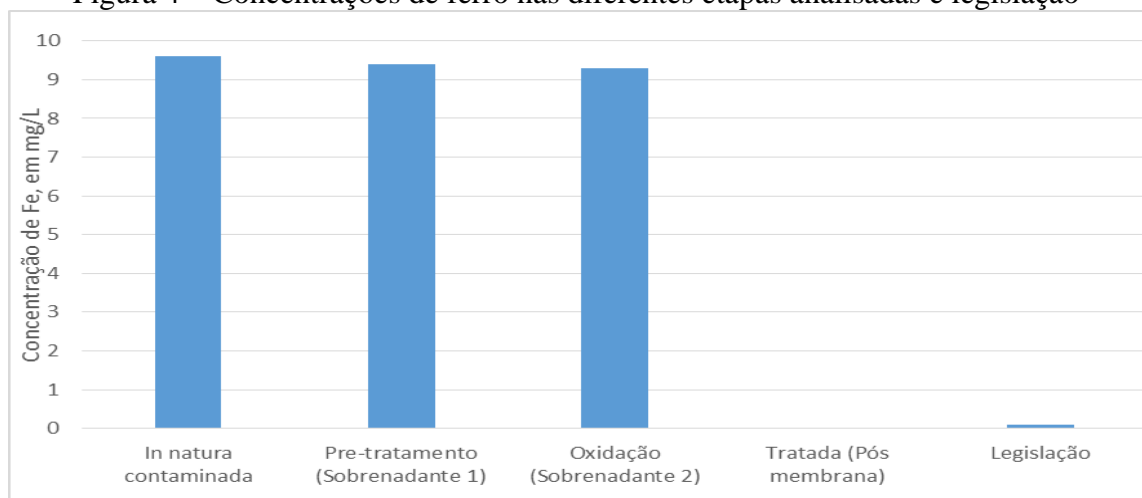
Fonte: O Autor, 2017

Através da Tabela 5 e da Figura 4 podemos observar que os valores para ferro, bem como os demais parâmetros de potabilidade foram atingidos, quando comparados aos valores máximo permitidos pela Portaria 2914/2011.

Tabela 5 – Parâmetros físico-químicos para o ferro

Parâmetros ensaiados	Água bruta	Água tratada	Legislação
Alcalinidade (mg/L)	27,0	14,5	-
Matéria orgânica (mg/L)	7,2	2,6	-
Turbidez (NTU)	6,0	0,4	0,5
Cor (mg/L Pt-Co)	22,7	2,0	5,0
Ferro (mg/L)	<b>9,8</b>	<b>0,03</b>	<b>0,3</b>
Alumínio residual (mg/L)	0,0	0,0	0,1

Figura 4 – Concentrações de ferro nas diferentes etapas analisadas e legislação







### 3.2 Remoção de manganês

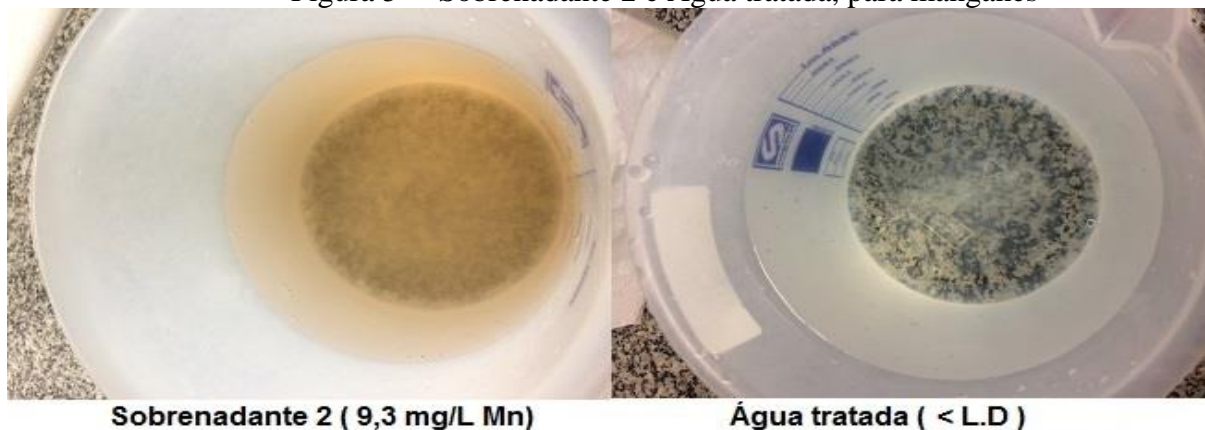
Após a primeira etapa do processo, o pré-tratamento, a remoção do manganês foi de apenas 0,2 mg/L, podendo ser considerado erro analítico. Neste caso, a não remoção de manganês na primeira etapa também pode ser explicada pela faixa de pH, sendo considerada ideal para sua oxidação valores entre 9,5-10,5, portanto, o pH neutro(7,0) não favorece que o manganês seja removido pelo oxigênio disponível na primeira etapa.

Tabela 4 – Parâmetros físico-químicos Sobrenadante 1

Parâmetros ensaiados	Resultado
Alcalinidade (mg/L)	12,8
Matéria orgânica (mg/L)	3,9
Turbidez (NTU)	5,78
Cor (mg/L Pt-Co)	7,2
Manganês (mg/L)	9,4
Alumínio residual (mg/L)	0,0

O Sobrenadante 2, após a oxidação, sofreu um acréscimo de cor e turbidez mais acentuado que o ferro, como deixa claro a Figura 5, além disso, percebe-se que o valor de manganês, apesar de estar em sua forma insolúvel, permaneceu quase que em sua totalidade no Sobrenadante 2.

Figura 5 – Sobrenadante 2 e Água tratada, para manganês



Fonte: O Autor, 2017

Os resultados da água tratada para manganês foram mais satisfatórios que para o ferro, como mostra a Tabela 6, onde o manganês ficou abaixo do limite de detecção (L.D), que é de 0,02 mg/L

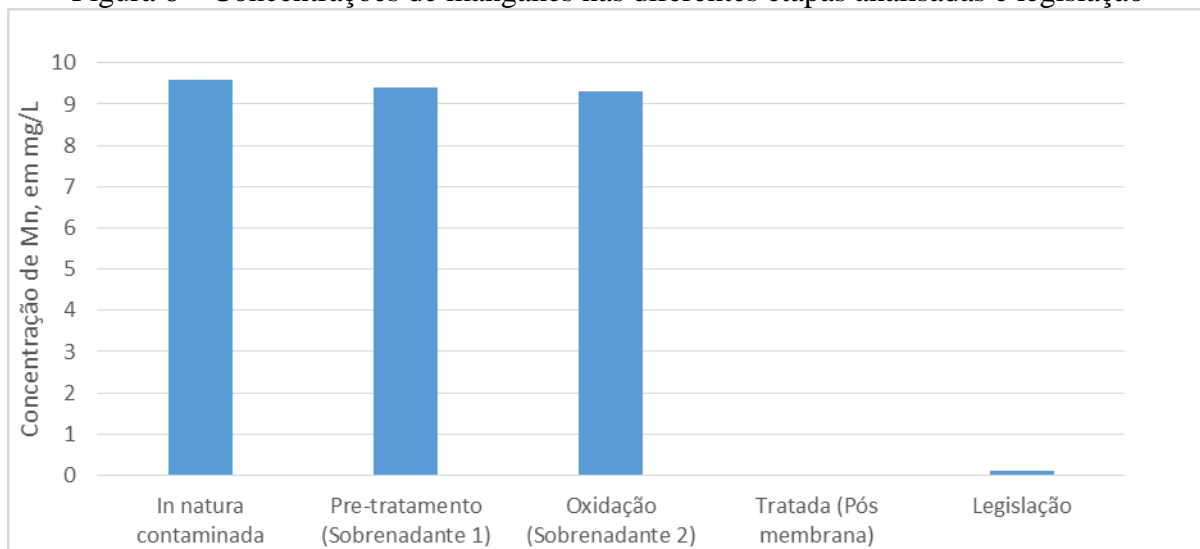
Tabela 5 – Parâmetros físico-químicos para o ferro

Parâmetros ensaiados	Água bruta	Água tratada	Legislação
Alcalinidade (mg/L)	27,0	12,0	-
Matéria orgânica (mg/L)	7,2	3,1	-
Turbidez (NTU)	6,0	0,2	0,5
Cor (mg/L Pt-Co)	22,7	1,0	5,0
Ferro (mg/L)	<b>9,6</b>	<b>&lt;L.D</b>	<b>0,1</b>
Alumínio residual (mg/L)	0,0	0,0	0,1

A Figura 6 deixa explícito os resultados de manganês obtidos durante as etapas analisadas.



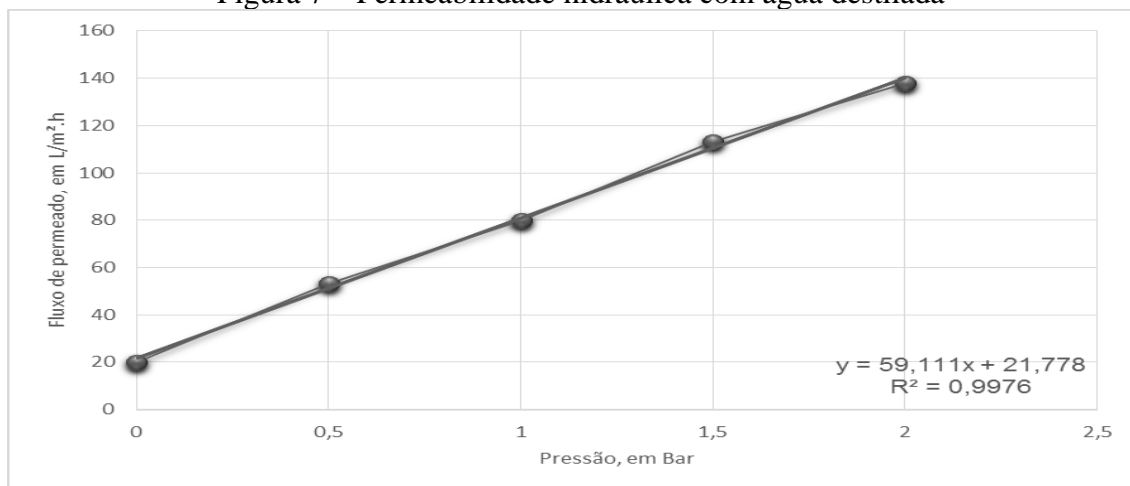
Figura 6 – Concentrações de manganês nas diferentes etapas analisadas e legislação



### 3.3 Membrana de ultrafiltração

A permeabilidade hidráulica da membrana com água destilada pode ser observada através da Figura 7.

Figura 7 – Permeabilidade hidráulica com água destilada



O valor encontrado de 59,11 L/m².h.bar foi encontrado após o primeiro uso da membrana, que não passou pelo processo de compactação, que diz respeito ao teste realizado com a finalidade de comprimir as fibras da membrana, que por ventura, estejam relaxadas, uma vez que a mesma nunca foi ou a muito tempo não é utilizada, os demais testes de permeabilidade hidráulica para o ferro tiveram comportamento semelhante, entretanto os valores de permeabilidade hidráulica variaram, como mostra a Tabela 6.





Tabela 6 – Permeabilidades hidráulicas para os testes com ferro

<b>Etapas</b>	<b>Permeabilidade hidráulica (L/m<sup>2</sup>.h.bar)</b>
Água destilada	59,11
Sobrenadante 1	48,44
Água destilada pós teste	56,89
Água destilada pós limpeza	56,0

Percebe-se que após os testes o valor sofreu redução de aproximadamente 3,75%, caracterizando *fouling* (formação de uma camada de partículas sobre o meio filtrante, reduzindo o fluxo de permeado) ou que a membrana está passando pelo processo de compactação. O fluxo durante a coleta do permeado, foi de 90 L/m<sup>2</sup>., e permaneceu praticamente constante durante todo o teste, corroborando para o valor apresentado de provável *fouling*, uma vez que houve pouca variação do fluxo, há baixo *fouling*.

No que diz respeito aos testes de permeabilidade hidráulica para os testes com o manganês, posteriores ao do ferro, os comportamentos dos gráficos foram constantes e os valores encontrados seguiram o mesmo padrão dos obtidos para o ferro, como mostra a Tabela 7.

Tabela 6 – Permeabilidades hidráulicas para os testes com manganês

<b>Etapas</b>	<b>Permeabilidade hidráulica (L/m<sup>2</sup>.h.bar)</b>
Água destilada	48,9
Sobrenadante 1	44,0
Água destilada pós teste	48,0
Água destilada pós limpeza	47,7

Observa-se que as diferenças entre as permeabilidades para manganês possuem intervalos menores entre si, que as encontradas para o ferro, o que pode significar que o processo de compactação já se encerrou, contudo, observa-se que o fluxo pós teste foi relativamente inferior ao apresentado somente com água destilada, 1,84% menor, indicando a formação de *fouling*, este valor trata-se de um *fouling* irreversível tanto para o provável encontrado no ferro, como no manganês, uma vez que, em ambos os testes, os valores de permeabilidade hidráulica após limpeza não retornou ao valor inicial, indicando que o *fouling* não foi removido.

#### 4 Conclusão

O sistema de filtração por membranas teve sua eficiência comprovada durante os testes, ao atingir, na água tratada (permeado), todos os parâmetros de potabilidade exigidos, além disso, percebe-se que, aliadas aos processos convencionais de pré-tratamento de uma ETA, a utilização das membranas pode ser um complemento interessante para o abastecimento público em regiões com elevadas contaminações por ferro ou manganês, visto que, os baixos valores de *fouling* presentes, foram alcançados devido principalmente ao processo de clarificação da água (pré-tratamento/sedimentação).

#### 5 Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade de Caxias do Sul (UCS), ao Departamento de engenharia química e a Companhia Riograndense de Saneamento .



## Referências

BENEFIELD, Larry D et al. **Process chemistry for water and wastewater treatment**. 2. ed. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1982. 510 p.

BRASIL. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Di BERNARDO, Luiz Di; DANTAS, Ângela Di Bernardo. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. Rio de Janeiro: Rima, 2005. 1566 p.

FORSTNER, Ulrich; WITTMANN, G. T. W. **Metal pollution in the aquatic environment**. 2. ed. Berlin: Springer Verlag, 1981. 486 p.

LAPENÑA, Miguel Rigola. **Tratamiento de aguas industriales**: aguas de proceso y residuales. Barcelona: Marcombo, 1989. 160 p.

NAKATSUKA, Shuji; NAKATE, Ichiro; MIYANO, Tadaaki. Drinking water treatment by using ultrafiltration hollow fiber membranes. **Desalination**, v. 106, n. 1-3, p.55-61, ago. 1996.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Discontinues Its Drinking-Water Guideline for manganese**. Ontario: WHO, 2012.