

**FERRO E MANGANÊS EM ÁGUAS DESTINADAS AO
ABASTECIMENTO**

Palestra proferida aos alunos da pos-graduação em Hidráulica e Saneamento da disciplina "*Processos e Operações em Tratamento de Água para Abastecimento*"

Prof^o Dr. Marco Antonio Penalva Reali

Autor: Rodrigo Braga Moruzzi

*Trecho extraído de MORUZZI, R.B. (2000). *Tratamento de água de abastecimento, contendo ácido húmico complexada com ferro e manganês, utilizando a flotação por ar dissolvido conjugada à oxidação química*. São Carlos, 2000. 214p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo.

Ferro e Manganês em Águas de Abastecimento

Ocorrência

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

RICHTER & AZEVEDO NETTO (1991), sobre a presença de ferro, afirmam que o caminho percorrido pelas águas na natureza condiciona as impurezas que elas adquirem. Assim como se apresentam águas de grande pureza que se acumulam nos glaciais, ocorrem águas com elevado teor de cálcio, águas ferruginosas etc. No Brasil, são comuns as águas com teor de ferro, particularmente aquelas captadas em terrenos antigos e aluviões. Às vezes, além de compostos de ferro, ocorrem também impurezas de manganês. Ainda segundo os mesmos autores, teores elevados de ferro são encontrados, com maior frequência nos seguintes casos:

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

O ferro e o manganês, quando encontrados em águas naturais de baixo pH e na ausência de oxigênio, estão sob as formas quimicamente reduzidas, solúveis, as quais são invisíveis. Quando o material é oxidado pela aeração ou pela aplicação de cloro, os minerais são precipitados e o ferro confere a água uma aparência de vermelho a preto, e o manganês, de púrpura a preto.

GALVIN (1996), citando WHO (1993)¹, reitera que o ferro na água é originado da dissolução de rochas e minerais, produção de aço e outras

¹ WHO (1993) *Guidelines for drinking water quality*. Geneve, Vol.1

atividades industriais. O ferro na superfície encontra-se normalmente como ferro trivalente variando entre 0,1 até 0,3 mg/L, espera-se que esta forma precipite como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em pH em torno de 7,5. Os sais de ferro divalente são mais solúveis. Em águas superficiais ricas em CO_2 e pobremente oxigenada são freqüentes altas concentrações de ferro total. Em águas de lagos, rica em matéria orgânica, o ferro geralmente forma complexos muito estáveis causando sérios problemas ao tratamento destas águas. O ferro é encontrado em águas naturais em níveis que variam de 0,5 a 50 mg/L. Em lagos e reservatórios, a dinâmica do ferro envolve desde pequenas concentrações de ferro total na superfície da coluna d'água durante o período de mistura termal (águas bem oxigenadas) até altos níveis de ferro (especialmente ferro divalente) em águas profundas pobremente oxigenadas (período de estratificação termal) produzido através da redução biológica ou eletroquímica do Fe^{+3} precipitado presente em sedimentos de lagos.

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

A aeração para remoção de manganês é um processo ineficiente e lento em valores de pH em torno do neutro. Comumente são requeridos oxidantes fortes como o permanganato de potássio (KMnO_4) em valores de pH maiores que 7,5, cloro (Cl_2) em valores de pH maiores que 8,5-9,0 e dióxido de cloro (ClO_2) em valores de pH maiores que 7,0.

Um oxidante leve pode oxidar a solução manganosa até a formação de óxidos sólidos, já um oxidante enérgico pode oxidar estas soluções até o estado hexavalente ou heptavalente. O manganês encontra-se na água na forma dissolvida, coloidal e formas complexadas em que é conhecida a rápida formação do complexo matéria orgânica - Mn que são muito estáveis e causam grandes problemas nos processos de produção de água potável.

Para ilustrar a influência do pH na oxidação do ferro com O_2 molecular e da alcalinidade na precipitação do ferro são apresentados os exercícios a seguir.

Exemplo 1: Influência do pH na oxidação do ferro

A oxidação do ferro pode ser representada como uma equação de 1º ordem em relação ao ferro e oxigênio e de segunda ordem com respeito ao íon hidroxila.

$$-d[\text{Fe}^{2+}]/dt = K[\text{Fe}^{2+}]$$

O coeficiente K refere-se a taxa de reação aparente de primeira ordem e é igual a $1,68 \times 10^{-15}/[\text{H}^+]^2$ (min^{-1}), para pressão parcial de O_2 igual a 0,21 e cte de ionização 10^{-14} e $\log \text{Fe(II)}_t / \log \text{Fe(II)}_0 = -1$.

Vamos ver o que acontece quando o valor de pH aumenta:

Suponhamos que estejamos fornecendo O_2 através de um processo de aeração para um pH do meio em torno de 6,0. Para tal o valor de K é de 0,00168 e o tempo necessário para promover a precipitação do Fe(II) em Fe(III) seria de ~5358 min. o que daria algo em torno de 89 horas.

Agora suponhamos as mesmas condições em valor de pH de 7,5 ($K=1,68$). O tempo necessário para promover a oxidação de 90% seria apenas de 5,35 minutos e, em pH de 8,5 ($K=168$) o tempo seria de 0,053 minutos ou cerca de 3 segundos.

Este exemplo ilustra de forma bastante razoável o efeito do pH na precipitação do Fe(III), porém em termos práticos não existem apenas as formas de Fe(III) como precipitados, assim como, as formas de Ferro solúveis ou precipitadas não estão, na maioria das vezes, livres em soluções aquosas como veremos posteriormente.

Formas Predominantes em Água

De acordo com CLEASBY (1983), o ferro e manganês apresentam-se dissolvidos sob diferentes formas e dependem basicamente do pH. Alguns hidróxidos complexos de Fe(II) podem estar presentes na forma de Fe^{2+} , FeOH^+ , Fe(OH)_2^- ; o Mn(II) pode apresentar-se como Mn^{2+} , MnOH^+ , Mn(OH)_2^- ; assim como o Fe(III), que pode estar presente na forma solúvel como Fe^{3+} , FeOH^{2+} , Fe(OH)_2^+ , Fe(OH)_3^- . Segundo o mesmo autor outros complexos são possíveis tais como:

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

resultando num retardamento da oxidação ou formando complexos orgânicos de Fe(II).

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

- Fe(II) pode formar Fe(OH)_2 ou FeCO_3 (depende da alcalinidade de carbonato presente);
- Mn(II) pode formar Mn(OH)_2 ou MnCO_3 ;
- Fe(III) pode formar Fe(OH)_3 ;
- Mn(IV) formar MnO_2 .

De acordo com O'CONNOR (1971), o ferro e manganês pode ser precipitados como carbonatos em águas contendo alcalinidade, pela adição de cal (Ca(OH)_2) ou soda cáustica (NaOH). A Figura 3.6 demonstra a solubilidade das espécies de Fe(II), Mn(II) e Fe(III) com concentração total de carbonato de 10^{-3}M .

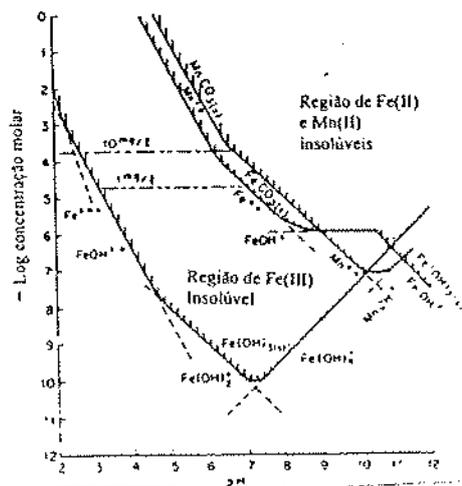


Figura 3.6 - Solubilidade das espécies de Fe(II), Mn(II) e Fe(III) para concentração total de carbonato de 10^{-3}M .

Através da análise da Figura 3.6 pode-se notar que, dentro destas condições, pode-se esperar que o Fe(II) e Mn(II) precipita quase totalmente como carbonato em valores de pH acima de 8,5. A precipitação do Fe(II) e Mn(II) como hidróxidos requerem um incremento do pH para valores acima de 11. As formas de hidróxido férrico e dióxido manganês são muito menos solúveis que os hidróxidos e carbonatos de Fe(II) e Mn(II).

Exemplo 2: Efeito da Alcalinidade na ocorrência das formas solúveis de Ferro.

A alcalinidade também exerce grande influência na permanência do ferro em solução. A equação a seguir representa o equilíbrio ácido carbônico-carbonato-bicarbonato:



A equação a seguir apresenta a formação do precipitado carbonato ferroso:



$$K_{\text{FeCO}_3} = [\text{Fe}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Relacionando ambos os parâmetros, podemos deduzir que:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_{\text{FeCO}_3} [\text{H}^+]}{K_2}$$

Para uma alcalinidade de 50 mg/L de carbonato (CaCO_3) temos:

10^{-3}M de $[\text{HCO}_3^-]$; 10^{-4}M de $[\text{Fe}^{2+}]$ o que significa 5,5 mg Fe^{2+} /L em solução

Para uma alcalinidade de 500 mg/L de carbonato (CaCO_3) temos:

10^{-2}M de $[\text{HCO}_3^-]$; 10^{-5}M de $[\text{Fe}^{2+}]$ o que significa 0,55 mg Fe^{2+} /L em solução

Problemática da presença de concentrações de ferro e manganês

A presença de ferro e manganês na água de abastecimento pode acarretar em diversos problemas.

Segundo RICHTER & AZEVEDO NETTO (1991), os teores excessivos de ferro nas águas apresentam vários inconvenientes:

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

Outro problema refere-se a poluição nas canalizações decorrente do crescimento de bactérias ferruginosas (Crenothrix). A poluição das canalizações que conduzem águas portadoras de ferro e manganês é conhecida como sendo resultado de uma série de reações bioquímicas, as quais podem ser vistas como uma contrapartida dos processos geológicos naturais, que resultam na formação de grandes depósitos pantanosos de ferro e manganês. Alguns fatores que devem ser considerados, ao se tentar explicar os fenômenos observados, tal como ocorrem nas canalizações de água, podem ser resumidos:

- A Crenothrix e os organismos colaboradores florescem em águas que possuem traços de ferro ou manganês ou de ambos. Desenvolvem-se como uma massa uniforme ou como lodo aderido à parede do tubo ou de outras superfícies submersas;

- As bactérias ao desenvolverem-se produzem condições alcalinas que são favoráveis à precipitação local ou intracelular dos íons metálicos;

- É ainda discutível se estas bactérias dependem da oxidação dos metais como uma condição para a sua subsistência. Presumivelmente os metais atuam como simples fatores de desenvolvimento, isto é, como vitaminas;

- Durante o processo de decadência orgânica, as reações químicas são reversíveis e a produção local de ácido e o reduzido potencial de oxidação provocam dissolução dos metais. O processo de decomposição é acompanhado pela produção de gosto e odor;

- As variações locais no pH e no potencial de oxidação, produzida pela resistência a difusão causada pelas paredes das células e outros obstáculos, são a causa de circuitos de erosão, cujos subprodutos fornecem material nutriente adicional e aumentam a taxa de deposição;

- A precipitação do ferro e manganês é catalizada pelos depósitos existentes dos óxidos dos mesmos.

O resultado final destes processos complexos é que o ferro e o manganês se acumulam nos sistemas de distribuição. A ausência de oxigênio, principalmente nas pontas das redes, favorecerá a redução dos sulfatos em sulfetos, os quais se combinam com o ferro e formam compostos odorosos. A matéria orgânica sob a forma de tanino combinar-se-á com o ferro para formar um depósito negro, em aparência semelhante a tinta. Assim, o problema é remover o ferro e manganês, antes da sua entrada nos sistemas de distribuição, de modo a privar estes organismos do alimento necessário.

Segundo CARLSON, HILLIETH, ROYCE (1997) uma variedade de efeitos negativos, incluindo coloração, sabor e produção de compostos orgânicos, podem ser

atribuídos a presença de ferro e manganês em sistemas de abastecimento de água. A presença de ferro e manganês apesar de, aparentemente, não causar inconvenientes relacionados a saúde nas concentrações habitualmente encontradas podem comprometer a confiabilidade pública.

De acordo com WONG (1984), além dos problemas já citados referentes à presença de ferro e manganês, estes causam problemas em unidades de abrandamento por se depositarem nas colunas trocadoras.

Toxicidade

De acordo com CULP (1974), o ferro na água não tem comumente caráter tóxico, porém concentrações acima de 0,3 mg/l são sujeitas a objeções. Segundo o autor, têm sido reportado problemas neurológicos relacionados a inalação da poeira de manganês, embora nada tivesse sido reportado em relação a sua ingestão.

Segundo ROZEMA (1998), há metais essenciais que, quando em excesso, podem ser tóxicos. Esses são o cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdênio, selênio e zinco. Cada um desses minerais essenciais possui três níveis de atividade biológica:

- Níveis traço: exigido para um ótimo crescimento e desenvolvimento;
- Níveis homeostáticos: níveis de armazenagem; e
- Níveis tóxicos.

Tais metais são normalmente acumulados em níveis tóxicos por meio de exposição ocupacional ou acidental, além dos acúmulos ambientais.

GALVIN (1996), comenta que a presença de metais em águas naturais podem implicar em dois tipos de circunstâncias:

- efeitos positivos: quando o metal presente é essencial à saúde humana (Mo, Zn);
- efeitos negativos: quando o metal é tóxico, com efeitos indesejáveis para o homem e para o meio ambiente.

A concentração dos metais em água são função particular do comportamento químico e eletroquímico assim como outras condições do ambiente hidrológico. Os níveis de metais podem variar desde ng/L (10^{-9} g/L) ou µg/L (10^{-6} g/L) conhecidos como metais traço, até mg/L (10^{-3} g/L) ou em alguns casos g/L (Ca, Mg, Na). Os efeitos dos diferentes metais variam desde benéficos (Ca, Zn) até nefastos (As) ou potencialmente perigosos em altas concentrações (Pb, Hg, Cd, Cr, Ni, Cu, Mn, Fe).

certos casos. Alguns metais são essenciais, enquanto outros podem causar efeitos adversos em consumidores, equipamentos e sistemas de água, dependendo de suas concentrações e comportamento fisiológico.

De acordo com o mesmo autor, do ponto de vista fisiológico, o ferro tem um papel de muita projeção: ele está presente em proteínas (hemoglobina), citocromos e diversas enzimas redox. A ingestão de altos níveis de ferro causa a ruptura de diversos tecidos humanos. Já o manganês é essencialmente presente como elemento traço envolvendo a síntese de proteínas, dinâmica do colesterol e produção de hemoglobina. O manganês é conhecido como um catalisador enzimático. A deficiência de manganês no corpo está associada a moléstias cardíacas, anemias e a má formação de ossos em crianças. Por outro lado, a habitual ingestão de águas ricas em Mn (14mg/L) podem causar problemas cerebrais.

Complexação do ferro e manganês com a matéria orgânica

A formação de complexos orgânicos e quelatos aumentam a solubilidade do ferro e manganês. Frequentemente, quando dificuldades na oxidação são encontradas, complexos orgânicos de ferro e manganês são citados (O'CONNOR, 1971). O ferro complexado com matéria orgânica na forma Fe(III) é mais estável que o íon ferroso Fe(II) (também complexado), que por sua vez tem estabilidade muito maior que o manganês Mn(II) complexado. Enquanto o Fe(II) pode formar complexos com álcoois, ésteres, diquetonas e aldeídos, o Fe(III) pode formar complexos (coloridos), tanto com estes como com éteres e fenóis. A cor encontrada em águas naturais podem frequentemente serem causadas por fortes dispersões coloidais de ferro. No caso do manganês, a ligação entre Mn(IV) e $(OH)^-$ é mais forte do que entre Fe(III) e $(OH)^-$, por isso é raro a formação de complexos orgânicos ou inorgânicos com o Mn(IV) em águas naturais.

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

De acordo com os mesmos autores, o número total possível de ligações ao átomo ou íon central é definido como sendo o número de coordenação. Os ligantes são atrelados ao espécies centrais por ligações coordenadas covalentes

não livres em que os elétrons participantes são derivados dos ligantes. Com isso, pode-se admitir que as espécies centrais são como aceptores de elétrons e os ligantes como doadores de elétrons. Desde que os íons metálicos têm uma afinidade por estarem recebendo (aceptando) elétrons, eles formarão compostos coordenados, com uma maior tendência quanto maior for a afinidade por aceptar elétrons. Os ligantes que "atacam" o íon central somente em um ponto são chamados de ligantes monodentatos, já os ligantes que "atacam" em mais pontos são chamados de multidentatos ou agentes quelatos. Complexos contendo um íon central são chamados de mononucleares, quando possuem mais de um íon central eles são chamados de polinucleares. O tamanho dos complexos formados variam consideravelmente dependendo do número de pontos de ligação e do número de íons centrais.

A estabilidade de um complexo não depende da sua constante de reação, mas sim da constante de estabilidade. A estabilidade do complexo é proporcional à carga do íon metálico. O fenômeno de incremento da estabilidade do complexo com o aumento do número de ligações ao íon metálico central é denominado como "efeito quelato".

Ao introduzir um ligante que forma complexos com dois íons metálicos, o ligante irá formar complexos preferencialmente, com o íon metálico que produzir o complexo com maior estabilidade.

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

GHOSH & SCHNTZER (1980)², appud BECKETT (1990), realizaram um estudo sobre a atividade superficial das substâncias húmicas utilizando método viscosimétrico. Os autores observaram que, nas condições que prevalecem na água e solo, as substâncias húmicas apresentam-se como colóides lineares. No entanto, elas podem apresentar-se como esfero-colóides rígidos em altas concentrações de solução ou em valores baixos de pH.

² GHOSH, K. SCHNTZER, M. *Multivalent metal ions and organic substances*. Soil Science, 1980, 129: 226-276.

Segundo BECKETT (1990), o primeiro resultado significativo dos experimentos de mobilidade das partículas é que, a não ser em isoladas exceções, as cargas das substâncias húmicas são sempre negativas.

BECKETT (1990), comenta que os tamanhos dos complexos metálicos com as substâncias húmicas variam com o metal e com o grupo funcional envolvido.

Oxidação e Remoção

Segundo DI BERNARDO (1993), são muitos os processos de remoção de ferro e manganês, embora a oxidação em pH apropriado com aeração ou uso de oxidantes químicos, sejam os mais utilizados em Saneamento Ambiental.

Segundo o mesmo autor, os métodos usualmente empregados para controle ou remoção de ferro e manganês da água de abastecimento são:

- Formação de precipitado e filtração

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

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

- Troca iônica
- Estabilização com polifosfatos

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

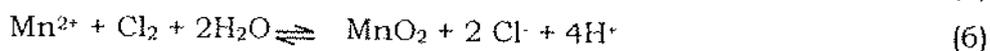
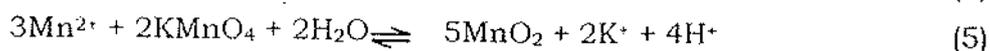
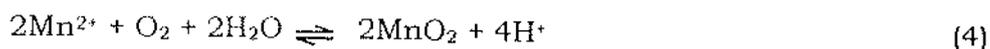
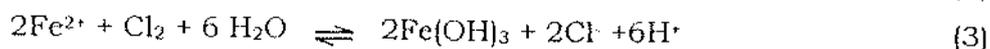
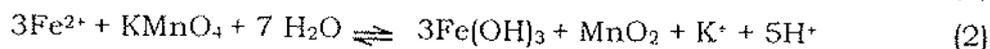
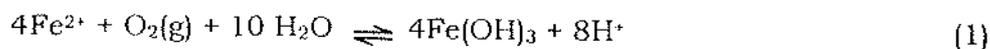
A aeração da água que contém ferro ou manganês traz muitos benefícios, pois além da oxidação destes metais, a aeração auxilia a remoção de substâncias voláteis presentes na água.

Ainda segundo o mesmo autor, a oxidação do ferro pode ser representada como uma reação de primeira ordem em relação ao ferro e oxigênio e de segunda ordem com respeito ao íon hidroxila. Do ponto de vista prático, a oxidação do ferro pode ser considerada como uma pseudo-reação de primeira ordem. A taxa de oxidação de ferro solúvel com o uso de oxigênio molecular aumenta com o aumento do pH, mantendo-se constante outros fatores. A presença de matéria orgânica diminui a taxa de oxidação, devido, provavelmente, à formação de vários complexos de ferro solúvel. A conversão de ferro e manganês solúvel nos precipitados tem influência direta do pH, visto que resultados satisfatórios são

obtidos para valores de pH próximos a 7 no caso de ferro, porém para o manganês, o pH tem que ser maior ou igual a 9. Quando a concentração de ferro for superior a 10 mg/l, pode ser benéfica a sedimentação, após a oxidação, porém, a remoção não é muito elevada devido a baixa velocidade atribuída aos flocos, havendo a necessidade de filtração.

Vários tipos de aeradores tais como cascata, bandejas, bocais aspersores, ar difuso e agitadores mecânicos podem ser utilizados para promover a oxidação do ferro, além de H₂S, de substâncias orgânicas voláteis e de outras causadoras de gosto e odor. A transferência de substâncias da água para o ar ou do ar para a água, ocorre na região de interface ar-água e depende diretamente da pressão parcial do gás e temperatura do meio.

Segundo BENEFIELD & MORGAN (1990), o ferro e o manganês podem ser removidos da água de diferentes maneiras. São raros os casos em que a remoção de ferro e manganês é realizada no tratamento de ciclo completo (coagulação-floculação-sedimentação-filtração). A maneira mais utilizada envolve a oxidação das formas mais solúveis de ferro(II) e manganês(II) e subsequente remoção dos precipitados formados por filtração. O oxigênio molecular, cloro e o permanganato de potássio são usados com sucesso como agentes oxidantes. As equações que governam o processo são apresentadas a seguir:



CLEASBY (1983), comenta que para a oxidação de 1 mg de Fe²⁺ são necessários 0,64 mg de Cl₂ e, para a oxidação de 1 mg de Mn²⁺ são necessários 1,29 mg do mesmo oxidante.

De acordo com WONG (1984), para remover o ferro e manganês nas formas solúveis é necessário um processo que envolva a oxidação destas formas para que a remoção das formas suspensas sejam mais efetivas. Ainda segundo o mesmo autor, a remoção do manganês é mais problemática que a do ferro devido a sua lenta oxidação.

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

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

De acordo com o mesmo autor, outros processos como troca iônica, oxidação com dióxido de cloro seguida da filtração, ajuste do pH, e uso da micro ou manofiltração têm sido aplicados, porém com menor frequência, devido ao alto custo e problemas operacionais.

O processo de aeração-filtração é geralmente recomendado para águas com altas concentrações de ferro ($>5\text{mg/L}$) para amenizar os custos com produtos químicos. O processo de cloração-filtração é recomendado para remoção de pequenas concentrações de ferro ($<2\text{mg/L}$). A oxidação com permanganato de potássio seguida da filtração em leito de pedra calcárea é recomendada para a remoção de pequenas a moderadas concentrações de ferro e manganês.

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

O processo de cloração-filtração é simples e normalmente requer pequenas unidades de cloração e filtros. Algumas vezes um pequeno tanque de retenção e um sistema para ajuste do pH com soda cáustica (NaOH) ou bicarbonato de sódio (NaHCO_3) são requeridos. Tanto o cloro gasoso como o

hipoclorito podem ser usados como agentes oxidantes. A quantidade teórica de cloro requerida para oxidar uma água contendo concentrações de ferro solúvel de 1mg/L e de manganês de 1mg/L é, de respectivamente, 0,62 mg/L e 1,30 mg/L. Os filtros utilizados neste processo são similares aos utilizados no processo de aeração-filtração.

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

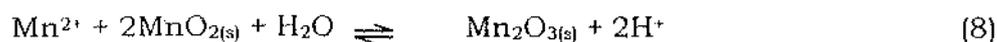
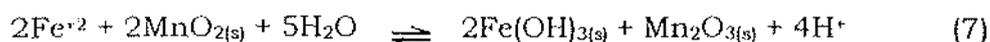
Se a concentração de ferro e manganês solúveis não foram totalmente oxidadas pelo permanganato de potássio o leito oxida e filtra estes metais. Se um excesso de permanganato de potássio é adicionado, este age como regenerador do leito. Estequiometricamente, 0,92 mg/L de KMnO_4 é requerido para oxidar 1 mg/L de ferro e 1,92 mg/L de KMnO_4 é requerido para oxidar 1 mg/L de manganês. Na prática, no entanto são requeridas dosagens menores que as teóricas. Em valores de pH entre 7,5 e 9,0 as reações são rápidas e completas. Este processo é recomendado para remoção de ambos os metais (ferro e manganês) para concentrações de ferro maiores que 5mg/L.

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

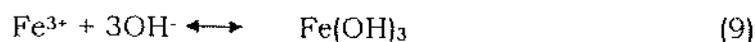
Segundo CARLSON, KNOCKE & GERTIG (1997), as espécies solúveis de ferro e manganês requerem a adição de um oxidante químico afim de promover a conversão para as formas insolúveis. No entanto, as espécies coloidais de ferro e manganês não são efetivamente tratadas pela adição de um oxidante químico. Sendo assim, para promover a remoção das espécies coloidais, deve-se otimizar os processos de separação sólido-líquido. A compreensão do ponto em que ocorre a oxidação e redução das espécies solúveis de ferro ou manganês é apresentada como o fator crítico para a otimização da remoção.

Segundo BENEFIELD & MORGAN (1990), ambos ions de ferro e manganês são efetivamente removidos via precipitação através do aumento do pH, mas esse processo é geralmente caro quando aplicado isoladamente. A forma mais apropriada para a aplicação do oxidante é antes da adição de qualquer produto químico (a menos que o controle de pH seja requerido). As doses requeridas para a oxidação com cloro, permanganato de potássio e oxigênio podem ser obtidas estequiometricamente.

Ainda segundo os mesmos autores, na prática a quantidade de permanganato requerido pode ser menor do que a obtida estequiometricamente. Isto pode ser resultado da influência catalítica do dióxido mangânico na oxidação de ambos os ions (ferro(II) e manganês(II)). Este mecanismo pode ser representado pelas equações:



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



Com base na equação (9) analisando-a isoladamente, a solubilidade do hidróxido férrico decresce com o aumento do pH. Isto no entanto, não é o caso. Normalmente a solubilidade do hidróxido férrico decresce com o aumento do pH, somente para valores de pH acima de 10. Para valores menores o hidróxido começa a se dissociar na forma do ânion solúvel Fe(OH)₄⁻. Todavia, na faixa de pH usual para tratamento de águas para abastecimento a solubilidade do hidróxido é relativamente baixa.

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

A oxidação de manganês (Mn⁺² para Mn⁺⁴) pelo oxigênio dissolvido é mais lenta que a oxidação do Fe⁺² e é extremamente lenta em um pH menor que 9,5. Portanto não se pode depender da simples aeração e detenção para precipitação de MnO₂ e sua remoção.

A solubilidade do MnCO₃ é maior que a FeCO₃. Na tentativa de remoção

de manganês na forma de $MnCO_3$, níveis aceitavelmente baixos não podem ser atingidos até que o pH seja $> 9,0$.

A oxidação química de Mn^{+2} é geralmente requerida para obter-se precipitação de MnO_2 em períodos de tempo razoáveis com valores de pH comuns a águas de abastecimento. O'Connor (1971) estabelece que permanganato de potássio provoca oxidação de Mn^{+2} para MnO_2 rapidamente (aproximadamente 5 minutos) dentro de uma ampla variação de pH e que um pH ligeiramente alcalino de 7,5 a 8,0 é preferível para evitar a formação MnO_2 coloidal. Além disso, ele também estabeleceu que se outros redutores como Fe^{+2} não são oxidados primeiramente, então eles consumirão o permanganato.

KNOCHE, BENSCHOTEN, KEARNEY, SOBORSKI & RECKHOW (1991), comentam que, antes de 1975 o controle do ferro e manganês envolvia a aplicação do cloro isolado ou combinado com o permanganato de potássio em valores de pH alcalinos para promover a oxidação dos íons metálicos. Dosagens de cloro livre de 5mg/L têm sido reportadas. Na última década muitas destas práticas têm sido reestruturadas em virtude da ênfase na remoção de orgânicos e controle dos subprodutos da cloração. A aplicação de oxidantes alternativos, mais recentemente, e de seus altos custos em relação ao cloro, tem forçado muitos projetistas a reduzir a dosagem dos oxidantes. Em águas contendo matéria orgânica, a competição entre estas e as formas reduzidas dos metais tem resultado em ineficientes oxidações do ferro Fe(II) e manganês Mn(II). Em virtude disso, os valores de pH utilizados durante o tratamento têm sido reduzidos para a faixa de 5,5 à 6,5 com o objetivo de maximizar a remoção dos compostos orgânicos. Com isso, a aplicação dos oxidantes estão sendo realizadas em valores de pH abaixo dos recomendados.

Os referidos autores realizaram um trabalho de investigação da cinética da oxidação do Mn(II) e Fe(II) por permanganato de potássio ($KMnO_4$) e dióxido de cloro (ClO_2). Foram analisados parâmetros como temperatura, concentração inicial do metal, pH e concentração de substâncias húmicas. Segundo os autores, a oxidação tanto do Fe(II) quanto do Mn(II) é muito rápida quando estes não se encontram complexados com matéria orgânica dissolvida. No caso do Fe, a oxidação com dióxido de cloro ocorre em cerca de 5 segundos (para remoção $> 90\%$) mesmo em pH em torno de 5,5. Na oxidação com permanganato de potássio este tempo era menor que 1 segundo. No entanto, quando o Fe(II) encontrava-se complexado com matéria orgânica dissolvida a redução da concentração não alcançava 10% mesmo com tempo de reação maior que 1 hora e dosagens de oxidante dez vezes maiores que a estequiometria. Os estudos

mostraram que o Mn(II) não é realmente complexado com ácido húmico, a não ser que haja grande quantidade de matéria orgânica dissolvida, mesmo assim uma remoção considerável era alcançada com tempos em torno de 20 segundos. No caso do Fe(II), este promove uma complexação eficiente com a matéria orgânica dissolvida, com isso os complexos orgânicos de Fe(II) são muito difíceis de serem removidos por oxidação e subsequente precipitação do Fe(OH)₃. Uma eficiente remoção destes complexos orgânicos de Fe(II) devem envolver processos que podem remover a matéria orgânica, como coagulação ou adsorção em carvão ativado.

CARLSON, KNOCKE E GERTIG (1997), realizaram um trabalho de fracionamento do ferro e manganês através de uma série de filtrações. Segundo os autores o Fe e Mn apresentam-se em três predominantes formas físico-químicas, isto é frações:

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

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

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

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

ZIRSCHKY & CARLSON (1984), realizaram estudo de remoção de ferro de águas de abastecimento utilizando o método de infiltração no solo, justificando como principais vantagens os baixos custos de energia, facilidade de operação e baixa produção de lodo. Os autores comentam que os principais objetivos da infiltração são a aeração seguida da oxidação do ferro divalente para o estado trivalente e, sua conseqüente sedimentação-filtração do precipitado. Em sistemas mecânicos a aeração é promovida por meio de aeradores enquanto que na infiltração a incorporação de oxigênio dissolvido é realizada por processos naturais de transferências de gases. Isto é possível devido ao efeito do aumento da área superficial de contato para que a transferência dos gases seja realizada. Eles discutem que a oxidação do ferro depende da concentração inicial do ferro solúvel, concentração de oxigênio dissolvido e concentração de íons hidroxila (OH^-). Segundo os mesmos autores a retenção do precipitado ocorre em uma camada de 30 a 40 cm da superfície, em um ano de operação. Os maiores problemas deste sistema são a ressuspensão do ferro precipitado devido a passagem de animais e a formação de trihalometanos (THM), durante a cloração, devido a incorporação de matéria orgânica dissolvida.

KNOCHE, BENSCHOTEN, KEARNEY, SOBORSKI & RECKHOW (1991), realizaram pesquisa para verificar a cinética do manganês (Mn(II)) e do ferro (Fe(II)) na oxidação por permanganato de potássio (KMnO_4) e dióxido de cloro (ClO_2), considerando os efeitos da redução da concentração dos íons metálicos, pH, temperatura e presença de matéria orgânica dissolvida (MOD) na cinética da oxidação. Baseados nos resultados experimentais os autores concluem que:

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

- na presença de matéria orgânica (ácido húmico e fúlvico) os íons reduzidos formam complexos e o tempo de reação deve ser maior que 1 hora.

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

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

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

AZIZ & SMITH (1996)³, citados por LYBERATOS, VAYENAS, KOSMIDIS & GOUZINIS (1998), sobre ensaios de filtração para a remoção de manganês afirmam que há um incremento considerável na remoção de manganês quando a profundidade do leito de filtração era aumentada. Por outro lado, a porcentagem de remoção de manganês aumenta de maneira insignificante quando o tamanho médio das partículas do leito filtrante era diminuída.

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

³AZIZ, H. & SMITH, P. Removal of manganese from water using crushed dolomite filtration technique. Wat. Res. 30, 489-492.

negativamente, enquanto a amônia não altera a eficiência de remoção do ferro. Além disso, observou-se que o ferro afeta, também, a remoção do manganês.

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

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

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

STAHL (1996), realizou estudo verificando a influência do uso de carvão ativado em pó (CAP) no pré-tratamento de águas de abastecimento. Quanto à remoção de ferro e manganês, a água bruta continha altas concentrações variando de 4,70 à 8,72 mg/L de ferro e 1,50 mg/L de manganês. A remoção do

ferro atingiu eficiência de 96% e, para o manganês a eficiência ficou em torno de 30%. As dosagens estudadas de CAP variaram de 50 à 250 mg/L em tempos de detenção de 30, 60 e 90 minutos. A utilização do CAP estudada no trabalho mostrou ser mais eficiente quanto maior for a dosagem aplicada. O método da fenantrolina foi utilizado para determinação das concentrações residuais de ferro, sem a realização da digestão química.

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

MORUZZI (2000) realizou um estudo de aplicação da flotação por ar dissolvido conjugada à oxidação química na remoção de ferro e manganês complexados com ácido húmico. Foram efetuados ensaios variando-se as dosagens de coagulante, pH de coagulação e dosagem de oxidante (cloro na forma de hipoclorito de sódio), além do momento de aplicação do oxidante (pré-oxidação, oxidação conjunta com o processo de coagulação e aplicação do oxidante após pré-clarificação por flotação). Os resultados demonstraram que a flotação por ar dissolvido, sem a oxidação química com o cloro, apresentou bons resultados de remoção de ferro (na faixa de 88% de eficiência), porém a associação com a oxidação química (utilizando o hipoclorito de sódio) apresentou excelentes resultados tanto na remoção do ferro complexado, quanto na remoção do precipitado de manganês (eficiência de remoção maior que 98% para o ferro e na faixa de 80% para o manganês) nas melhores condições e após filtração, sendo aconselhável a utilização conjugada dos dois processos. A aplicação do oxidante juntamente com o coagulante no momento da mistura rápida, apresentou melhores resultados de remoção de cor aparente (eficiência >90%), turbidez (eficiência >90%) e concentrações de ferro (eficiência >90%) e manganês (eficiência >64%) após a FAD, embora na remoção dos metais foram apresentados resultados de concentrações residuais ligeiramente menores quando foi utilizada a pré-oxidação. Portanto, considerando-se a eficiência global do sistema, ou seja, a remoção de cor aparente, turbidez, ferro e manganês, a aplicação conjunta de oxidante juntamente com o coagulante no momento da mistura rápida, constitui a melhor alternativa de tratamento.

BIBLIOGRAFIAS

- ALEKSANDROVA, L. N. (1975). Nomenclature used in study of soil humus. *Soviet Soil Science*, v.7, n.1, p.96-100.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. (1990). *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 4. ed. USA : MacGraw-Hill.
- AMIRTAHARAJAH, A .; O'MELIA, C.R. (1990). Coagulation processes: destabilization, mixing, and flocculation. In: AWWA, *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 4th. ed. United States, MacGraw-Hill. Cap.6, p.269-365.
- AZIZ, H.A .; SMITH, P.G. (1992). The influence of pH and coarse media on manganese precipitation from water. *Water Research*, v.26, n.6, p.853-855.
- BECKETT, R. (1990). The surface chemistry of humic substances in aquatic systems. In: BECKETT, R., ed. *Surface and colloid chemistry in natural waters and water treatment*. New York, Plenum Press. p.3-20.
- BRESAOLA, R. (1993). *Influência da pré-ozonização na coagulação-floculação da água de abastecimento, utilizando o sulfato de alumínio como coagulante*. Campinas. 2v. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas.
- CAMPOS, J. R.; REALI, M.A .P.; DANIEL, L.A . (1999). *Conceitos gerais sobre técnicas de tratamento de águas de abastecimento, esgotos sanitários e desinfecção*. São Carlos, EESC/USP.
- CARLSON, K.H.; KNOCKE W.R.; GERTIG, K.R. (1997). Optimizing treatment through Fe and Mn fractionation. *Journal AWWA*, v.89, n.4, p.162-171, abril.
- CLEASBY, J.J. (1975). Iron and manganese removal: a case study. *Journal AWWA*, v.67, n.3, mar.
- CLEASBY, J.J. (1983). *Iron and manganese removal*. Iowa State University.
- COELHO, E.R.C.; REALI, M.A.P.; CAMPOS, J.R. (1991). Emprego da flotação por ar dissolvido na clarificação de águas para abastecimento: influência da taxa de aplicação superficial. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 16., Goiânia, 1991. *Anais*. Goiânia, ABES.
- COMMITTEE REPORT (1987). Research needs for the treatment of iron and manganese: trace inorganic substances committee. *Journal AWWA*, p.119-121, Sep.
- CULP, G.L.; CULP, R.L. (1974). New concepts in water purification. (Van Nostrand Reinhold environmental engineering series).
- DI BERNARDO, L. (1993). *Métodos e técnicas de tratamento de água*. Rio de Janeiro, ABES, 2v.
- DOMBROSKI, S.A .G. (1996). *Influência das condições de floculação na eficiência da flotação por ar dissolvido de alta taxa aplicada ao tratamento de água de abastecimento*. São Carlos. 199p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Quando existiu a complexação do ferro com o ácido húmico e a flotação por ar dissolvido foi utilizada, a formação de compostos de trihalometanos (THM) foram muito pequenas ($<36\mu\text{g/L}$), mesmo em tempos de contato de 25 minutos e na presença de grandes quantidades de ácido húmico (5 mg/L).

- DOMBROSKI, S.A.G.; REALI, M.A.P.; MARCHETTO, M. (1996). Método eficiente para o tratamento de água com cor elevada e baixa turbidez: flotação por ar dissolvido. In: SIMPÓSIO ÍTALO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 3., Gramado, 1996. *Anais*. Gramado, ABES/ANDIS.
- EDZWALD, J.K. (1987). Coagulation-sedimentation-filtration processes for removing organic substances from drinking water. In: BERGER, B. B. ed. *Control of organic substances in water and wastewater*. USA: Noyes Data Corporation. Cap.2, p.26-61.
- EDZWALD, J.K. (1995). Principles and applications of dissolved air flotation. In: IVES, K.J.; BERNHARDT, H.J., eds. *Flotation processes in water and sludge treatment. Water Science & Technology*, Great Britain, v.31, n.3-4, p.1-23.
- EDZWALD, J.K.; HALF, J.D.; BOAK, J.W. (1977). Polymer coagulation of humic acid waters. *Journal of the Environmental Engineering Division*, p.979-1000, dec.
- EDZWALD, J.K.; MALLEY, J.P. (1991)^a. Laboratory comparison of DAF with conventional treatment. In: *Journal AWWA. Research & Technology*, p.56-61, set.
- EDZWALD, J.K.; MALLEY, J.P. (1991)^b. Concepts of dissolved-air flotation treatment of drinking waters. *Journal Water SRT-Aqua*, v.40, n.1, p.7-17.
- ETTELT, G.A. (1964). *Activated Sludge Thickening by Dissolved Air Flotation*. Proceedings of the Ninetenth Industrial Waste Conference. Purdue University, Lafayette, Indiana, may.
- FERGUSON, C.; LOGSDON, G.S.; CURLEY, D. (1995). Comparison of dissolved air flotation and direct filtration. *Water Science and Technology*, v.31, n.3-4, p.113-124.
- FILHO (1964). *Água, Tratamento e Qualidade*. Rio de Janeiro. Cap.14.
- GALVÍN, R.M. (1996). Occurrence of metals in waters: an overview. *Water AS*, v.22, n.1, p.7-18, jan.
- GLAZE, W.H. (1987). Oxidation of organic substances in drinking water. In: BERGER, B. B. ed. *Control of organic substances in water and wastewater*. USA: Noyes Data Corporation. Cap.5, p.148-170.
- GOCHIN, R.J.; KITCHENER, J.A. (1981). The mechanism of dissolved air flotation for potable water: basic analysis and a proposal. *Water Research*, v.15, p.585-590.
- GOUZINIS, A. et al. (1998). Removal of Mn and simultaneous removal of NH₃, Fe and Mn from potable water using a trickling filter. *Water Research*, v.32, n.8, p.2442-2450.
- HEINANEN, J.; JOKELA, P.; ALA-PEIJARI, T. (1995). Use of dissolved air flotation in potable water treatment in Finland. In: IVES, K.J.; BERNHARDT, H.J., eds. *Flotation processes in water and sludge treatment. Water Science & Technology*, Great Britain, v.31, n.3-4, p.225-238.
- HUIXIAN, Z. et al. (1997). Formation of POX and NPOX with chlorination of fulvic acid in water: empirical models. *Water Research*, v.31, n.6, p.1536-1541.
- JOHNSON, D.J.; JENSEN, J.N. (1986). THM and TOX formation: routes, rates, and precursors. In: *Journal AWWA. Research & Technology*, p.156-162, abr.

- KITCHENER, J.A. (1984). The froth flotation process: past, present, and future. In: NATO ADVANCED INSTITUTE ON THE SCIENTIFIC BASIS OF FLOTATION. Cambridge, England, p.5-16, Jul.
- KNOCKE, W.R. et al. (1991). Kinetics of manganese and iron oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide. *Journal AWWA*, v.83, n.6, p.80-87, Jun.
- MARCHETTO, M. (1996). *Estudo de uma unidade de flotação por ar dissolvido com escoamento horizontal entre placas aplicada ao tratamento de água de abastecimento*. São Carlos. 179p., Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- MICHALAKOS, G.D. et al. (1997). Removal of iron from potable water using a trickling filter. *Water Research*, v.31, n.5, p.991-996.
- MYNENI, S.C.B. et al. (1999). Imaging of humic substance macromolecular structures in water and soils. *Science*, v.286, n.12, nov.
- O'CONNOR, J.T. (1971). Iron and manganese. In: AWWA. *Water quality and treatment. A Handbook of Public Water Supplies*. 3. ed. Cap.11, p.378-396.
- O'MELJA, C.R. (1972). Coagulation and flocculation. In: WEBER JR., W.J., ed. *Physicochemical processes for water quality*. New York, Wiley Interscience, v.2, p.61-107.
- OLIVEIRA, W.E. (1973). Importância do abastecimento - a água na transmissão de doenças. In: *Técnica de abastecimento e tratamento de água*. 2. ed. São Paulo, CETESB/ASCETESB. v.2, p.1-28.
- PANKOW, J.F. (1991). *Aquatic chemistry concepts*. Oregon, Lewis Publishers.
- PAULI, F. (1966). Physico-chemical methods in modern humus research. *Jena Review*, v.11, n.1, p.3-6.
- PLECHANOV, N. (1983). Studies of molecular weight distributions of fulvic and humic acids by gel permeation chromatography. Examination of the solute molecular composition using IR, UV, fluorescence and weight measurement as detection techniques. *Organics Geochemistry*, v.5, n.3, p.143-149.
- REALI, M.A.P.; DOMBROSKI, S.A.G. (1996). Influência da floculação sobre a flotação por ar dissolvido. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, 25., México, D.F., 1996. *Anais*. México, nov.
- REALI, M.A.P. (1984). *Aplicação da flotação por ar dissolvido ao tratamento de águas de abastecimento*. São Carlos. 186p., Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- REALI, M.A.P. (1991). *Concepção e avaliação de um sistema compacto para tratamento de águas de abastecimento utilizando o processo de flotação por ar dissolvido e filtração com taxa declinante*. São Carlos. 373p., 2v. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- REALI, M.A.P.; CAMPOS, J.R. (1992). Projeto de câmaras de saturação de sistemas de flotação por ar dissolvido com recheio de anéis de PVC. In: XVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA. 23., La Habana, Cuba, 22-28 de novembro de 1992. *Anais*. La Habana, Cuba, AIDIS. v.2, p.283-296.
- REALI, M.A.P.; CAMPOS, J.R. (1995). Optimization of color removal using a batch flotation test. In: WORLDWIDE SYMPOSIUM: POLLUTION IN LAKE VICTORIA -

- science and technology for planning environmental quality. OMS/OPS, Venice, 1995. *Proceedings*. SIBESA, 2., Venice. ABES/ANDIS, p.199-210.
- REALI, M.A.P.; MARCHETTO, M. (1996). Unidade de flotação por ar dissolvido com escoamento horizontal entre placas aplicada ao tratamento de água. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 25., México, D.F., 1996. Anais. México, D.F., AIDIS.
- REES, A.J.; RODMAN, D.J.; ZABEL, T.F. (1979). Evaluation of dissolved air flotation saturator performance. Medmenham (Water Research Centre Technical Report - Technical Report TR-143).
- RICHTER, C.A.; AZEVEDO NETTO, J.M. de. (1991). *Tratamento de água: tecnologia atualizada*. São Paulo, Edgard Blücher.
- ROZEMA, T. (1998). *Toxicidade de metais em humanos*. *Revista de Oxidologia*, p.22-30, nov/dez.
- SAMPAIO, C.A. do A. (1995). *Remoção de ferro e manganês pelo pré-tratamento de águas de abastecimento com permanganato de potássio*. Campinas. p.1-148. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas.
- SANTAELLA, S.T. (1987). *Caracterização e propriedades coloidais de ácido húmico*. São Carlos. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.
- SANTAELLA, S.T. (1993). *Remoção de cor causada pela presença de substâncias húmicas em águas, empregando tratamento biológico*. São Carlos. 161p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- SCHNITZER M., KHAN, S.U. *Humic Substances in Environment*. Dekker, New York, 1972.
- SNOEYINK, V.L.; JENKINS, D. (1980). *Water chemistry*. New York, John Wiley & Sons.
- STAHL, N.S.P. (1996). *Influência do uso de carvão ativado em pó no pré-tratamento de águas de abastecimento*. Campinas. p.1-161. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTE WATER (1995). 19. ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation.
- STEELINK, C. (1963). What is humic acid? *Journal of Chemical Education*, v.40, n.7, p.379-384.
- STEVENSON, F.J. (1982). *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. New York, John Wiley & Sons.
- STUMM, W.; MORGAN, J.J. (1981). *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. 2nd ed. New York, John Wiley & Sons.
- TOLEDO, A. P.P. (1973). *Contribuição ao estudo físico-químico de ácido húmico extraído de sedimento*. São Paulo. 122 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

BIBLIOGRAFIAS

- TOLEDO, A .P.P. (1976). *Estudo das interações de ions cúpricos com os ácidos húmicos e fúlvicos*. São Paulo. 166 p. Tese (Doutorado) -Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- WALDE, D.H.G. (1985). Geologia do ferro. In: *Principais depósitos minerais do Brasil*. v.2, Cap. 1, p.3-6.
- WALDE, D.H.G. (1985). Geologia do manganês. In: *Principais depósitos minerais do Brasil*. v.2, Cap. 10, p.123-126.
- WHITE, C. (1972). Handbook of chlorination, p.331-336.
- WONG, J.M. (1984). Chlorination-filtration for iron and manganese removal. In: *Journal AWWA. Research & Technology*, p.76-79, jan.
- ZABEL, T. (1985). The advantages of dissolved-air flotation for water treatment. *Journal AWWA Management and Operations*, p.42-46, May.
- ZABEL, T.F. (1979). Water clarification by flotation. *Water Research Centre*, p.7-56, apr.
- ZABEL, T.F.; HYDE, R.A . (1976). *Factors influencing dissolved air flotation as applied to water clarification*. Presented at Water Research Cenetr Conference on flotation for Water and Waste Treatment. Henley, England, paper 8, p.180-218.
- ZIRSCHKY, J.; CARLSON, L. (1984). Overland flow for iron removal from potable water. In: *Journal AWWA. Research & Technology*, p.80-83, jan.