

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

COMPLEXAÇÃO DE FERRO E MANGANÊS EM PRESENÇA DE ORTO –POLIFOSFATO PARA OTIMIZAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO: ESTUDO DE CASO

* Railson de Oliveira Ramos ¹
Maria Virgínia da Conceição Albuquerque ²
Josivaldo Rodrigues Sátiro ²
Valderi Duarte Leite ²
Wilton Silva Lopes ²

COMPLEXATION OF IRON AND MANGANESE IN THE PRESENCE OF ORTO - POLYPHOSPHATE FOR OPTIMIZATION OF SUPPLY WATER TREATMENT: CASE STUDY

Recibido el 20 de mayo de 2020; Aceptado el 12 de septiembre de 2020

Abstract

This work presents a study on the application of orthopolyphosphate (O-Poly-P) for complexing iron (II) and manganese (II) in conventional surface water treatment. In Jar Test equipment, conventional treatment stages were simulated comprehending coagulation / flocculation and decantation, followed by 0.45µm filtering and chlorination with sodium dichloroisocyanurate. Under optimized conditions (100 mg / L of Al₂SO₄ and 8.33 mg / L of CaO) 95.2% of apparent color, 96.2% of turbidity, 98% of iron and 99% of manganese were removed. However, the remaining iron and manganese ions were oxidized in the chlorination stage, giving the water a yellowish color and raising the apparent color, which did not meet the potability standards. A Box-Behnken 2³ design was performed to evaluate the application of O-Poli-P before the disinfection step with sodium dichloroisocyanurate. The control parameters were the dosage of Al₂SO₄ and the dosage of O-Poli-P. The response parameters were apparent color and turbidity. Response surface and ANOVA were used to discuss the results. It was found that the concentration of O-poly-P has a greater influence on color and turbidity than the concentration of Al₂SO₄. The parabolic profile of the response surface indicated that there is an optimal concentration of O-poly-P in which there is greater removal of the apparent color. Apparent color in potable levels was obtained in the treatment with O-poly-P 250 µg / L and Al₂SO₄ 80 mg / L, which resulted in the removal of 96% of the apparent color, 95% of turbidity, 98% of iron and 99% of manganese.

Keywords: complexation of metals, iron, manganese, orthopolyphosphate, water treatment.

¹ Universidade Federal da Paraíba, Brasil.

² Universidade Estadual da Paraíba, Brasil.

* Autor correspondente: Universidade Federal da Paraíba, Lot. Cidade Universitaria, João Pessoa, Paraíba. 58051900. Brasil. Email: railson_uepb@outlook.com

Resumo

Neste trabalho são apresentados e discutidos dados advindos da aplicação de orto-polifosfato (O-Poli-P) para complexação de ferro e manganês e otimização de cor aparente no tratamento convencional de água de superfície. Em equipamento *Jar Test* foram simuladas etapas do tratamento convencional com coagulação/floculação e decantação, seguidas filtração (filtro de 0.45 μ m) e cloração com dicloroisocianurato de sódio. Em condições otimizadas (Al_2SO_4 100 mg/L e CaO 8.33 mg/L) obteve-se remoção de 95.2% de cor aparente, 96.2% da turbidez, 98% de ferro e 99% de manganês. Contudo, os íons ferro e manganês remanescentes foram oxidados na etapa de cloração, conferindo coloração amarelada à água e elevando a cor aparente, que não atendeu aos padrões de potabilidade. Um planejamento experimental Box-Behnken 2³ foi executado para avaliar a aplicação do O-Poli-P antes da etapa de desinfecção com diclorocianurato de sódio. Os parâmetros de controle foram a dosagem de Al_2SO_4 e a dosagem de O-Poli-P. Os parâmetros de resposta foram a cor aparente e turbidez. Superfície de resposta e ANOVA foram utilizados na interpretação dos resultados. Constatou-se que a concentração de O-poli-P exerce maior influência sobre cor e turbidez que a concentração de Al_2SO_4 . O perfil parabólico da superfície de resposta indicou que existe concentração ótima de O-poli-P na qual ocorre maior remoção da cor aparente. Cor aparente em níveis potáveis foi obtida no tratamento com O-poli-P com concentração de 250 μ g/L e Al_2SO_4 80 mg/L, que resultou em remoção de 96% da cor aparente, 95% de turbidez, 98% de ferro e 99% de manganês.

Palavras chave: complexação de metais, ferro, manganês, ortopolifosfato, tratamento de água.

Introdução

O tratamento de águas destinadas ao abastecimento público mais utilizado no Brasil é o tratamento por ciclo completo, que contempla necessariamente as etapas de mistura rápida, coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção (Pereira, 2016; IBGE, 2010). Esta série de operações unitárias, também nomeadas de tratamento convencional, objetivam adequar os parâmetros da água ao conjunto de valores preconizados pelas normativas de potabilidade. As etapas de mistura rápida, coagulação, floculação e decantação estão intrinsecamente ligadas e compreendem a fase do tratamento em que ocorre maior remoção do material particulado e dos colóides responsáveis pela cor aparente e turbidez da água (Líbano, 2005; Di Bernardo e Dantas, 2005; Baruth, 2012).

Em águas de mananciais, o ferro pode está presente nas formas Fe^{2+} e Fe^{3+} . O Ferro dissolvido na água é derivado naturalmente de solos e rochas. Quando presente em água destinada o abastecimento, o ferro causa aumento no consumo de reagentes coagulantes e auxiliares de coagulação, provoca elevação na turbidez e problemas de operação como incrustações no sistema de distribuição conferindo gosto e coloração amarelada à água (Awwa, 2010). O manganês gera problemas em sistemas de tratamento e distribuição de águas semelhantes aos causados pelo ferro. Ele existe em solos principalmente como dióxido de manganês e é encontrado em águas superficiais nas formas Mn^{2+} e Mn^{4+} . O manganês é menos abundante na natureza do que o ferro, portanto, é encontrado com menos frequência e em concentrações menores que as ferro em águas superficiais e subterrâneas (Awwa, 2010).

Em águas de superfície com alcalinidade apenas derivada de carbonatos e bicarbonatos, o pH pode variar entre 6.5 e 9.5, ocorrendo geralmente entre pH 6.5 e 8.5. Para água com pH igual a 8.5, o potencial redox pode variar entre -0.3 e 0.7 V. Já em mananciais com elevados níveis de matéria orgânica, que provoca deficiência de transferência de elétrons, os níveis de potencial redox compreendem valores de E(V) oxidantes próximos de zero ou redutores (negativos) (Jardim, 2014; Guerra, 2016). A Figura 1 apresenta-se uma versão simplificada dos diagramas de Pourbaix para o sistema de ferro-água e manganês-água à temperatura ambiente.

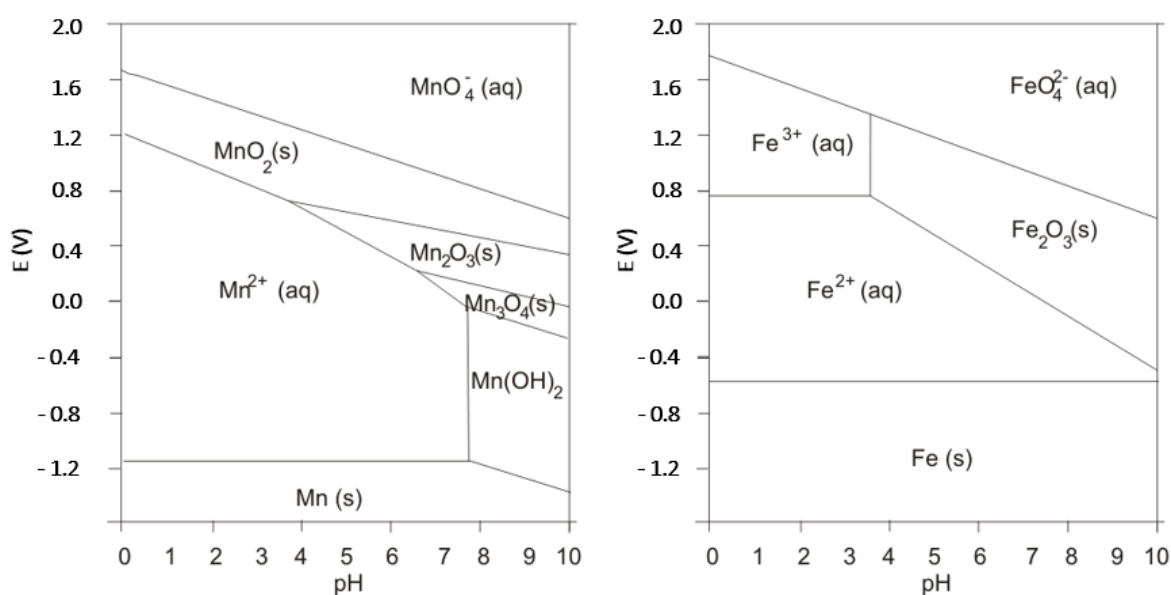


Figura 1. Diagrama de Pourbaix para o sistema de ferro-água e manganês-água à temperatura ambiente. Fonte: (Tekerekopoulou *et al.*, 2013) (modificada).

De acordo com o diagrama de Pourbaix (Figura 1), sob condições de pH entre 6.5 e 8.5 e potencial redox próximo a zero ou redutores, os íons ferro predominam no estado de oxidação Fe^{2+} . Conforme o pH e o E(V) são elevados, o íon ferro Fe^{3+} se torna mais abundante com a formação de Fe_2O_3 . Outra possibilidade é a redução de pH acompanhada do aumento de potencial redox, que está associada a formação de Fe^{3+} aquoso. Em relação ao manganês, o diagrama Pourbaix descreve que em valores de pH ácido e potencial redox abaixo de 1.2V, os íons encontram-se predominantemente na forma iônica Mn^{2+} . Em valores de pH básico, predomina o Mn^{3+} para E (V) oxidante e Mn^{4+} para E (V) redutor.

Nos ensaios de coagulação em que são simuladas as etapas de mistura rápida, coagulação, floculação e decantação, diferentes dosagens de coagulantes e valores pH são testados para definição das condições que proporcionem maior remoção de cor aparente e turbidez (Di

Bernardo e Dantas, 2005; Metcalf e Eddy, 2016). Os níveis ótimos de pH de coagulação e dosagens de coagulante variam significativamente com as características da água e o controle dos íons ferro e manganês nestas condições é dificultada, considerando as variações que ocorrem com o potencial redox e pH durante o tratamento. Condições de coagulação que não favorecerem a oxidação de tais íons, impedindo a formação dos óxidos, impossibilitam a remoção destes metais nas etapas iniciais do tratamento. Desta forma, os metais na forma iônica chegam à etapa de desinfecção, caracterizada por um elevado potencial de oxidação. Quando tais metais são oxidados, desencadeiam uma série de problemas nas instalações da rede de distribuição e à qualidade da água.

Neste sentido, diferentes alternativas vêm sendo avaliadas para solucionar os problemas relacionados a presença de ferro e manganês no tratamento de águas: (i) Elsheikh e Fathy (2018) avaliaram a aplicação de permanganato de potássio (PP) na coagulação para auxiliar na remoção de ferro e manganês, sendo constatado que remoção destes íons ocorre por formas oxidadas que podem precipitar ou ficar retidos na filtração. Neste estudo, os autores descreveram que o PP possibilitou remoção de 100% do manganês, mas reduziu a capacidade de remoção de ferro, que sai do percentual de 100 % (sem PP) para 18 % (com PP); (ii) Cheng et al (2019) avaliaram o tratamento de águas subterrâneas com aplicação de biofiltros com antracite na camada superior (5 cm) e areia de manganês (12 cm) na parte inferior, com taxa de 4 m³/m²h e comunidade microbiana diversa. Os autores obtiveram 98,7 % de remoção de ferro e 99,6% de manganês, contudo, oxigenação contínua (mantendo 8 mg O₂/ L) foi necessário para pra oxidação dos íons; (iii) Juarez e colaboradores (2018) realizaram estudo da adsorção de ferro e manganês em zeólitas, obtendo equilíbrio cinético após 15 minutos de adsorção em pH 5, que resultou remoções de 99% para os dois íons em questão, sendo necessários 5000 mg/L do adsorvente para remoção de 22 mg/L de cada um destes metais; (iv) Apolinário et al (2018) adicionaram H₂O₂ à etapa de coagulação do tratamento convencional de águas objetivando a remoção de ferro e manganês. Os autores obtiveram remoção de 90% de íons ferro e 36% de íons manganês pelo tratamento convencional, não sendo constatado efeito significativo sobre os resultados para as diferentes dosagens de H₂O₂.

Apesar de muitos estudos apresentarem alternativas para remoção de ferro e manganês no tratamento convencional de água para consumo humano, a aplicação de quelantes em estado líquido é uma das alternativas mais viáveis, pois pode ser implementada sem modificações estruturais ou operacionais na ETA. O Orto-polifosfato (O-poli-P) é um dos complexantes de metais de transição com potencial para ser aplicado em ETAs e vem sendo utilizado não só em sistemas de tratamento, mas também em redes de distribuição de água, pois promove inibição da corrosão, limpeza e blindagem de tubulações (Alvarez-Bastida *et al.*, 2013; Filho, 2019; Trueman e Krkošek 2018). O-poli-P é um composto químico resultante da reação de condensação e polimerização dos fosfatos (orto e polifosfatos) (ABNT, 2015). Alguns estudos já relataram a aplicação de O-poli-P para complexão de ferro e manganês em ETAs: (i) Filho (2019) avaliou a

aplicação de O-poli-P no tanque de contato de desinfecção em uma ETA convencional, objetivando a remoção de cor causada pela oxidação de ferro e manganês. A dosagem estimada do complexante foi de 47 µg/L e resultou em cor aparente 11.52 UH, enquanto na ausência do complexante, a cor aparente foi 35 UH (remoção de 67%). Com aplicação deste complexante, Filho (2019) também obteve redução de turbidez de 10.75 NTU para 3.96 NTU (63%), redução de ferro de 0,33 para 0,09 mg L⁻¹ (73%) e redução de manganês de 0,26 para 0,08 mg. L⁻¹ (69%); (ii) Trueman e Krkošek (2018), que investigaram aplicação de O-poli-P em uma ETA convencional, constataram que aplicação deste produto pós coagulação otimiza o tratamento. Estes autores variaram a dosagem do complexante entre 500 e 3500 µg/L, verificando que a maior remoção de ferro ocorreu na dosagem máxima e em pH ácido, contudo, dosagens de O-poli-P acima de 1000 µg/L implicaram em residual de fósforo maior que 0.2 mg/L.

Diante das potenciais otimizações do tratamento convencional de águas advindas da aplicação de O-Polifosfato na complexão de ferro e manganês, o presente estudo avaliou a aplicação deste complexante objetivando solucionar problemas de cor aparente da água causada pela oxidação de Fe (II) e Mn (II). Esta abordagem compreendeu simulação de tratamento convencional e do tratamento alternativo, além de modelagem matemática via design Box-Behnken para explicação das fluências de coagulante e complexante na remoção de cor e turbidez.

Material e métodos

A água de estudo foi coletada no reservatório Guarin na cidade Areia, Paraíba-BR. Os experimentos foram conduzidos a fim de simular as condições de operação da ETA local deste município, na qual não é realizado ajuste do pH na etapa de coagulação. A referida estação emprega cal virgem (CaO) para correção de alcalinidade da água que é consumida pelo Sulfato de Alumínio na coagulação, compreendendo também etapas de floculação, decantação, filtração e desinfecção com diclorocianurato de sódio. A fase experimental foi executada em duas etapas, (i) simulação do tratamento convencional por ensaio de *Jar Test* e, (ii) simulação do tratamento alternativo com complexante O-poli-P.

Etapa (i): As etapas de coagulação, floculação e decantação foram realizadas em jarras de 2L, com experimentos realizados em triplicata, com temperatura média de 26^o C. Foram coletados 300 mL da água decantada (em ponto situado 10 cm abaixo da lâmina líquida no interior de cada jarra) e filtrados em papel filtro 0.45 µm, simulando a etapa de filtração. À água filtrada adicionou-se diclorocianurato de sódio até obtenção de cloro residual livre 3.5 mg/L, simulando a etapa de cloração. As dosagens de sulfato de alumínio utilizadas foram 60, 70, 80, 90, 100, 110 e 120 mg/L a partir de uma solução contendo 10 mg/mL de sulfato de alumínio ferroso (Al₂O₃ ≥ 14.0 %; Fe₂O₃ ≤ 2.50 %; material Insolúvel ≤ 5.00 %; H₂SO₄ ≤ 0.50 %). Em teoria, cada mg/L de sulfato de alumínio necessita de 0.45 mg/L de alcalinidade natural ou 0.25 mg/L de cal (CaO) para formação de Al(OH)₃ (Di Bernardo e Dantas, 2005; Funasa, 2013). Deste modo, para cada dosagem de

sulfato de alumínio foi adicionado uma quantidade de cal hidratada suficiente para atender a relação estequiométrica de formação do $Al(OH)_3$. Para tanto, foi utilizado uma solução contendo 1 mg/mL de cal hidratada (95-98 % de hidróxido de cálcio). A Equação 1 foi empregada para o cálculo da dosagem de CaO adicionada.

$$D_{CaO} = \left(D_{Al_2SO_4} - Alc.Nat / 0,45 \right) \times 0,25 \quad \text{Equação (1)}$$

Em que: D_{CaO} é a dosagem de cal virgem a ser adicionada em mg/L; $D_{Al_2SO_4}$ é dosagem de sulfato de alumínio que está sendo utilizada em mg/L e; $Alc.Nat$ é a alcalinidade natural da água em mg/L. Os parâmetros operacionais da ETA simulados no *Jar Test* foram: coagulação 200 s^{-1} e 1 min; floculação 20 s^{-1} e 15 min; decantação 15 min.

Etapa (ii): o O-poli-P comercial foi preparado a partir de uma diluição 1:50 em água destilada. As características de formulação do O-poli-P utilizado foram: 100% de solubilidade em água; isento de partículas em suspensão; P_2O_5 de 60.0 a 63.0 %; PO_4 reativo de 20 a 25%; P total de 25.0 a 27.0 %; Fosfatos Condensados (PO_4) em 83.81 %; Massa específica $20 \text{ }^\circ\text{C}$ de 1.56 a 1.58 mg/Cm^3 . Nos testes para implementação deste complexante ao tratamento convencional, as dosagens ótimas de sulfato de alumínio identificadas na etapa (i) foram empregadas. Para tanto, foi aplicado o planejamento experimental fatorial Box-Behnken 2^3 (Doe-BB 2^3) com triplicata do ponto central, no qual as concentrações de sulfato de alumínio e O-poli-P variaram em três níveis, resultando em 12 experimentos. O procedimento experimental compreendeu as mesmas etapas de simulação do tratamento convencional. Após a etapa de filtração foi realizada a adição de O-poli-P sob ação de um agitador magnético a 100 RPM. O tempo de contato do orto-polifosfato foi de 60 s, em seguida, foi adicionado diclorocianurato de sódio até obtenção de cloro residual livre 3.5 mg/L.

Em ambas as etapas deste estudo (i e ii), as análises de cor aparente e turbidez foram realizadas 30 minutos após a cloração, para garantir que as possíveis reações de oxidação dos íons metálicos em estudo viessem a ocorrer. Os parâmetros monitorados foram cor aparente, turbidez, pH e alcalinidade total (APHA, 2012). As determinações de ferro e manganês foram realizadas em um fotômetro Spectroquant® Nova 60a Merck, com kits Spectroquant® para determinação destes íons, cuja metodologia é baseada d procedimento descrito inicialmente por Fries & Getrost (1977).

Resultados e discussão

Na Tabela 1 são apresentados os dado advindos da caracterização físico-química da água de estudo e realizada a comparação quantitativa com o que estabelece a Portaria do Ministério da Saúde Nº 2914/2011.

Tabela 1. Valores da caracterização físico-química da água de estudo.

Parâmetro	Unidade	Água de estudo	Valor máx. Permissível PORT. M.S. Nº 2914/2011
Cor aparente	HAZEM (mg Pt-Co/L) UH	336.7	15
Turbidez	(UNT)	57.6	5
pH	-	6.87	6.0-8.5
Ferro	mg/L	2.93	0.3
Manganês	mg/L	1.64	0.1
Alcalinidade Total	mg/L (CaCO ₃)	30	-

A alcalinidade total da água foi 30 mg/L, que possibilitaria a reação com aproximadamente 67 mg/L de sulfato de alumínio na formação do Al(OH)₃. Deste modo, a partir da dosagem de 70 mg/L de sulfato de alumínio foi adicionada a dosagem do CaO requerida pela relação estequiométrica de formação do Al(OH)₃, conforme descrito na equação 1.

Tratamento convencional

A Figura 2 apresenta os valores médios de remoção percentual de cor aparente e turbidez em função da dosagem de sulfato de alumínio empregada. As medidas foram realizadas 30 minutos após o processo de desinfecção. Na Tabela 2 são apresentadas as dosagens de sulfato de alumínio e cal empregados, bem como, os níveis de cor aparente, turbidez e pH alcançados ao fim do tratamento convencional.

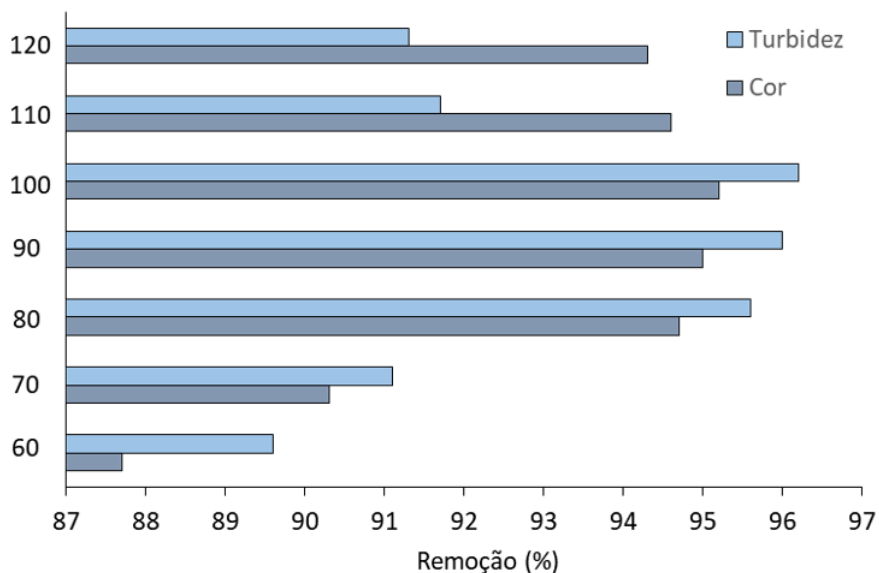


Figura 2. Remoção percentual de Cor aparente e Turbidez em função da dosagem de Sulfato de alumínio.

Tabela 2. Remoção percentual de cor aparente e turbidez em função da dosagem de coagulante empregada.

Al ₂ SO ₄ (mg/L)	CaO (mg/L)	Cor aparente (UH)	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Turbidez (UNT)	pH final
60	-	41.2	0.043	-	6	8.92
70	0.83	32.5	0,047	0.002	5.1	8.84
80	3.33	17.9	0,048	0.002	2.5	8.82
90	5.83	16.8	0,048	0.002	2.3	8.75
100	8.33	16	0.048	0.002	2.2	8.73
110	10.83	18.3	0.065	0.003	4.8	6.49
120	13.33	19.2	0.063	0.003	5	6.63

Conforme análise de dados da Figura 2, as melhores remoções de cor aparente e turbidez ocorreram entre 80 e 100 mg/L de sulfato de alumínio. A dosagem ótima foi 100 mg/L de Al₂SO₄, com 8,33 mg/L de cal hidratada, resultando na remoção de 95.2 % de cor, 96.2% da turbidez. Apesar da adição da cal hidratada, dosagens de Al₂SO₄ maiores que 100 mg/L provocaram acidificação do meio reacional e elevação nos níveis de cor aparente e turbidez.

Com dosagem de 100 mg/L de Al₂SO₄, as remoções de ferro e manganês foram, respectivamente de 98% e 99%. As concentrações de Fe²⁺ e Mn²⁺ não apresentaram correlação com as dosagens de Al₂SO₄, contudo, em pH básico as concentrações destes íons foram menores. Estes resultados indicam que 2.882 mg/L de Fe²⁺ e 1.638 mg/L de Mn²⁺ reagiram durante o processo de tratamento convencional, deixando o estado de oxidação (II). De acordo as descrições do sistema de ferro-água e manganês-água (Tekerekopoulou *et al.*, 2013), esses íons podem ter sido convertidos a Fe₂O₃ e Mn₃O₄ durante a adição do CaO, que promoveu a elevação do pH de 6.87 para 8.73. Segundo Di Bernardo & Dantas (2005), a remoção destes íons é favorecida em valores de pH acima de 8.0, uma vez que nesta faixa começa a ocorrer a formação de óxido-hidróxido. Não obstante, estudos sobre remoção de ferro e manganês no tratamento de águas de superfície indicaram que uma fração significativa destes íons é oxidada na etapa de desinfecção (Apolinário *et al.*, 2018; Dias *et al.*, 2020). No caso do presente estudo, diclorocianurato de sódio eleva o potencial redox do meio reacional, provocando a formação de Fe₂O₃ e Mn₂O₃. Este fenômeno pode ser observado ao longo dos 30 minutos pós cloração, no qual a água em estudo foi adquirindo aspecto amarelado.

Ensaio com orto-polifosfato

Para execução do planejamento experimental fatorial Box-Behnken 2³, as três melhores dosagens de Al₂SO₄ (80, 90 e 100 mg/L), indicadas nos ensaios do tratamento convencional, foram combinadas a três dosagens do complexante O-poli-P (100, 250 e 500 µg/L). Considerando que as condições aplicadas no tratamento convencional já resultaram na adequação dos parâmetros ferro e manganês aos padrões de potabilidade, este ensaio com O-poli-P objetivou a adequação do parâmetro cor aparente e também acompanhou o comportamento da turbidez.

A Tabela 3 apresenta os resultados a ANOVA para o DOE BB 2³, a Figura 3 apresenta as superfícies de resposta modeladas por este planejamento experimental.

Tabela 3. ANOVA do planejamento experimental fatorial Box-Behnken 2³ para otimização de cor aparente e turbidez.

Cor				
Fator	Efeito	Erro. Padrão	p	Coefficiente
Média/interc.	18.138	0.084	0.000	18.138
Al ₂ SO ₄ (L)	1.333	0.223	0.001	0.667
Al ₂ SO ₄ (Q)	-0.088	0.167	0.617	-0.044
O-poli-P (L)	2.413	0.201	0.000	1.206
O-poli-P (Q)	-4.005	0.192	0.000	-2.002
Turbidez				
Fator	Efeito	Erro. Padrão	p	Coefficiente
Média/interc.	3.482	0.073	0.000	3.482
Al ₂ SO ₄ (L)	0.003	0.194	0.987	0.002
Al ₂ SO ₄ (Q)	0.015	0.146	0.921	0.007
O-poli-P (L)	2.763	0.175	0.000	1.382
O-poli-P (Q)	-0.700	0.167	0.004	-0.350

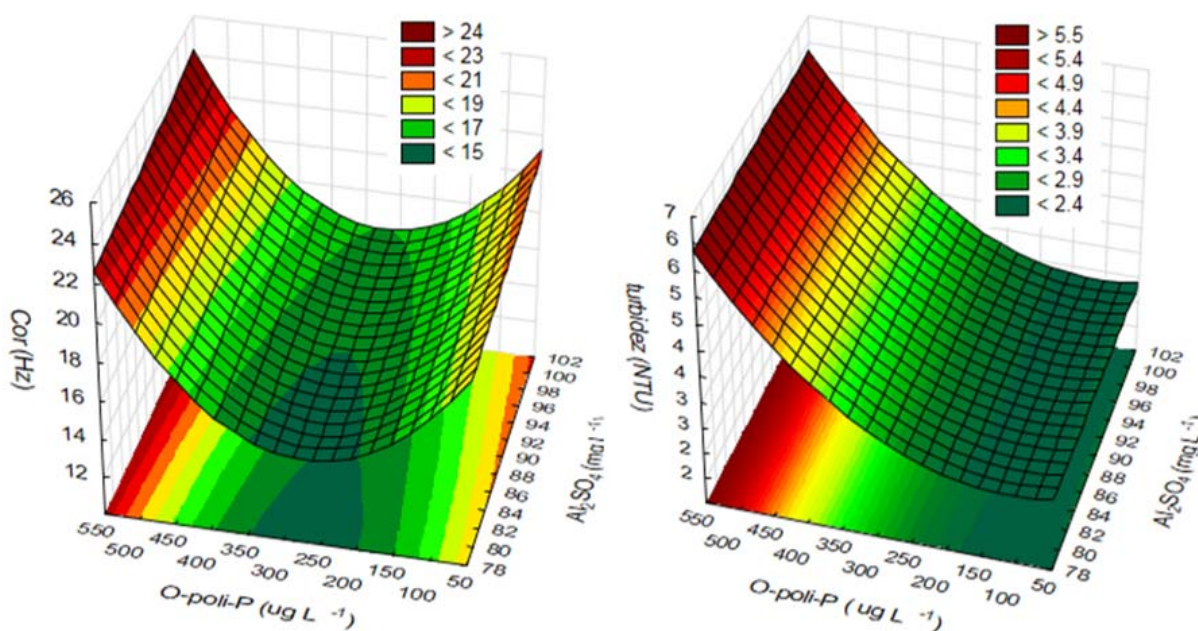


Figura 3. Superfícies de resposta para remoção de cor aparente turbidez em função das concentrações de Al₂SO₄ e O-poli-P.

A modelagem matemática para cor aparente obtida via DOE BB 2³ resultou em coeficiente de determinação (R^2) 0.991 e erro médio quadrático de 0.074 mg Pt-Co/L. Para a turbidez, esta modelagem resultou em coeficiente de determinação (R^2) 0.981 e erro médio quadrático de 0.056 NTU. Estes resultados constatarem que as inferências realizadas a partir destes modelos reproduzem adequadamente o comportamento da cor aparente e turbidez em função das variações da concentração de Al_2SO_4 e O-poli-P.

Os resultados advindos da aplicação da ANOVA para cor aparente indicou que apenas a dosagem de Al_2SO_4 em termos quadráticos (Q) não exerce efeito significativo ($p > 0.05$). Contudo, a dosagem de Al_2SO_4 exerceu efeito positivo em termos lineares (L) sobre cor aparente, indicando que o aumento deste reagente provoca aumento da cor, conforme indicado da superfície de resposta para cor aparente conforme observado na Figura 3. A dosagem de O-poli-P teve maior efeito sobre a cor aparente que a dosagem de Al_2SO_4 . Conforme indicado os resultados da aplicação da ANOVA, o efeito de O-poli-P em termos quadráticos foi mais expressivo, o que explica o perfil parabólico acentuado da superfície de resposta. Este comportamento indicado pelo modelo explica que a dosagem ótima O-poli-P compreende a faixa de 200 a 350 $\mu g/L$ e que a remoção de cor aumenta conforme a dosagem de Al_2SO_4 diminui.

Em relação a turbidez, os dados resultantes da aplicação da ANOVA indicou que a variação da dosagem de Al_2SO_4 entre 80 e 100 mg/L não exerceu influência significativa ($p > 0.05$). Contudo, a dosagem de O-poli-P exerce efeito em termos lineares e quadráticos. O efeito linear positivo do O-poli-P indica que o aumento na concentração deste reagente eleva significativamente os níveis de turbidez. Filho (2018) descreveu que os complexos formados entre O-poli-P e ferro ou manganês tem alta solubilidade em água. Neste sentido, a formação destes complexos não justifica esta elevação na turbidez. Não obstante, Ma et al (2018) descreveram que agentes de coagulação a base de alumínio tentem a reagir na presença de fosfatos, levando a formando compostos insolúveis. No caso do presente estudo, apesar da dosagem de Al_2SO_4 não exercer influência significativa sobre a turbidez, verifica-se o aumento desse parâmetro conforme a dosagem de Al_2SO_4 aumenta. Esta observação gera indícios que o alumínio residual pós-coagulação reagiu na presença de O-poli-P formando compostos insolúveis que elevam os níveis de turbidez. O efeito em termo quadrático do O-poli-P, que explica o perfil suave parabólico da superfície de resposta, indica que os menores níveis de turbidez são obtidos com dosagens entre 50 e 175 $\mu g/L$ de O-poli-P.

A dosagem de 80 mg/L de sulfato de alumínio no tratamento convencional combinado a adição de 250 $\mu g/L$ de O-poli-P antes da etapa de desinfecção possibilitou a remoção de 95.8% de cor, resultando em 14.1 uH. Nessa condição de tratamento, as concentrações finais de ferro e manganês foram, respectivamente, 0.042 mg/L (98% de remoção) e 0.002 mg/L (99% de remoção). Não ocorreu redução significativa na concentração ferro (II) e manganês (II) em relação ao tratamento convencional, pois os complexos formados permanecem em solução, sendo

detectados durante as análises espectrofotométricas. Por outro lado, os íons complexados não reagiram durante a etapa de cloração. Esta observação pode ser constatada por uma redução significativa da cor aparente ente o tratamento sem O-poli-P (18 uH) e o tratamento com O-poli-P (14 uH) para dosagem de 80 mg/L de Al_2SO_4 . Observou-se que a dosagem de 250 $\mu g/L$ de O-poli-P provocou elevação de turbidez de 2.5 para 2.85 NTU, contudo, esta mudança não é significativa quando comparada a melhoria alcançada para o parâmetro cor aparente.

Um estudo desenvolvido por Benedicto & Andrade (2005) para complexação de manganês em água de poço (pH ácido e baixa alcalinidade) demonstrou que a adição direta de cloro resultou em 140 Hz de cor, enquanto em testes com orto-polifosfato (500 $\mu g/L$) foi possível obtenção de 40 UH. Um resultado similar foi obtido por Filho (2019), que aplicou 47 $\mu g/L$ deste complexante durante a cloração, reduzindo a cor de 35 UH para 11.52 UH (remoção de 67%). Tais informações enfatizam, conforme também foi verificado no presente estudo, que a contribuição do de O-poli-P é significativa na remoção de cor provocada pela oxidação de íons ferro (II) e manganês (II), contudo, a disponibilidade de alcalinidade e pH alcalino são indispensáveis para remoção destes compostos durante o tratamento convencional. Contudo, Trueman e Krkošek (2018) observaram que em pH ácido a aplicação de O-poli-P em altas concentrações (3500 $\mu g/L$) promovem a remoção dos íons em questão por precipitação. Outra observação constatada neste estudo e em estudos anteriores (Marcelino *et al.*, 2017; Valones *et al.*, (2018) é que a aplicação de Al_2SO_4 auxilia na remoção ferro (II) e manganês (II) mas não garante níveis destes metais e de cor aparente em conformidade com padrões de potabilidade. De modo geral, este e outros estudos com o O-poli-P constata um bom desempenho do complexante para evitar problemas relacionados a oxidação de ferro (II) e manganês (II) no tratamento convencional de águas. Na ETA estudada, a aplicação deste complexante foi realizada por uma bomba dosadora logo após a saída da filtração, de modo que o escoamento turbulento no transporte ao tanque de desinfecção garantiu a mistura deste reagente. Esta simplicidade operacional, além das otimizações obtidas, é um grande diferencial da aplicação deste produto para problemas relacionados a ferro (II) e manganês (II) em sistemas de tratamento convencionais. Outras soluções como aplicação de adsorventes e filtros biológicos também podem fornecer soluções para a demanda em questão, mas são significativamente mais complexas de implementação e manutenção que aplicação de complexantes.

Conclusões

A aplicação de tratamento convencional da água com sulfato de alumínio e cal virgem possibilitou remoções significativas de cor aparente, turbidez, ferro (II) e manganês (II). Contudo, nem mesmo em condições otimizadas, foi possível alcançar os padrões de potabilidade para cor aparente da água estudada. Após etapa de cloração do tratamento convencional, foi constatado aumento da cor aparente, indicando que ocorreram oxidações de ferro (II) e manganês (II) levando a formação de óxidos que conferiram coloração amarelada à água. No tratamento com complexante O-poli-

P, A ANOVA e a superfície de resposta do DOE Box-Behnken 2³ indicaram que a concentração de O-poli-P exerce maior influência sobre a cor aparente e turbidez que a concentração de Al₂SO₄. O perfil parabólico acentuado da superfície de resposta indicou que existe uma concentração ótima de O-poli-P na qual ocorre maior remoção da cor aparente. Além disso, a concentração de Al₂SO₄ apresentou efeito linear positivo sobre cor aparente, denotando que o aumento da concentração deste reagente implica no aumento da cor da água. Apesar da dosagem de Al₂SO₄ não ter apresentado influência significativa sobre a turbidez, o aumento da concentração de O-poli-P levou a formação de compostos insolúveis com o alumínio residual, elevando significativamente os níveis de turbidez da água tratada. Nas condições otimizadas do tratamento com complexante, foi produzida água para consumo humano conforme exigências da Portaria do Ministério da Saúde Nº 2914/2011, com remoção de 96% da cor aparente, 95 % de turbidez, 98% de ferro e 99% de manganês, além de uma redução de 20% da quantidade de Al₂SO₄ empregada no tratamento.

Referências bibliográficas

- ABNT, Associação Brasileira De Normas e Técnicas (2015) *Dossiê Técnico 20150107 Produtos à base de ortopolifosfatos*, ABNT editora, São Paulo, 3 pp.
- Alvarez-Bastida, C., Martínez-Miranda, V., Solache-Ríos, M., Linares-Hernández, I., Teutli-Sequeira, A., Vázquez-Mejía, G. (2018) Drinking water characterization and removal of manganese from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **6**(2), 2119-2125. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.019>
- Apolinario, F. M., Meireles, L. M., Santana, H. S., Silva, D. J., (2018) Estudo Da Remoção De Íons Ferro E Manganês Da Água Utilizando Peróxido De Hidrogênio Como Agente Oxidante, *The Journal Of Engineering And Exact Sciences*, **4**(4), 0412-0419. <https://doi.org/10.18540/jcecvl4iss4pp0412-0419>
- APHA/AWWA/WEF (2012) *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 22th ed., American Public Health Association, Washington DC., 1360 pp.
- Public Health Association, Washington DC., 1360 pp.
- Awwa, Water Sources (2010) *Principles And Practices Of Water Supply Operations Series*, 4a ed. American Water Works Association, USA, 212 pp.
- Baruth E. E. (2012) *Water treatment plant design*, Works Association and American Society of Civil Engineers, 5a ed, McGRAW-HILL, New York, 972 pp.
- Benedicto, L. C., Andrade, I. V. (2005) Avaliação do uso de Orto-Polifosfato como complexante de manganês em água de poço tubular profundo no município de Santa da Parnaíba-SP, *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Campo Grande, Brasil.
- Brasil, Ministério da Saúde (2011) *Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011*, Brasília, 38pp.
- Cheng, Q., Huang, Y., Nengzi, L., Liu, J., Zhang, J. (2019) Performance and microbial community profiles in pilot-scale biofilter for ammonia, iron and manganese removal at different dissolved oxygen concentrations. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, **35**(3). doi: <https://doi.org/10.1007/s11274-019-2617-x>
- Di Bernardo, L., Dantas, A.D.B. (2005) *Métodos e técnicas de tratamento de água*, 2a ed, Editora Rima, São Carlos, São Paulo, 1566 pp.
- Dias, G. C., Librantz, A. F. H., Santos, F. C. R. (2020) Modeling and simulation of an intelligent system for dosage control of post-chlorination in water treatment plants, *Eng. Sanit. Ambient*, **25**(2), 323-332. doi: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522020173961>

- Elsheikh, M., Guirguis, H., Fathy, A. (2018) *Removal of iron and manganese from groundwater: a study of using potassium permanganate and sedimentation*. MATEC Web of Conferences, 162, 05018. doi: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201816205018>
- Filho, J. W. (2019) *Inovações tecnológicas para o tratamento de água para consumo humano*, Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba.
- Fries, J., Getrost, H. (1977) *Organic reagentes for Trace Analysis*, 1a ed. Editora Merck, Darmstadt, 452 pp.
- FUNASA, Fundação Nacional De Saúde (2013) *Manual prático de análise de água, Assessoria de Comunicação e Educação em Saúde, Brasília*, 4a ed, Editora funasa, Brasília, 146 pp.
- Guerra, P. A. F. (2016) *Qualidade da água superficial em propriedade rural com sistemas de produção orgânica*, tese doutorado, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Sistemas Agrícolas, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo, 71 pp.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2010) *Pesquisa nacional de saneamento básico, Rio de Janeiro*. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb/>
- Jardim, F. W. (2014) Medição e interpretação de valores do potencial redox (E_H) em matrizes ambientais, *Quím. Nova*, **37**(7), 1233-1235. doi: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140207>
- Juarez. J. J., Satiro Júnior, W., Vieira, J. L. (2018) Use of zeolite synthesized from coal ash from Santa Catarina for removal of iron, manganese and methylene blue dye in water. *Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, **13**(4), 1. doi: <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2224>
- Libânio, M. (2012) *Fundamento de Qualidade e Tratamento de Água*. 2a ed, Editora Átomo, Campinas, São Paulo, 444 pp.
- Ma, B., Chen, G., Hu, C., Liu, Z., Liu, H., Qu, J. (2018). Speciation matching mechanisms between orthophosphate and aluminum species during advanced P removal process. *Science of The Total Environment*, **642**, 1311-1319. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.171>
- Marcelino, K.; Melo, A.; Marques, C.; Brolesi, T.; Campos, D., (2017), Remoção De Ferro Em Águas Subterrâneas De Poços Tubulares Em Uma Indústria De Beneficiamento De Arroz. *Revista Vincici*, **2**(1), 161-182.
- Metcalf, E. (2016) *Inc. Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse*, 7a ed. McGRAW-HILL, New York, 2008 pp.
- Pereira, G. L. (2016) *Desenvolvimento de sistema de indicadores de desempenho operacional de estações convencionais de tratamento de água*, dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, 128 pp.
- Tekerlekopoulou, A. G., Pavlou, S., VayenaS, D. V. (2013) Removal Of Ammonium, Iron And Manganese From Potable Water In Biofiltration Units: A Review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **88**(5), 751-773. doi: <https://doi.org/10.1002/jctb.4031>
- Trueman, B. F., Krkošek, W. H., Gagnon, G. A. (2018). Effects of ortho- and polyphosphates on lead speciation in drinking water. *Environmental Science: Water Research & Technology*, **4**(4), 505-512. doi: <https://doi.org/10.1039/c7ew00521k>
- Valones, G., Barbosa, I. M. B. R., Valones, A., Tavares, R. G., Arruda, V. C. M., (2018) Remoção De Ferro Em Sistemas E Subsistemas De Distribuição De Água Potável Em Um Estado Do Nordeste, Brasil, *Revista GEAMA*, **4**(4), 014-019.