



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS**  
**UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E**  
**TECNOLÓGICAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM**  
**CIÊNCIAS MOLECULARES**

**ATIVAÇÃO DE ZEÓLITA NATURAL PARA PREPARAÇÃO**  
**DE FLOCULANTE UTILIZADO EM TRATAMENTO DE ÁGUA**

**MARCELO LEITE PEREIRA**

ANÁPOLIS

JULHO DE 2012

# ATIVAÇÃO DE ZEÓLITA NATURAL PARA PREPARAÇÃO DE FLOCULANTE UTILIZADO EM TRATAMENTO DE ÁGUA

MARCELO LEITE PEREIRA

---

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências Moleculares (Físico-Química).

---

ORIENTADOR: PROF.DR. JOSÉ DANIEL RIBEIRO DE CAMPOS

ANÁPOLIS

JULHO DE 2012

Pereira, Marcelo Leite.

Ativação de zeólita natural para preparação de flocculante utilizado em tratamento de água. – 2012.

92 folhas. il figuras.

Orientador: Prof. Dr. José Daniel Ribeiro de Campos.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Goiás, 2012.

1. Tratamento de água. 2. Zeólita natural clinoptilolita. 3. Auxiliar de floculação. I. Título.

## **AGRADECIMENTOS**

*“Agradeço a todos que me ajudam e me ajudaram. Aos meus pais, meus irmãos Lucas e Demetson, a minha Tia Valmira, Rômulo meu primo, minha namorada Louise, Marcos Dias, aos meus amigos do COOPEDUC por terem sido flexíveis quando iniciei o mestrado e a todos meus amigos e familiares.*

*Agradeço em especial ao Professor José Daniel pela amizade e pelo ensinamento ao longo deste trabalho, muito obrigado.*

*A Ediléia, Francisco Nunes (Xicão), Professor Ademir, Professora Maísa, por toda a ajuda ao longo do mestrado.*

*Agradeço aos professores e técnicos dos laboratórios da UnUCET, UFG e UnB pela ajuda e suporte na realização de diversas análises.*

*À CAPES pelo suporte financeiro durante todo o mestrado.*

# CURRICULUM VITAE

## 1. FORMAÇÃO ACADÊMICA

- **2011 – 2012:** Licenciatura em Química – Universidade Católica de Brasília.
- **2005 – 2009:** Graduação em Química Industrial – Universidade Estadual de Goiás.

## 2. ATUAÇÃO PROFISSIONAL

- **Atual:** Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – IFG; Campus Uruaçu.
- **2009 – 2010:** Professor do Colégio Cooperativa Educacional de Correntina – COOPEDUC.

## 3. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

- 2012: Sustentabilidade no dia a dia. Fundação Getúlio Vargas, FGV, Rio de Janeiro, Brasil.
- 2011: Conhecendo o Novo Acordo Ortográfico. Instituto Legislativo Brasileiro, IL, Brasil.
- 2011: Educação Ambiental. SENAI – Departamento Regional de Goiás, SENAI/DR/GO, Goiânia, Brasil.
- 2008: Controle de Qualidade do Leite. Universidade Estadual de Goiás, UEG, Anápolis, Brasil.
- 2008: Importância da Química e da Papiloscopia. Universidade Estadual de Goiás, UEG, Anápolis, Brasil.
- 2007: Jogos e Atividades Lúdicas Aplicadas ao Ensino. Universidade Estadual de Goiás, UEG, Anápolis, Brasil.

- 2007: Métodos Analíticos de Controle da Qualidade da água. Universidade Estadual de Goiás, UEG, Anápolis, Brasil.

## 4. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

- VI Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação, UEG, 2011.
- IX Seminário de Iniciação Científica, UEG, 2011.
- VIII Seminário de Iniciação Científica, UEG, 2010.
- V Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação, UEG, 2010.
- VI Seminário de Iniciação Científica, UEG, 2008.
- IV SEQUI – Semana de Química da UEG, 2008.
- V Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão – V COMPEEX, 2008.
- 3º Semana de Química da UEG, 2007.

## 5. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Trabalhos publicados em anais de eventos:

- PEREIRA, M. L. Efeito da Substituição dos Cátions de Compensação da Zeólita Clinoptilolita sobre o Potencial Zeta e o Raio Hidrodinâmico In: VI Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação, 2011, Anápolis. **Anais do IX Seminário de Iniciação Científica, VI Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação e Semana Nacional de Ciência e Tecnologia**, 2011.
- OLIVEIRA, T. B.; PEREIRA, M. L.; SILVA, A. M.; LIMA, M. J.; VIEIRA, J. A.; COSTA, O. S. Determinação de Vazão por Método Colorimétrico em Ensaio de Bancada In: VI Seminário de Iniciação Científica, 2008, Anápolis. **VI Seminário de Iniciação Científica**, 2008.

## RESUMO

Neste trabalho, a zeólita natural do tipo *clinoptilolita* foi ativada com íons mono, di e tri valentes para a utilização como auxiliar de floculação em tratamento de água. As modificações das zeólitas foram realizadas, primeiramente, com sais de sódio e amônia, obtendo-se assim uma zeólita *quase* homoiônica com maior capacidade de troca iônica. O material obtido foi modificado com sais de cálcio, magnésio e alumínio, com o objetivo de estudar o efeito da carga destes íons. Isotermas de adsorção e análises de absorção atômica foram utilizadas para a determinação da capacidade de adsorção dos íons à estrutura zeolítica. Os materiais obtidos foram caracterizados por: fluorescência de Raios X, difração de Raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e adsorção de nitrogênio para a determinação da área superficial pelo método BET. Análises de difração de Raios X mostraram que a zeólita utilizada no estudo possui impurezas como: zeólita modernita e quartzo. Os resultados de fluorescência de Raios X, MEV e adsorção de nitrogênio demonstraram que a zeólita estudada possui baixa capacidade de troca iônica, que a adsorção com íons alumínio ocorre com a formação de multicamadas e pequena área superficial. Análises de eletroforese foram feitas para se determinar o potencial zeta e ponto isoelétrico da zeólita pura e modificada. A carga superficial dos materiais quando em meio aquoso, na faixa de pH de 3 a 13, foi negativa com  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e que somente pela ativação com alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) a carga superficial sofreu inversão. Os materiais preparados foram testados como floculantes utilizando-se a técnica de *jar test*. A zeólita natural e as formas modificadas com cátions mono e di valentes não apresentaram resultados satisfatórios na redução de cor e turbidez, nas condições testadas. No entanto, verificou-se que o material modificado com íons alumínio apresentou propriedade de floculante, ou seja, diminuiu a cor e turbidez mais que quando usando apenas o coagulante sulfato de alumínio.

**Palavras-chave:** Tratamento de água, zeólita natural *clinoptilolita*, auxiliar de floculação.

## ABSTRACT

In this study, a clinoptilolite type natural zeolite was activated with sodium mono-, di- and tri valent for use as an aid to flocculation in water treatment. The preparation of modified zeolites were conducted by modifying the first natural zeolite with sodium and ammonia salts, thus obtaining a zeolite almost homoionic with a higher ion exchange capacity, and after the modification with calcium, magnesium and aluminum salts, with the objective to study the effect of the charge of the ions used. Atomic absorption analyzes were employed to check the peak adsorption of ions to the zeolite structure. The samples were characterized by: x-ray fluorescence, x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and BET surface area. The characterizations showed that the zeolite sample under study has other impurities, modernite zeolite and quartz. The results of x-ray fluorescence, surface area and SEM showed that the zeolite has a low ion exchange capacity and the adsorption with aluminum ions takes place with the formation of multilayer. Analysis Zeta Potential and Isoelectric point were carried out to examine the surface charge of the materials when in aqueous surrounding and showed that the natural zeolite has a negative surface charge and that only by modification with aluminum surface charge has undergone inversion. The study of the features of the modified zeolites was carried out in jar test analysis and found that the natural zeolite, modified with cations forms mono-and di-valent not show satisfactory results in the reduction of color and turbidity, however, it was found that the form zeolite modified with aluminum ions caused the reduction of the concentration of coagulant (alum), and decreased the final color and turbidity.

**Keywords:** Water treatment, natural zeolite clinoptilolite, auxiliary of flocculation.



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
<b>2.1</b>	<b>Processos gerais de tratamento de água .....</b>	<b>19</b>
<b>2.1.1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>19</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Sistema de Tratamento de Água.....</b>	<b>19</b>
<b>2.2</b>	<b>Etapas de tratamento de água convencional.....</b>	<b>24</b>
<b>2.2.1</b>	<b>Mistura rápida.....</b>	<b>24</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Coagulação química .....</b>	<b>24</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Floculação.....</b>	<b>27</b>
<b>2.2.4</b>	<b>Sedimentação .....</b>	<b>29</b>
<b>2.2.5</b>	<b>Filtração .....</b>	<b>29</b>
<b>2.2.6</b>	<b>Correções finais .....</b>	<b>29</b>
<b>2.3</b>	<b>Aluminossilicatos .....</b>	<b>31</b>
<b>2.3.1</b>	<b>Zeólitas.....</b>	<b>31</b>
<b>2.4</b>	<b>Potencial Zeta (<math>\zeta</math>).....</b>	<b>35</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>40</b>
<b>3.1</b>	<b>Objetivo Geral .....</b>	<b>40</b>
<b>3.2</b>	<b>Objetivos Específicos .....</b>	<b>40</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>42</b>
<b>4.1</b>	<b>Material .....</b>	<b>42</b>
<b>4.2</b>	<b>Metodologia.....</b>	<b>42</b>
<b>4.2.1</b>	<b>A Clinoptilolita <i>quase</i> homoiônica.....</b>	<b>42</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Reagentes .....</b>	<b>42</b>

4.2.3	Modificação química com alumínio .....	43
4.3	Absorção atômica.....	44
4.4	Caracterização do material .....	44
4.4.1	Morfologia .....	44
4.4.2	Composição mineralógica.....	45
4.4.3	Composição química .....	45
4.5	Área superficial BET.....	45
4.6	Medidas eletroforéticas.....	46
4.6.1	Potencial zeta e raio hidrodinâmico .....	46
4.6.2	Determinação do ponto isoelétrico .....	46
4.7	Testes de funcionalidade das zeólitas como flocculantes .....	47
4.7.1	Alcalinidade total da água bruta .....	47
4.7.2	Ensaio de <i>jar test</i> .....	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	51
5.1	Ensaio de troca iônica (isotermas de adsorção) .....	51
5.2	Caracterização .....	54
5.2.1	Morfologia .....	54
5.2.2	Composição mineralógica – Difração de raios X .....	55
5.2.3	Composição química .....	57
5.2.4	Adsorção de BET .....	59
5.3	Medidas eletroforéticas.....	63
5.3.1	Potencial Zeta e raio hidrodinâmico .....	63
5.3.2	Ponto isoelétrico .....	64
5.4	Ensaio de <i>jar test</i> .....	67
5.4.1	Potencial zeta da água bruta, água bruta com sulfato de alumínio e água bruta com sulfato de alumínio e flocculante zeolítico	72

<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>75</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>76</b>
	<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>82</b>
	<b>APÊNDICE B .....</b>	<b>84</b>
	<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>85</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ : Nitrato de Alumínio.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ : Sulfato de Alumínio.

ANA: Agência Nacional de Água.

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : Cloreto de Cálcio di hidratado.

DCE: Dupla Camada Elétrica.

DRX: Difração de Raios-X.

EAA: Espectroscopia de Absorção Atômica.

ETA: Estação de Tratamento de Água.

IP: Índice de Polidispersão.

M: Unidade de Concentração Molar (mol/L).

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura.

PCZ: Ponto de Carga Zero.

ppm: Partes Por Milhão.

RPM: Rotação por minuto.

S.A.: Sulfato de Alumínio.

uH: Unidade de Cor.

UT: Unidade de Turbidez.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> (a) Vista topológica da rede ao longo do plano; (b) no plano .....	<b>34</b>
<b>Figura 2.</b> Representação da formação de carga superficial em meio aquoso .....	<b>36</b>
<b>Figura 3.</b> Representação esquemática da dupla camada elétrica e do gráfico de cálculo do potencial zeta .....	<b>37</b>
<b>Figura 4.</b> Aparelho de <i>jar test</i> da ETA SANEAGO de Anápolis .....	<b>48</b>
<b>Figura 5.</b> Isotermas de adsorção de alumínio das zeólitas ZNa e ZNH <sub>4</sub> com nitrato de alumínio e sulfato de alumínio a temperatura ambiente .....	<b>52</b>
<b>Figura 6.</b> Isotermas de adsorção de alumínio das zeólitas ZNa e ZNH <sub>4</sub> com nitrato de alumínio e sulfato de alumínio a temperatura de 50 °C .....	<b>53</b>
<b>Figura 7.</b> Morfologia da zeólita natural clinoptilolita obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	<b>55</b>
<b>Figura 8.</b> Difratograma de Raios X .....	<b>56</b>
<b>Figura 9.</b> Isotermas de adsorção segundo a classificação de BRUNAUER, Tipo I-V, e segundo PIERCE VI .....	<b>60</b>
<b>Figura 10.</b> Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das zeólitas ZNatural, ZNa, ZNH <sub>4</sub> e ZAl .....	<b>61</b>
<b>Figura 11.</b> Curvas de titulação potenciométrica .....	<b>65</b>
<b>Figura 22.</b> Ilustração esquemática da estrutura de formação da dupla camada elétrica formada na clinoptilolita .....	<b>66</b>

## LISTA DE TABELA

<b>Tabela 1.</b> Composição física e propriedades físicas de algumas zeólitas .....	<b>32</b>
<b>Tabela 2.</b> Propriedades físicas da clinoptilolita .....	<b>33</b>
<b>Tabela 3.</b> Informações gerais.....	<b>34</b>
<b>Tabela 4.</b> Reagente, fórmula química e fabricante dos reagentes utilizados .....	<b>43</b>
<b>Tabela 5.</b> Composição química (% massa) das amostras ZNatural, ZNa, ZNH <sub>4</sub> e ZAl.....	<b>57</b>
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros estruturais.....	<b>62</b>
<b>Tabela 7.</b> Valores de potencial zeta e raio hidrodinâmico.....	<b>63</b>
<b>Tabela 8.</b> Concentração de sulfato de alumínio e floculante zeolítico nos jarros.....	<b>68</b>
<b>Tabela 9.</b> Principais resultados dos ensaios de <i>jar test</i> empregando floculante ZAl.	<b>69</b>
<b>Tabela 10.</b> Principais resultados dos ensaios de <i>jar test</i> empregando os floculantes ZCa, ZMg, ZNa, ZNH <sub>4</sub> e ZNatural .....	<b>70</b>
<b>Tabela 11.</b> Dados das amostras .....	<b>72</b>
<b>Tabela 12.</b> Potencial zeta da água bruta, água bruta com sulfato de alumínio e água bruta com sulfato de alumínio e floculante zeolítico .....	<b>72</b>
<b>Tabela 13.</b> Ensaio 1. Água bruta com turbidez inicial 19,1 UT.....	<b>85</b>
<b>Tabela 14.</b> Ensaio 2. Água bruta com turbidez inicial 20,0 UT.....	<b>86</b>
<b>Tabela 15.</b> Ensaio 3. Água bruta com turbidez inicial 21,1 UT.....	<b>87</b>
<b>Tabela 16.</b> Ensaio 4. Água bruta com turbidez inicial 43,3 UT.....	<b>88</b>
<b>Tabela 17.</b> Ensaio 5. Água bruta com turbidez inicial 21,3 UT.....	<b>89</b>
<b>Tabela 18.</b> Ensaio 6. Água bruta com turbidez inicial 19,7 UT.....	<b>90</b>
<b>Tabela 19.</b> Ensaio 7. Água bruta com turbidez inicial 16,4 UT.....	<b>91</b>

# **Capítulo 1**

## **Introdução**

## 1. INTRODUÇÃO

A busca por novos métodos e materiais que possibilitem a melhoria dos sistemas de tratamento de água se faz cada vez mais necessário, tendo em vista o crescente aumento populacional e industrial, o que provoca um consumo de água cada vez maior.

Os processos adotados para tratamento de água são dependentes das características das águas de coleta e da sua finalidade. Esses processos de tratamento podem ser destinados para produção de água para consumo humano, utilização em indústrias de alimentos e bebidas, indústrias farmacêuticas, entre outros (DI BERNARDO, 1993).

O principal método de tratamento de água superficial para consumo humano é o método convencional ou ciclo completo, que consiste num rígido controle da dosagem dos produtos químicos utilizados e monitoramento dos padrões de qualidade. As etapas deste método são: pré-cloração, pré-alkalinização, coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção, correção final de pH e fluoretação (SABESP, 2012).

A coagulação química é o processo que visa à redução das forças de repulsão das partículas presentes na água, de modo a facilitar a aglomeração e posterior remoção pela etapa de floculação. Comumente utilizam-se sais de ferro e alumínio como coagulante para provocar a neutralização das partículas. Em meio aquoso, o coagulante forma partículas gelatinosas que entram em contato com as partículas dispersas na água provocando a desestabilização de cargas superficiais, levando à coalescência das partículas, ou seja, crescimento de flocos que decantam mais facilmente sob ação da gravidade (SABESP, 2012).

A baixa concentração de partículas presentes na água bruta leva à dificuldade de se formar flocos com tamanhos suficientes para a sedimentação. Desta forma, adicionam-se produtos químicos para auxiliar o crescimento dos flocos, através da neutralização das cargas superficiais que envolvem os sólidos suspensos, promovendo a formação de flocos maiores, levando a um aumento na velocidade de sedimentação.



A eficiência dos coagulantes e dos floculantes empregados em tratamento de água é determinada por meio de ensaios de *jar test*, ou teste de jarros, onde as etapas de coagulação, floculação e decantação são simuladas e características como pH, alcalinidade, turbidez, cor e dosagem dos produtos químicos são estudados para posterior aplicação na estação de tratamento.

Zeólitas são aluminossilicatos compostos de uma rede tridimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados entre si por átomos de oxigênio. Cada átomo de oxigênio é comum a dois tetraedros vizinhos, originando uma estrutura microporosa, onde os canais comumente são ocupados por moléculas de água ou cátions metálicos, que são, em geral, trocáveis.

Devido à sua origem, as zeólitas podem ser divididas em sintéticas e naturais, utilizadas em processos de adsorção, catálise e troca iônica, sendo de fundamental importância para cada aplicação as dimensões dos canais.

Tendo em vista estas propriedades e a busca por novos materiais com potencialidade na utilização em processos de tratamento de água, estudou-se a adsorção de alumínio à superfície da zeólita natural do tipo clinoptilolita com a finalidade de se obter um material com carga superficial positiva quando em meio aquoso em pH próximo de 7, o qual pode levar a desestabilização da dispersão coloidal na água bruta, promovendo a aglomeração das partículas.

## **Capítulo 2**

### **Revisão Bibliográfica**

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 PROCESSOS GERAIS DE TRATAMENTO DE ÁGUA**

#### **2.1.1 INTRODUÇÃO**

A qualidade e segurança no fornecimento de água dos serviços públicos é um direito estabelecido por lei à população. Na escolha de um manancial para coleta de água, análises periódicas sobre as características do corpo d'água devem ser efetuadas para a verificação da necessidade ou dispensabilidade de qualquer processo de correção nas características da água desse manancial (ANA, 2010).

Efetuada a caracterização da água do manancial, o tratamento só deverá ser adotado e realizado após verificação da necessidade. O processo de tratamento, caso haja necessidade de ser realizado, deverá compreender somente processos imprescindíveis à sua realização, com o intuito de diminuir os custos do processo (ANA, 2010).

A periodicidade das inspeções sanitárias dos mananciais de coleta d'água para abastecimento público é extremamente necessária para a obtenção de água de qualidade e, conseqüentemente, diminuição nos gastos e redução do tempo de tratamento nas Estações de Tratamento de Água (ETA's).

#### **2.1.2 SISTEMA DE TRATAMENTO DE ÁGUA**

A Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde estabelece os padrões de potabilidade da água, e a partir dos padrões estabelecidos, define-se o tratamento de água mais adequado. Este consiste em adequar as concentrações dos constituintes existentes na água a padrões exigidos pela legislação.

Em sistemas de tratamento de água, a etapa inicial consiste em uma análise completa das suas características para saber a complexidade dos constituintes presentes na água. Essa análise inicial, fundamental para o tratamento, serve de parâmetro para a escolha do processo mais adequado de tratamento da água (AZEVEDO NETO *et al.*, 1979).

Casos de omissão, negligência, imprevidência levam ao consumo de água fora dos padrões de potabilidade exigidos por lei, acarretando danos à saúde devido a prováveis micro-organismos patogênicos e substâncias químicas tóxicas presentes na água (RICHTER & AZEVEDO NETO, 1991).

A avaliação da qualidade da água não deve ser feita somente com base em uma única análise, pois as características do manancial de coleta mudam durante o tempo. Muitas vezes, a complexidade das características da água do manancial eleva o custo do tratamento, sendo mais viável a troca do manancial. Em outros casos, a qualidade é tão boa, que não é necessário qualquer tipo de tratamento, exigindo apenas a adição de desinfetante para prevenção de eventuais contaminações da rede de distribuição da água (RICHTER & AZEVEDO NETO, 1991).

As águas utilizadas para abastecimento público são, na maioria, superficiais, apresentando como principais características uma turbidez alta (acima de 5 Unidades de Turbidez – UT), cor e presença de micro-organismos. Na maioria dos casos o tratamento mais indicado é o convencional (RICHTER & AZEVEDO NETO, 1991).

O tratamento convencional, ou ciclo completo, tem como principais etapas:

1. mistura rápida;
2. coagulação – floculação;
3. sedimentação;
4. filtração;
5. desinfecção;
6. correção de pH;
7. fluoretação.

Devido a algumas características da água, outros processos podem ser incorporados ao tratamento convencional, tais como: aeração para remoção de manganês e ferro, troca iônica para remoção de metais pesados e diminuição da dureza, carvão ativado para a remoção de matérias orgânicas que provocam odor e gosto, entre outros.

### **2.1.2.1 Características físicas e químicas da água**

No seu estado de pureza, a água é incolor, inodora e insípida. Porém, essa característica de pureza nunca é encontrada em águas naturais, em virtude de a água ser um excelente solvente. Gás carbônico presente no ar dissolve-se na água da chuva e promove a formação de ácido carbônico, aumentando ainda mais a característica de solvente universal da água e, conseqüentemente, a quantidade de impurezas dissolvidas (AZEVEDO NETO *et al.*, 1979).

### **2.1.2.2 Características físicas**

As características físicas se relacionam principalmente ao aspecto estético da água, possuem pouca importância sanitária e são fáceis de serem determinadas. As principais características físicas são descritas a seguir:

#### **a) Turbidez**

A presença de partículas em suspensão, com tamanhos variando desde pequenos coloides (1 a 1000 nm) até suspensões grosseiras, dispersam a luz na água dando um aspecto turvo (RAO & GECKELER, 2011). É rejeitada para consumo humano por conter materiais em suspensão ou dissolvidos. Essas impurezas presentes podem atuar como abrigo/suporte de micro-organismos patógenos, dificultando a eficiência da desinfecção (RICHTER & AZEVEDO NETO, 1991; MORAES, 2009). O valor máximo permitido para potabilidade da água é de 5 UT, segundo a Portaria nº 2914/11 do Ministério da Saúde.

#### **b) Cor**

A presença de substâncias dissolvidas na água ou em suspensão altera a cor da água. Materiais orgânicos, minerais como manganês e ferro, ou efluentes industriais contendo despejos coloridos acentuam a cor. Torna a água imprópria ao consumo humano pelo aspecto estético e mancham roupas em lavagens, além de ser imprópria ao uso em indústrias de bebidas, alimentos, de fabricação de papéis ou em indústrias têxteis (RICHTER & AZEVEDO NETO, 1991; MORAES, 2009). A água quando apresentar cor e turbidez adicionais que podem ser removidas por centrifugação, a cor será aparente; removida a turbidez residual por centrifugação, a cor medida será verdadeira, causada pelas substâncias coloidais presentes.

De acordo com a Portaria nº 2914/11 do Ministério da Saúde, o valor máximo permitido para a cor é de 15 uH para águas potáveis.

### **c) Sabor e Odor**

Compostos orgânicos, fenóis e clorofenóis, resíduos industriais, gases dissolvidos e sais dão a água sabor e odor. Essas substâncias não representam risco direto à saúde, porém, representam a principal causa de reclamação por parte da população. Valores altos podem estar correlacionados a substâncias tóxicas (RICHTER & AZEVEDO NETO, 1991; MORAES, 2009). A Portaria nº 2914/11 do Ministério da Saúde estabelece como 6 a intensidade como valor máximo permitido.

### **2.1.2.3 Características químicas**

As principais características químicas são de importância econômica e sanitária, pois revelam de modo mais preciso as reais características da água. As principais serão descritas a seguir.

#### **a) Dureza**

A dureza da água é atribuída à presença de alguns íons metálicos, principalmente os íons  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , e em menor grau aos íons  $Fe^{2+}$  e  $Sr^{2+}$ . Pelo ponto de vista da saúde pública, águas duras não encontram objeções quanto ao seu consumo, havendo pesquisas correlacionando águas moles a problemas cardiovasculares (RICHTER & AZEVEDO NETO, 1991). A dureza é expressa em termos de carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ), possuindo duas classificações: temporária e permanente. A dureza é dita temporária quando a ação do calor promove seu desaparecimento, enquanto que a permanente é aquela que não desaparece pelo efeito do calor (RICHTER & AZEVEDO NETO, 1991).

As águas duras possuem como características: gosto desagradável, formação de incrustações em caldeiras e aquecedores, formação de depósitos de sais em equipamentos (RICHTER & AZEVEDO NETO, 1991).

#### **b) Salinidade**

Sais dissolvidos na água como os bicarbonatos, cloretos e sulfatos conferem a água sabor salino e propriedade laxativa (RICHTER & AZEVEDO NETO, 1991).

### **c) Ferro e Manganês**

A associação de ferro e manganês confere à água sabor amargo, cor amarelada ou avermelhada e turva. Íons ferro e manganês provocam a formação de depósitos e incrustações em canalização e o surgimento de bactérias ferruginosas (MENEZES *et al.*, 2009). Esses metais em doses elevadas provocam intoxicação (MORAES, 2009).

### **d) Alcalinidade**

A presença de bicarbonatos, carbonatos ou hidróxidos confere alcalinidade à água. Além de contribuir para a salinidade da água, durante o processo de tratamento de água, a alcalinidade possui importância fundamental na etapa de coagulação química em virtude do seu teor influenciar na dosagem dos produtos químicos empregados. A alcalinidade presente na água auxilia na determinação de características causadoras de incrustação da água (RICHTER & AZEVEDO NETO, 1991; MORAES, 2009).

Em geral, águas superficiais possuem alcalinidade suficiente para reagir com o sulfato de alumínio empregado na coagulação da água, entretanto, quando a alcalinidade é baixa ou inexistente utiliza-se substâncias alcalinas como cal hidratada ou barrilha para provocar o aumento de alcalinidade, e quando a alcalinidade é alta, adiciona-se água até que se alcance a alcalinidade desejada (FNS, 2006).

### **e) Cloretos**

Podem estar presentes naturalmente ou devido à poluição por esgotos industriais e sanitários, ou devido à intrusão da água do mar. Sabor acentuado, produção de reações fisiológicas, aumento da corrosividade da água são características de teores elevados de cloretos, além de serem utilizados como indicadores de poluição por esgotos sanitários (RICHTER & AZEVEDO NETO, 1991).

### **f) Fluoretos**

Benéficos em quantidades adequadas prevenindo cáries dentárias, entretanto, em quantidades altas seu consumo prolongado provoca alterações

ósseas ou fluorose dentária (aparecimento de manchas escuras nos dentes) (RICHTER & AZEVEDO NETO, 1991).

### **g) Metais Pesados**

O uso indiscriminado de agrotóxicos a base de metais pesados, descartes inadequados de objetos contendo metais pesados e efluentes industriais alcançam a água conferindo características tóxicas e impróprias ao consumo. Elementos químicos como: cobre, zinco, chumbo, cianetos, cromo hexavalente, cádmio, arsênio, selênio, prata, mercúrio e bário são os principais exemplos de contaminantes (RICHTER & AZEVEDO NETO, 1991).

## **2.2 ETAPAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA CONVENCIONAL**

### **2.2.1 MISTURA RÁPIDA**

Etapa inicial do tratamento de água que consiste na mistura dos produtos químicos coagulantes à água.

Um dispositivo utilizado para a promoção da mistura rápida é a calha Parshal. Possui duas finalidades: promover a mistura rápida do coagulante à água e medir a vazão afluyente.

Essa etapa do processo deve ser a mais rápida possível, propiciando uma maior homogeneização e distribuição uniforme do coagulante na água, devido à pequena quantidade de coagulante por volume de água adicionada (em torno de 60-70 µg/mL) (MORAES, 2009).

A eficiência das etapas posteriores é dependente da etapa de mistura rápida devido à formação de complexos de cátions metálicos hidrolisados e condições de turbulência (MORAES, 2009).

### **2.2.2 COAGULAÇÃO QUÍMICA**

As presenças de contaminantes inorgânicos e orgânicos na água, partículas dissolvidas ou em suspensão, alteram as características da água, como: cor, turbidez, odor e sabor. A homogeneidade dos contaminantes presentes na água, principalmente as partículas menores dissolvidas, é de difícil remoção por processos físicos, sendo necessária a adição de substâncias químicas para a promoção por coagulação (DI BERNARDO, 1993).



Os coloides presentes na água adquirem carga superficial negativa devido a três fatores: águas superficiais são ricas em argilas que são formadas principalmente por silicatos de alumínio, originando carga negativa devido à substituição de átomos de alumínio por átomos de silício; formação de grupos silanol devido à hidratação aos grupos de silício; e devido à presença do grupo -OH proveniente de matéria orgânica, levando a dissociação do H<sup>+</sup> e promovendo a formação de carga elétrica negativa (SCHOENHALS, 2006).

Em geral, a maioria das partículas presentes na água apresentam carga negativa na faixa de pH entre 4 e 10. Como a maioria dos estudos com água se desenvolve dentro desta faixa, os trabalhos envolvendo coagulação/floculação partem do princípio que os coloides e outros materiais presentes na água possuem carga negativa (BORBA, 2001).

Coagulante é o produto químico adicionado à água para provocar desestabilização e, conseqüentemente, formação de flocos (DI BERNARDO, 1993).

A carga elétrica negativa devido à dissociação de radicais orgânicos (carboxílicos, fenólicos, entre outros) é dependente do pH, pois o aumento do pH favorece a formação de carga negativa em meio aquoso criando assim uma força de repulsão entre as partículas, impedindo a aglomeração e dificultando a sedimentação por processos físicos. Sem a alteração da carga superficial os coloides continuarão presentes na água. Para efetuar a remoção das impurezas é necessário a modificação das características dos coloides por meio da coagulação química, seguida dos outros processos unitários de floculação, sedimentação, filtração, desinfecção e correção de pH (AZEVEDO NETO *et al.*, 1979).

De acordo com MATILAINEN *et al.* (2010) diferentes coagulantes vem sendo estudados e utilizados, em destaque temos: alúmen, cloreto de alumínio, sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato férrico, coagulantes poliméricos, PAC (policloreto de alumínio), polieletrólitos orgânicos catiônicos e aniônicos, combinação de sais inorgânicos e polieletrólitos e também o emprego de eletrocoagulação.

Na etapa de coagulação química, comumente utiliza-se sais de ferro ou alumínio. Os produtos químicos mais utilizados como coagulantes em ETA's são (AZEVEDO NETO *et al.*, 1979; MATILAINEN, VEPSÄLÄINEN & LILLANPÄÄ, 2010).

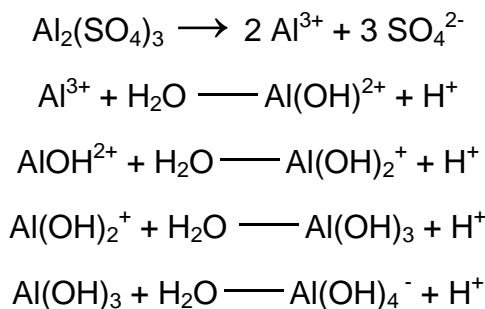
- sulfato de alumínio;

- sulfato ferroso;
- sulfato ferroso clorado;
- sulfato férrico;
- cloreto férrico.

Dois fenômenos são resultado da coagulação: um de natureza química e o outro de natureza física. O fenômeno químico que acontece primeiro na coagulação consiste na hidrólise do coagulante, com a formação de espécies hidrolisadas com carga positiva.

Como já mencionado, os coagulantes inorgânicos mais utilizados são os sais de ferro e alumínio em virtude de apresentarem resultados satisfatórios no processo de coagulação química e também por razões econômicas. Esses sais, em meio aquoso, formam espécies hidrolisadas com cargas positivas que adsorvem em suas superfícies partículas de carga contrária por atração eletrostática (PAVANELLI, 2001).

Algumas reações de sulfato de alumínio em meio aquoso são (PAVANELLI, 2001):



Os produtos de hidrólise do sulfato de alumínio são dependentes do pH do meio. Em pH igual a 4,  $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$  é a espécie predominante. Por outro lado, em pHs entre 4 e 7 espécies do tipo  $[\text{Al}_x(\text{OH})_{2,5x}]^{0,5x+}$  predominam (PAVANELLI, 2001).

Espécies como  $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$ , são íons complexos e grandes, que ao serem adsorvidos na superfície das partículas coloidais, reduzem o seu potencial de repulsão (PAVANELLI, 2001).

A pH acima de 7,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  predomina e caracteriza-se por ser insolúvel, que, por sua vez, forma um coloide de carga positiva que é capaz de promover a

coagulação mútua dos coloides de carga negativa que predominam na água (PAVANELLI, 2001).

A parte física da coagulação ocorre com o transporte das espécies hidrolisadas para se chocarem com as impurezas com carga negativa contidas na água. Essa etapa deve acontecer com agitação lenta, facilitando o choque entre as impurezas e a formação de flocos (VAZ, 2009; WIMMER, 2007).

A concentração do coagulante adicionado varia de acordo com as características do corpo d'água a ser tratado. O teste de jarro, comumente chamado de *jar test*, é utilizado para a verificação da dosagem ótima a ser adicionada à água, maximizando a etapa de coagulação química no processo de tratamento de água (WIMMER, 2007).

Estudos utilizando zeólitas como coagulantes e auxiliares de floculação demonstraram que as zeólitas possuem a capacidade de adsorver materiais dissolvidos e coloidais à sua estrutura (METES *et al.*, 2004) e que a porosidade, área superficial e pH do meio são fatores que influenciam no processo de coagulação/floculação (YUAN, TONG & WU, 2011; KILIÇ & HOSTEN, 2009; HUANG, XIAO & NI, 2005).

### **2.2.3 FLOCULAÇÃO**

Etapa seguinte à coagulação e corresponde ao processo de aglomeração das impurezas, formação e crescimento de flocos com tamanhos e massa específicos que contribuam para a sedimentação, sendo necessárias condições específicas para a eficiência, tais como velocidade da mistura coagulante/água, tipo de coagulante, temperatura da água, pH de coagulação, características da água bruta, entre outros (AZEVEDO NETO *et al.*, 1979).

Há águas que, por apresentarem partículas coloidais com cargas muito negativas ou baixa concentração de material particulado, tornam-se difíceis de serem tratadas por coagulantes comuns. Desse modo, necessita-se da adição de produtos floculantes que auxiliam na formação dos flocos. Os floculantes são também chamados de auxiliares de floculação, pois ajudam a diminuir a carga negativa dos coloides e auxiliam o crescimento dos flocos, facilitando o processo de decantação (AZEVEDO NETO *et al.*, 1979; DI BERNARDO, 1993). Os principais floculantes utilizados são:

## **Sílica ativada**

Um dos primeiros auxiliares de coagulação, a sílica ativada forma núcleos capazes de aglomerar impurezas e partículas presentes na água.

Uma dosagem de apenas 20% (m/m) da dosagem do coagulante utilizado é capaz de formar flocos satisfatórios para uma sedimentação eficiente. Aumentando essa porcentagem para 40% diminui-se 1/5 do tempo de floculação com relação ao emprego de somente sulfato de alumínio ou outro coagulante (AZEVEDO NETO *et al.*, 1979).

## **Polímeros sintéticos**

Substâncias químicas comumente chamadas de polieletrólitos possuem alto peso molecular e uma cadeia longa e, quando colocados em meio aquoso, apresentam uma grande distribuição de carga por toda a cadeia (PAVANELLI, 2001).

Quando apresenta carga negativa pela cadeia, o polieletrólito é chamado de aniônico, ao apresentar carga positiva é chamado de polieletrólito catiônico e os de carga elétrica nula de não iônicos (PAVANELLI, 2001).

Polieletrólitos aniônicos e não iônicos geralmente são utilizados juntamente com coagulantes metálicos, promovendo a atração dos coloides, desenvolvendo flocos maiores e mais resistentes (PAVANELLI, 2001).

Polieletrólitos catiônicos são os mais utilizados devido à carga positiva. Eles diminuem as cargas superficiais negativas das partículas ao serem adicionadas à água, podendo ser utilizados como coagulantes primários. Embora apresentem valor comercial maior que os coagulantes primários, devido a dosagens menores, ao final do processo têm-se custo igual e resultados melhores (PAVANELLI, 2001).

Uma característica importante dos lodos formados pela adição de polímeros é que, ao contrário dos lodos gelatinosos e de volumes grandes com a adição de coagulantes comuns, os lodos oriundos da adição de polímeros são mais densos e mais fáceis de serem desidratados, facilitando o manuseio e disposição (PAVANELLI, 2001).

#### **2.2.4 SEDIMENTAÇÃO**

Em águas naturais, as impurezas se dividem em partículas em suspensão e partículas coloidais. Após a etapa de coagulação/floculação, as impurezas tendem a se aglomerar formando flocos mais densos que a água, podendo se manter suspensos na água devido à turbulência do meio onde a água esteja (AZEVEDO NETO *et al.*, 1979).

A sedimentação ou decantação é um processo de remoção de partículas sólidas presentes na água baseado na diferença de densidade. Os materiais sólidos presentes, por serem mais densos, tendem a decantar por ação da gravidade, com uma velocidade própria, dependente das características dos flocos formados (AZEVEDO NETO *et al.*, 1979).

Nos sistemas de tratamento de água, os decantadores ou bacias de sedimentação são utilizados com a finalidade de promover a deposição dos flocos formados e separação deles da água, impedindo ao máximo a formação de turbulência (AZEVEDO NETO *et al.*, 1979).

#### **2.2.5 FILTRAÇÃO**

Comumente, a filtração é a última etapa de remoção de impurezas de uma ETA, sendo o principal processo de produção de água de acordo com os padrões de potabilidade exigidos em lei (DI BERNARDO, 1993).

A filtração consiste na passagem da água por um meio poroso responsável pela remoção de partículas suspensas e coloidais e também de micro-organismos presentes (DI BERNARDO, 1993).

#### **2.2.6 CORREÇÕES FINAIS**

Etapas do tratamento destinadas à adequação da água aos padrões estabelecidos pelo Ministério da Saúde.

##### **Desinfecção**

A desinfecção consiste na adição de agente químico ou de um processo físico (não químico) com a finalidade de remover micro-organismos patogênicos presentes na água, dentre eles, protozoários, vírus e algas (AZEVEDO NETO *et al.*, 1979; DI BERNARDO, 1993).

A eficiência da desinfecção depende de vários fatores: tipo de micro-organismos presente e sua concentração; característica do desinfetante, concentração e dispersão na água; período de contato do desinfetante com os micro-organismos; característica da água (AZEVEDO NETO *et al.*, 1979; DI BERNARDO, 1993).

Os principais desinfetantes são os agentes oxidantes como os halogênios e ozônio e também agentes físicos, tais como a aplicação de calor, luz ultravioleta, irradiação, entre outros (AZEVEDO NETO *et al.*, 1979; DI BERNARDO, 1993).

O principal agente desinfetante utilizado é o cloro, usado com a finalidade de destruir ou dificultar o desenvolvimento de micro-organismos que possam provocar doenças ou como agente oxidante de materiais orgânicos e inorgânicos (AZEVEDO NETO *et al.*, 1979; DI BERNARDO, 1993).

O valor máximo permitido para desinfecção com cloro residual livre é de 5 mg/L, de acordo com a Portaria nº 2914/11 do Ministério da Saúde.

### **Correção de pH**

A correção destina-se a adequar o pH para que não fique excessivamente ácido e também é um importante parâmetro no controle da desinfecção, pois em pH alto a cloração perde eficiência.

A acidez da água provoca a corrosão de tubulações e equipamentos. Os principais produtos utilizados para a correção de pH são carbonato de sódio (barrilha) e cal hidratada (SAAE, 2006; M.S., 2006). Após a correção, segundo a Portaria nº 2914/11 do M.S., o pH deve ser mantido entre 6,0 e 9,5.

### **Fluoretação**

A fluoretação da água é uma exigência dos órgãos reguladores e tem por finalidade a prevenção ou a redução da incidência da cárie dentária. Porém, o excesso de flúor pode provocar efeitos tóxicos ou adversos à saúde, o seu uso prolongado promove a descoloração dos dentes e em níveis bastante altos pode levar a doenças nos ossos (ZHANG, TAN & ZHONG, 2011; BANSIWAL *et al.*, 2009; JAGTAP *et al.*, 2009).

A aplicação de flúor deve ocorrer nas etapas finais, pois em etapas preliminares poderia ser removido devido ao contato com sulfato de alumínio, carvão

ativado ou a cal. Esta etapa deve acontecer com bastante agitação para que a distribuição seja equânime (SAAE, 2006; M.S. 2006).

Após a fluoretação, o valor máximo permitido é de 1,5 mg/L, de acordo com a Portaria nº 2914/11 do M.S..

## 2.3 ALUMINOSSILICATOS

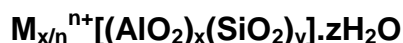
A origem dos aluminossilicatos ocorre pela substituição parcial de átomos de silício (Si) por átomos de alumínio (Al) na sílica, que possui fórmula empírica  $\text{SiO}_2$ . Argilas e zeólitas correspondem aos principais componentes dos aluminossilicatos (GUISNET, 2004; AGUIAR & NOVAES, 2002).

A substituição de silício, que possui valência +4, por alumínio com valência +3, gera na estrutura do aluminossilicato uma carga negativa para cada átomo de silício substituído (GUISNET, 2004). O balanceamento da carga negativa ocorre por metais alcalinos ou alcalinos terrosos, que promovem a compensação da carga negativa e são comumente chamados de cátions de compensação ou cátions trocáveis, sendo os mais comuns o sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ) ou cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), se caracterizam por serem livres para se moverem nos canais e poderem ser trocados por outros cátions quando em solução (AGUIAR & NOVAES, 2002).

### 2.3.1 ZEÓLITAS

A primeira zeólita foi descoberta há 250 anos aproximadamente pelo mineralogista sueco Crönsdedt de um mineral, a estilbite, de forma molecular  $\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (GUISNET, 2004).

As zeólitas apresentam fórmula estrutural, expressa pela cela unitária cristalográfica, representada da seguinte forma:



onde n corresponde a carga do cátion de compensação; M íon alcalino ou alcalino terroso, outros cátions metálicos, não metálicos ou orgânicos; x + y o número total de tetraedros  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4^-$  da célula elementar e y/x a razão atômica de Si/Al; z número de água de hidratação (AGUIAR & NOVAES, 2002).

**Tabela 1.** Composição física e propriedades físicas de algumas zeólitas (AGUIAR & NOVAES, 2002)

<b>Zeólita</b>	<b>Composição da cela unitária</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Porosidade (cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>)</b>
Analcima	Na <sub>16</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>96</sub> .16H <sub>2</sub> O	1,85	0,18
Chabazita	(Ca, Na <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>72</sub> .40H <sub>2</sub> O	1,45	0,48
Faujazitita	(Ca, Na <sub>2</sub> ) <sub>4,5</sub> Al <sub>9</sub> Si <sub>27</sub> O <sub>72</sub> .27H <sub>2</sub> O	1,27	0,50
Heulandita	Ca <sub>4</sub> Al <sub>8</sub> Si <sub>28</sub> O <sub>72</sub> .24H <sub>2</sub> O	1,69	0,35
Zeólita A	Na <sub>12</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>48</sub> .27H <sub>2</sub> O	1,27	0,47
MFI ZSM-5	Na <sub>n</sub> Al <sub>n</sub> Si <sub>96-n</sub> O <sub>192</sub> .16H <sub>2</sub> O	-	0,10
Mordenita	Na <sub>8</sub> Al <sub>8</sub> Si <sub>40</sub> O <sub>96</sub> .24H <sub>2</sub> O	1,70	0,26

### 2.3.1.1 Clinoptilolita

As zeólitas são classificadas de diferentes formas. As zeólitas se dividem em 7 grupos de acordo com a unidade estrutural secundária (SBU) e pode ser classificada de acordo com a rede cristalina. A zeólita Clinoptilolita, segundo a classificação de Erbely pertence ao grupo da Heulandita (HEU) que é composta pelas zeólitas: Heulandita, Clinoptilolita, Brewsterita, Stilbita, Stellerita e Barrerita (FERNÁNDEZ, 2004).

A unidade típica celular da clinoptilolita é:



As propriedades de troca iônica e adsorção tornam a clinoptilolita um candidato em potencial na remoção de contaminantes da água e efluentes (ERSOY & ÇELIK, 2002). A propriedade de troca iônica deve-se a característica de que em solução os metais de compensação são substituídos por outros metais presentes em solução. Zeólitas em contato com água contaminada com metais pesados apresentam resultados satisfatórios na remoção desses contaminantes (GUINET, 2004; ERSOY & ÇELIK, 2002).



A remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos em solução ocorre pela modificação na clinoptilolita pela adsorção de surfactantes catiônicos. O mecanismo de adsorção de um tensoativo catiônico é um bom indicador para a identificação de propriedades de adsorção.

As Tabelas 2 e 3 apresentam algumas propriedades do mineral de clinoptilolita e a sua cela unitária é mostrada na Figura 1.

**Tabela 2.** Propriedades físicas da clinoptilolita (FERNÁNDEZ, 2004).

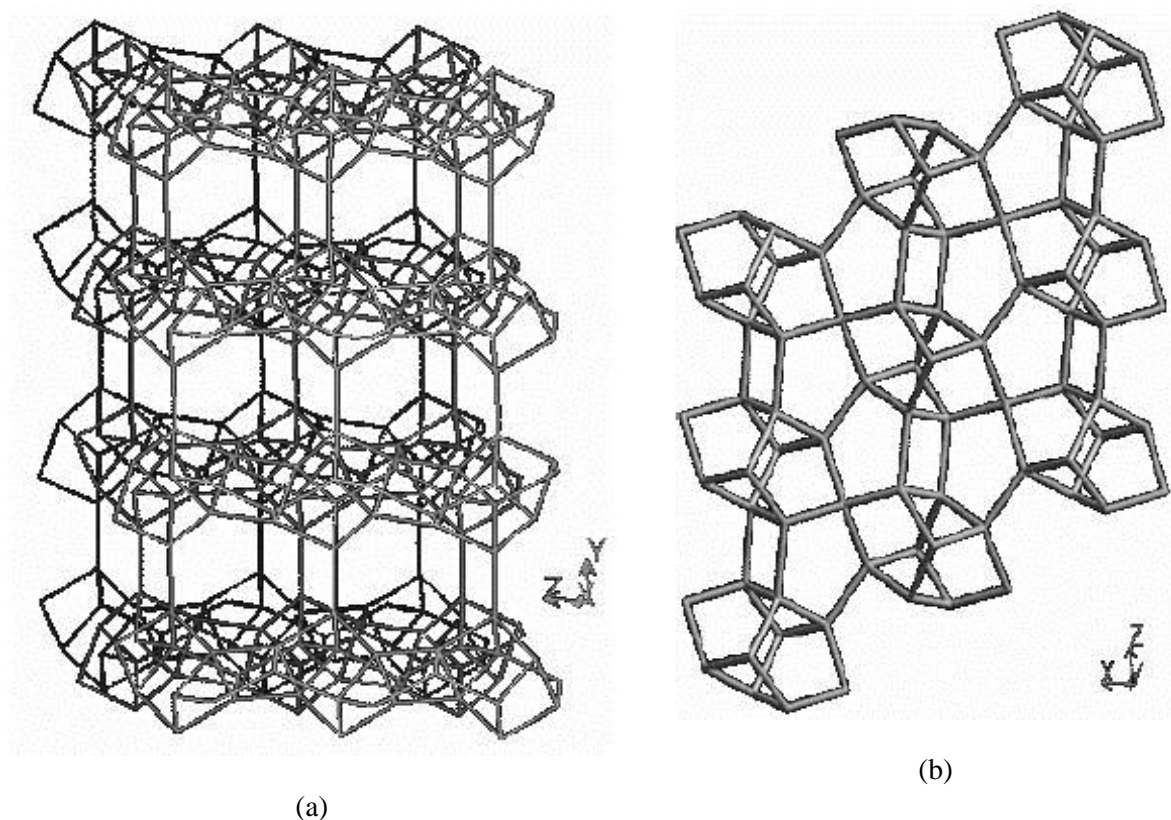
Cor	Incolor, branco, rosa, amarelo, vermelho, verde e marrom claro.
Brilho	Vítreo e perolado.
Transparência	Cristais de transparentes e transluzidos.
Cristais habituais	Forma de blocos monoclínicos.
Fratura	Desigual.
Dureza	3,5-4,0.
Peso específico	~2,2
Outras	Adsorção de H <sub>2</sub> O; estabilidade térmica.
Minerais associados	Calcita, aragonita, tenardita, hectorita, quartzo, apofilita, opal, argilas, pirita, halita, mordenita, heulandita, chabacita, analcina, erionita, ferrierita, dachiardita, filipsita, boratos.
Ocorrência geográfica	Ortenberg, Alemanha; Styria, Áustria; Alpes Suíços; Bulgária; Canadá; Tasajeras, Cuba; Chinchwad, Grécia; Índia; Itália; Kuruma Pass, Japão; México; McQueens Valley e Moeraki, Nova Zelândia.

**Tabela 3.** Informações gerais (FERNÁNDEZ, 2004).

---

Origem do nome	Do grego <i>Klino</i> : “oblíquo”, <i>ptylon</i> : “pena; <i>lithos</i> : ”pedra”
Ocorrência	Rochas de vidro vulcânico silícico.
Classe/subclasse	Silicato/tectossilicato.
Grupo	Zeólita.
Família	Heulandita.
Fórmula química	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{4-6}\text{Al}_6(\text{Al}, \text{Si})_4\text{Si}_{36}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Usos	Filtro químico, absorvente, purificador de água, catalisador, etc.

---



---

**Figura 1.** (a) Vista topológica da rede ao longo do plano; (b) no plano (FERNÁNDEZ, 2004).

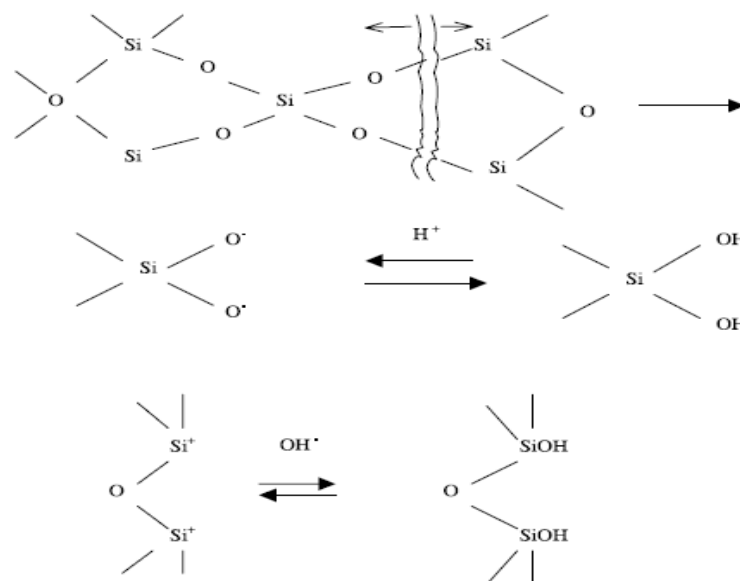
## 2.4 PONTENCIAL ZETA ( $\zeta$ )

Materiais macroscópicos ou particulados quando em contato com um líquido adquirem carga elétrica em suas estruturas. A carga elétrica pode aparecer pela dissociação de grupos ionogênicos na superfície da partícula e/ou pela adsorção diferencial de íons da solução na superfície da partícula (MOLINA *et al.*, 2008; GUTERRES & SCHAFFAZICK, 2002).

Em sistemas minerais, como óxidos, sais semi-solúveis, silicatos e aluminossilicatos, um dos mecanismos de geração de carga superficial ocorre pela formação e subsequente dissociação de grupos ácidos na superfície dos mesmos. A Figura 2 representa o mecanismo de geração de cargas superficiais de aluminossilicatos quando em contato com meio aquoso, onde o grupo Si-O-H, ao sofrer dissociação, libera  $H^+$  na solução, formando um grupo silicato negativamente carregado e deixando a superfície do mineral com carga negativa (LIMA & LUZ, 2007).

O aumento na concentração de  $H^+$  na solução acarreta a inversão da reação de formação de silicato e, conseqüentemente, a inversão da carga elétrica na superfície, deixando-a positiva. Dessa forma, o íon  $H^+$  é chamado de íon determinador de potencial. Além do íon  $H^+$ , íons dos elementos presentes na estrutura dos minerais e o íon  $OH^-$  são denominados de íons determinadores de potencial (IDP) de primeira ordem (LIMA & LUZ, 2007).

O ponto de carga zero (PCZ) ocorre quando a atividade dos íons determinadores de potenciais presentes na solução resulta em carga superficial nula do mineral (LIMA & LUZ, 2007).

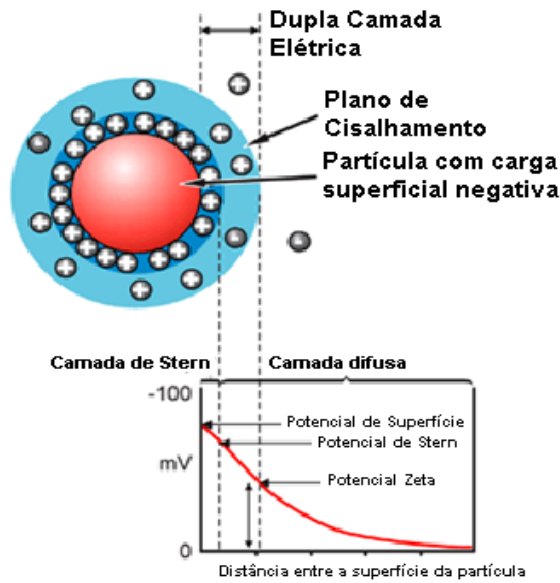


**Figura 2.** Representação da formação de carga superficial em meio aquoso (adaptado de ERSOY & ÇELIK, 2002)

Devido à formação de carga elétrica na superfície do mineral quando em meio aquoso, gera-se um balanço de cargas, onde a superfície atrai íons de sinais contrários e repele de sinais iguais, formando uma primeira camada de íons em torno da superfície das partículas. Esses íons atraídos pela superfície do mineral, por sua vez, atraem os íons repelidos, gerando uma dupla camada elétrica (DCE) adsorvida na superfície da partícula (MOLINA *et al.*, 2008; GUTERRES & SCHAFFAZICK, 2002; SCHNEIDER *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2007; LIMA & LUZ, 2007).

A Figura 2 representa a formação de cargas quando a zeólita clinoptilolita é adicionada em meio aquoso. Devido à quebra da estrutura zeolítica, sítios positivos e negativos são formados, adsorvendo íons  $H^+$  e  $OH^-$  à sua estrutura.

O modelo mais utilizado para descrever a distribuição de cargas elétricas na DCE é o modelo de Stern. Essa dupla camada consiste de uma camada fixa de íons e possui carga oposta a da superfície da partícula, denominada de camada de Stern, a outra camada consiste de íons móveis e é denominada de camada difusa (Figura 3) (MOLINA *et al.*, 2008; GUTERRES & SCHAFFAZICK, 2002; SCHNEIDER *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2007; LIMA & LUZ, 2007). Características como: tamanho, concentração e carga dos íons interferem na formação de carga superficial e na formação da dupla camada elétrica (MOLINA *et al.*, 2008).



**Figura 3.** Representação esquemática da dupla camada elétrica e do gráfico de cálculo do potencial zeta (adaptado de [www.malvern.com](http://www.malvern.com)).

O modelo de Stern é expresso pela seguinte equação:

$$\frac{\varepsilon' \cdot (\psi_0 - \psi_{st})}{\delta_{st}} + \frac{\sigma_m}{1 + \frac{N_{Av}}{n_0 \cdot V_m} \cdot \exp \left[ \frac{Z \cdot e \cdot \psi_{st} + \Phi}{K \cdot T} \right]} - \sqrt{8 \cdot n_0 \cdot \varepsilon \cdot K \cdot T} \cdot \sinh \left[ \frac{Z \cdot e \cdot \psi_{st}}{2 \cdot K \cdot T} \right] = 0$$

onde:

$\varepsilon'$  – permissividade da camada de Stern;

$\psi_0$  e  $\psi_{st}$  – potencial na superfície e no plano de Stern;

$\delta_{st}$  – espessura da camada de Stern;

$N_{Av}$  – número de Avogrado;

$n_0$  – concentração inicial dos íons;

$\sigma_m$  - densidade de carga correspondente a uma monocamada;

$V_m$  – volume molar do solvente;

$\Phi$  – termo do componente de Van der Waals na energia de adsorção;

$k$  – constante.

Devido à presença de vários parâmetros, as medidas são feitas no plano de cisalhamento da dupla camada, denominado de potencial zeta ( $\zeta$ ) e é calculado pela

diferença de potencial entre a camada difusa e a dispersão eletricamente neutra (SCHNEIDER *et al.*, 2011; LIMA & LUZ, 2007). Segundo ERSOY & ÇELIK (2002), zeólitas naturais do tipo clinoptilolita, após modificação com cátions de diferentes valências, sofrem protonação em solução aquosa ácida e desprotonação quando em solução aquosa alcalina, verificando uma dependência do potencial zeta em relação ao pH do meio.

Estudos de modificação química da zeólita natural clinoptilolita com alumínio e a determinação do potencial zeta em diferentes faixas de pH mostraram potencial aplicação como auxiliar de coagulação em tratamento de água (ERSOY & ÇELIK, 2002).

## **Capítulo 3**

### **Objetivos**

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

- Modificar quimicamente uma zeólita natural do tipo clinoptilolita com íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ ;
- Estudar a variação da sua carga superficial em diferentes pH's;
- Testar os materiais preparados como floculante no tratamento de água.
- Desenvolver metodologia de modificação da zeólita clinoptilolita com íons alumínio;
- Verificar a quantidade máxima de adsorção do íon alumínio à estrutura zeolítica;
- Caracterizar os materiais por difração de raios X, fluorescência de raios X, isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  (determinação de área superficial pelo método BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Realizar medidas eletroforéticas para verificação das cargas superficiais das zeólitas modificadas;
- Testar a funcionalidade das zeólitas modificadas como floculantes em ensaios de *jar test*.



## Capítulo 4

# Metodología Experimental

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAL

O mineral natural utilizado neste trabalho é proveniente de rochas sedimentárias vulcânicas Cubanas, e por esse motivo as amostras possuem outros constituintes (como exemplo: quartzo, argila, zeólita modernita, entre outros) e em maior proporção a zeólita clinoptilolita. O mineral utilizado para os estudos foi fornecido pela empresa Indústrias Celta Brasil Ltda. O material possui granulometria inferior à 325 mesh.

### 4.2 METODOLOGIA

#### 4.2.1 A CLINOPTILOLITA QUASE HOMOIÔNICA

10,0000 g de zeólita natural e 200 mL de solução 1 M de cloreto de sódio (NaCl) foram mantidos sob agitação constante por 24 h à temperatura ambiente. Após o período de agitação, a suspensão foi filtrada a vácuo utilizando-se papel de filtro de 3 mm, lavada 3 vezes com 100 mL de água destilada para remoção de excesso de sódio e o filtrado seco em estufa a 100° C por 24 h. Procedimento seguido para obtenção da forma *quase* homoiônica sódica, denominada ZNa.

Para a obtenção das formas *quase* homoiônica com amônia, cálcio e magnésio, denominadas respectivamente ZNH<sub>4</sub>, ZCa e ZMg a metodologia seguida foi análoga à ZNa, empregando-se para isso soluções de cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl), cloreto de cálcio di-hidratado (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) e cloreto de magnésio hexa hidratado (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), respectivamente.

#### 4.2.2 REAGENTES

Todos os produtos químicos utilizados foram de grau analítico (P.A.). Na preparação das soluções e utilização nos experimentos foi utilizada água destilada. Os reagentes utilizados estão listados na tabela.

**Tabela 4.** Reagente, fórmula química e fabricante dos reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula química	Fabricante
Cloreto de sódio	NaCl	Cinética
Cloreto de amônio	NH <sub>4</sub> Cl	Synth
Cloreto de cálcio	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Vetec
Cloreto de magnésio	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Vetec
Sulfato de alumínio	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .14H <sub>2</sub> O	Vetec
Nitrato de alumínio	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Vetec

### 4.2.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA COM ALUMÍNIO

A modificação química com alumínio visou à obtenção de um material com carga superficial positiva devido à trivalência do alumínio. A modificação foi efetuada utilizando-se as formas *quase* homoiônicas ZNa e ZNH<sub>4</sub> como material inicial.

Utilizou-se as amostras ZNa e ZNH<sub>4</sub> em virtude da maior efetividade de troca iônica em estruturas zeolíticas carregadas com cátions monovalentes. A utilização das formas ZNa e ZNH<sub>4</sub> tem como objetivo a comparação da melhor forma *quase* homoiônica monovalente como melhor trocador iônico com alumínio.

#### 4.2.3.1 Ensaios de troca iônica (isoterma de adsorção)

A troca iônica com alumínio foi efetuada empregando-se nitrato de alumínio (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) e sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) para se verificar a influência dos ânions nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) na adsorção do alumínio às estruturas zeolíticas *quase* homoiônicas ZNa e ZNH<sub>4</sub>.

A temperatura também foi um fator modificador no estudo de adsorção de alumínio, sendo utilizada temperatura ambiente (25° C) e temperatura de 50° C.

#### 4.2.3.2 Adsorção com nitrato de alumínio

Foram utilizadas as formas *quase* homoiônicas ZNa e ZNH<sub>4</sub> seguindo as seguintes etapas. Uma suspensão de 1,0000 g de zeólita *quase* homoiônica e 100 mL de solução de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> foi mantida sob agitação constante por 2 h. Foram utilizadas diferentes concentrações de nitrato de alumínio: 5, 10, 25, 50, 100, 150, 300 e 600 mg/L. Este procedimento foi efetutado a 25°C e 50° C. Após a agitação, as suspensões foram centrifugadas a 2500 rpm por 10 minutos e o sobrenadante

retirado e analisado por espectrometria de absorção atômica para determinação de alumínio.

#### **4.2.3.3 Adsorção com sulfato de alumínio**

Foram utilizadas as formas *quase* homoiônica ZNa e ZNH<sub>4</sub> seguindo as seguintes etapas. Uma suspensão de 1,0000 g de zeólita *quase* homoiônica e 100 mL de solução de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> foi mantida sob agitação constante por 2 h. Foram utilizadas diferentes concentrações de alumínio: 5, 10, 25, 50, 100, 150, 300 e 600 mg/L. Este procedimento foi efetuado a 25° C e 50° C. Após a agitação, as suspensões foram centrifugadas a 2500 rpm por 10 minutos, sendo o sobrenadante retirado para análise de alumínio residual por espectrometria de absorção atômica.

### **4.3 ABSORÇÃO ATÔMICA**

Fez-se a determinação de alumínio por espectrometria de absorção atômica (EAA), em chama de óxido nitroso - acetileno, no espectrômetro de absorção atômica AAnalyst 400 da Perkin Elmer no Laboratório de Análise Instrumental da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas – UnUCET - UEG.

Para garantir a confiabilidade analítica da análise e conservação do equipamento de absorção atômica, as vidrarias foram todas previamente lavadas com água corrente e sabão e deixadas submersas em solução de ácido nítrico 5% por 24 horas. Após esse período, a solução de ácido nítrico foi substituída por água deionizada e deixada em contato com as vidrarias por 24 horas.

### **4.4 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL**

A zeólita utilizada foi caracterizada por difração de Raios X (DRX), fluorescência de Raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> para determinação de área superficial.

#### **4.4.1 MORFOLOGIA**

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Laboratório Multiusuário Microscopia de Alta-resolução, da Universidade Federal de Goiás – UFG. Alguns grãos da zeólita foram previamente metalizados e pulverizados com uma fina camada de ouro (Au) para torná-la condutora e dessa forma gerar uma imagem com uma melhor resolução.

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-6610.

#### **4.4.2 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA**

As análises de difração de Raios X foram realizadas em um equipamento Shimadzu modelo XRD 600, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ) na Universidade Federal de Goiás - UFG. As amostras da zeólita natural e de suas formas modificadas (ZNa,  $\text{ZNH}_4$ , ZCa, ZMg e ZAl) foram pulverizadas e colocadas em uma placa de vidro com uma cavidade para recebimento da amostra para a realização das análises.

Os estudos foram realizados a temperatura ambiente sob o ângulo  $2\theta$  na faixa de  $5-65^\circ$  com um passo de  $0,02^\circ$  a cada segundo, característico para zeólitas. Cada análise durou em torno de 45 minutos, permanecendo o equipamento ligado a 40 kV e 30 mA de corrente durante todas as determinações.

#### **4.4.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA**

A composição química da zeólita natural e de suas formas modificadas foram determinadas por fluorescência de Raios X, no Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília - UnB, utilizando um espectrofotômetro de fluorescência de Raios X modelo EDX-720. O procedimento de preparação das amostras foi efetuado pulverizando-se as amostras para posterior compactação em forma de pastilha.

O equipamento de espectrofotometria de Fluorescência de Raios X foi ajustado a um tubo de Raios X de ródio com corrente, tensão e condições de varredura variando de elemento para elemento.

Cada análise demorou cerca de 60 minutos para análise qualitativa e cerca de 40 minutos para determinação quantitativa dos elementos detectados na varredura inicial.

### **4.5 ÁREA SUPERFICIAL BET**

A área superficial BET foi realizada no Laboratório de Catálise em Sistemas Moleculares e Nanoestruturados da Universidade de Brasília (UnB), utilizando um equipamento analisador de área superficial e tamanho dos poros modelo NOVA 2200e, Quantachrome Instruments. Uma quantidade em torno de 0,5 g de cada material analisado após secagem foi colocado no equipamento para determinação da área superficial.

De acordo com o material em estudo (neste caso, mineral zeólita), as condições de trabalho do equipamento foram adaptadas para 77,3 K de temperatura e adsorção de nitrogênio para certificação de atmosfera inerte. A determinação foi realizada por meio da adsorção e dessorção de nitrogênio nas amostras em condições de vácuo a 0,100 mmHg de pressão.

## **4.6 MEDIDAS ELETROFORÉTICAS**

O objetivo das análises de eletroforese é avaliar o potencial eletrocinético (ou zeta) de partículas minerais dispersas em solução por meio de medições da velocidade de migração eletroforética de finos de partículas dos minerais em diferentes faixas de pH . Esses ensaios podem ser executados por um medidor que utiliza célula de eletroforese de faces cilíndricas ou planas (LIMA & LUZ, 2007).

Os ensaios de potencial zeta, raio hidrodinâmico e ponto isoelétrico foram realizados no Laboratório de Análise Instrumental da Universidade Federal de Goiás (UFG).

### **4.6.1 POTENCIAL ZETA E RAIOS HIDRODINÂMICOS**

As medições de potencial zeta e raio hidrodinâmico foram feitas concomitantemente pelo aparelho de medidas eletroforéticas de marca Zeta Sizer, modelo Nano-SZ Malvern Instruments. Na preparação das amostras foram utilizados 0,05 g de cada amostra das zeólitas, previamente pulverizadas, as quais foram suspensas em 50 mL de água destilada. As amostras foram deixadas durante 10 minutos em ultrassom para completa homogeneização e após 5 minutos de repouso, foram retiradas alíquotas de 5 mL da parte superior das suspensões.

### **4.6.2 DETERMINAÇÃO DO PONTO ISOELÉTRICO**

Os pontos isoelétricos de todas as amostras foram realizados utilizando-se um equipamento para medidas de potencial zeta, da marca Zeta Sizer, modelo Nano-ZS Malvern Instruments, acoplado a um titulador automático modelo MPT-2 Malvern Instruments.

Cada amostra foi preparada suspendendo-se 0,1000 g de cada zeólita em 50 mL de água destilada. As amostras foram colocadas em ultrassom por 10 minutos para completa homogeneização e dispersão de agregados presentes. Após o período de homogeneização no ultrassom, cada amostra ficou em repouso por cerca de 20 minutos, sendo retirada uma alíquota de 10 mL da camada superior das suspensões para determinação do ponto isoelétrico.

Soluções de ácido clorídrico (HCl) 0,25 M e hidróxido de sódio (NaOH) 0,25 M foram utilizadas na titulação.

## **4.7 TESTES DE FUNCIONALIDADE DAS ZEÓLITAS COMO FLOCULANTES**

Depois de realizada as etapas de caracterizações químicas e físicas, modificação química e análises de medições eletroforéticas, a zeólita natural (ZNatural), zeólita natural modificadas com sódio (ZNa), com amônio (ZNH<sub>4</sub>), com cálcio (ZCa), com magnésio (ZMg) e alumínio (ZAl) foram utilizadas em ensaios de *jar test* para verificação de suas eficiências como floculante.

### **4.7.1 ALCALINIDADE TOTAL DA ÁGUA BRUTA**

O método utilizado para a determinação da alcalinidade total da água bruta proveniente do Ribeirão Piancó foi o método de titulação com ácido sulfúrico 0,02 N utilizando como solução indicadora verde de bromocresol/vermelho de metila.

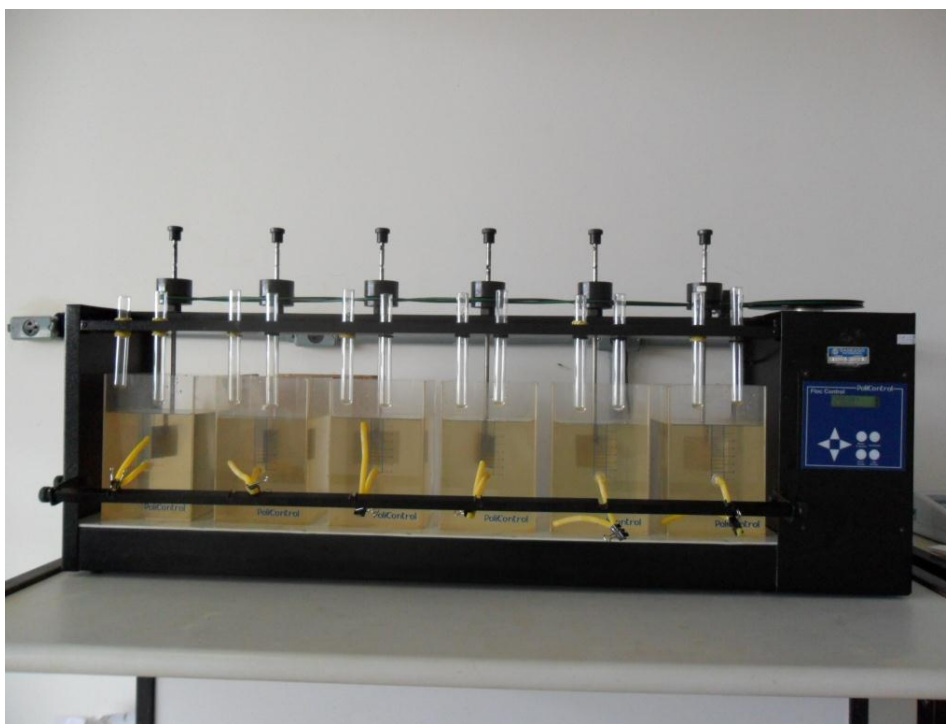
### **4.7.2 ENSAIOS DE *JAR TEST***

Os ensaios de *jar test* foram executados na Estação de Tratamento de Água – ETA da SANEAGO de Anápolis – GO.

#### **4.7.2.1 Metodologia**

Anteriormente aos testes de coagulação, as seguintes análises na água bruta foram efetuadas: cor, pH, turbidez, temperatura e alcalinidade total. Ensaio preliminares foram executados para se encontrar o melhor pH de coagulação.

O equipamento de *jar test* é composto de 6 jarros de volume 2 L cada. A figura a seguir corresponde ao aparelho utilizado nos ensaios.



**Figura 4.** Aparelho de *jar test* da ETA SANEAGO de Anápolis.

Em cada ensaio foram coletados cerca de 30 litros de água provenientes do Ribeirão Piancó, Anápolis, determinando-se a temperatura, pH, turbidez e cor, sendo analisado no mesmo dia da coleta. Cada jarro foi completado com 2 litros de água bruta e o aparelho foi programado com velocidades que simulavam a mistura rápida e demais etapas de coagulação/floculação. Os jarros foram agitados por 03 minutos para homogeneização da água bruta antes da adição do coagulante.

Nos ensaios de *jar test*, no primeiro jarro não houve adição de sulfato de alumínio (SA) nem do floculante zeolítico. No segundo jarro foi adicionado somente SA, e nos demais jarros foram adicionados SA e o floculante zeolítico.

A concentração de sulfato de alumínio empregada nos ensaios seguiu os dados da Tabela de Concentração de Sulfato de Alumínio (Anexo B) da ETA SANEAGO de Anápolis.



Sulfato de alumínio foi adicionado aos jarros sob agitação e após 1 minuto o floculante zeolítico foi adicionado. Decorridos 3 minutos de agitação, alíquotas de todos os jarros foram retiradas para determinação do pH de coagulação.

As velocidades de agitação foram: 150 rpm durante 3 minutos, 100 rpm por 5 minutos, 60 rpm por 12 minutos, 30 rpm por 6 minutos e 10 rpm por 5 minutos. Após o período de agitação, as amostras foram deixadas em repouso durante 20 minutos, correspondendo à velocidade de sedimentação no decantador.

Após o período de decantação, alíquotas de todos os jarros foram retiradas para análise de cor e turbidez.

## **Capítulo 5**

### **Resultados e Discussão**

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ENSAIOS DE TROCA IÔNICA (ISOTERMAS DE ADSORÇÃO)

Segundo INGLEZAKIS *et al.* (2004), a operação de troca iônica em zeólitas é definido como a troca entre íons presentes numa solução e íons presentes em um material zeolítico. De acordo com o mesmo autor, a troca iônica pode ser dividida em diferentes terminologias, todas com relação à quantidade de cátions trocados.

A capacidade de troca teórica (TEC) é definida como a quantidade total de cátions trocáveis presentes no material, levando-se em consideração que todos são trocados; a capacidade de troca real (REC) refere-se à quantidade real de cátions trocados; e capacidade de troca ideal (IEC) considera a troca iônica ocorrida partindo de um material trocador como sendo puro (INGLEZAKIS, LOIZIDOU & GRIGOROPOULOU, 2004).

Amostras de zeólitas naturais caracterizam-se por conter outros constituintes presentes ou apresentar impurezas, podendo interferir na capacidade de troca iônica do mineral. Outro fator importante na determinação da capacidade de troca iônica são as características dos poros do material, levando-se em consideração que alguns cátions presentes podem não ser removidos por causa da baixa mobilidade e também das forças de ligação no interior da estrutura zeolítica. Por isso, as zeólitas são pré-tratadas para a forma *quase* homoiônica com íons sódio e amônio, pois os íons monovalentes se ligam fracamente à estrutura e assim, eles são facilmente trocados com cátions presentes em solução (INGLEZAKIS, LOIZIDOU & GRIGOROPOULOU, 2004).

A temperatura é um fator crítico em sistemas de troca iônica, pois influencia o equilíbrio e a cinética do processo de troca iônica.

A determinação da quantidade de alumínio incorporada às amostras ZNa e ZNH<sub>4</sub> foram determinadas pela seguinte fórmula:

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m}$$

onde:

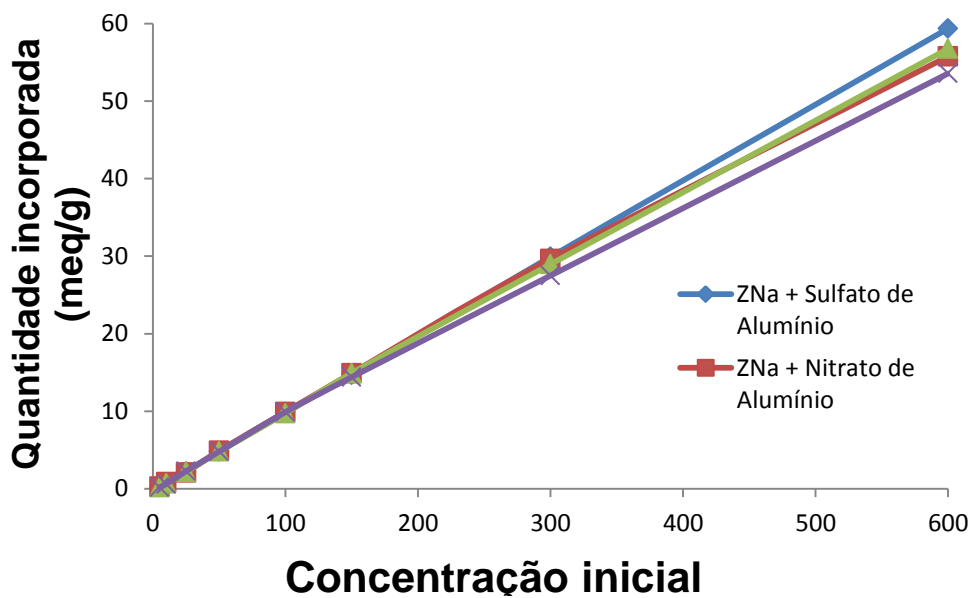
$q$  = quantidade incorporada (mg Al/g zeólita);

$C_i$  = concentração inicial de alumínio na solução (mg/L);

$C_f$  = concentração final de alumínio na solução (mg/L);

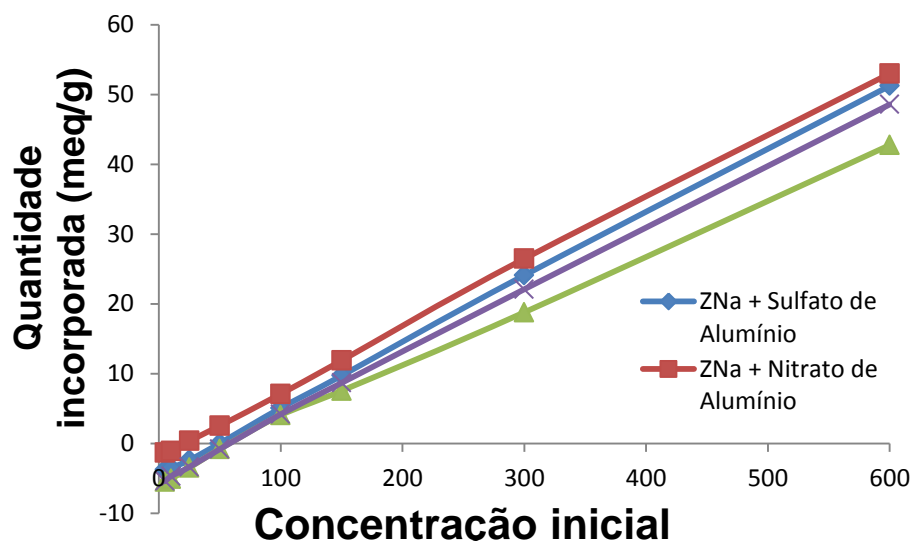
$V$  = volume da solução (L);

$m$  = massa do adsorvente.



**Figura 5.** Isotermas de adsorção de alumínio das zeólitas ZNa e ZNH<sub>4</sub> com nitrato de alumínio e sulfato de alumínio à temperatura ambiente (25° C).

No estudo de adsorção de alumínio às zeólitas modificadas ZNa e ZNH<sub>4</sub>, à temperatura ambiente, Figura 5, verificou-se uma completa adsorção do alumínio às estruturas zeolíticas adsorventes na faixa de concentração estudada (5 a 600 mg/L). Conforme se observa nos gráficos, íons alumínio provenientes de nitrato de alumínio e sulfato de alumínio provocaram incorporações semelhantes às estruturas adsorventes, sendo evidenciada uma maior adsorção entre ZNa e sulfato de alumínio.



**Figura 6.** Isotermas de adsorção de alumínio das zeólitas ZNa e ZNH<sub>4</sub> com nitrato de alumínio e sulfato de alumínio a temperatura de 50°C.

No estudo de adsorção do alumínio às zeólitas modificadas ZNa e ZNH<sub>4</sub>, a temperatura de 50°C, Figura 6, verificou-se inicialmente que ocorreu desaluminação da estrutura zeolítica, conforme evidenciado nos gráficos. Esta desaluminação pode ser devido ao aumento da temperatura, pH do meio ou devido ao processo de adsorção que ocorreu sob agitação, provocando quebra das ligações Si-O-Al.

Com a utilização das soluções de nitrato de alumínio e sulfato de alumínio, não houve diferença significativa nos valores de adsorção, entretanto, com a elevação da temperatura, da temperatura ambiente para 50°C, o processo de adsorção ocorreu com uma ligeira eficiência com relação a ZNa e nitrato de alumínio e ZNa e sulfato de alumínio.

O aumento da temperatura, em geral, favorece o processo de adsorção de metais em solução à superfície de zeólitas (SHINZATO, 2007). No entanto, os resultados obtidos para adsorção de alumínio evidenciaram que não houve diferença significativa entre às zeólitas modificadas ZNa e ZNH<sub>4</sub> no processo de adsorção e que o aumento da temperatura também não provocou uma adsorção mais significativa, tendo em vista o gasto de energia com o aumento da temperatura.

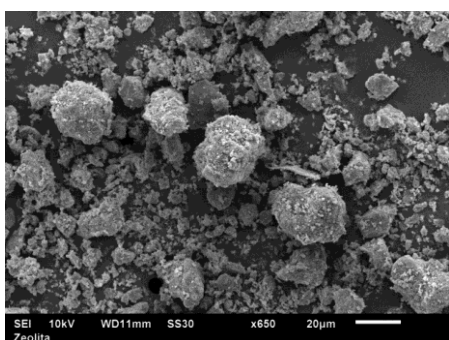
Conforme será discutido nos resultados de área superficial BET e composição química, o alumínio adsorve-se especificamente às estruturas zeolíticas, promovendo a formação de multicamadas em torno da estrutura. Dessa forma, todo alumínio presente em solução tende a se adsorver ao mineral zeolítico.

Após a análises de adsorção, a modificação da zeólita natural com alumínio para efeito de produção do floculante ZAl ocorreu utilizando ZNa e sulfato de alumínio a temperatura ambiente.

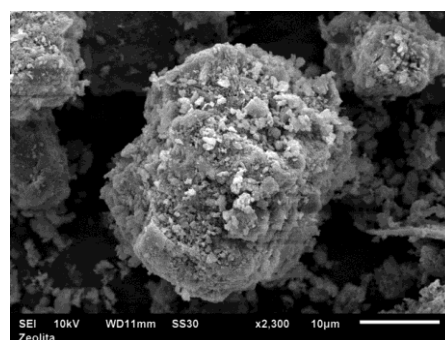
## 5.2 CARACTERIZAÇÃO

### 5.2.1 MORFOLOGIA

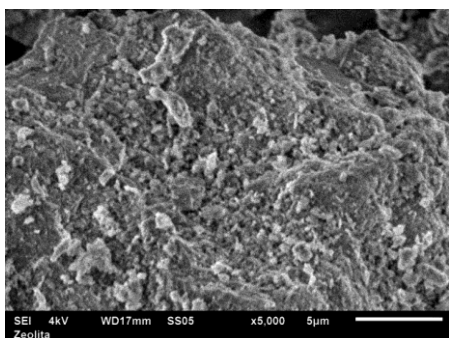
As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da zeólita natural clinoptilolita estão dispostas na Figura 7, onde a imagem (a) corresponde à micrografia com magnificação de 650 x, (b) magnificação de 2300 x, (c) magnificação de 5000 x, (d) magnificação de 10000 x e (e) magnificação de 25000 x.



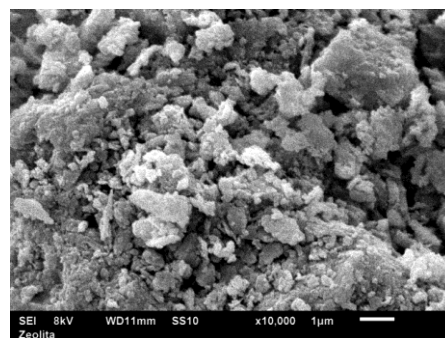
(a)



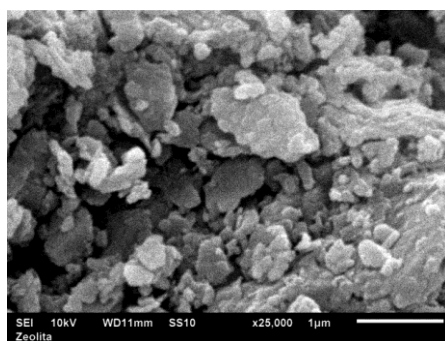
(b)



(c)



(d)



(e)

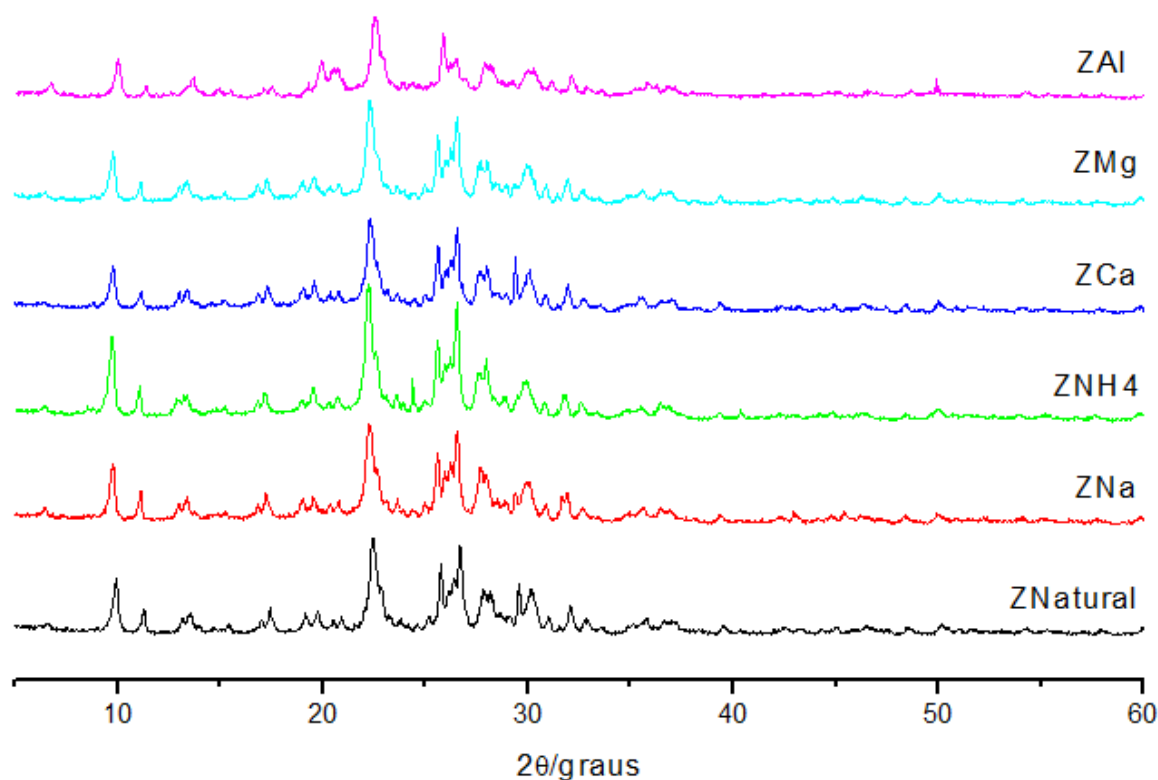
**Figura 7.** Morfologia da zeólita natural clinoptilolita obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Com a magnificação, observa-se que o material não possui uma forma definida, pois a amostra contém diversos outros constituintes, como o quartzo, zeólita natural modernita, entre outros constituintes.

Na faixa de magnificação utilizada, não foi possível verificar a existência de poros no material, sendo este resultado confirmado na análise de área superficial. Esta característica é um fator importante na produção de um flocculante zeolítico, visto que o objetivo é criar um material denso, para aumentar a velocidade de sedimentação dos flocos.

### **5.2.2 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA – DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

O difratograma de Raios X da zeólita natural (ZNatural), Figura 8, apresenta padrão típico da zeólita natural clinoptilolita, com a presença de outras espécies, como a zeólita modernita e quartzo.



**Figura 8.** Difratogramas de Raios-X.

Nos difratogramas de Raios-X da Figura 8, observam-se a presença das seguintes zeólitas: modernita, clinoptilolita e heulandita, assim como quartzo livre. As zeólitas clinoptilolita e heulandita possuem padrões de difração muito parecidos, sendo de difícil distinção, porém, a diferenciação ocorre expondo a zeólita natural a temperaturas altas, onde se observa que a zeólita heulandita se decompõe em temperaturas entre 350° e 370° C (RAMÓN, 1998).

No difratograma correspondente à ZNatural, foram identificados os sinais de difração típicos dados por diferentes ângulos de reflexão ( $2\theta$ ). Para a zeólita clinoptilolita, o sinal de difração mais representativo está no ângulo de 22,5° com intensidade de 1460. Para a zeólita modernita o sinal de difração característico se encontra no ângulo de 10° com intensidade de 912. O pico característico do quartzo se encontra entre 25-30°, com intensidade de 916. Resultados semelhantes foram encontrados por COLOMA (2002), RUIZ (2001), FERNÁNDEZ (2004) e MUSTELIER (2008).

No Apêndice A estão tabelados os picos característicos do padrão de Raios X da zeólita natural clinoptilolita.



A partir da análise dos difratogramas não se observa alterações significativas nas intensidades dos picos característicos da zeólita natural clinoptilolita, demonstrando que a modificação química com cátions metálicos e a posterior secagem em temperatura em torno de 100°C não provocaram a destruição da estrutura cristalina zeolítica.

### 5.2.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A análise por fluorescência de raios-x possibilita a verificação quantitativa e qualitativa dos elementos presentes numa amostra. As amostras podem ser analisadas nas formas sólida, líquida, pó, ou suportadas por filtros. Os resultados são dados na forma de porcentagem e quase todos os elementos podem ser detectados.

A Tabela a seguir, mostra os resultados obtidos para as amostras ZNatural, ZNa, ZNH<sub>4</sub> e ZAl.

**Tabela 5.** Composição química (% massa) das amostras ZNatural, ZNa, ZNH<sub>4</sub> e ZAl.

Óxidos	ZNatural	ZNa	ZNH <sub>4</sub>	ZAl
SiO <sub>2</sub>	63,373%	66,959%	73,554%	62,129%
CaO	11,121%	6,468%	2,564%	8,753%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,418%	10,869%	11,416%	10,571%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,380%	7,378%	8,233%	7,367%
K <sub>2</sub> O	4,486%	4,170%	2,773%	5,296%
TiO	0,939%	0,847%	0,926%	0,870%
BaO	0,598%	0,558%	0,000%	0,432%
SrO	0,191%	0,110%	0,042%	0,431%
MnO	0,185%	0,179%	0,144%	0,096%
ZrO	0,101%	0,000%	0,104%	0,000%
CuO	0,049%	0,000%	0,053%	0,000%
ZnO	0,027%	0,000%	0,027%	0,035%

Na <sub>2</sub> O	0,000%	2,347%	0,000%	0,000%
MgO	0,000%	0,000%	0,000%	0,438%

A zeólita natural clinoptilolita caracteriza-se por ser rica em silício e possuir uma relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alta, provocando uma capacidade de troca catiônica (CTC) relativamente baixa (2,25 meq/g, aproximadamente) (SHINZATO, 2007).

Uma característica comum na composição química da amostra da zeólita natural clinoptilolita e nas demais amostras modificadas é a presença de Si, Al, O, Ca, Fe e K como elementos em maior proporção. Após a modificação da zeólita natural com íons sódio, amônio e alumínio a composição percentual sofreu alterações com relação aos cátions de compensação (Ca, Fe e K: cátions de compensação em maior concentração).

Os dados obtidos para a zeólita natural do tipo clinoptilolita (ZNatural) utilizada como material de partida são condizentes com os estudos efetuados por INGLEZAKIS *et al.* (2004) e VASYLECHKO *et al.* (2003), observando-se algumas diferenças nas concentrações dos cátions de compensação, pois estes variam de acordo com as regiões onde são encontradas as amostras e das condições pelas quais as zeólitas foram formadas.

Após modificação química da zeólita natural com íons sódio, observou-se diminuição na concentração do cálcio (contra-íon em maior proporção) e aparecimento de sódio na estrutura zeolítica. O mesmo pode ser observado quando houve modificação química com o íon NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, neste caso, a diminuição dos cátions metálicos inicialmente presentes foi maior com relação à modificação com sódio.

Quando a amostra ZNatural foi colocada em contato com solução contendo íons alumínio, o processo de troca iônica ocorreu com baixa eficiência, o que pode ser atribuído a seletividade da zeólita natural clinoptilolita por cátions de raio iônico grande (Cs > Rb > K > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Ba > Sr > Na > Ca > Fe > Al > Mg > Li) (SHINZATO, 2007).

Segundo SHINZATO (2007) e BOSCO (2007), zeólitas naturais quando em contato com soluções de cátions trivalentes (raios iônicos hidratados maiores que os cátions mono e divalentes), o processo de troca iônica é superado pelo processo de

adsorção física, onde se observa a formação de camadas na estrutura zeolítica provocada pela adsorção desses íons trivalentes.

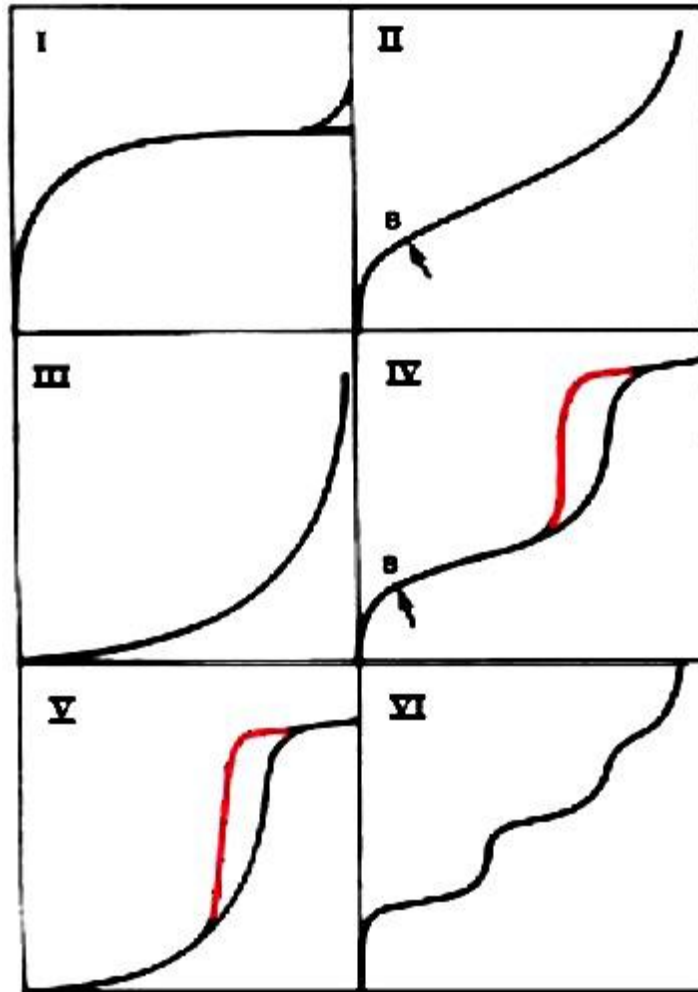
Pela composição química encontrada (Tabela 5), permite deduzir que os cátions de compensação presentes na estrutura zeolítica natural em maior proporção são os cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{K}^+$ , podendo classificá-la como do tipo cálcica, pois se observa a presença de cálcio em maior proporção com relação aos outros cátions trocáveis.

## **5.2.4 ADSORÇÃO DE BET**

### **5.2.4.1 Isoterma de adsorção de $\text{N}_2$**

A forma como o adsorbato adsorve-se à superfície de um adsorvente depende da natureza da força superficial e pode ser classificada de duas maneiras: adsorção química ou quimissorção e adsorção física ou fisissorção. Na adsorção química ocorre a formação de uma ligação entre adsorbato e a superfície do adsorvente, promovendo a formação de um composto químico de superfície, formando uma única camada superficial. Na adsorção física, interações fracas predominam entre adsorbato e adsorvente, por este motivo, observa-se a formação de mais de uma camada em torno do adsorvente (CERUTTI, 2007).

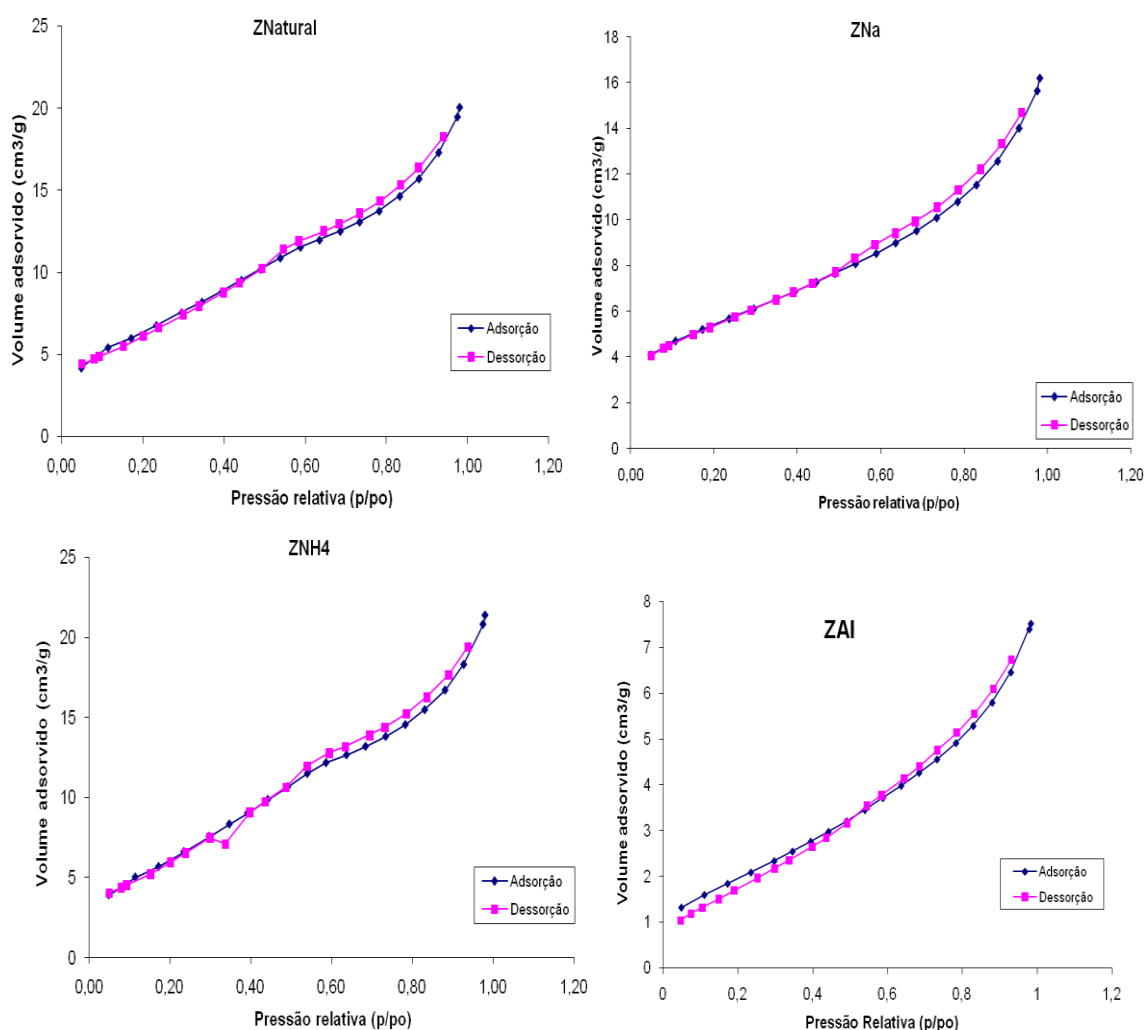
Isotermas de adsorção mostram a relação entre quantidade molar de gás adsorvido ou dessorvido por um sólido em equilíbrio, sob temperatura constante, em função da pressão do gás. A porosidade do sólido pode ser relacionada ao formato da isoterma, sendo conhecidos seis tipos característicos diferentes, apresentados a seguir (CERUTTI, 2007).



**Figura 9.** Isotermas de adsorção segundo a classificação de BRUNAUER, Tipo I – V, e segundo PIERCE, Tipo VI (CERUTTI, 2007).

A isoterma tipo I é característica de sólidos microporosos. Tipo II típico de sólidos de sólidos macroporosos ou não porosos. As do tipo III e V são característicos de sólidos macro e mesoporosos, envolvendo interações fracas entre adsorvente e adsorbato. A tipo IV também é típico de sólidos mesoporosos, porém, neste caso ocorre a presença de microporos associados a mesoporos. Tipo VI é pouco frequente e é típico de sólidos não porosos com superfície uniforme (CERUTTI, 2007).

As isotermas de adsorção de  $N_2$  para as zeólitas ZNatural, ZNa,  $ZNH_4$  e ZAl são apresentadas a seguir.



**Figura 10.** Isothermas de adsorção-desorção de  $N_2$  das zeólitas ZNatural, ZNa, ZNH<sub>4</sub> e ZAl.

As curvas indicam uma isoterma do tipo II, evidenciando que a zeólita natural clinoptilolita e suas formas modificadas apresentam macroporos. Esta característica corrobora para o entendimento da baixa capacidade de troca iônica e da formação de multicamadas em torno da estrutura zeolítica.

#### 5.2.4.2 Área superficial e tamanho dos poros

A área superficial específica da amostra de zeólita natural clinoptilolita (ZNatural) e de suas formas quimicamente modificadas está apresentada na Tabela 6.

**Tabela 6.** Parâmetros estruturais.

Parâmetro	ZNatural	ZNa	ZNH <sub>4</sub>	ZCa	ZAl
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	24,315	19,059	24,542	20,064	7,476
Tamanho de poro (Å)	16,823	16,842	16,779	16,791	16,811

A área superficial da amostra ZNatural apresentou resultado parecido ao encontrado por Soares (2010), 22,62 m<sup>2</sup>/g (SOARES, 2010).

Conforme abordado por MERG *et al.* (2010), zeólitas como modernita, estilbita e zeólitas sintéticas, a área superficial específica é grande com relação a área superficial específica da zeólita natural clinoptilolita. Segundo AGUIAR *et al.* (2002), a área superficial influencia no processo de troca iônica, tendo em vista que cátions trocáveis das estruturas zeolíticas estão presentes em sítios internos, dificultando sua remoção caso a área superficial seja pequena, em virtude da dificuldade de interação entre cátions em solução e os cátions dos sítios internos.

Diante dos resultados, e tendo em vista os trabalhos envolvendo modificação química com diversos cátions metálicos (KOCAOBA *et al.*, 2007; BEKTAS & KARA, 2004), e evidências de que o processo de adsorção física supera o de troca iônica quando envolve cátions com valência 3+ (SHINZATO, 2007; SHINZATO *et al.*, 2009; BOSCO, 2007), verifica-se que, com a modificação química com cátions mono e divalentes que a área superficial não sofreu alterações significativas, porém, com a modificação envolvendo o alumínio a área superficial modificou-se significativamente.

A baixa área específica da zeólita natural modificada com alumínio (ZAl) pode ser atribuída à adsorção física envolvendo a estrutura zeolítica e os cátions alumínio, formando multicamadas e, conseqüentemente, obstruindo os poros existentes na zeólita.

## 5.3 MEDIDAS ELETROFORÉTICAS

### 5.3.1 POTENCIAL ZETA E RAIOS HIDRODINÂMICOS

Os valores de potencial zeta e raio hidrodinâmico medido nas amostras ZNatural, ZNa, ZNH<sub>4</sub>, ZCa, ZMg e ZAl estão expostos na Tabela 7.

**Tabela 7.** Valores de potencial zeta e raio hidrodinâmico.

Amostra	Raio hidrodinâmico (nm)	Potencial Zeta (mV)	pH	IP*
ZNatural	692	-36,9	4-5	0,579
ZNa	555	-44,7	4-5	0,559
ZNH <sub>4</sub>	459	-41,6	4-5	0,459
ZCa	469	-21,1	4-5	0,540
ZMg	812	-34,1	4-5	0,582
ZAl	2810	+6,49	4-5	0,905

\* IP: Índice de polidispersão

Índice de polidispersão é um parâmetro que mede a homogeneidade da dispersão coloidal.

Conforme verificado por ERSOY & ÇELIK (2002), ALKAN *et al.* (2005) e DUMAN & TUNÇ (2009) zeólitas naturais apresentam carga superficial negativa.

As medidas de potencial zeta revelaram que a superfície da zeólita clinoptilolita apresentou carga superficial negativa em água a pH entre 4 e 5.

As análises de potencial zeta e raio hidrodinâmico realizadas nas amostras de zeólita clinoptilolita natural e modificadas com cátions Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> mostram que a variação nos dados decorre da valência dos elementos envolvidos (ERSOY & ÇELIK, 2002).

O potencial zeta das amostras natural e modificadas com Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e Ca<sup>2+</sup> foram todos negativos. O efeito de cátions monovalentes, ou seja, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> sobre o potencial zeta diminuiu com relação à amostra natural. A redução do potencial zeta da clinoptilolita pela substituição por cátions monovalentes (Na<sup>+</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) pode ser

explicado devido esses íons serem eletrólitos indiferentes (força iônica constante), e dessa forma, atraem contra-íons com menor força.

O potencial zeta da amostra substituída pelo cátion  $\text{Ca}^{2+}$  aumentou com relação à amostra natural, de  $-36,9$  mV da natural para  $-21,1$  mV da amostra ZCa. Esse aumento pode ser atribuído à maior força atrativa do cátion  $\text{Ca}^{2+}$  em relação aos cátions monovalentes, provocando o aumento do potencial zeta. Esse aumento não foi verificado pela substituição com cátions  $\text{Mg}^{2+}$ .

A amostra substituída com íons  $\text{Al}^{3+}$  provocou a inversão da carga superficial ( $+6,49$  mV). A substituição de íons mono e divalentes presentes na zeólita natural pelo íon trivalente gera um excesso de carga positiva na estrutura, provocando uma maior força atrativa de íons de sinais opostos, evidenciado pela inversão do potencial zeta com relação ao da zeólita natural e também das substituídas por íons mono e divalentes.

O raio hidrodinâmico é proporcional ao valor da carga superficial nas partículas. Desta forma, quanto maior a carga maior será a atração eletrostática e, conseqüentemente, maior será o volume e raio das partículas. Isto ocorre devido à maior atração de moléculas de água (solvatação) (RAMOS, 2003).

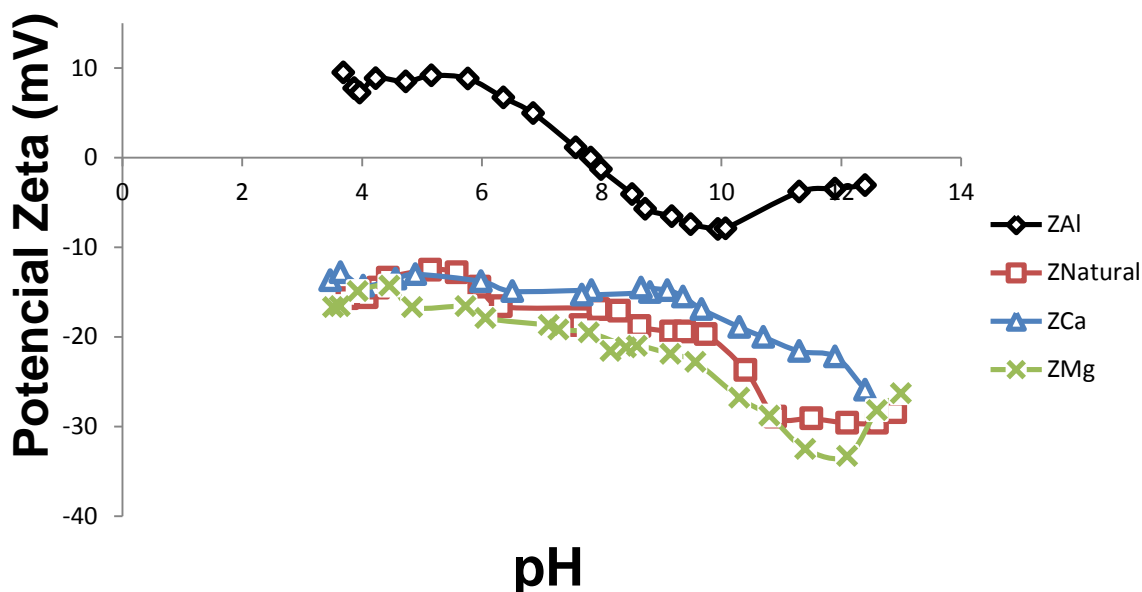
A substituição dos cátions de compensação por cátions mono e divalentes não influenciou o raio hidrodinâmico, com resultados entre  $692$  nm para a zeólita natural e  $459$  nm para a zeólita  $\text{ZNH}_4$ . Analogamente ao verificado no potencial zeta, cátions mono e divalentes exercem pouca força atrativa, dessa forma, moléculas de água vizinhas são pouco atraídas à superfície da zeólita.

A presença do cátion trivalente ( $\text{Al}^{3+}$ ) aumentou significativamente o raio hidrodinâmico ( $2810$  nm), se comparado aos encontrados para os monos e divalentes. Devido à trivalência do cátion, formou-se uma maior força atrativa das moléculas de água ao redor da partícula.

### **5.2.3 PONTO ISOELÉTRICO**

Na Figura 11 estão apresentadas as curvas de titulações potenciométricas das amostras ZNatural, ZCa, ZMg e ZAl.





**Figura 11.** Curvas de titulação potenciométrica.

As medidas de potencial zeta foram realizadas como uma função do pH com relação à mobilidade eletroforética das partículas. A partir da análise da Figuras 11, conclui-se que o potencial zeta da clinoptilolita foi fortemente afetado pelo pH.

As cargas das superfícies das amostras ZNatural, ZCa e ZMg apresentaram potenciais zeta negativos em toda faixa de pH medido, mesmo em condições ácidas como indicado no estudo de ERSOY & ÇELIK (2002).

Sob condições ácidas, as superfícies das amostras ZNatural, ZCa e ZMg são cobertas com íons  $H^+$  e o potencial zeta apresentou seus maiores resultados, valores em torno de -10 a -15 mV. No entanto, com o aumento do pH, a adsorção de íons  $OH^-$  à superfície zeolítica sobre os centros de carga positiva, provocou uma diminuição do potencial zeta (ARGUN, 2008).

A amostra ZAl, zeólita natural clinoptilolita modificada com íons  $Al^{3+}$ , apresentou resultados positivos para o potencial zeta. Na faixa de pH ácido até 7,82 o potencial zeta da amostra ZAl apresentou-se positivo, tendo seu valor invertido à medida que o pH foi aumentado.

Como mencionado nos dados obtidos para área superficial BET e ensaios de troca iônica, a inversão de carga ocorrida na ZAl se deve, além da troca iônica dos cátions de compensação com o cátion  $Al^{3+}$ , à adsorção específica do cátion trivalente alumínio à dupla camada elétrica, ou seja, no plano interior de Helmholtz (IHP) da camada interna, conforme figura a seguir (ERSOY & ÇELIK, 2002; ALKAN,



Esta fórmula indica que, para a mesma concentração de íons em solução, a valência contribui significativamente para a espessura da dupla camada elétrica e, conseqüentemente, para o potencial zeta.

Potenciais zeta negativos em zeólitas naturais modificadas com cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  podem ser explicados da seguinte maneira: embora cátions divalentes puderem ficar adsorvidos especificamente à estrutura externa da clinoptilolita, o processo que os atrai à zeólita é o de troca iônica, substituindo os cátions existentes.

Devido à especificidade do  $\text{Al}^{3+}$  de se ligar fortemente à superfície zeolítica, a modificação química com alumínio foi capaz de provocar a inversão da carga superficial da zeólita natural clinoptilolita.

## 5.4 ENSAIOS DE JAR TEST

O ensaio de coagulação é um procedimento de rotina em estações de tratamento de água para determinar a dosagem dos produtos químicos utilizados no tratamento (FNS, 2006). De forma simplificada, ensaios de *jar test* são simulações do que ocorre numa ETA.

Anteriormente à realização dos ensaios, algumas características da água bruta são necessárias, tais como: pH, temperatura, turbidez, cor e alcalinidade. Nos ensaios de coagulação/floculação esses parâmetros são fundamentais, pois são eles que irão interferir e indicar os parâmetros a serem adotados durante o processo de tratamento de água (FNS, 2006).

Neste trabalho, os únicos parâmetros a serem monitorados serão os descritos acima, pois o objetivo é a remoção de cor e turbidez da água bruta. Como agente coagulante será utilizado o sulfato de alumínio (S.A.), sendo o mais comum em ETAs.

A Tabela a seguir mostra as concentrações de coagulante e floculante utilizados nos ensaios.

**Tabela 8.** Concentração de sulfato de alumínio e floculante zeolítico nos jarros.

Ensaio 1 - Turbidez 19,1 UT						
Jarro	1	2	3	4	5	6
[SA] (mg/L)	0	7	5	5	5	5
[ZAI] (mg/L)	0	0	0,3	0,25	0,2	0,1
Ensaio 2 - Turbidez 20,0 UT						
Jarro	1	2	3	4	5	6
[SA] (mg/L)	0	5	5	5	5	5
[ZAI] (mg/L)	0	0	5	4	3	2
Ensaio 3 - Turbidez 21,1 UT						
Jarro	1	2	3	4	5	6
[SA] (mg/L)	0	5	5	5	5	5
[ZAI] (mg/L)	0	0	2	1	0,5	0,25
Ensaio 4 - Turbidez 43,3 UT						
Jarro	1	2	3	4	5	6
[SA] (mg/L)	0	15	15	15	15	15
[ZAI] (mg/L)	0	0	0,5	0,4	0,3	0,2
Ensaio 5 - Turbidez 21,3 UT						
Jarro	1	2	3	4	5	6
[SA] (mg/L)	0	8	8	8	8	8
[ZNa] (mg/L)	0	0	0,5	0,4	0	0
[ZNH <sub>4</sub> ] (mg/L)	0	0	0	0	0,5	0,4
Ensaio 6 - Turbidez 19,7 UT						
Jarro	1	2	3	4	5	6
[SA] (mg/L)	0	8	8	8	8	8

[ZCa] (mg/L)	0	0	0,5	0,4	0	0
[ZMg] (mg/L)	0	0	0	0	0,5	0,4
Ensaio 7 - Turbidez 19,7 UT						
Jarro	1	2	3	4	5	6
[SA] (mg/L)	0	8	8	8	8	8
[ZNatural] (mg/L)	0	0	0,5	0,4	0	0

A água bruta empregada nos ensaios de *jar test* apresentou alcalinidade entre 7,2 e 7,5 mg de CaCO<sub>3</sub>/L. Testes preliminares foram realizados para a obtenção do pH ótimo de trabalho para as águas brutas, sendo observado que a pH's inferiores a 8 não se verificava coagulação/floculação. Evidenciou-se que na faixa de pH entre 8,5 e 9,2, para a água bruta, a coagulação/floculação ocorria de forma satisfatória.

**Tabela 9.** Principais resultados dos ensaios de *jar test* empregando floculante ZAI.

Ensaio	Coagulante S.A.	Floculante	Turbidez (UT)		Eficiência de remoção (%)
			Inicial	Final	
1	7 mg/L	-	19,1	3,20	83,25
1	5 mg/L	ZAI 0,3 mg/L	19,1	1,51	92,09
2	5 mg/L	-	20,0	2,54	87,30
2	5 mg/L	ZAI 5,0 mg/L	20,0	1,24	93,80
3	5 mg/L	-	21,1	3,98	81,14
3	5 mg/L	ZAI 2,0 mg/L	21,1	1,70	91,94
4	15 mg/L	-	43,3	5,44	87,43
4	15 mg/L	ZAI 0,5 mg/L	43,3	3,09	92,86

Diante dos resultados, observa-se que os valores de turbidez sofreram maiores diminuições quando empregado sulfato de alumínio e o floculante zeolítico ZAI. Também se observou que a utilização do ZAI proporcionou uma diminuição da dosagem do coagulante sulfato de alumínio.

No ensaio 1, utilizando água bruta com turbidez inicial de 19,1 UT, verificou-se uma maior diminuição da turbidez inicial pela adição do floculante ZAl. Verificou-se também que, com uma dosagem menor de sulfato de alumínio e a presença do floculante a remoção de turbidez foi maior.

Nos ensaios 2 e 3, utilizando água bruta com turbidez 20,0 e 21,1 UT, respectivamente, foi notado uma pequena diferença com relação ao ensaio 1 em virtude do aumento da dosagem do floculante zeolítico ZAl.

Utilizando-se água bruta com turbidez 43,3 UT, ensaio 4, verificou-se uma maior eficiência na remoção de turbidez e cor com a utilização do floculante zeolítico ZAl.

Os resultados completos, com valores de pH, pH de coagulação, alcalinidade, temperatura e cor encontram-se no Apêndice C.

**Tabela 10.** Principais resultados dos ensaios de *jar test* empregando os floculantes ZCa, ZMg, ZNa, ZNH<sub>4</sub> e ZNatural.

Ensaio	Coagulante S.A.	Floculante	Turbidez (UT)		Eficiência de remoção (%)
			Inicial	Final	
5	8 mg/L	-	19,7	0,95	95,12
5	8 mg/L	ZNa 0,4 mg/L	21,3	1,03	95,16
5	8 mg/L	-	19,7	0,95	95,12
5	8 mg/L	ZNH <sub>4</sub> 5,0 mg/L	21,3	1,52	92,86
6	8 mg/L	-	19,7	0,95	95,12
6	8 mg/L	ZCa 2,0 mg/L	19,7	1,44	92,69
6	8 mg/L	-	19,7	0,95	95,12
6	8 mg/L	ZMg 0,5 mg/L	19,7	0,89	95,48
7	8 mg/L	-	16,4	1,80	89,02
7	8 mg/L	ZNatural 0,5 mg/L	16,4	1,68	89,75

Nos ensaios envolvendo a aplicação das formas zeolíticas ativadas com sódio (ZNa) e amônio (ZNH<sub>4</sub>), empregadas no ensaio 5, observou-se que houve maior redução da turbidez e cor quando utilizado como auxiliares de floculação as zeólitas modificadas.

No ensaio 6, envolvendo a aplicação das formas zeolíticas modificadas com cálcio (ZCa) e magnésio (ZMg), não foi verificado diferença significativa pela adição dos floculantes zeolíticos.

No ensaio de floculação utilizando a zeólita natural (ZNatural), observou-se resultados semelhantes entre o emprego somente de sulfato de alumínio e sulfato de alumínio mais o floculante ZNatural. Resultados de eletroforese da zeólita natural em meio aquoso mostraram que ela possui carga superficial negativa em toda faixa de pH estudada, o que pode ter interferido na atuação do SA, dificultando a desestabilização de carga e, conseqüentemente, o crescimento de flocos.

A partir da análise dos ensaios, pressupõe-se que a utilização do auxiliar de floculação ZAl provocou maior clarificação da água, conforme se verificou nos valores finais de cor e turbidez. Porém, em todos os ensaios envolvendo ZAl como auxiliar de floculação a turbidez final encontrou-se abaixo de 5 UT, estando dentro do limite para água decantada.

Nos ensaios envolvendo os floculantes preparados ZNa e ZNH<sub>4</sub> os resultados não são conclusivos, pois deve ter havido algum tipo de contaminação do jarro contendo apenas sulfato de alumínio. Após adição do sulfato de alumínio, observou-se uma brusca queda no pH, 5,41 (Tabela 17). Os resultados de pH e turbidez final para o jarro contendo apenas sulfato de alumínio da Tabela 17, podem ser comparados com os resultados dos floculantes da Tabela 18, visto que ambas possuem turbidez inicial semelhante, 19,7 e 21,3, respectivamente.

Diante disso, observa-se que o emprego dos materiais preparados ZNatural, ZNa, ZNH<sub>4</sub>, ZCa e ZMg não apresentaram propriedade de floculantes, visto que não diminuíram a turbidez final se comparado ao uso de apenas sulfato de alumínio. Os resultados de eletroforese destes materiais mostraram que, na faixa de pH testados, apresentaram carga superficial negativa.

Levando-se em consideração a correção final do pH, todos os pH's finais estiveram dentro da faixa considerada ideal para distribuição (6,0 e 9,5).

#### 5.4.1 POTENCIAL ZETA DA ÁGUA BRUTA, ÁGUA BRUTA COM SULFATO DE ALUMÍNIO E ÁGUA BRUTA COM SULFATO DE ALUMÍNIO E FLOCULANTE ZEOLÍTICO

Água bruta com turbidez inicial de 19,5 UT foi coletada na Estação de Tratamento de Água da SANEAGO Anápolis e as amostras para análise foram preparadas de acordo com a Tabela a seguir.

**Tabela 11.** Dados das amostras.

Amostra	[S.A.] mg/L	[Zeólita] mg/L
Água bruta	0	0
Água bruta + S.A.	8	0
Água bruta + S.A. + ZNatural	8	3
Água bruta + S.A. + ZNa	8	3
Água bruta + S.A. + ZCa	8	3
Água bruta + S.A. + ZAl	5	1

**Tabela 12.** Potencial zeta da água bruta, água bruta com sulfato de alumínio e água bruta com sulfato de alumínio e floculante zeolítico.

	Potencial			[S.A.]	[Zeólita]
	Zeta (mV)	pH	Temperatura	mg/L	mg/L
Água Bruta	- 24,03	7-7,5	22,5	0	0
Água Bruta + S.A.	+ 8,65	7-7,5	22,5	8	0
Água Bruta + S.A. + ZNatural	- 14,35	7-7,5	22,5	8	3
Água Bruta + S.A. + ZNa	- 13,36	7-7,5	22,5	8	3
Água Bruta + S.A. + ZCa	- 11,3	7-7,5	22,5	8	3
Água Bruta + S.A. + ZAl	+ 5,92	7-7,5	22,5	5	1

De acordo com os resultados, verifica-se que a água bruta apresenta potencial zeta negativo (-24,03 mV) e que a adição de sulfato de alumínio inverte o valor da carga (+8,25 mV).

A adição dos floculantes ZNatural, ZNa e ZCa diminuiu os potenciais zeta, de acordo com os dados da Tabela anterior. Esses valores são decorrentes das cargas superficiais negativas dos floculantes, provocando a diminuição do potencial zeta com relação ao potencial da água bruta com sulfato de alumínio.



Adicionando o floculante ZAl a água bruta e sulfato de alumínio, o potencial zeta esteve mais próximo da carga zero. Esse resultado corrobora com os dados obtidos nos ensaios de *jar test*, onde se verifica uma maior diminuição da cor e turbidez quando os ensaios foram realizados empregando-se concomitantemente sulfato de alumínio e floculante zeolítico ZAl.

## **Capítulo 6**

### **Conclusões**

## 6. CONCLUSÕES

A matéria prima utilizada, por ser de origem natural, apresenta uma mistura de zeólitas clinoptilolita e modernita, além de quartzo, conforme dados de difratometria de Raios-X do material.

Análises de adsorção de  $N_2$  da zeólita natural (ZNatural), assim como das suas formas modificadas, apresentaram baixa porosidade e pequena área superficial, típico de zeólitas naturais. Análises de Fluorescência de Raios X mostraram que a relação Si/Al é grande, o que confere uma baixa capacidade de troca iônica.

Resultados de eletroforese das zeólitas carregadas com cátions mono e divalentes mostraram que não houve inversão de carga superficial da zeólita, porém, a zeólita com  $Al^{3+}$  como contra-íon, apresentou inversão de carga superficial para pH's inferiores a 7,82. Análises de adsorção de  $Al^{3+}$  mostraram que a zeólita natural, ao adsorver alumínio, forma multicamadas em sua estrutura.

Ensaio de coagulação/floculação (*jar test*) utilizando zeólita natural (ZNatural) e as formas modificadas com íons mono (ZNa e ZNH<sub>4</sub>) e divalentes (ZCa e ZMg) não apresentaram melhora significativa de cor e turbidez em relação ao uso de apenas sulfato de alumínio.

Empregando-se a zeólita modificada com íons  $Al^{3+}$  (ZAI), verificou-se uma maior diminuição da cor, turbidez e da concentração de sulfato de alumínio normalmente utilizada para a mesma faixa de turbidez inicial. Com a utilização da amostra ZAI como floculante em ensaios com pH entre 7 e 9, a turbidez final esteve próximo de 1,5 UT, enquanto que com a utilização somente do sulfato de alumínio a turbidez final ficou em torno de 2,5 UT. O material preparado ZAI mostrou potencial aplicação como floculante em tratamento de água, facilitando a etapa de filtração posterior.

## Capítulo 7

### Referências Bibliográficas

#### **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Agência Nacional de Águas – ANA. Informativo da Agência Nacional de Águas nº 18, maio-junho, 2010.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A.C. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. Rio de Janeiro – RJ, Vol. 25, No. 6B, 1145-1154, 2002.

ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö.; DOGAN, M. Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 83, p. 51-59, 2005.

ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö.; DOGAN, M. Electrokinetic properties of sepiolite suspensions in different electrolyte media. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, p. 240-248, 2004.

ARGUN, M. E. Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 587-595, 2008.

AZEVEDO NETO, J.M.; MANFRINI, C.; CAMPOS, J. R.; POVINELLI, J.; PARLATORE, A. C.; HESPANOL, I.; ROSSIN, A. C.; YAGUINUMA, S. **Técnica de Abastecimento e Tratamento de Água**. 2ª ed. Ver. São Paulo. CETESB, p. 551 – 552, 1979.

BANSIWAL, A.; THAKRE, D.; LABHSHETWAR, N.; MESHARAM, S.; RAYALU, S. Fluoride removal using lanthanum incorporated chitosan beads. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. India, vol. 74, p. 216–224, 2009.

BEKTAS, N.; KARA, S. Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptilolite: equilibrium and kinetic studies. **Separation and Purification Technology**, v.39, p. 189-200, 2004.

BORBA, L. R. **Viabilidade do uso da *Moringa Olifeira* LAM no tratamento simplificado de água para pequenas comunidades**. 2001. 92f.. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, 2001.

BOSCO, S. M. D. **Remoção de cromo de solução aquosa utilizando rocha sedimentar contendo zeólita**. Campinas: UNICAMP, 2007. 46 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

Brasil, Fundação Nacional de Saúde. **Manual prático de análise de água**. 2ª ed. Ver. – Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2006. 146p.

Brasil. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Boas práticas no abastecimento de água : procedimentos para a minimização de riscos à saúde / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde. – Brasília : Ministério da Saúde, 2006. 252 p. – (Série A. Normas e Manuais Técnicos).

BRASIL. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Estabelece os limites máximos permitidos para dezenas de parâmetros que precisam ser respeitados em toda água para consumo humano distribuída no território nacional. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF.

Cerutti, M. L. M. N. **Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas “Y” trocados com cobre**. 2007. 184f.. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

COLOMA, Janio Adhemar Nazareno. **Gestion Del Movimiento de Tierras y Aprovechamiento de Las Zeolitas Naturales Existentes en El Parque Tecnológico Del Campus-Espol**. Guayaquil, 2002. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas) – Escuela Superior Politécnica Del Litoral, Guayaquil, 2002.

DI BERNARDO, L. (1993). **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. Rio de Janeiro. ABES, v. 1 e 2.

DUMAN, O.; TUNÇ, S. Electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite in some electrolyte solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**. Turkey, vol. 117, p. 331–338, 2009.

ERSOY, B.; ÇELIK, M. S. **Electrokinetic properties of clinoptilolita with mono- and multivalent electrolytes**. Turquia, *Microporous and Mesoporous Materials* 55 (2002) 305–312, 2002.

FERNÁNDEZ, Juan Carlos Torres. **Seletividade da Clinoptilolita Natural por Metais Pesados Tóxicos em Sistemas Aquosos**. São Carlos, 2004. 170 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

GUINET, Michel. **ZEÓLITAS Um Nanomundo ao Serviço da Catálise**. 1. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 17 p. 2004.

GUTERRES, S.S.; SCHAFFAZICK, S.R. **Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos**. Porto Alegre – RS, *Quim. Nova*, vol. 26, No. 5, 2002.

HUANG, L.; XIAO, H.; NI, Y. Cationic-modified microporous zeolites/anionic polymer system for simultaneous removal of dissolved and colloidal substances from wastewater. **Separation and Purification Technology**. Canada, vol. 49 p. 264–270, 2006.

INGLEZAKIS, V. J.; LOIZIDOU, M. M.; GRIGOROPOULOU, H. P. Ion Exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, p. 570-576, 2004.

JAGTAP, S.; THAKRE, D.; WANJARI, S.; KAMBLE, S.; LABHSETWAR, N.; RAYALU, S. New modified chitosan-based adsorbent for defluoridation of water. **Journal of Colloid and Interface Science**. India, vol. 332, p. 280–290, 2009.

KILIÇ, M. G.; HOSTEN, Ç. A comparative study of electrocoagulation and coagulation of aqueous suspensions of kaolinite powders. **Journal of Hazardous Materials**. Turkey, vol. 176, p. 735-740, 2010.

KOCAOBA, S.; YÜKSEL, O.; AKYÜZ, T. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. **Desalination**, v. 214, p. 1-10, 2007.

LIMA, R.M.F.; LUZ, J.A.M. **Mobilidade Eletroforética (Eletroforese)**. Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, cap. 28, 507 p. 2007.

LINHARES, L. A.; FILHO, F. B. E.; IANHEZ, R.; SANTOS, E. A. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. **Revista tecnológica**, v.17, p. 49-60, 2008.

MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M.; LILLANPÄÄ, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, Finland, vol. 159, p. 189–197, 2010.

MENEZES, J. M.; PRADO, R. B.; JÚNIOR, G. C. S.; MANSUR, K. L.; OLIVEIRA, E. S. Qualidade da água e sua relação espacial com as fontes de contaminação antrópicas e naturais: Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos – RJ. **Eng. Agríc., Jaboticabal**, v.29, n.4, p. 687-698, out./dez. 2009.

MERG, J. C.; ROSSETT, F.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, P. I.; SANTOS, J. H. Z. Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1525-1528, 2010.

METES, A.; KOVACEVIC, D.; VUJEVIC, D.; PAPIC, S. The role of zeolites in wastewater treatment of printing inks. **Water Research**. Croatia, vol. 38, p. 3373–3381, 2004.

MOLINA, A.M.; CENTENO, J. A. M.; ÁLVAREZ, R. H.; PÉREZ, M. Q. Charge reversal in real colloids: Experiments, theory and simulations. **Colloids and Surfaces**, v. 319, p. 103–108, outubro, 2008.

MORAES, A.J. **Gerenciamento e Tratamento de Água**. Cascavel – PR: Faculdade Dom Bosco – FDB, 2009.

MUSTELIER, Jorge Luis Costafreda. **Geología, Caracterización y Aplicaciones de Las Rocas Zeolíticas Del Complejo Volcánico de Cabo de Gata (Almería)**. Madrid, 2008. 515 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas) – Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, 2008.

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. São Carlos – SP. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2001.

PRADO, A. G. S.; PERTUSATTI, J.; NUNES, A. R. Aspects of protonation and deprotonation of humic acid surface on molecular conformation. **J. Braz. Chem. Soc**, Brasília, vol. 22, n. 8, p. 1478-1483, 2011.

RAMÓN, B. E. V. **Identificación y caracterización de La zeolita natural tipo clinoptilolita**. 1998. 98f.. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Facultad de Ciencias Físicas-Matemáticas, Universidad Autónoma de Nuevo León, 1998.



Ramos, A. **Desenvolvimento do método do circuito equivalente para análise numérica de processos elétricos em tecidos biológicos**. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2003.

RAO, J.P.; GECKELER, K.E. Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 887-913, 2011.

RICHTER, C.A.; AZEVEDO NETO, J.M. **Tratamento de Água Tecnologia Atualizada**. 1ª ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1991.

RUIZ, Miguel. **Zeólitas em Amígdalas do Bassalto das Cidades de Araraquara e Serrana – São Paulo**. Araraquara, 2001. 166 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

SCHNEIDER, C.; HANISCH, M.; WEDEL, B.; JUSUFI, A.; BALLAUFF, M. Experimental study of electrostatically stabilized colloidal particles: Colloidal stability and charge reversal. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 358, p. 62–67, fevereiro, 2011.

SCHOENHALS, M. **Avaliação da Eficiência do Processo de Flotação Aplicado ao Tratamento Primário de Efluentes de Abatedouro Avícola**. 2006. 99f.. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

Serviço Autônomo de Água e Esgoto – SAAE. Sistema de Tratamento de Água. Aracruz, 2006.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: Revisão Crítica. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, 27-28 (1/2), 65-78, 2007.

SHINZATO, M. C.; MONTANHEIRO, T. J.; JANASI, V. A.; ANDRADE, S.; YAMAMOTO, J. K. Remoção de  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação Serra Geral, Bacia Sedimentar do Paraná. **Química Nova**, vol.32, n. 8, 1989-1994, 2009.

SILVA, J. A. F.; COLTRO, W. K. T.; CARILHO, E.; TAVARES, M. F. M. Terminologia para as técnicas analíticas de eletromigração em capilares. **Química Nova**, vol. 30, No. 3, 740-744, 2007.

SOARES, F. S. C. **Caracterização e Aplicação de Zeólitas Naturais**. 2010. 228f.. Tese (Doutorado em Química – Química Analítica) – Centro de ciências e de tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

SABESP. Tratamento de Água. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=47>. Acesso em: 10 abr. 2012.

VASYECHKO, V. O.; GRYSHCHOUR, G. V.; KUZ'MA, Yu. B.; ZAKORDONSKIY, V. P.; VASYLECHKO, L. O.; LEBEDYNETS, L. O.; KALYTOVS'KA, M. B. Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 60, p.183-196, 2003.

VAZ, L. G. L. **Performance do Processo de Coagulação/floculação no Tratamento do Efluente Líquido Gerado na Galvanoplastia**. Toledo – PR. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2009.

WIMMER, A.C.S. **Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica**. Rio de Janeiro – RJ. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica, 2007.

YUAN, S.; TONG, M.; WU, G. Destabilization of emulsions by natural minerals. **Journal of Hazardous Materials**. China, vol. 192, p. 1882– 1885, 2011.

ZHANG, Z.; TAN, Y.; ZHONG, M. Defluorination of wastewater by calcium chloride modified natural zeolite. **Desalination**. China, vol. 276, p. 246–252, 2011.

BASSIN, J. P.; DEZOTTI, M. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. Rio de Janeiro – RJ. Cap. 3, 72 p., 2008.

## APÊNDICE A

# HEU

# Clinoptilolite

CHEMICAL COMPOSITION:  $[\text{Na}_{1.84}\text{K}_{1.76}\text{Mg}_{0.2}\text{Ca}_{1.24}(\text{H}_2\text{O})_{21.36}] [\text{Si}_{29.84}\text{Al}_{6.16}\text{O}_{72}]$   
 Agoura, California, U.S.A.

REFINED COMPOSITION:  $[\text{Na}_{1.84}\text{K}_{1.76}\text{Mg}_{0.2}\text{Ca}_{1.24}(\text{H}_2\text{O})_{21.36}] [\text{Si}_{29.84}\text{Al}_{6.16}\text{O}_{72}]$

CRYSTAL DATA:  $C12/m1$  (No. 12; unique axis **b**, cell choice 1)  
 $a = 17.662 \text{ \AA}$     $b = 17.911 \text{ \AA}$     $c = 7.407 \text{ \AA}$   
 $\alpha = 90^\circ$     $\beta = 116.40^\circ$     $\gamma = 90^\circ$   
 X-ray single crystal refinement,  $R_w = 0.088$

REFERENCE: K. Koyama and Y. Takeuchi,  
*Z. Kristallogr.* **145** 216–239 (1977).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i>	<i>M</i>	$I_{\text{rel}}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i>	<i>M</i>	$I_{\text{rel}}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	<i>d</i>	<i>M</i>	$I_{\text{rel}}$
1	1	0	7.46	11.857	4	4.7	4	4	0	30.15	2.964	4	0.38	-7	3	2	39.92	2.258	4	0.42
0	2	0	9.88	8.955	2	100.0	3	5	0	30.16	2.963	4	17.8	-4	6	2	40.25	2.240	4	0.33
2	0	0	11.19	7.910	2	40.0	1	1	2	30.30	2.950	4	11.2	0	0	3	40.80	2.212	2	1.1
-1	1	1	12.94	6.842	4	1.4	-6	0	1	30.41	2.940	2	2.7	3	3	2	40.93	2.205	4	0.31
-2	0	1	13.06	6.780	2	14.5	4	0	1	31.05	2.880	2	1.9	-6	2	3	41.20	2.191	4	2.1
0	0	1	13.35	6.635	2	7.0	5	3	0	32.01	2.796	4	23.1	-1	3	3	41.49	2.176	4	1.5
2	2	0	14.94	5.929	4	6.3	-6	2	1	32.04	2.793	4	8.7	2	8	0	41.94	2.154	4	0.38
1	3	0	15.87	5.586	4	1.9	4	2	1	32.66	2.742	4	0.63	6	0	1	42.13	2.145	2	0.25
-2	2	1	16.40	5.405	4	0.60	-6	0	2	32.66	2.742	2	0.84	-2	4	3	42.34	2.134	4	2.1
0	2	1	16.63	5.331	4	1.6	-2	6	1	32.78	2.732	4	9.7	-2	8	1	42.52	2.126	4	0.46
-3	1	1	16.91	5.243	4	15.8	-5	3	2	32.79	2.731	4	0.44	4	0	2	42.66	2.120	2	0.78
1	1	1	17.36	5.110	4	24.8	0	6	1	32.90	2.722	4	4.9	7	3	0	42.78	2.114	4	1.9
3	1	0	17.53	5.059	4	6.0	1	3	2	33.51	2.674	4	4.0	-7	1	3	42.94	2.106	4	0.42
-1	3	1	19.10	4.648	4	15.6	2	0	2	33.62	2.666	2	1.0	-6	6	1	43.19	2.095	4	1.3
-4	0	1	20.40	4.354	2	5.6	0	4	2	33.62	2.665	4	1.2	-3	7	2	43.27	2.091	4	1.4
1	3	1	22.36	3.976	4	49.2	6	0	0	34.00	2.637	2	0.27	6	2	1	43.38	2.086	4	3.4
4	0	0	22.48	3.955	2	18.1	2	2	2	35.13	2.555	4	4.1	4	6	1	43.67	2.073	4	2.3
3	3	0	22.49	3.952	4	37.2	-3	5	2	35.21	2.549	4	0.74	3	7	1	44.07	2.055	4	1.5
-4	2	1	22.71	3.916	4	21.0	-1	5	2	35.44	2.533	4	2.3	1	1	3	44.08	2.054	4	0.93
2	4	0	22.82	3.897	4	24.4	6	2	0	35.49	2.529	4	2.9	5	5	1	44.66	2.029	4	1.0
2	2	1	23.21	3.832	4	4.9	1	7	0	35.54	2.526	4	1.8	-6	4	3	44.93	2.018	4	2.7
-2	4	1	23.81	3.736	4	3.1	-5	5	1	35.71	2.514	4	3.2	-7	5	2	44.96	2.016	4	2.3
0	4	1	23.98	3.712	4	1.5	3	5	1	36.16	2.484	4	2.0	-7	3	3	45.38	1.998	4	0.39
-2	0	2	24.04	3.702	2	6.8	-7	1	1	36.19	2.482	4	0.92	8	0	0	45.89	1.978	2	0.36
4	2	0	24.61	3.618	4	0.33	-4	6	1	36.49	2.462	4	1.3	6	6	0	45.92	1.976	4	0.78
-3	1	2	25.05	3.555	4	14.7	-6	4	1	36.57	2.457	4	2.4	1	9	0	45.96	1.975	4	0.94
-1	1	2	25.35	3.513	4	0.63	-4	0	3	36.69	2.449	2	0.35	-5	7	2	46.18	1.966	4	0.59
1	5	0	25.49	3.494	4	1.0	2	6	1	36.82	2.441	4	6.2	-8	4	1	46.34	1.959	4	2.6
-5	1	1	25.72	3.463	4	5.0	5	1	1	36.85	2.439	4	1.3	-8	4	2	46.38	1.958	4	1.2
-2	2	2	26.04	3.421	4	32.1	-2	0	3	37.02	2.428	2	3.6	-1	5	3	46.38	1.958	4	4.5
-4	0	2	26.29	3.390	2	13.6	4	4	1	37.11	2.422	4	5.7	-9	1	2	46.77	1.942	4	2.6
3	1	1	26.32	3.386	4	2.8	-7	1	2	37.20	2.417	4	4.1	6	4	1	46.97	1.934	4	2.2
0	0	2	26.88	3.317	2	9.6	4	6	0	37.76	2.383	4	1.5	-8	2	3	47.16	1.927	4	0.81
-4	2	2	28.15	3.170	4	27.2	-4	2	3	38.09	2.362	4	2.0	-1	9	1	47.30	1.922	4	0.59
-4	4	1	28.60	3.121	4	13.8	-5	1	3	38.22	2.355	4	0.62	2	0	3	47.35	1.920	2	0.39
0	2	2	28.70	3.111	4	0.52	3	1	2	38.27	2.352	4	1.1	-2	8	2	47.46	1.916	4	1.3
-3	3	2	28.80	3.100	4	2.7	-2	2	3	38.41	2.344	4	1.9	5	1	2	48.02	1.895	4	0.77
2	4	1	29.00	3.078	4	1.0	-6	4	2	38.50	2.338	4	0.44	-2	6	3	48.32	1.884	4	0.28
-1	3	2	29.07	3.072	4	14.0	-2	6	2	38.75	2.324	4	0.50	2	2	3	48.49	1.877	4	0.60
-5	3	1	29.39	3.039	4	0.68	-3	7	1	38.84	2.319	4	0.80	-4	8	2	48.74	1.868	4	0.48
-5	1	2	29.51	3.027	4	2.8	-7	3	1	38.97	2.311	4	0.24	3	9	0	48.92	1.862	4	1.2
-3	5	1	29.79	2.999	4	9.5	2	4	2	39.34	2.290	4	0.62	-9	3	2	49.06	1.857	4	0.65
3	3	1	29.92	2.986	4	1.3	5	3	1	39.59	2.276	4	0.40	-4	0	4	49.22	1.851	2	0.70
0	6	0	29.93	2.985	2	2.0	6	4	0	39.67	2.272	4	1.2	-5	1	4	49.69	1.835	4	0.98
1	5	1	30.05	2.973	4	26.4	-6	0	3	39.89	2.260	2	0.67	-7	5	3	49.97	1.825	4	0.77

## APÊNDICE B

Dosagem de Sulfato de Alumínio em ppm			
Turbidez	Dosagem em ppm		
	Mínima	Média	Máxima
10	4	8	15
15	6	12	18
20	7	15	20
30	8	16	21,5
40	9	17	23
50	10	18	24,5
60	12	19	26
70	12,5	19,5	27
80	13	20	28
90	13,5	21	29
100	15	22	30
120	15,38	23	32
150	17	25	35
180	17,6	26	36
200	18	28	40
250	19	30	43,5
300	20	32	48,5
350	20,5	34	53,5
400	21	36	58,6
450	21,5	38	62

## APÊNDICE C

**Tabela 13.** Ensaio 1. Água bruta com turbidez inicial 19,1 UT.

Dados da água bruta			Valor		
Temperatura			22,5°C		
pH <sup>1</sup>			8,9		
Turbidez <sup>1</sup>			19,1 UT		
Alcalinidade			7,20 mg de CaCO <sub>3</sub> /L		
Cor <sup>1</sup>			70,1		
Jarro	[Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] (ppm)	[Zeólita] (ppm)	Turbidez <sup>2</sup> (NTU)	pH <sup>2</sup>	Cor <sup>2</sup> (uC)
1	0	0	16,1	8,77	64,9
2	7	0	3,2	7,36	6,60
3	5	0,3	1,51	7,51	4,00
4	5	0,25	1,63	7,74	4,65
5	5	0,2	1,72	7,75	5,90
6	5	0,1	2,3	7,75	6,10

<sup>1</sup>Dados da água antes do *jar test*. <sup>2</sup>Dados da água depois do *jar test*.

**Tabela 14.** Ensaio 2. Água bruta com turbidez inicial 20,0 UT.

Dados da água bruta			Valor		
Temperatura			22,5°C		
pH <sup>1</sup>			9,08		
Turbidez <sup>1</sup>			20 UT		
Alcalinidade			7,45 mg de CaCO <sub>3</sub> /L		
Cor <sup>1</sup>			72,3 uC		

Jarro	[Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] (ppm)	[Zeólita] (ppm)	Turbidez <sup>2</sup> (NTU)	pH <sup>2</sup>	Cor <sup>2</sup> (uC)
1	0	0	16,3	9,07	69,20
2	5	0	2,54	7,41	11,50
3	5	5	1,24	7,24	5,40
4	5	4	2,03	7,44	11,70
5	5	3	1,33	7,35	4,40
6	5	2	1,62	7,53	7,40

<sup>1</sup>Dados da água antes do *jar test*. <sup>2</sup>Dados da água depois do *jar test*.

**Tabela 15.** Ensaio 3. Água bruta com turbidez inicial de 21,1 UT.

Dados da água bruta		Valor
Temperatura		22,5°C
pH <sup>1</sup>		8,87
Turbidez <sup>1</sup>		21,1 UT
Alcalinidade		7,5 mg de CaCO <sub>3</sub> /L
Cor <sup>1</sup>		75,8 uC

Jarro	[Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] (ppm)	[Zeólita] (ppm)	Turbidez <sup>2</sup> (NTU)	pH <sup>2</sup>	Cor <sup>2</sup> (uC)
1	0	0	17,9	8,78	72,0
2	5	0	3,98	7,54	7,40
3	5	2	1,70	7,52	5,0
4	5	1	2,80	7,59	10,4
5	5	0,5	3,63	7,44	8,2
6	5	0,25	1,65	7,40	6,1

<sup>1</sup>Dados da água antes do *jar test*. <sup>2</sup>Dados da água depois do *jar test*.

**Tabela 16.** Ensaio 4. Água bruta com turbidez inicial 43,3 NTU.

Dados da água bruta		Valor
Temperatura		22,5°C
pH <sup>1</sup>		9,09
Turbidez <sup>1</sup>		43,3 NTU
Alcalinidade		7,5
Cor <sup>1</sup>		106,7 uC

Jarro	[Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] (ppm)	[Zeólita] (ppm)	Turbidez <sup>2</sup> (NTU)	pH <sup>2</sup>	Cor <sup>2</sup> (uC)
1	0	0	32,1	8,84	75,20
2	15	0	5,44	6,68	47,90
3	15	0,5	3,09	6,64	34,40
4	15	0,4	3,21	6,72	36,20
5	15	0,3	3,3	6,80	34,70
6	15	0,2	3,42	6,67	22,00

<sup>1</sup>Dados da água antes do *jar test*. <sup>2</sup>Dados da água depois do *jar test*.



**Tabela 17.** Ensaio 5. Água bruta com turbidez inicial 21,3 UT.

Dados da água bruta		Valor
Temperatura		22,5°C
pH <sup>1</sup>		9,14
Turbidez <sup>1</sup>		21,3 UT
Alcalinidade		7,5 mg de CaCO <sub>3</sub> /L
Cor <sup>1</sup>		80,9 uC

Jarro	[Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] (ppm)	[Zeólita] (ppm)	Turbidez <sup>2</sup> (NTU)	pH <sup>2</sup>	Cor <sup>2</sup> (uC)
1	0	0	17,3	9,02	75,90
2	8	0	16,0	5,21	76,40
3	8	0,5	1,18	6,51	13,10
4	8	0,4	1,03	6,80	13,70
5	8	0,5	1,52	6,77	14,00
6	8	0,4	1,82	6,82	14,30

<sup>1</sup>Dados da água antes do *jar test*. <sup>2</sup>Dados da água depois do *jar test*.

**Tabela 18.** Ensaio 6. Água bruta com turbidez inicial 19,7 UT.

Dados da água bruta		Valor
Temperatura		22,5°C
pH <sup>1</sup>		8,99
Turbidez <sup>1</sup>		19,7 UT
Alcalinidade		7,35 mg de CaCO <sub>3</sub> /L
Cor <sup>1</sup>		65,4 uC

Jarro	[Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] (ppm)	[Zeólita] (ppm)	Turbidez <sup>2</sup> (NTU)	pH <sup>2</sup>	Cor <sup>2</sup> (uC)
1	0	0	13,0	8,98	61,30
2	8	0	0,95	7,65	9,60
3	8	0,5	1,44	7,53	11,80
4	8	0,4	1,28	7,49	8,70
5	8	0,5	1,08	7,82	10,40
6	8	0,4	0,89	7,53	8,80

<sup>1</sup>Dados da água antes do *jar test*. <sup>2</sup>Dados da água depois do *jar test*.

**Tabela 19.** Ensaio 7. Água bruta com turbidez inicial 16,4 UT.

Dados da água bruta			Valor		
Temperatura			22,5°C		
pH <sup>1</sup>			8,90		
Turbidez <sup>1</sup>			16,4 UT		
Alcalinidade			7,40 mg de CaCO <sub>3</sub> /L		
Cor <sup>1</sup>			63,6 uC		

Jarro	[Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] (ppm)	[Zeólita] (ppm)	Turbidez <sup>2</sup> (NTU)	pH <sup>2</sup>	Cor <sup>2</sup> (uC)
1	0	0	13,2	8,95	59,70
2	8	0	1,80	7,78	14,70
3	8	0,5	1,68	7,76	11,60
4	8	0,4	11,4	7,88	53,70
5	8	0,3	6,95	7,99	38,10
6	8	0,2	2,34	7,44	15,60

<sup>1</sup>Dados da água antes do *jar test*. <sup>2</sup>Dados da água depois do *jar test*.