

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
CÂMPUS ANÁPOLIS DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS –
HENRIQUE SANTILLO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM
CIÊNCIAS MOLECULARES**

**PREPARAÇÃO DE UM AUXILIAR DE FLOCULAÇÃO INORGÂNICO A PARTIR
DA MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITA COM Fe(III)**

ANDRÉIA DE ARAÚJO MARTINS

**ANÁPOLIS - GO
2016**

ANDRÉIA DE ARAÚJO MARTINS

**PREPARAÇÃO DE UM AUXILIAR DE
FLOCULAÇÃO INORGÂNICO A PARTIR DA
MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITA COM Fe(III)**

Dissertação de Mestrado 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

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Dr. José Daniel Ribeiro de Campos

Anápolis - GO

2016

Martins, Andréia de Araújo.

Preparação de um Auxiliar de Floculação Inorgânico a partir da Modificação de Zeólita com Fe(III).

87 folhas. 14 figuras.

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

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Goiás, 2016.

1.Tratamento de Água. 2.Troca Iônica. 3.Zeólitas Modificadas. I. Título.

PREPARAÇÃO DE UM AUXILIAR DE FLOCULAÇÃO INORGÂNICO A PARTIR
DA MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITA COM Fe(III)

ANDRÉIA DE ARAÚJO MARTINS

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestra em Ciências Moleculares.

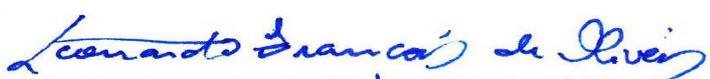
Aprovada em 04/11/2016 por:



Prof. Dr. José Daniel Ribeiro de Campos
Presidente da Banca - UEG



Prof. Dr. Renato Rosseto
Membro Interno - UEG



Prof. Dr. Leonardo François de Oliveira
Membro Externo - IFG

*Dedico este Trabalho a Deus e aos
meus pais Vando e Áurea.*

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. José Daniel Ribeiro de Campos, pelo privilégio de sua orientação, pelo exemplo, apoio e amizade. Muito obrigada!

Às Indústrias Celta Brasil Ltda pelo fornecimento das amostras de zeólita.

À Secretaria Estadual de Educação de Goiás pela licença para aprimoramento.

À Universidade Estadual de Goiás, pelo acolhimento, estrutura e recursos para realização deste trabalho.

Ao Instituto Federal de Goiás – Campus Luziânia, à Universidade de Brasília, à Universidade Federal de Goiás e à Saneago de Luziânia por terem disponibilizado os espaços (laboratórios) e/ou equipamentos para realização de algumas análises, sem as quais a conclusão deste trabalho seria dificultada.

Ao Professor Dr. Vijayendra Kumar Garg pelas análises de Espectroscopia de Mössbauer e contribuição com minha pesquisa.

Aos colegas de mestrado, em especial Letícia Klein Sebastiany, Marco Aurélio Mendonça, Camilla Lourenço Vieira e Sinara Pereira Brasil, pela ajuda durante os estudos do Mestrado.

À técnica de laboratório da Saneago de Luziânia, Patrícia de Souza Reis, pela paciência, ensinamento e disponibilidade.

Às minhas amigas, Mônica Pereira Soares, Lorena da Silva Vargas Franklin, Denise Mendes França e Lourdes Francisca, as quais me ajudaram e apoiaram incondicionalmente em vários momentos de dificuldade pelos quais passei durante o mestrado. Obrigada amigas!

Ao meu marido Cleidimar Severino de Araújo, pela paciência, companheirismo e apoio em meu crescimento. Obrigada meu Amor!

Aos meus irmãos Marcondes Martins de Araújo Neto e Patrícia de Araújo Martins, e à minha sobrinha Micaelly Martins Santos pelo incentivo e compreensão durante todo esse tempo.

À CAPES pelo suporte financeiro em uma parte do mestrado.

RESUMO

O aumento populacional e a expansão da industrialização demandam elevado consumo de água tratada. No entanto, as Estações de Tratamento de Água não conseguem suprir essa demanda de modo eficiente e ágil, surgindo a necessidade de aplicações químicas alternativas para esta finalidade. Dificuldades frequentes no processo de floculação podem ocorrer pela formação de precipitados de baixa decantação ou flocos frágeis que são facilmente fragmentados sob forças hidráulicas em decantadores e filtros de areia. Os auxiliares de floculação favorecem a floculação, aumentando a velocidade de decantação e o enrijecimento dos flocos, tornando eficaz e mais rápido o tratamento. Zeólitas são aluminossilicatos carregados negativamente e possuem cátions de metais alcalinos como contra-íons, com isso, são capazes de atuar como trocadores iônicos. Neste trabalho, foi preparado um auxiliar de floculação inorgânico a partir da zeólita natural do tipo clinoptilolita modificada com Fe^{3+} . Este produto foi testado no tratamento de água com diferentes turbidez. A zeólita foi modificada com cátions monovalentes (Na^+ e NH_4^+) para se obter a zeólita *quasi* homoiônica, e posteriormente foi feita a troca iônica com íons Fe^{3+} . A capacidade de troca iônica da zeólita modificada com íons Fe^{3+} foi avaliada por meio de Espectroscopia de Absorção Atômica, sendo verificada eficiente adsorção de íons ferro à estrutura zeolítica. A identificação de íons Fe^{3+} no material zeolítico tratado com ferro (ZFe) foi feita através da Espectroscopia de Mössbauer, e verificada apenas a presença de Fe^{3+} na superfície. Através do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) foi avaliado o efeito do pH sobre a carga superficial de ZFe, sendo encontrados valores próximos de 8,0. Esses valores otimizaram os ensaios de *jar test*, sendo observado considerável e eficiente formação de flocos. A estrutura cristalina de ZFe foi analisada por Difração de Raios X, não sendo conclusiva para a presença de óxidos de Fe^{3+} . A determinação de ferro total na água decantada tratada com ZFe foi realizada pela técnica da 1,10-Fenantrolina, e a quantidade de ferro resultante, que foi de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$, estão de acordo com os valores estabelecidos pelos padrões de potabilidade da Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde, que é de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$. Após a caracterização, ZFe foi testado como auxiliar de floculação por ensaios de *jar test*, através dos quais foi identificada diminuição significativa da cor (97,63%) e turbidez (97,25%) da água decantada, valores mais expressivos do que os apresentados nos resultados dos ensaios utilizando apenas a aplicação do coagulante sulfato de alumínio, que apresentou 89,06% na remoção de cor e 87,86% na remoção de turbidez. Portanto, a aplicação de ZFe pode aumentar, significativamente, a eficiência do processo de floculação em estações de tratamento de água superficiais.

Palavras-chave: Tratamento de água, Troca iônica, Zeólitas modificadas.

ABSTRACT

The increase in population and the expansion of industrialization demand high consumption of treated water. However, Water Treatment Plants can not meet this demand in an efficient and agile way, arising the need for alternative chemical applications for this purpose. Frequent difficulties in the flocculation process can occur by the formation of low settling precipitates or fragile flocs that are easily fragmented under hydraulic forces in decanters and sand filters. The flocculation aids favor flocculation, increasing the decantation speed and the stiffening of the flakes, making treatment effective and faster. Zeolites are negatively charged aluminosilicates and possess alkali metal cations as counter ions, thereby being able to act as ion exchangers. In this work, an inorganic flocculation aid was prepared from the natural zeolite of the type clinoptilolite modified with Fe^{3+} . This product was tested in the treatment of water with different turbidities. The zeolite was modified with monovalent cations (Na^+ and NH_4^+) to obtain the *quasi-homoionic* zeolite, and later the ion exchange with Fe^{3+} ions was done. The ion exchange capacity of zeolite modified with Fe^{3+} ions was evaluated by means of Atomic Absorption Spectroscopy, with efficient adsorption of iron ions to the zeolitic structure. The identification of Fe^{3+} ions in the zeolite material treated with iron (ZFe) was done through the Mössbauer Spectroscopy, and only the presence of Fe^{3+} on the surface was verified. Through the Zero Load Point (pH_{PCZ}), the effect of pH on the surface charge of ZFe was evaluated, with values close to 8.0 being found. These values optimized the *jar test*, with considerable floc formation being observed. The crystalline structure of ZFe was analyzed by X-ray diffraction and was not conclusive for the presence of Fe^{3+} oxides. The determination of total iron in the modified material was performed by the 1,10-phenanthroline technique, and the determined iron amounts are in accordance with the values established by the potability standards of Ordinance 2914/11 of the Ministry of Health which is 0.3 mg L^{-1} . After characterization, ZFe was tested as a flocculation aid by *jar test*, through which a significant reduction of color (97.63%) and turbidity (97.25%) of the decanted water were identified, values more expressive than Presented in the results of the tests using only the application of aluminum sulphate coagulant, which presented 89.06% in the removal of color and 87.86% in the removal of turbidity. Therefore, the application of ZFe can significantly increase the efficiency of the flocculation process in surface water treatment.

Key words: Water treatment; Ion exchange; Modified zeolites.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESQUEMA DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO E DECANTAÇÃO.	17
FIGURA 2 - ESTRUTURA TRIDIMENSIONAL DAS ZEÓLITAS DE UM MODO GERAL.	24
FIGURA 3 - TIPO DE ZEÓLITAS NATURAIS.	25
FIGURA 4 - ESTRUTURA CRISTALINA DE CLINOPTILOLITA-Na	28
FIGURA 5 - VISTA TOPOLOGICA DA CLINOPTILOLITA.....	29
FIGURA 6 - FORMAÇÃO DA CAMADA DUPLA ELÉTRICA.	35
FIGURA 7 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE ÍONS Fe^{3+} PELA ZEÓLLITA ZNa E ZNH_4 A $25^{\circ}C$	47
FIGURA 8 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE ÍONS Fe^{3+} PELA ZEÓLLITA ZNa E ZNH_4 A $50^{\circ}C$	49
FIGURA 9 - ESPECTRO DE MÖSSBAUER DA AMOSTRA DE $Z_{NH_4}Fe$	50
FIGURA 10 - ESPECTRO DE MÖSSBAUER DA AMOSTRA DE $Z_{Na}Fe$	51
FIGURA 11 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X.....	53
FIGURA 12 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X.....	54
FIGURA 13 - RESULTADO DA ANÁLISE DO POTENCIAL DE CARGA ZERO DA ZFe EM SOLUÇÃO.....	55
FIGURA 14 - APARELHO DE <i>JAR TEST</i> DA ETA SANEAGO DE LUZIÂNIA.....	56

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: REAGENTE, FÓRMULA QUÍMICA, FABRICANTE E TEOR DE PUREZA DOS REAGENTES UTILIZADOS.	39
TABELA 2 – PARÂMETROS MÖSSBAUER OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS $Z_{NH_4}Fe$ E $Z_{Na}Fe$	50
TABELA 3 – PRINCIPAIS RESULTADOS DE TURBIDEZ DOS ENSAIOS DE <i>JAR TEST</i> EMPREGANDO FLOCULANTE ZFe	58
TABELA 4 – PRINCIPAIS RESULTADOS DE COR DOS ENSAIOS DE <i>JAR TEST</i> EMPREGANDO FLOCULANTE ZFe	59
TABELA 5 – DADOS DA DETERMINAÇÃO DE FERRO	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE	Área de Superfície Externa
EAA	Espectroscopia de Absorção Atômica
ETA	Estações de Tratamento de Água
HEU	Heulandita
IS	Deslocamento Isomérico
IZA	Associação Internacional de Zeólita
PAC	Cloreto de Polialumínio
PAFC	Policloreto de Alumínio Férrico
pH _{PCZ}	Ponto de Carga Zero
PFCI	Cloreto de Poliférrico
PFS	Polisulfato Ferroso
QS	Desdobramento Quadrupolar
rpm	Rotações por Minuto
S.A	Sulfato de Alumínio
UH	Unidade Hazen
UT	Unidade de Turbidez
ZNa	Zeólita <i>Quasi</i> Homoiônica de Sódio
ZNH ₄	Zeólita <i>Quasi</i> Homoiônica de Amônio
Z _{Na} Fe	Zeólita Homoiônica de Sódio Tratada com Ferro
Z _{NH₄} Fe	Zeólita Homoiônica de Amônio Tratada com Ferro
ZFe	Zeólita Homoiônica de Sódio ou de Amônio Tratada com Ferro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE ÁGUA.....	15
2.1.1 Mistura rápida.....	16
2.1.2 Coagulação	16
2.1.3 Floculação.....	19
2.1.4 Sedimentação	19
2.2 AUXILIARES DE FLOCULAÇÃO.....	20
2.2.1 Polieletrólitos Sintéticos.....	21
2.2.2 Polímeros Naturais.....	22
2.3 ZEÓLITAS.....	23
2.3.1 Propriedades das Zeólitas.....	25
2.3.2 Aplicabilidade das Zeólitas.....	26
2.4 CLINOPTILOLITA	27
2.4.1 Adsorção	30
2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS.....	32
2.5.1 Espectroscopia Mössbauer	32
2.5.2 Potencial Zeta (ζ)	34
2.5.3 Ensaio de <i>Jar Test</i>	36
3 OBJETIVOS.....	38
3.1 OBJETIVO GERAL.....	38
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	38
4 METODOLOGIA.....	39
4.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	39

4.2 TRANSFORMAÇÃO DA CLINOPTILOLITA EM UMA FORMA QUASI HOMOIÔNICA.....	39
4.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA COM FERRO	40
4.3.1 Ensaio de Troca Iônica	40
4.4 TROCA IÔNICA COM CLORETO FÉRRICO.....	40
4.5 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	41
4.6 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE MÖSSBAUER.....	42
4.7 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX).....	42
4.8 OBTENÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (pH _{PCZ}).....	42
4.9 TESTES DE FUNCIONALIDADE DAS ZEÓLITAS COMO FLOCULANTE	43
4.9.1 Determinação da Alcalinidade Total da Água Bruta.....	43
4.9.2 Ensaio de <i>Jar Test</i>	43
4.10 DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE FERRO TOTAL EM ÁGUA PELO MÉTODO DA 1,10 – FENANTROLINA	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1 ENSAIOS DE TROCA IÔNICA.....	46
5.2 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE MÖSSBAUER.....	50
5.4 OBTENÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (pH _{PCZ}).....	54
5.5 ENSAIOS DE <i>JAR TEST</i>	56
5.6 DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE FERRO TOTAL EM ÁGUA PELO MÉTODO DA 1,10 – FENANTROLINA	61
6 CONCLUSÃO.....	63
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
APÊNDICE A.....	75
APÊNDICE B.....	76
APÊNDICE C.....	84
APÊNDICE D.....	86
APÊNDICE E.....	87

1 INTRODUÇÃO

A busca por soluções e alternativas para o aumento da eficiência e rapidez nos processos de tratamento de água torna-se, cada vez mais importante para o desenvolvimento agrícola, industrial e urbano, além do atendimento à demanda do aumento populacional e para o contínuo desenvolvimento das atividades humanas (ALVES, MINTE-VERA; 2013).

Tecnologias tradicionais para o tratamento de água, como: coagulação, floculação, decantação e filtração, muitas vezes não são tão eficazes, e nem tão rápidas, do modo como estão postas, para suprir as necessidades da população e para o desenvolvimento industrial, sendo importante a busca de tecnologias alternativas, eficientes e viáveis para a obtenção de tratamentos adequados e que visam menor demanda de tempo (SHANNON et al., 2007).

A água, embora indispensável aos organismos vivos, pode conter substâncias que devem ser eliminadas ou reduzidas a concentrações que não sejam prejudiciais à saúde humana, atendendo a determinados padrões de potabilidade. As Estações de Tratamento de Água (ETA) visam a remoção e redução de contaminantes por meio de combinações de processos e operações de tratamentos, que consistem nas seguintes etapas: mistura rápida, coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção, fluoretação e bombeamento (STACKELBERG et al., 2004).

Dentre estas etapas, em geral, a coagulação é um processo em que o potencial repulsivo das camadas duplas elétricas dos coloides é reduzido de tal modo que as micropartículas possam ser formadas. Estas micropartículas colidem entre si, formando estruturas maiores (aglomerados), neste processo. Historicamente, a coagulação tem sido empregada no tratamento de água para diminuir a turvação e cor e também, na remoção de agentes patogênicos (MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; LILLANPÄÄ, 2010).

O processo de coagulação associado ao de adsorção, por meio de um adsorvente adequado, pode proporcionar um melhoramento na qualidade da água, em um tempo relativamente viável, sendo um exemplo de adsorventes desta natureza: as zeólitas (HUANG, et al., 2006).

Zeólitas são aluminossilicatos que possuem elevada área superficial e capacidade de troca catiônica e adsortiva (MOLLER; BEIN, 2013) e têm sido amplamente estudadas por meio de modificações e aplicações como auxiliares em processo de coagulação, devido suas performances peculiares: alta seletividade; elevada capacidade adsortiva e uma excelente resistência a agentes químicos, estresse biológico, mecânicos ou térmicos (GEVORKYAN, et al., 2002).

Devido ao tratamento convencional de água apresentar determinadas limitações referentes à considerável demanda de tempo para o processo e por algumas vezes não ser tão eficiente, almeja-se a preparação de novos materiais auxiliares de floculação modificados pela adsorção de ferro à superfície da zeólita natural do tipo clinoptilolita que promovam menor demanda de tempo para os processos de coagulação e floculação e maior eficiência e rapidez no tratamento de água em Estações de Tratamento de Águas superficiais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTOS DE ÁGUA

A Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde estabelece os parâmetros de potabilidade da água que devem ser fornecidos pelas Companhias de Abastecimento de Água. A necessidade de tratamento e os processos exigidos para a obtenção de água potável são determinados com base em inspeções sanitárias e nos resultados de análises (físico-químicas e bacteriológicas) representativas do manancial a ser utilizado como fonte de abastecimento (BRASIL, 2011).

O tratamento convencional de água consiste em adequar as condições da água à níveis que não representem riscos à saúde humana. As propriedades que são avaliadas durante este tratamento, são: organolépticas; físicas (cor e densidade); químicas (pH e composição química que envolve: matéria orgânica e oxigênio dissolvidos, dureza e os tipos e teores de metais presentes) e bacteriológicas (VYAS et al., 2015).

As águas de superfície são as que mais necessitam de tratamento, por apresentarem propriedades físico-químicas e bacteriológicas, muitas vezes impróprias (SHRESTHA; KAZAMA, 2007). Já em nascentes, as águas apresentam-se em condições mais adequadas, sendo mais simples seu tratamento, que pode ser realizado apenas pela proteção das cabeceiras e cloração, assim, muitas vezes, seu consumo não apresenta riscos (CHEVALIER; DAVIDSON, 1991).

O processo convencional de tratamento de água é composto por várias etapas, tais como: mistura rápida, coagulação e floculação, decantação, filtração, desinfecção e fluoretação (DI BERNARDO et al., 2002), dentre eles, destacam – se os seguintes:

2.1.1 Mistura rápida

Consiste na mistura dos produtos coagulantes, sulfato de alumínio ou sulfato de ferro, à água. Esta etapa deve ser efetuada de maneira rápida para que haja uma maior homogeneização e distribuição do coagulante pela água (ANGRENI; 2009).

2.1.2 Coagulação

A alcalinidade é a medida total de substâncias presentes na água capazes de promover aumento do pH da água, sendo que os íons responsáveis pela alcalinidade possuem pH básico. A alcalinidade é causada basicamente pela presença de compostos como: hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos e menos comumente fosfatos, silicatos e boratos de metais alcalinos e alcalinos terrosos (MESQUITA; RANGEL, 2004).

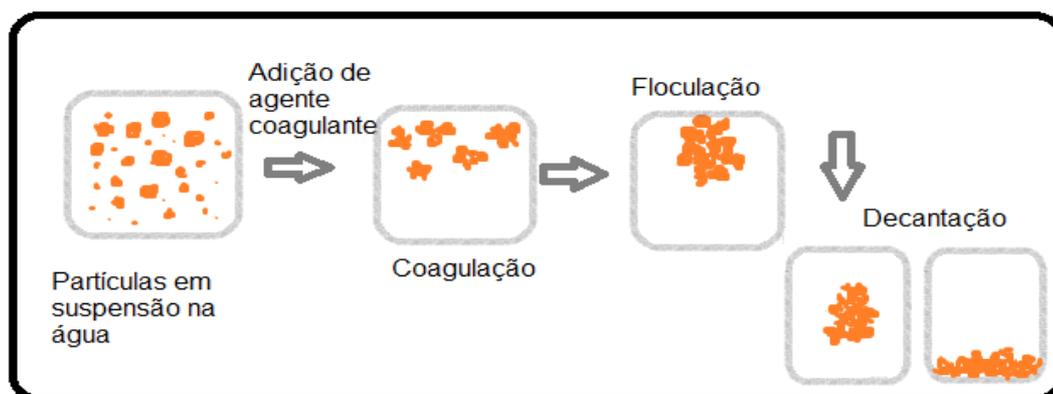
A coagulação está baseada no conjunto de ações físicas e reações químicas, que ocorrem com duração de poucos segundos, entre o agente coagulante, (usualmente sais de alumínio ou de ferro), as impurezas presentes e a água (MUSIKAVONG et al., 2005).

As etapas que constituem o processo de coagulação ocorrem em três fases:

- Adição do agente coagulante que engloba espécies químicas que possuem capacidade de produzir precipitados e espécies hidrolisadas e dissociadas em meio aquoso.
- Desestabilização das partículas coloidais suspensas e dispersas na massa líquida.
- Agregação dessas partículas para formação dos flocos que posteriormente serão removidos por sedimentação ou nas unidades de filtração (MOGHADDAMA et al., 2010).

O esquema abaixo representa estas etapas:

Figura 1- Esquema do processo de coagulação, floculação e decantação.



Fonte: Autoria própria.

No processo de coagulação, as partículas em suspensão devem ser transportadas de modo a ser atingido o contato entre elas, o movimento destas partículas pode ser caracterizado conforme o tamanho das partículas, em que as maiores tendem a ser decantadas e as menores são transportadas por difusão browniana, sendo a direção do fluxo em função da força gravitacional (ZHRIM et al., 2011).

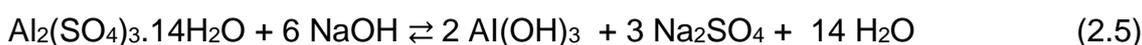
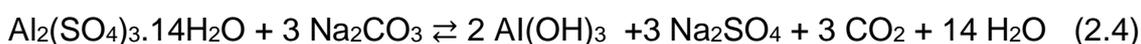
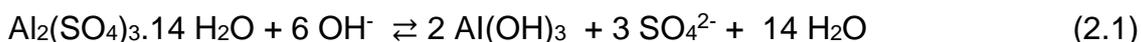
Partículas coloidais devem ser removidas da água potável por razões estéticas e devido a cuidados com a saúde. Para capturar estas partículas, são adicionadas à água, quantidades discretas de sulfato de ferro (III), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ou sulfato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (alúmem), em valores de pH neutro ou alcalino, os íons Fe^{3+} e Al^{3+} provenientes destes sais, formam um precipitado removível (MAXIMOVA; DAHL, 2006).

A aplicação destes agentes coagulantes inorgânicos desempenha um papel importante na neutralização da carga superficial de partículas suspensas ou de sistemas coloidais (LEE et al., 2012).

As etapas de remoção de compostos orgânicos no tratamento de água são principalmente a coagulação e floculação. Para a coagulação é necessária a aplicação de agentes coagulantes que auxiliam a aglomeração destas partículas, que é importante, pois o processo de coagulação pode ser dificultado pela repulsão gerada entre estes íons (ânions), e através da adição de um agente coagulante, esta repulsão é minimizada, sendo assim permitida a

coagulação destas partículas e a redução da alcalinidade da água (JARVIS, et al., 2006).

Sais como o sulfato de Alumínio são aplicados como agentes coagulantes no tratamento convencional de água, que auxiliam na remoção destes compostos alcalinos da água. Algumas das equações que representam as reações entre os componentes alcalinos da água e o sulfato de alumínio no tratamento de água estão representadas nas equações abaixo (BRATBY; 2006).



O sulfato de alumínio quando disperso na água, dissocia-se, liberando os íons Al^{3+} e SO_4^{2-} no meio. O íon Al^{3+} consiste em um ácido de Lewis, que reage com as partículas alcalinas em suspensão presentes na água a ser tratada. Estas partículas alcalinas presentes na água, normalmente atuam como bases de Lewis, por possuírem alcalinidade mais acentuada em relação à água. Tais partículas em suspensão também são normalmente carregadas negativamente, contribuindo para o aspecto básico. A água também pode coordenar-se ao íon metálico, no entanto, é um ligante lábil em relação à maioria destas impurezas, então estas partículas tendem a coordenar-se preferencialmente a estes íons metálicos e a água é liberada ao meio. (COLLINS et al., 1986), (BEZERRA et al., 2009).

Com a complexação destas partículas aos íons metálicos, pode acarretar a diminuição da alcalinidade e, conseqüentemente, redução do pH. Sendo assim, para águas que já possuíam o pH baixo, a adição de um agente alcalinizante juntamente à aplicação do floculante, auxilia na correção da

alcalinidade e eficiência da floculação, para posterior decantação (ANGRENI; 2009).

2.1.3 Floculação

A floculação é o processo que envolve a adição de produto químico formador de flocos, geralmente após a coagulação, os flocos começam a se aglomerar, iniciando-se a lenta sedimentação de sólidos coloidais, o que desempenha um papel importante no destino e transporte de contaminantes em ambientes aquáticos por colmatar os flocos agregados para formar aglomerados maiores na presença de materiais, como exemplo, poliméricos (SOMASUNDARAN et al., 2005).

A operação unitária coagulação-floculação é influenciada pelo tipo de coagulante, dosagem, concentração de partículas, pH da solução, a velocidade de agitação, natureza do auxiliar de floculação e o tempo de mistura rápida e lenta (CHAKRABORTI et al., 2003).

A concentração do coagulante a ser adicionada depende das características do corpo d'água a ser tratado e o teste de jarros, comumente chamado de *jar test*, é o meio utilizado para a verificação da dosagem ótima a ser acrescentada à água, maximizando a etapa de coagulação química no processo de tratamento de água.

2.1.4 Sedimentação

O processo de sedimentação auxilia na separação das partículas sólidas em suspensão através da diferença de solubilidade e densidade entre estas partículas presentes na água a ser tratada. A sedimentação destas partículas em suspensão exige determinada demanda de tempo, que pode estar relacionada a fatores como: repouso da água nos decantadores, o tamanho e estabilidade dos flocos formados, entre outros (ALLEGRE, 2004).

Os flocos formados com o auxílio do coagulante são separados da água pela ação da gravidade, tendendo ao acúmulo e sedimentação no fundo de tanques, normalmente de formato retangular em estações de tratamento de

água. O material depositado, posteriormente, é removido pela parte inferior destes tanques e a água, na parte superior, que se encontra praticamente sem flocos, é transbordada para outros tanques para sequência do tratamento (ARGAMAN; 1988).

2.2 AUXILIARES DE FLOCULAÇÃO

Algumas dificuldades frequentes no processo de coagulação são referentes à formação de precipitados de baixa decantação, ou pela formação de flocos frágeis que são facilmente fragmentados sob ação de forças hidráulicas, nos decantadores e filtros de areia. Os auxiliares de coagulação beneficiam a floculação, aumentando a velocidade de decantação e o enrijecimento dos flocos (RENAULT et al., 2009).

A eficácia da coagulação pode ser atingida através dos seguintes fatores:

- Seleção apropriada de agentes coagulantes e auxiliares de floculação;
- Otimização das condições do processo, tais como o pH;
- Dosagem de auxiliares de coagulante / floculante;
- Tempo de mistura;
- Tempo de estabilização;
- Custo de operação;

Há também a preocupação com a produção de lamas. Devido à escassez de aterros, a eliminação destas lamas torna-se mais problemática e dispendiosa (VERMA et al., 2012).

Diversos materiais podem ser usados como auxiliares de floculação, entre eles destacam-se: os polieletrólitos, a sílica ativada, agentes adsorventes, polímeros sintéticos, dentre outros.

2.2.1 Polieletrólitos Sintéticos

Os polieletrólitos são assim denominados por possuírem características de polímeros e de eletrólitos. O termo polímero é designado às subunidades unidas com a finalidade da formação de uma molécula maior, e eletrólito por conter cargas ao longo de sua estrutura, quando estas cargas são positivas, são denominados catiônicos e quando negativas, são designados aniônicos (MORTIMER; 1991).

Diversos polieletrólitos têm sido estudados para aplicação no tratamento de água, sendo estes sintéticos ou naturais, entre os sintéticos pode-se destacar: polieletrólitos catiônicos com monômeros baseados em metacrílicos, poli(acrilamidas) (STEINER, et al., 2008), (SCHEVCHENKO; AMELENKO, 2005), poli (cloreto de dialildimetilamônio) (WANDREY; JAEGER, et al., 1985), poli (etileno iminas) (MORTIMER; 1991), entre outros. Entre os polieletrólitos naturais destacam-se: a quitosana (NO; MEYERS, 2000), as zeólitas podem ser consideradas exemplos de polieletrólitos naturais, mas também podem ser sintetizadas (LIU et al., 2012).

Assim como os demais agentes coagulantes, os polieletrólitos podem ser usados no tratamento de água proporcionando o aumento do tamanho e da densidade do floco. Com a aplicação deste polieletrólito, há formação de flocos maciços que aceleram a velocidade de sedimentação e também proporciona a diminuição do volume da lama sedimentada (STEINER, et al., 2008).

O polieletrólito não é substancialmente afetado por variações de pH e auxilia na decantação de coloides, que são partículas com dimensões consideravelmente pequenas, na sua maioria, carregadas negativamente, o que lhes conferem estabilidade. Estas partículas são dificilmente sedimentadas pela ação da gravidade. São aglomeradas apenas com a condição de que seja fornecida uma força suficientemente capaz de vencer a força repulsiva existente entre estas partículas coloidais, por isso, a necessidade de um agente coagulante. A utilização destes eletrólitos, no entanto, pode acarretar a produção de grandes quantidades de íons na água (BIDHENDI et al., 2007).

Alguns coagulantes pré-hidrolisados tais como: cloreto de polialumínio (PAC), policloreto de alumínio férrico (PAFC), polissulfato ferroso (PFS) e

cloreto de poliférrico (PFCI) têm sido avaliados devido à eficiência no tratamento de água de efluentes têxteis (VERMA et al., 2012).

Na etapa de coagulação/floculação, são comumente utilizados aditivos minerais incluindo sais metálicos, tais como cloreto de polialumínio e polímeros sintéticos, por exemplo, a poliacrilamida. Vários impactos ambientais podem ser acarretados através do uso destas substâncias químicas, sendo estes impactos: a produção de grandes volumes de lamas tóxicas; a dispersão de oligômeros de acrilamida, que pode gerar prejuízos à saúde humana; o aumento da concentração de metais na água, que muitas vezes atinge níveis considerados tóxicos, causando também implicações à saúde humana (KIMURA et al., 2013).

2.2.2 Polímeros Naturais

Em contraste a alguns agentes coagulantes utilizados tradicionalmente, tais como, alúmen, polímeros naturais, que são basicamente orgânicos, possuem vantagens em relação à redução das dosagens de agentes coagulantes, eficiência a baixas temperaturas e pela geração de volume reduzido de lamas. Polímeros inorgânicos e coagulantes químicos, no entanto, envolvem geralmente custos mais elevados, baixa biodegradabilidade e apresentam toxicidade (TEH et al., 2016). No Brasil, entre os polímeros naturais mais usados têm-se os amidos provenientes da batata, e posteriormente, os amidos de mandioca e de milho (THEODORO et al., 2013).

Entre os polímeros naturais, a quitosana se destaca como um biofloculante, podendo ser aplicada com sucesso na remoção de algumas substâncias presentes na água, tanto em forma de partículas, quanto dissolvidas (NO; MEYERS, 2000).

As principais razões para o sucesso da aplicação deste biopolímero no processo de coagulação/floculação são referentes à natureza não-tóxica, não corrosiva e pela segurança durante o manuseio (produto não perigoso, não irritante para a pele e olhos). Além disso, a quitosana, também é eficiente em água a baixas temperaturas e em concentrações consideravelmente reduzidas

em relação aos sais de metais como ferro e alumínio (BOLTO; GREGORY, 2007).

A quitosana, entre outros materiais naturais aplicados ao tratamento de água, também pode ser considerada um material alternativo, pois é obtida através da desacetilação da quitina que pode ser extraída do exoesqueleto de crustáceos (NO; MEYERS, 2000).

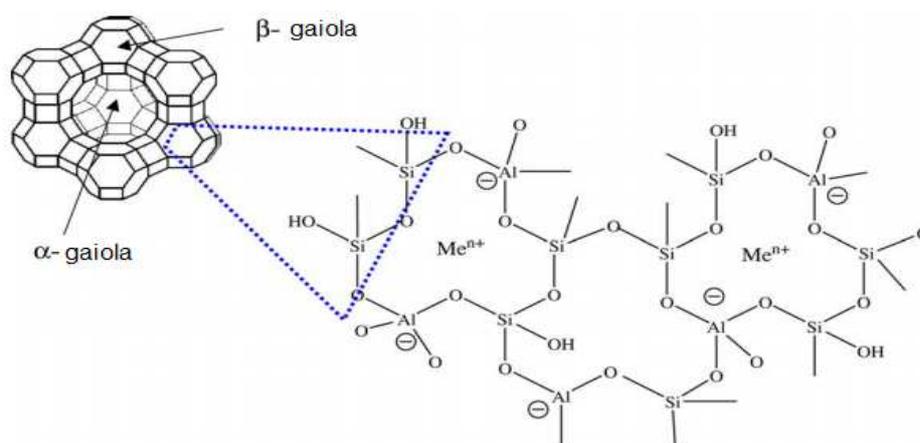
O uso de polímeros naturais para o tratamento de águas residuais têxteis também é considerado como uma alternativa viável por ser considerado sustentável (VERMA et al., 2012).

2.3 ZEÓLITAS

As zeólitas são estruturas cristalinas microporosas compostas basicamente por aluminossilicatos, apresentando-se em um arranjo tridimensional de tetraedros unidos entre si por meio de átomos de oxigênio comuns: TO_4 . Nesta fórmula, T corresponde normalmente a Si e Al, mas também pode ser Ge, Fe, P, Zn, entre outros. As estruturas inorgânicas de acolhimento das zeólitas normalmente apresentam a mesma topologia de acolhimento e são constituídas em um tipo de estrutura zeolítica (REED; BRECK, 1956).

As zeólitas são consideradas aluminossilicatos hidratados e porosos em que os SiO_4 , unidades tetraédricas, formam supercavidades tridimensionais, que dependem da forma dos poros. Os nanoporos são frequentemente denominados de gaiolas ou canais e, geralmente, apresentam-se preenchidos com água, bem como cátions com cargas equilibradas (KIM; YOON, 2014). A substituição de alguns átomos de Si por átomos de Al resulta em uma estrutura carregada negativamente que surge do excesso de cargas negativas de $(AlO_4)^{5-}$ e $(SiO_4)^{4-}$ (VALDÉS et al., 2006) conforme a Figura 2.

Figura 2- Estrutura tridimensional das zeólitas de modo geral.



Fonte: VALDÉS et al., 2006.

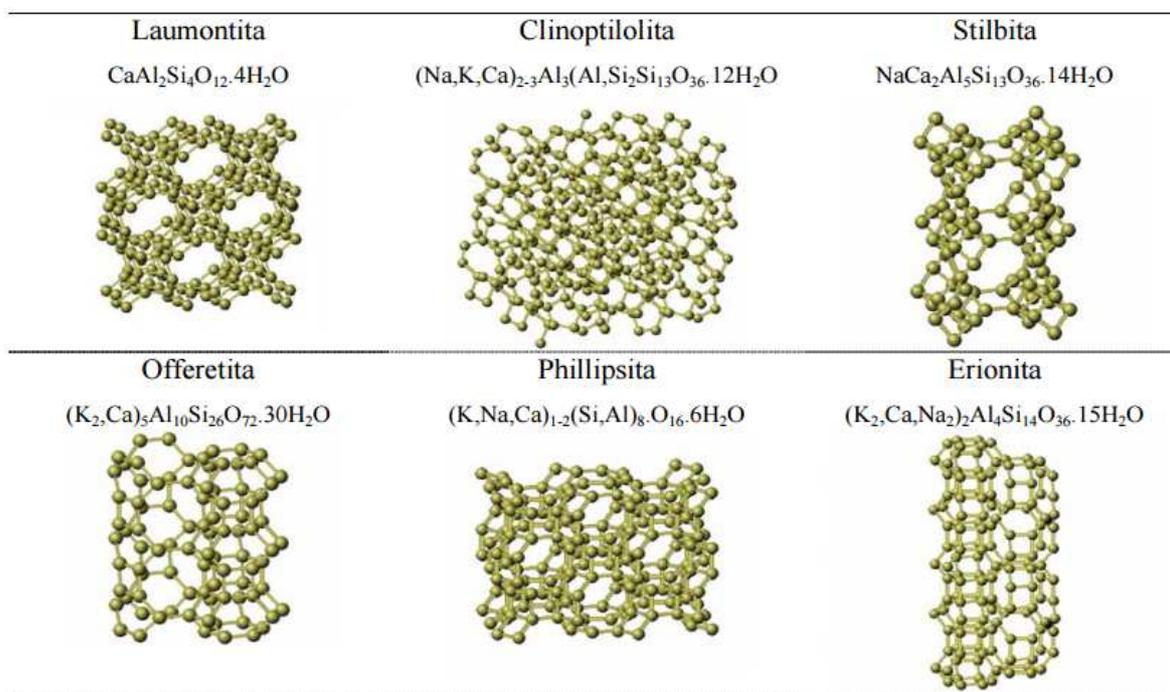
No caso de estruturas zeolíticas, as unidades de construção básicas são tetraedros, nas quais os átomos centrais são tipicamente de Si ou Al, e os átomos periféricos são O. Na grande maioria dos materiais microporosos e mesoporosos com “hospedeiros” inorgânicos, os átomos centrais são os cátions e os átomos periféricos são os ânions (por exemplo, [BO₃], [SiO₄], [AlO₄], [PO₄], [SnS₅], [MnO₆]) (McCUSKER et al., 2001).

Atualmente, existem mais de 200 tipos de enquadramentos de zeólitas que se diferem apenas na topologia, sem considerar variações adicionais na composição ou morfologia de aluminossilicatos, bem como o metal substituído nestas estruturas (MOLLER; BEIN, 2013).

Entre os diversos tipos de zeólitas naturais sedimentares, as que possuem estruturas mais adequadas em relação à ocorrência e aplicações práticas, são clinoptilolita, chabazita, mordenita e phillipsita (COLELLA, 1999).

A Figura 3 apresenta algumas estruturas de alguns tipos de zeólitas naturais.

Figura 3 – Tipo de Zeólitas Naturais.



Fonte: BAERLOCHER; MEIER; OLSON, 2001.

2.3.1 Propriedades das Zeólitas

As zeólitas são exemplos de aluminossilicatos microporosos e esta estrutura microporosa permite que as zeólitas apresentem uma elevada área superficial interna em relação à sua superfície externa que contribui para a transferência de massa entre o espaço cristalino e o meio externo (AL-KINANY et al., 2012).

A superfície interna das zeólitas (microporosidade) está disponível para adsorção, devido a canais que se encontram uniformemente distribuídos ao longo do volume deste sólido. A microporosidade é uma resultante a partir da estrutura cristalina específica da zeólita, que, por sua vez, depende da sua composição. (HUO et al., 2012).

A área superficial externa contribui apenas para uma pequena extensão da área total da superfície disponível. No entanto, nem sempre há distinção entre as superfícies externas e internas, têm-se que a área de superfície

externa (AE) pode ser definida como a área disponível para a adsorção física. (HERNÁNDEZ et al., 2014).

A fórmula estrutural das zeólitas, expressa pela célula unitária cristalográfica, pode ser representada da seguinte forma:



Sendo n: carga do cátion passível de troca; M^{n+} : íon dos grupos 1 ou 2 ou outros cátions metálicos, não-metálicos ou orgânicos; z: mols de água de hidratação (AGUIAR et al., 2002).

A capacidade de troca iônica pode surgir de deficiências de valência de grupos situados nas extremidades da estrutura cristalina e quando estas zeólitas apresentam-se em contato com determinada solução os metais de compensação destes materiais são substituídos por outros metais presentes nesta solução. Essas trocas ocorrem sem que ocorram mudanças na estrutura física zeolítica (ERSOY; ÇELIK, 2002). Devido a estas propriedades, as zeólitas possuem diversas aplicações (AGUIAR et al., 2002), (YILMAZ; MÜLLER, 2009).

2.3.2 Aplicabilidade das Zeólitas

As zeólitas têm sido cada vez mais estudadas devido a versatilidade em desempenhar simultaneamente propriedades de adsorção e troca iônica, por possuir alta seletividade para troca iônica com cátions, área superficial específica elevada; dimensões moleculares dos poros, canais e cavidades, que lhes conferem diferentes tipos de seletividade de forma; capacidade de adsorção elevada; excelente resistência à estresses químicos, biológicos, mecânicos ou térmicos; entre outras (PEREGO et al., 2013).

Nas estruturas zeolíticas há locais que são compensados por cátions permutáveis, de metais alcalinos e de metais alcalinos-terrosos (por exemplo, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}). Assim, através das propriedades de troca iônica permitindo que sejam usadas como adsorventes em tratamento de água (WANG, PENG, 2010), agentes ou absorventes para vapores orgânicos (KASSAEE et al., 2011), peneiras moleculares (DAVIS, LOBO, 1992),

membranas separadoras (WEE et al., 2008), catalisadores (VUONG et al., 2010) e detergentes (PÖLLOTH, 2009), na indústria (GRANCARIC et al., 2009), agricultura (AHMED et al., 2008), medicina veterinária (PAPAIOANNOU et al., 2002), entre outros.

Além destas funções, as zeólitas também têm sido estudadas para a aplicação como sensores, pois, quando dopadas com íons metálicos, permitem a exploração de sua capacidade de troca iônica, no desenvolvimento destes sensores eletroquímicos (VALDÉS et al., 2006). Zeólitas também têm sido aplicadas em detergentes na substituição de sais de fosfato (BOSKAMP; CHAPPLE; VAN VLIET, 1995).

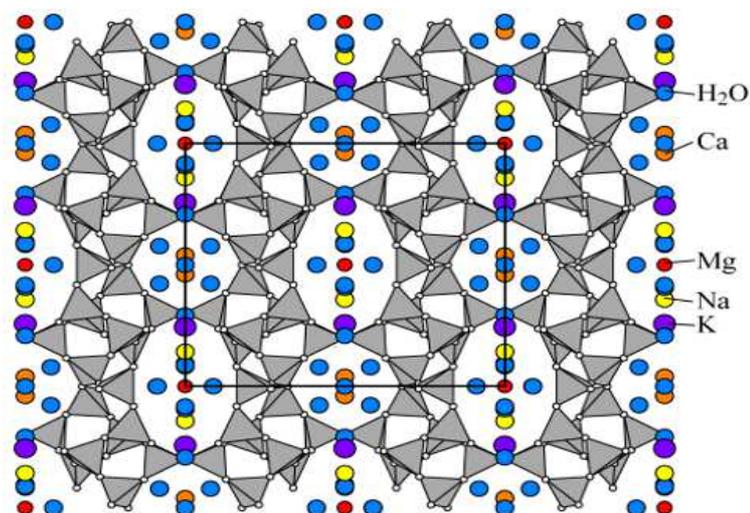
Estudos da aplicação de zeólitas como auxiliares em processos de coagulação/floculação demonstram que possuem capacidade de adsorver materiais dissolvidos e coloidais à sua estrutura (METES et al., 2004) e que a porosidade, área superficial e pH do meio são fatores que influenciam estes processos (YUAN et al., 2011); (KILIÇ; HOSTEN, 2010); (HUANG et al., 2006).

2.4 CLINOPTILOLITA

A Clinoptilolita consiste em um dos tipos mais comuns de zeólitas encontradas na natureza e possui morfologia semelhante à heulandita, ambas estão presentes na mesma classe de aluminossilicatos tetraédricos, denotadas como HEU, enquanto que diferem na relação de Si/Al e a composição alcalino-dominante. O tipo de zeólita clinoptilolita contém três sistemas de canais mutuamente cruzados e frações autônomas secundárias formando sistemas de canais bidimensionais (WISE, 2013), (BAERLOCHER; CUSKER; OLSON, 2007).

A Figura 4 demonstra a representação da estrutura cristalina de um tipo de zeólita clinoptilolita.

Figura 4 – Estrutura cristalina de clinoptilolita-Na

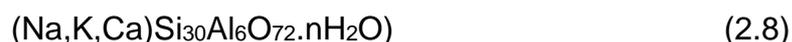


Fonte: DEER et al., 2004.

As clinoptilolitas podem ser encontradas em rochas e sedimentos aparentemente formados em ambientes distintos, que incluem sedimentos no fundo do mar, acumulações continentais da bacia de espessura cheias, em lagos rasos, e em algumas seções de fluxo de lava (DEER et al., 2004).

A clinoptilolita é estruturada por arranjos de tetraedros compostos basicamente por sílica e alumina localizados no centro destes tetraedros. Os cristais formados por estes aluminossilicatos são monoclinicos e apresentam formatos tabulares. Este tipo de zeólita possui elevada seletividade para certos cátions de metais pesados, tais como o Pb^{2+} e Pb^{4+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} podendo ser usada como um permutador de íons e assim removendo estes metais do meio (MARINOS et al., 2007).

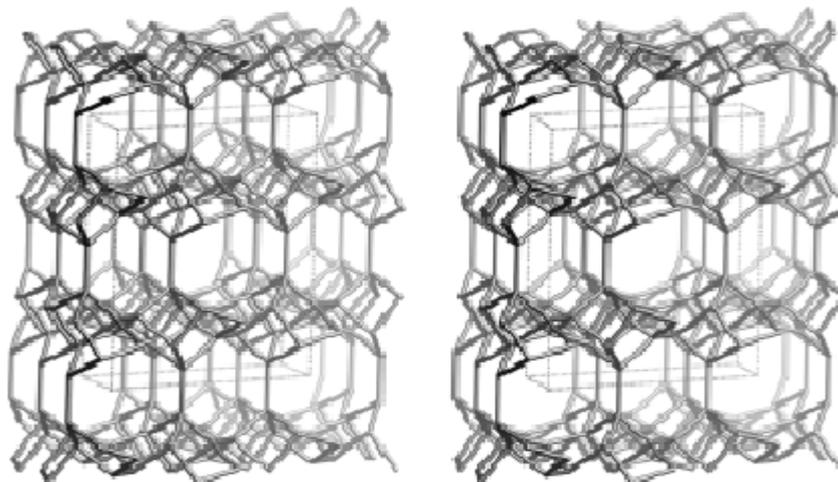
A fórmula empírica da clinoptilolita pode ser representada de acordo com a equação 2.8:



Íons de metais de transição e nanopartículas inseridos no interior dos nanoporos de zeólitas são considerados modificadores eficientes de suas propriedades. Heulandita e Clinoptilolita isoestrutural (código HEU) são os tipos de zeólitas naturais mais utilizadas, devido às propriedades seletivas de troca

catiônica e sua ampla disponibilidade (BAERLOCHER; MEIER; OLSON, 2000). A figura 5 representa a vista topológica da zeólita clinoptilolita.

Figura 5 - Vista Topológica da Clinoptilolita



Fonte: BAERLOCHER; CUSKER; OLSON, 2007.

As clinoptilolitas naturais, normalmente apresentam pequena área superficial específica, que pode ser consideravelmente aumentada através de processos de modificação, estas zeólitas naturais, em contraste com materiais sintéticos, possuem cristalinidade limitada que indica determinado grau de contaminação referente a minerais ou materiais vítreos amorfos presentes nestas estruturas (HERNANDEZ et al., 2000).

A clinoptilolita modificada através de tratamentos com NaCl e FeCl₃ envolvendo processos térmicos, apresenta eficiência na adsorção e remoção de amônia-nitrogênio e fosfatos em simulados de água residual. Pela análise termodinâmica deste processo adsorptivo foi verificada a espontaneidade na adsorção de tais substâncias (adsorvatos) na superfície desta zeólita (adsorvente), mesmo sendo endotérmico este processo (HUO et al., 2012).

A atividade catalítica da clinoptilolita natural está relacionada principalmente à sua composição química, cristalinidade, acidez total e pelo acesso do substrato aos locais ativos em sua estrutura (DZIEDZICKA; SULIKOWSKI; HABER, 2015), (ZICOVICH-WILSON; CORMA; VIRUELA; 1994).

A modificação da clinoptilolita com diferentes tensoativos confere melhoras nas propriedades adsorptivas destes materiais, quando comparadas à zeólitas não modificadas, podendo ser aplicadas em distintas classes de moléculas orgânicas. Zeólitas modificadas também apresentam eficiência na adsorção de diclofenaco de sódio em fase orgânica (KRAJISNIK et al., 2011) e micotoxinas (DAKOVIC et al., 2005). O uso da clinoptilolita em tratamentos de água residuais resulta em considerável eficiência na remoção de íons fosfatos (MALIŃSKA, 2010).

2.4.1 Adsorção

A adsorção consiste na retenção de substâncias sólidas, líquidas ou gasosas em determinadas superfícies. Pode ocorrer através de dois processos: físicos ou químicos, denominados como fisissorção e quimissorção, respectivamente, conforme o tipo de interação que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato. Na fisissorção, ocorrem basicamente interações por forças intermoleculares do tipo Van der Waals (interação de dispersão ou dipolo induzido, e interação dipolo-dipolo, por exemplo) (ROSS; OLIVER, 1961).

Na quimissorção, a união entre o adsorvente e o adsorvato ocorre por meio de ligações químicas (normalmente covalentes), que tendem a um número de coordenação máximo com o substrato. O processo de adsorção está envolvido em equilíbrios dinâmicos entre as moléculas que estão adsorvidas e dessorvidas, pois este processo não é estático (MIMURA, 2009).

A zeólita do tipo clinoptilolita pode ser considerada um material acessível, apresentando considerável abundância, possui simplicidade na aplicação e baixos custos, que viabilizam sua utilização. Além disso, possui elevada capacidade adsorptiva, tal propriedade está relacionada à sua estrutura que lhe permite estar entre as diversas tecnologias aplicadas à remoção de contaminantes em tratamentos de água (WANG, PENG, 2010).

Distintos métodos físicos e químicos têm sido desenvolvidos para modificação das zeólitas, a fim de melhorar o rendimento de extração, tais

como capacidade de adsorção, a seletividade e a sensibilidade para analitos primários (VALDÉS et al., 2006; MISAEELIDES, 2011).

Modificação da estrutura zeolítica como dessilicação pode ser definida como a remoção seletiva de átomos de silício a partir de materiais zeolíticos a fim de promover o aumento do desenvolvimento de mesoporos em sistemas microporosos. Tais modificações auxiliam em processos de catálise, por exemplo, através do aumento do transporte de massa e difusão (RAMSARAN, 1996).

Modificações realizadas também pela adsorção de óxidos metálicos à superfície zeolítica têm sido realizadas de modo a estruturar a superfície zeolítica a fim de reorientar sistemas catalíticos e também na formação de partículas condutoras e semi-condutoras suportadas nestes materiais, através do controle adequado da síntese, estas partículas podem ser predominantemente confinadas nestas estruturas para promover maior eficiência em tais processos (ROLISON, 1990).

A clinoptilolita também tem sido estudada por meio de modificações em sua superfície, através de processos como a desaluminação desta zeólita por tratamentos com agentes desidratantes, que promovem a formação de mesoporos na estrutura zeolítica, favorecendo a acessibilidade do adsorvato à superfície interna deste material em processos de adsorção (TAO et al., 2006).

Clinoptilolita modificada com Brometo de Hexadecil Trimetil Amônio (HTAB) também tem sido estudada na remoção de corantes sob condições ótimas (pH e temperatura), sendo verificada a formação de uma bicamada que envolve esta zeólita favorecendo a remoção máxima de corantes em tratamentos de água (BENKLI et al., 2005).

2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS

A caracterização das zeólitas modificadas é de fundamental importância para avaliação estrutural, composição e avaliação das propriedades das zeólitas, tais como capacidade adsortiva e troca catiônica.

2.5.1 Espectroscopia Mössbauer

O efeito Mössbauer, ou absorção ressonante nuclear sem recuo é baseada na possibilidade de haver emissão e absorção de raios gama sem recuo (ou fluorescência de raios gama), para esta técnica, no entanto, é necessário que o núcleo esteja incorporado a um sólido, sendo que o movimento dos átomos nesta rede cristalina do sólido está intimamente relacionado às suas interações com os átomos vizinhos (MONTANO; SEEHR, 1976).

Nesta espectroscopia, para que seja detectada a absorção, são criadas e destruídas as condições de ressonância, através do acréscimo de energia Doppler ao fóton, estando a fonte emissora em movimento, conforme a equação 2.9:

$$\delta E = (v_x/c)E_\gamma \quad (2.9)$$

Em que v_x é a velocidade com que o oscilador eletro-mecânico está em movimento.

Para esta técnica, é utilizada uma fonte monocromática em que os níveis de energia do estado Mössbauer são degenerados, sendo uma referência para a análise das interações hiperfinas às quais refletem o ambiente físico ao redor do núcleo, resultando em campos magnéticos e elétricos locais no absorvedor. A aplicação de um campo magnético atua de forma a desdobrar a degenerescência dos estados de energia nucleares em $2I + 1$ sub-níveis não degenerados, sendo estes igualmente espaçados. A separação entre o nível inferior e o superior será de $2\mu H$ (μ - corresponde ao momento de dipolo magnético; H - campo magnético) (BANCROFT; PIATT, 1972).

Para um experimento Mössbauer de ^{57}Fe devem haver transições do estado fundamental, sendo o spin nuclear $I_g = 1/2$ e momento de dipolo magnético nuclear $\mu_g = + 0,090604 \text{ NM}$ para o estado excitado, apresentando spin nuclear $I_e = 3/2$ e momento magnético $\mu_e = - 0.1547 \text{ NM}$.

Assim, sob ação do campo magnético, haverá desdobramento de ambos os estados energéticos e as transições entre estes sub-níveis desdobrados devem obedecer à regra de seleção $\Delta m_l = 0, \pm 1$ (BANCROFT; PIATT, 1972).

O isótopo do ^{57}Fe é um dos mais adequados para a espectroscopia Mössbauer, devido a sua abundância, estando presente em diversos tipos de minerais, seu alto fator f (fração sem recuo), alta seção de choque de absorção, e por existir um isótopo similar conveniente (^{57}Co). (HERBER, 1966).

Neste caso do ^{57}Fe , a interação quadrupolar (quando o íon paramagnético possuir spin nuclear maior ou igual a 1) não altera o nível fundamental, mas promove o desdobramento (parcial) do primeiro nível excitado em dois sub-níveis ($m_l = \pm 1/2$ e $m_l = \pm 3/2$). Resultando assim duas transições permitidas com o estado fundamental, originando um espectro caracterizado como dubleto quadrupolar (HERBER, 1966).

A espectroscopia de Mössbauer ^{57}Fe tem sido utilizada para estudar o comportamento de rotação e relaxamento de spin de nanopartículas magnéticas, essa espectroscopia possui a capacidade de distinguir entre partículas superparamagnéticas isoladas de óxidos de ferro como consolidados no âmbito da zeólita (SINGH et al., 2013).

Estudos têm sido realizados para elucidar a influência de espécies de ferro sobre a estabilidade térmica da clinoptilolita natural. No entanto, o elevado teor de espécies de ferro (Principalmente sob a forma de óxido de ferro e complexo oxiidróxidos) pode impedir a determinação das espécies de ferro isoladas em quadro e posições de enquadramento extra (RODRIGUEZ - FUENTES et al., 2008).

2.5.2 Potencial Zeta (ζ)

O potencial zeta consiste na medida da estabilidade de uma partícula e indica o potencial necessário para penetrar a camada de íons que envolvem a partícula, a fim de desestabilizá-la. Este potencial pode ser obtido pela mobilidade de partículas carregadas, quando aplicado um campo elétrico em uma suspensão contendo tais partículas. O movimento é gerado em direção ao eletrodo de oposição às cargas das partículas, podendo assim, também, ser caracterizado o plano de cisalhamento (YANG et al., 1997).

O potencial zeta ou potencial elétrico no plano de corte pode ser aplicado a sistemas coloidais pela capacidade em determinar a estabilidade da dispersão destes coloides (LYKLEMA et al., 1995).

Quando o potencial zeta é elevado, as partículas apresentam-se eletricamente estabilizadas, sendo capazes de resistir à agregação devido à repulsão entre as espécies e com baixos potenciais tendem a se desestabilizar eletricamente facilitando a floculação ou coagulação destas partículas, sendo que neste caso, as interações de atração podem superar as de repulsão. A estabilidade está associada às forças de atração e repulsão entre tais partículas que é atribuída pelo grau de repulsão eletrostática. (MULLET et al., 1997).

A estabilização eletrostática se refere ao controle dos fatores cinéticos e a permanência do sistema sob determinadas condições. O aumento do tamanho da partícula coloidal, também é influenciado por fatores como: o controle da viscosidade do meio e das forças existentes entre estas partículas (LYKLEMA et al., 1995).

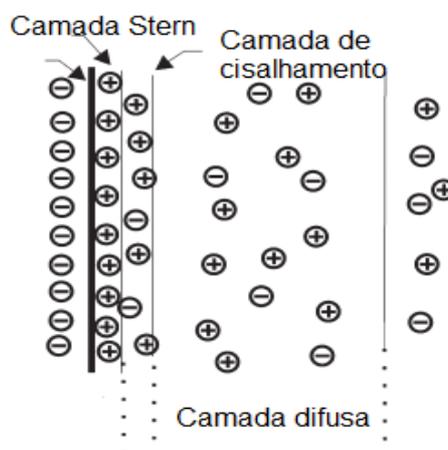
A dupla camada elétrica é formada de tal modo que a carga superficial da partícula é neutralizada por uma camada adjacente em solução contendo excesso de íons com cargas opostas (contra-íons) às cargas desta superfície, ou seja, se a superfície da partícula é carregada negativamente, contra-íons com cargas positivas presentes na solução, tendem a se depositar nesta superfície, por meio de interações eletrostáticas. Propriedades como:

concentração, tamanho e a carga dos íons podem interferir na formação da dupla camada elétrica e na carga superficial (SCHNEIDER et al., 2011).

A aglomeração das partículas coloidais permite a diminuição da entropia do sistema, a qual é compensada por variações de entalpia que ocorrem através de pequenas alterações na composição do sistema coloidal que envolvem elevado número de moléculas de baixo peso molecular. Demais cátions e ânions se mantêm dispersos na solução, formando uma camada difusa, que permite o equilíbrio entre as cargas da partícula e da solução (YATES et al., 1974).

Na dupla camada elétrica, a camada mais próxima à superfície do coloide é a camada de Stern, a qual possui maior concentração de contra-íons interagindo com a superfície do coloide que está carregada negativamente. A partir desta camada há um decréscimo da concentração destes contra-íons e também do potencial elétrico, conforme o aumento da distância entre cargas na solução e a superfície coloidal (BARZ; EHRHARD, 2005). Conforme representado na figura 6.

Figura 6- Formação da camada dupla elétrica.



Fonte: Adaptado BARZ; EHRHARD, 2005.

Na camada difusa em que a interação com a superfície é diminuída, há um equilíbrio dinâmico entre os contra-íons e os íons livres (com mesmos sinais) dispersos na solução, sendo esta fase considerada contínua, pois a concentração destes íons torna-se equivalente à da fase fluida. Os contra-íons não estão uniformemente distribuídos, portanto, o perfil do potencial elétrico é não-linear (ATTARD, 1996).

Sendo assim, o potencial zeta é um parâmetro físico que pode ser aplicado na descrição de propriedades elétricas em superfícies porosas carregadas (LI et al., 2016).

Zeólitas naturais do tipo clinoptilolita, após modificação com cátions de diferentes valências, podem sofrer protonação em solução aquosa ácida e desprotonação quando em solução aquosa alcalina, sendo assim verificada a dependência do potencial zeta em relação ao pH do meio para avaliação de tais propriedades deste tipo de zeólita no tratamento de água (ERSOY; ÇELIK, 2002).

2.5.3 Ensaio de *Jar Test*

O método *jar test* ou também conhecido como teste de jarros, consiste tipicamente no preenchimento de seis jarros com certa de 1000 mL ou 2000mL de amostra de água cada. Diferentes dosagens do agente coagulante são adicionadas, respectivamente, de modo a alcançar a dosagem ótima esperada. Este teste pode prosseguir até que seja atingido o ponto de conclusão da mistura rápida em que uma porção do conteúdo dos frascos é derramada com velocidade lenta, de acordo com as normas do *jar test*, as turvações dos efluentes dos respectivos filtros devem ser plotadas em relação à dosagem de coagulante (HENDRICKS, 2011).

Os coagulantes devem ser adicionados simultaneamente após a iniciação da etapa de mistura rápida de modo a simular a operação de coagulação e floculação em estações de tratamento de água. Este método consiste na dispersão do agente coagulante nas amostras de água (que devem simular as propriedades e condições da água nas estações de tratamento) e posteriormente são agitadas vagarosamente para a formação dos flocos, em seguida, têm-se o processo de decantação (KRASNER; AMY, 1995).

A otimização do processo de coagulação/floculação por este método pode ser feita através da variação do tempo e intensidade de agitação da água para a reprodução real da operação em estações de tratamento. Além disso, a quantidade de agentes coagulantes/floculantes e a aplicação de auxiliares de floculação a serem adicionados, também são variáveis importantes para esta otimização (LIANG et al., 2014).

Jar test é uma ferramenta bem conhecida para a seleção de produtos químicos para tratamento de águas. Os resultados do *jar test* mostram a eficiência do tratamento em termos de matéria em suspensão e remoção de matéria orgânica, é através do *jar test* que se faz a seleção dos produtos químicos e encontram-se as condições ótimas de pH (ARAGONES – BELTRAN et al., 2009).

Para a determinação da dosagem dos agentes químicos a serem aplicados durante este teste, no entanto, é necessário o conhecimento prévio das condições e propriedades da água bruta, como: cor, turbidez, alcalinidade, pH e temperatura, para eficiência na realização do processo de coagulação/floculação (GOLOB et al., 2005).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Preparar, caracterizar e testar um auxiliar de floculação inorgânico a partir da modificação de zeólita natural do tipo clinoptilolita com Fe^{3+} .

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Utilizar técnica de troca iônica para modificar quimicamente zeólita natural do tipo clinoptilolita com íons Na^+ e NH_4^+ e tratá-las com FeCl_3 para preparar o auxiliar de floculação zeolítico ZFe;
- Determinar as espécies de ferro na zeólita natural, zeólitas homoiônicas de sódio e amônio tratadas com FeCl_3 por espectroscopia Mössbauer;
- Investigar a presença de FeO e Fe_2O_3 nas zeólitas tratadas com Fe^{3+} por Difração de Raios X (DRX);
- Estudar a variação da carga superficial do ZFe em diferentes pH e determinar seu ponto de carga zero;
- Testar a funcionalidade do ZFe como floculante em ensaios de *jar test*;
- Verificar a diminuição de cor e turbidez com a utilização de ZFe;
- Determinar ferro total em água bruta, água com sulfato de alumínio e água com ZFe pela Técnica Espectrofotométrica da 1,10 – Fenantrolina.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

O mineral natural utilizado neste trabalho é proveniente de rochas sedimentárias vulcânicas Cubanas, este foi fornecido pela empresa Indústrias Celta Brasil Ltda.

Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico (P.A). No preparo das soluções e utilização nos experimentos, foram usadas água deionizada e água destilada. Os reagentes utilizados estão listados na tabela a seguir.

Tabela 1 – Reagente, fórmula química, fabricante e teor de pureza dos reagentes utilizados

Reagente (P.A)	Fórmula química	Fabricante	Teor de pureza
Ácido Clorídrico	HCl	Isofar	38,0%
Carbonato de Cálcio	CaCO ₃	Synth	99,0%
Cloreto de Sódio	NaCl	Dinâmica	99,0%
Cloreto de Amônio	NH ₄ Cl	Neon	99,5%
Cloreto de Ferro III	FeCl ₃ . 6H ₂ O	Dinâmica	97,0%
Hidróxido de Sódio	NaOH	Dinâmica	97,0%
Sulfato de Alumínio	Al ₂ (SO ₄) ₃ . 14H ₂ O	Dinâmica	98,0%

4.2 TRANSFORMAÇÃO DA CLINOPTILOLITA EM UMA FORMA QUASI/HOMOIÔNICA

Determinada quantidade de zeólita clinoptilolita foi cuidadosamente lavada com água deionizada para remoção de excesso de poeira e detritos,

secou-se a 100°C durante 12h, posteriormente, foi triturada manualmente e peneirada em peneira mesh 100.

A seguir, foi preparada uma solução de 200 mL de 1 mol L⁻¹ de cloreto de sódio (NaCl), e à esta solução, foram adicionadas 10,0000 g de zeólita natural (trituradas e peneiradas), e deixou-se sob agitação constante por 24 h à temperatura ambiente.

Após o período de agitação, filtrou-se as suspensões a vácuo utilizando-se papel de filtro de 3 mm, sendo lavadas 3 vezes com 100 mL de água destilada para remoção do excesso de sódio. O filtrado seco foi levado à estufa a 100°C por 24 h. Este procedimento foi realizado para a obtenção da forma *quasi* homoiônica sódica, denominada ZNa.

Para obtenção da forma *quasi* homoiônica de amônio, denominada ZNH₄ a metodologia seguida foi análoga à ZNa, empregando-se para isso, solução de cloreto de amônio (NH₄Cl) no mesmo volume e concentração.

4.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA COM FERRO

A modificação foi efetuada utilizando-se as formas *quasi* homoiônicas ZNa e ZNH₄ como material inicial.

4.3.1 Ensaio de Troca Iônica

A troca iônica com íons Fe³⁺ foi efetuada empregando-se cloreto de ferro III hexahidratado (FeCl₃.6H₂O) e as estruturas zeolíticas *quasi* homoiônicas ZNa e ZNH₄.

A temperatura também foi um fator modificador no estudo da troca iônica com ferro, sendo utilizada temperatura ambiente (25° C) e temperatura a 50° C.

4.4 TROCA IÔNICA COM CLORETO FÉRRICO

As formas *quasi* homoiônicas de ZNa e ZNH₄ foram utilizadas para este procedimento, seguindo as seguintes etapas: Pesou - se 1,0000g de zeólita

quasi homoiônica e misturou-se em 100 mL de solução de cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nas concentrações de 5, 10, 25, 50, 100, 150, 300 e 600 mg L^{-1} , posteriormente, colocou-as sob agitação constante por 2h a uma temperatura de 25°C e 50°C.

Após a agitação, as suspensões foram centrifugadas a 2500 rpm por 10 minutos e o sobrenadante foi retirado e analisado por espectroscopia de absorção atômica para determinação do ferro, antes da análise, as duas últimas concentrações foram diluídas de 1 mL para 10 mL, posteriormente, os sobrenadantes foram analisados no aparelho.

4.5 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A determinação de ferro foi feita por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA), no Espectrômetro de Absorção Atômica AAnalyst 400 da Perkin Elmer no Laboratório de Análise Instrumental da Universidade Estadual de Goiás - Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas – Henrique Santillo.

A curva de calibração foi preparada com 10 pontos os quais englobavam todas as concentrações das amostras a serem analisadas, correspondentes a 1 mg L^{-1} , 2 mg L^{-1} , 6 mg L^{-1} , 10 mg L^{-1} , 15 mg L^{-1} , 20 mg L^{-1} , 30 mg L^{-1} , 40 mg L^{-1} , 50 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1} .

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 10% 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.

4.6 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE MÖSSBAUER

As amostras de zeólita natural (ZN), zeólita homoiônica de sódio tratada com ferro ($Z_{Na}Fe$) e zeólita homoiônica de amônio tratada com ferro ($Z_{NH_4}Fe$) analisadas, foram secas a 80°C por 8h e, em seguida, pulverizadas.

Os espectros Mössbauer foram realizados no modo de transmissão, à temperatura ambiente e de nitrogênio. O espectrômetro *WeisseI* foi calibrado usando uma folha fina de α -Fe, a fonte de radiação utilizada foi ^{57}Co em matriz de Rh com força de 10mCi estando em movimento com uma aceleração constante. Os espectros obtidos foram ajustados através do programa *Mosswinn*. As análises foram realizadas no Laboratório de Ciências de Materiais do Instituto de Física da Universidade de Brasília (UnB).

4.7 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As análises de difração de Raios X (DRX) foram realizadas no equipamento *Shimadzu* modelo XDR 600, com fonte de radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), a varredura foi realizada em modo *fixed-time*, intervalos de ângulos de Bragg, entre $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ com passo de 0.02° , na Universidade Federal de Goiás – UFG. As amostras da zeólita natural (ZN) e das zeólitas homoiônicas de sódio e amônio tratadas com ferro ($Z_{Na}Fe$ e $Z_{NH_4}Fe$) 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 2θ na faixa de $5^\circ - 70^\circ$ com um passo de $0,02^\circ$ a cada segundo, característico para zeólitas. Cada análise durou em torno de 40 a 50 minutos, e o equipamento permaneceu ligado a 40 KV e 30 mA de corrente durante todas as determinações.

4.8 OBTENÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) consistiu em adicionar 20 mg do adsorvente zeólita homoiônica de sódio ou de amônio tratada com ferro (ZFe)

em 20 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹, sob 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol L⁻¹. Após 24 h de equilíbrio em banho termostático, sob agitação de 100 rpm e a 25 °C, as soluções foram filtradas e o pH final da solução anotado. O pH_{PCZ} corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão. Neste trabalho os testes foram realizados em triplicata. As determinações e leituras foram feitas no medidor de pH digital da marca Ávila Científica, modelo AC – 100, devidamente calibrado, no Laboratório de Química Analítica do Instituto Federal de Goiás do Campus Luziânia.

4.9 TESTES DE FUNCIONALIDADE DAS ZEÓLITAS COMO FLOCULANTES

Após a realização das etapas de caracterizações e modificações químicas, as zeólita *quasi* homoiônicas de sódio ou de amônio modificadas e tratadas com ferro (ZFe) foram testadas em ensaios de *jar test* para verificação de suas eficiências como floculante.

4.9.1 Determinação da Alcalinidade Total da Água Bruta

O método utilizado para a determinação da alcalinidade total da água bruta proveniente do Ribeirão Palmital da Cidade de Luziânia – GO foi o método de titulação com ácido sulfúrico 0,02 molL⁻¹ utilizando como solução indicadora verde de bromocresol/vermelho de metila.

4.9.2 Ensaios de *Jar Test*

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

Inicialmente foram realizadas algumas análises na água bruta, tais como: determinação de pH, temperatura, turbidez, cor e alcalinidade total.

O equipamento utilizado, *Jar test*, é composto por 6 jarros de volume 2L cada, da marca PoliControl, modelo Floc Control, e foi fornecido pela Estação de Tratamento de Água – ETA da SANEAGO de Luziânia.

Os ensaios de *jar test* foram realizados em triplicata para cada turbidez encontrada, para fins de melhor confiabilidade dos resultados.

Para cada ensaio foi feita uma coleta de 40 litros de água bruta provenientes do Ribeirão Palmital, em Luziânia, e determinou-se o pH, a temperatura, a turbidez e a cor, no mesmo momento da coleta. Completou-se cada um dos 6 jarros com 1 litro de água bruta e programou-se as velocidades de maneira a simular a mistura rápida e demais etapas de coagulação e floculação de uma estação de tratamento de água. Todos os jarros foram agitados por 3 minutos para a completa homogeneização da água bruta antes da adição do coagulante.

Nos ensaios de *jar test*, no primeiro jarro, adicionou-se somente a dosagem mínima de sulfato de alumínio para determinada turbidez (estabelecida pela ETA, conforme Apêndice A) e agitou-se. Nos demais jarros, adicionou-se, primeiramente, dosagem mínima de sulfato de alumínio sob agitação e, após 1 minuto, foi adicionado o floculante zeolítico em concentrações determinadas e crescentes, 4 mg L⁻¹, 5 mg L⁻¹, 6 mg L⁻¹, 8 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹ conforme ensaios de *jar test* demonstrados no Apêndice B e C e agitou-se por 3 minutos. Após estes procedimentos, alíquotas de todos os jarros foram retiradas e o pH de coagulação foi determinado. Por fim, todos os jarros foram agitados em velocidades e períodos determinados, de 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. Cessado o período de agitação, as amostras foram deixadas em repouso durante 20 minutos, de acordo com a velocidade de sedimentação do decantador.

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

A análise de cor foi determinada por meio de leitura direta no colorímetro portátil da marca PoliControl, modelo AquaColor Cor – IP67 e a análise de turbidez foi realizada através de leitura direta no turbidímetro portátil da marca

HACH, modelo 2100P Turbidimeter, todos estes equipamentos foram fornecidos pela ETA de Luziânia – GO.

4.10 DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE FERRO TOTAL EM ÁGUA PELO MÉTODO DA 1,10 – FENANTROLINA

Foram medidas 50 mL de amostras de água decantada após ensaios de *jar test* e transferidas para um erlenmeyer para efetuar as análises e 50 mL de água destilada para um erlenmeyer para se medir o branco. Acrescentou - se 2 mL de HCl concentrado e 1 mL de solução de hidroxilamina no branco e amostra.

As amostras e o branco foram levados à evaporação em chapa elétrica, ambos os frascos até aproximadamente 15 mL; retirou - se da chapa e deixou esfriar até a temperatura ambiente. Em ambos os frascos foram adicionados 10 mL de solução Tampão de Acetato de Amônio em pH 5, e, em seguida, 4 mL da solução de Fenantrolina.

Após este procedimento, transferiu - se para proveta e avolumou ambas soluções para 50 mL com água destilada, homogeneizou e aguardou 10 minutos para efetuar a leitura.

Esta técnica detecta uma concentração de 0 a 3 mg L⁻¹ de ferro, utilizando um espectrofotômetro com cubeta de 10 a 100 mm em um comprimento de onda (λ) de 510 nm. A leitura foi realizada diretamente no display do equipamento Espectrofotômetro portátil, da marca HACH, modelo DR 900, na ETA de Luziânia e o resultado do teor de Ferro total foi expresso em mg L⁻¹ de Fe.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ENSAIOS DE TROCA IÔNICA

A troca iônica em zeólitas pode ser definida como a troca entre íons presentes em solução e íons presentes em um material zeolítico, assim, a troca iônica pode ter relação com a quantidade de cátions trocados (INGLEZAKIS et. al., 2004).

Existe uma série de seletividade de cátions para troca na estrutura zeolítica e a ordem de seletividade em amostras de clinoptilolitas naturais é: $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ (AMES, 1960), (FARKAS et. al., 2005).

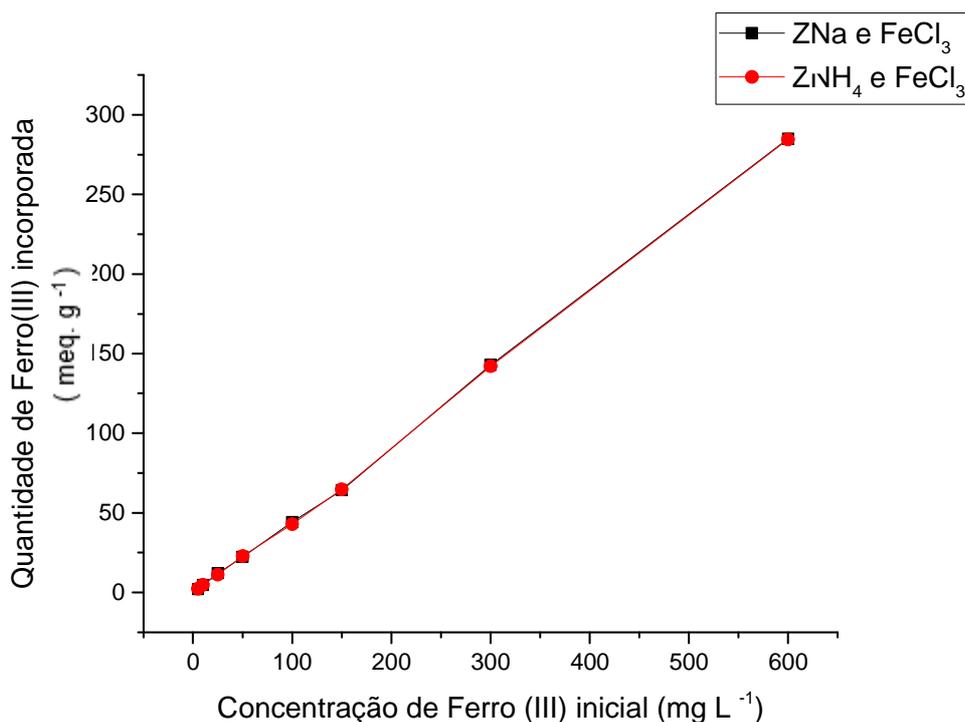
A zeólita natural clinoptilolita possui vários íons, assim como impurezas em sua estrutura, sendo necessária a modificação desta com íons monovalentes para transformá-la em uma forma *quasi* homoiônica, para assim ter uma maior eficiência na posterior troca iônica com Fe^{3+} . A escolha da modificação da zeólita natural com íons Na^+ e NH_4^+ em detrimento do íon K^+ foi devido à elevada quantidade deste cátion na estrutura da clinoptilolita e os íons sódio e amônio além de estarem em menor quantidade na zeólita, apresentam carga unitária e são facilmente trocáveis, obtendo-se assim uma forma *quasi* homoiônica passível de se ter uma posterior troca com íons ferro mais funcionalizada, o que foi observado e com grande eficiência.

A finalidade da utilização das duas formas *quasi* homoiônicas de sódio (ZNa) e amônio (Z NH_4) foi em virtude de suas melhores efetividades de troca iônica em estruturas zeolíticas carregadas com cátions monovalentes com os íons ferro e para verificar qual forma seria melhor trocadora iônica, no entanto, observou-se que em ambas as formas, a troca iônica ocorreu de maneira satisfatória e análoga, ou seja, tanto ZNa quanto Z NH_4 apresentaram a eficiente substituição por cátions Fe^{3+} , conforme demonstram as figuras 7 e 8, onde observou-se que a utilização de quaisquer uma das duas formas *quasi* homoiônicas resultariam no material esperado.

A escolha da utilização da troca iônica dos íons Fe^{3+} do cloreto férrico hexahidratado com ZNa e ZNH₄ foi devido à verificação da influência do ânion cloreto (Cl^-) na troca iônica do ferro às estruturas zeolíticas *quasi* homoiônicas.

A Figura 7 demonstra o resultado da adsorção de Fe^{3+} às zeólitas homoiônicas de sódio e amônio a temperatura ambiente.

Figura 7 – Isoterma de adsorção de íons Fe^{3+} pela zeólita ZNa e ZNH₄ a 25°C.



A determinação da quantidade de ferro incorporada às amostras ZNa e ZNH₄ foi determinada pela seguinte fórmula:

$$q = (C_i - C_f) \cdot V/m \quad (5.1)$$

Onde:

q = quantidade incorporada (mg Fe/g zeólita);

C_i = concentração inicial de ferro na solução (mg L⁻¹);

C_f = concentração final de ferro na solução (mg L⁻¹);

V = Volume da solução (L);

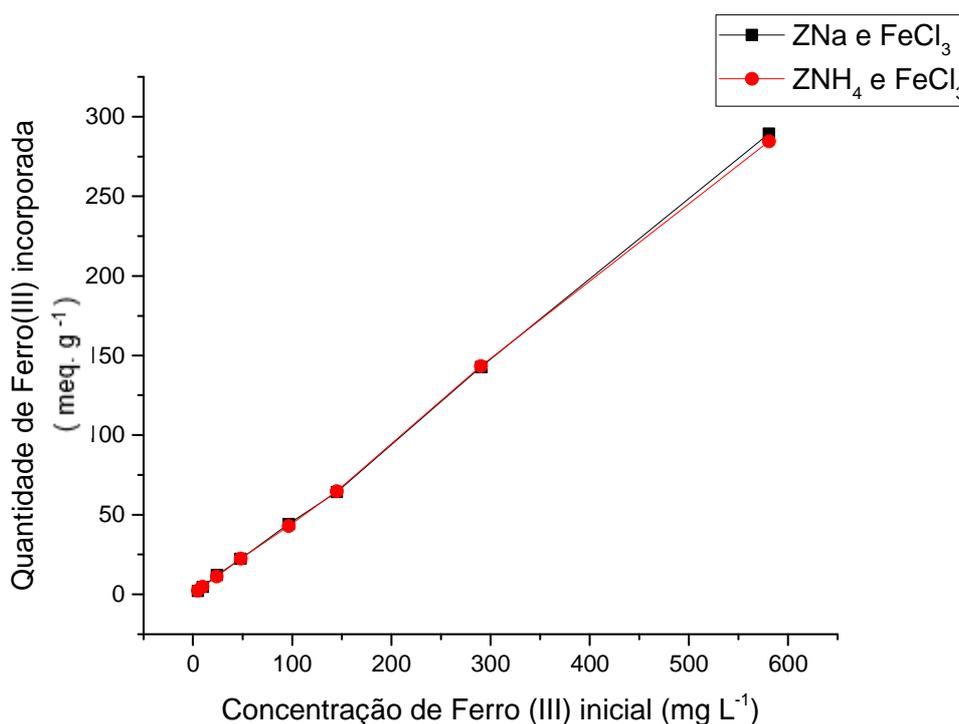
m = massa do adsorvente (g).

O comprimento de onda (λ) para a análise de absorção atômica do ferro nas amostras, tanto à temperatura ambiente quanto à temperatura de 50°C foi de valor 248,3 nm, com as equações das retas obtidas (retas lineares, com $R = 0,9998$).

Ao analisar os estudos da adsorção de ferro às zeólitas modificadas ZNa e ZNH₄, à temperatura ambiente, verificou-se uma completa adsorção do ferro às estruturas zeolíticas adsorventes na faixa de concentração estudada (5 a 600 mg L⁻¹). Conforme se observa no gráfico da figura 7, os íons ferro provenientes do cloreto de ferro III, provocaram incorporações semelhantes às estruturas adsorventes, ou seja, nota – se que tanto ZNa quanto ZNH₄ possui uma boa capacidade de troca iônica com Fe³⁺ de maneira quase idênticas, demonstrando que a troca catiônica do sódio e amônio são similares.

Após o estudo de adsorção do ferro às zeólitas modificadas ZNa e ZNH₄, à temperatura de 50°C, figura 8, notou-se que não houve uma diferença significativa da adsorção do ferro às zeólitas modificadas ZNa e ZNH₄ à temperatura de 25°C, ou seja, a elevação da temperatura não provocou uma maior adsorção, levando-se em consideração que houve um determinado gasto de energia com o aumento da temperatura, também foi possível verificar que tanto ZNa quanto ZNH₄ possuem capacidade adsorvente pelos íons Fe³⁺ de maneiras análogas, apresentando as mesmas características das isotermas à temperatura ambiente.

Figura 8 – Isoterma de adsorção de íons Fe^{3+} pela zeólita ZNa e ZNH_4 a 50°C .



As isotermas mostram que conforme se aumenta a concentração de íons Fe^{3+} em solução, aumenta-se a adsorção desses íons pelas zeólitas testadas, não sendo atingido sua saturação. Resultados semelhantes foram obtidos para a troca com íons Al^{3+} (PEREIRA, 2012), derivados da adsorção de ZNa e ZNH_4 com sulfato de alumínio e nitrato de alumínio, sugerindo que a clinoptilolita modificada com íons monovalentes de sódio e amônio possuem alta capacidade de troca iônica com íons trivalente, como exemplo o Fe^{3+} e Al^{3+} .

Nas isotermas das figuras 7 e 8, observa-se que tanto ZNaFe quanto ZNH_4Fe apresentaram capacidades adsorptivas semelhantes, pois conforme houve o aumento da quantidade de íons Fe^{3+} adicionada a cada amostra com a estrutura zeolítica modificada, a quantidade adsorvida foi aumentada em valores numéricos quase idênticos. Sendo assim, notou-se que a troca iônica com ferro visou à obtenção de um material com carga superficial ainda mais positiva, devido à trivalência do ferro, havendo considerável aumento na densidade de carga, abrindo possibilidade de testá-las como auxiliar de floculação em tratamento de água, o que foi comprovado pelos ensaios de *jar test*.

5.2 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica que consiste no uso do efeito Mössbauer na identificação de estruturas cristalinas, envolvendo emissão e absorção ressonante de raios gama pelos núcleos de uma fonte radioativa.

As análises por Espectroscopia de Mössbauer foram realizadas tanto em amostras de zeólitas naturais (ZN) quanto em amostras de zeólitas *quasi* homoiônicas modificadas com ferro ($Z_{Na}Fe$ e $Z_{NH_4}Fe$) nas formas pulverizadas, conforme demonstram os dados da Tabela 2 e Figuras 9 e 10 a seguir.

Tabela 2 – Parâmetros Mössbauer obtidos para as amostras $Z_{NH_4}Fe$ e $Z_{Na}Fe$

Tabela	B783 $Z_{NH_4}Fe$ RT	B785 $Z_{Na}Fe$ RT
Dubleto(1)	100.0 %	100.0 %
Deslocamento	0.34 ± 0.017 mm s ⁻¹	0.36 ± 0.031 mm s ⁻¹
Isomérico (IS)		
Desdobramento Quadrupolar (QS)	0.63 ± 0.018 mm s ⁻¹	0.63 ± 0.034 mm s ⁻¹

Figura 9 – Espectro de Mössbauer da Amostra de $Z_{NH_4}Fe$

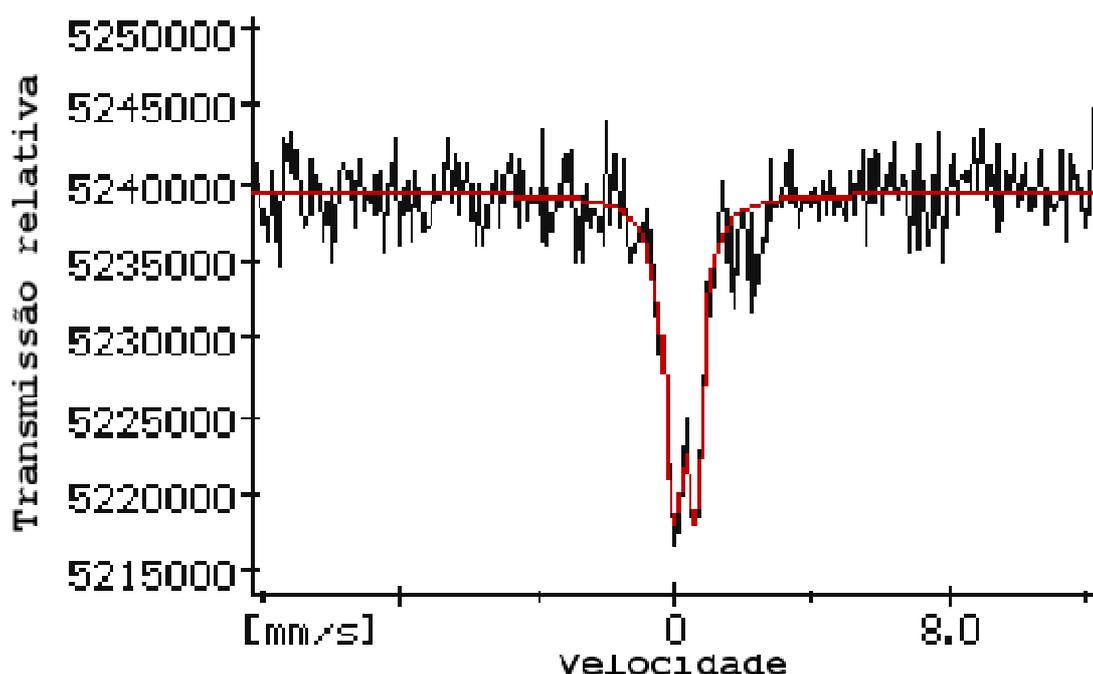
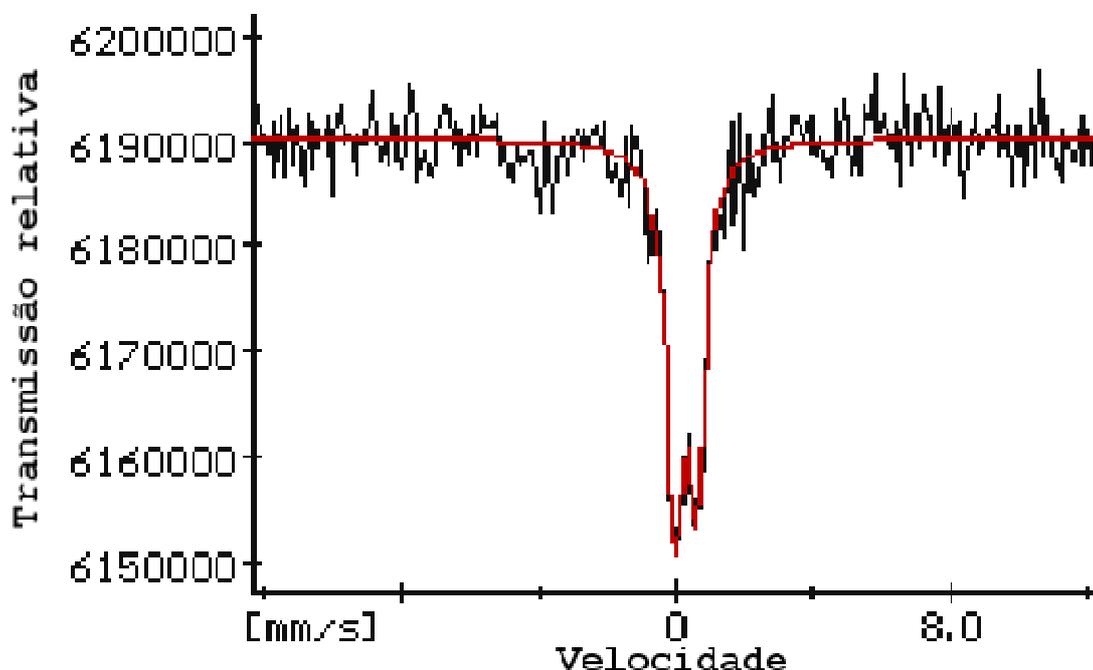


Figura 10 – Espectro de Mössbauer da Amostra de $Z_{Na}Fe$ 

A zeólita natural (ZN) apresentou apenas traços de ferro, sendo assim, não demonstrou ressonância e não apresentou espectro, indicando que não possui ferro de maneira detectável. No entanto, os espectros Mössbauer das amostras de $Z_{Na}Fe$ e $Z_{NH_4}Fe$, medidos à temperatura ambiente, são apresentados nas Figuras 9 e 10, respectivamente. Os espectros são dubletos simétricos característicos de átomos de Fe experimentando uma interação nuclear do tipo quadrupolar elétrica. Os ajustes destes espectros foram efetuados utilizando-se um único dubleto. Os resultados dos ajustes indicam valores do desdobramento quadrupolar (QS) de $0,63 \text{ mm s}^{-1}$ tanto para $Z_{NH_4}Fe$ quanto para $Z_{Na}Fe$, e de deslocamento isomérico (IS) de valores $0,34 \text{ mm s}^{-1}$ para $Z_{NH_4}Fe$ e de $0,36 \text{ mm s}^{-1}$ para $Z_{Na}Fe$, conforme demonstração na Tabela 2, indicando a presença de Fe^{3+} .

Os valores de QS e IS, bem como os dubletos centrais, são característicos da presença de Fe^{3+} na estrutura de minerais paramagnéticos, conforme literatura (SILVA et al., 2008; GURGUL et al., 2013).

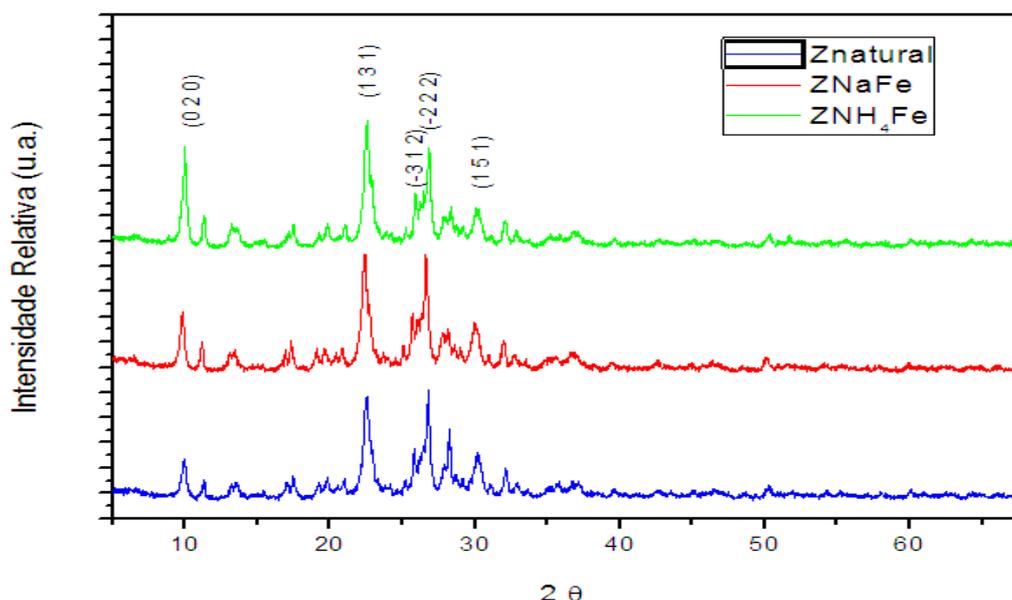
A zeólita natural clinoptilolita é proveniente de rochas vulcânicas e possui vários íons e grandes impurezas em sua estrutura, podendo apresentar íons ferro com diferentes estados oxidativos (GURGUL et al., 2013), no entanto, através dos espectros de Mössbauer das amostras de $Z_{Na}Fe$ e $Z_{NH_4}Fe$ e dos dados numéricos de QS e IS, verificou-se que estas, resultaram, somente, na apresentação de Fe^{3+} , de acordo com o esperado, e estes resultados não demonstram qualquer indicação da presença de Fe^{2+} nas amostras analisadas.

Diante disso, após a substituição de íons monovalentes presentes nas zeólitas *quasi* homoiônicas (Z_{Na} e Z_{NH_4}) pelo íon trivalente Fe^{3+} formando $Z_{Na}Fe$ e $Z_{NH_4}Fe$, estas, adicionadas à água bruta como floculante, melhoram a eficiência da coagulação, pois se trata de materiais adsorventes que apresentam Fe^{3+} em sua estrutura. A trivalência do cátion ferro e o núcleo denso fazem com que as cargas negativas das partículas em suspensão sejam neutralizadas e os flocos formados sejam maiores e mais densos, aumentando a velocidade de sedimentação da matéria orgânica, o que agiliza a etapa de decantação na estação de tratamento de água.

5.3 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Através dos difratogramas apresentados na Figura 11, observa-se que a amostra ZNatural apresenta picos de difração característicos das zeólitas do tipo clinoptilolita, revelando ordem cristalina. As amostras $Z_{Na}Fe$ e $Z_{NH_4}Fe$, que foram submetidas a tratamento térmico a 100°C por 24h apresentam picos de difração semelhantes, porém mais bem definidos.

Figura 11 – Difratomogramas de Raios-X



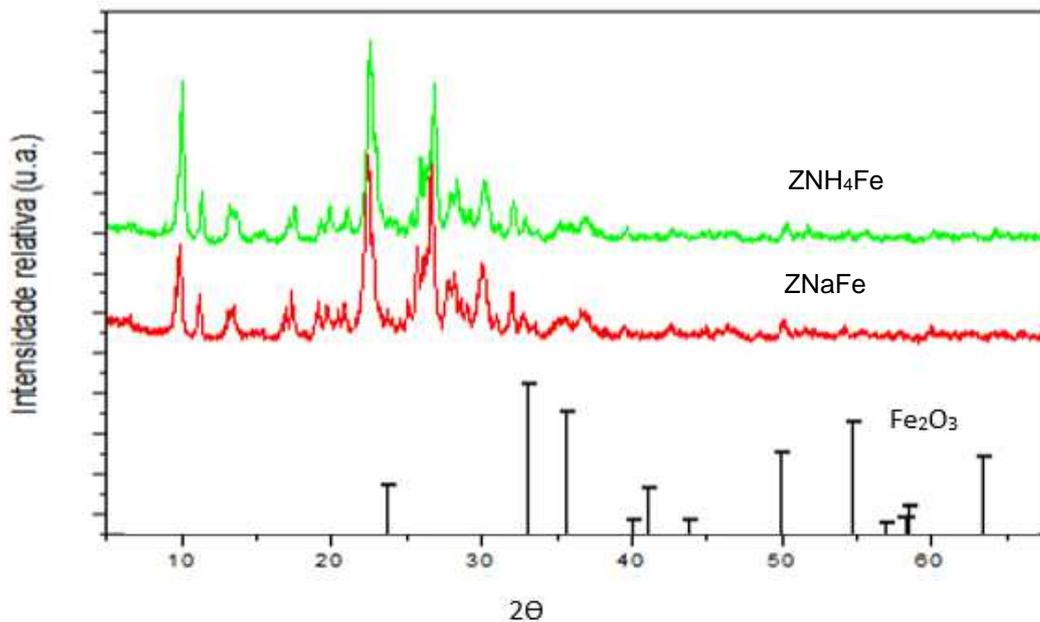
A partir dos difratogramas de raios X da Figura 11, pode-se observar para ambas as zeólitas a estrutura cristalina com picos característicos referentes aos índices de Miller [(131), (-222), (020), (-312) e (151)], de elevada intensidade, semelhante ao padrão imposto pela IZA (conforme apêndice D) demonstrando que a modificação química com cátions metálicos e a posterior secagem à temperatura em torno de 100°C não provocaram a destruição da estrutura cristalina zeolítica. Não é possível identificar picos de difração referentes à presença de ferro, possivelmente devido à baixa concentração de ferro nas amostras.

Dados semelhantes foram apresentados nos difratogramas da zeólita natural clinoptilolita realizados por Pereira, 2012.

A comparação dos difratogramas de raios X das amostras ZNaFe e ZNH₄Fe com o Fe₂O₃ é apresentada na Figura 12, observa-se um leve princípio de formação de picos que podem ser indexados aos principais picos de difração do Fe₂O₃, porém, não são conclusivos. Dados cristalográficos de Fe₂O₃ do Apêndice E: [(1 0 4) em 33,22; (1 1 0) em 35,68; (0 2 4) em 49,54; (1 1 6) em 54,17; (3 0 0) em 64,10]. Este resultado corrobora com os resultados obtidos pela análise de Mössbauer, indicando a presença de Fe³⁺. A baixa intensidade dos picos de difração pode ser atribuída à baixa concentração de ferro nas amostras se comparada à quantidade de zeólita.

Não há picos de DRX que possam indicar que há evidências de formação de partículas de Fe_3O_4 e FeO .

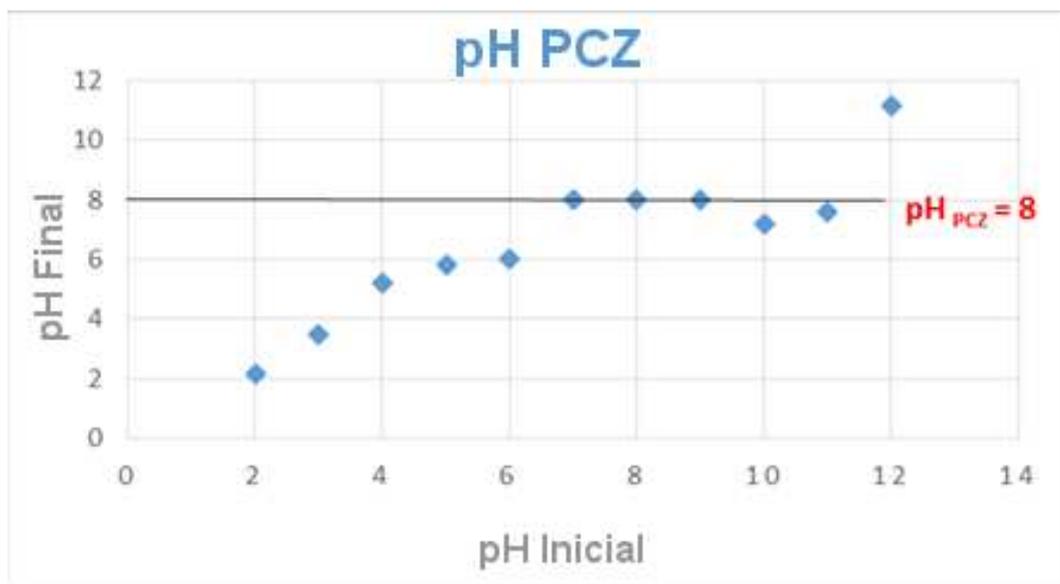
Figura 12: Difratoformas de raios X



5.4 OBTENÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})

Na Figura 13 é demonstrada a relação entre o pH inicial e o final das soluções com o adsorvente ZFe. O pH_{PCZ} foi calculado a partir da média aritmética dos pontos que se apresentaram constantes para o pH final.

Figura 13 – Resultado da Análise do Potencial de Carga Zero da ZFe em solução



Quando um material sólido entra em contato com uma solução líquida com pH abaixo do pH_{PCZ} , a superfície é carregada positivamente e um grande número de ânions é adsorvido para balancear as cargas positivas, neste caso, os adsorventes são mais eficazes para a remoção. Por outro lado, em soluções aquosas com um pH mais alto do que o pH_{PCZ} , a superfície é carregada negativamente e, adsorve, preferencialmente, cátions. Este processo pode ser explicado pela atração eletrostática entre a carga gerada na superfície do material adsorvente e o grupo aniônico ou catiônico da solução. Portanto, o adsorvente é indicado para a remoção (DEOLIN et al., 2013).

Nota-se que o ponto de carga zero, encontrado para o adsorvente ZFe é de suma importância para demonstrar a troca iônica de maneira eficaz, de forma que, a aplicação desse parâmetro pode melhorar o processo. Os resultados encontrados do pH_{PCZ} para o ZFe foi de valor 8,0, conforme especificado na Figura 13, e as análises foram feitas em triplicata para que fosse dada maior confiabilidade aos parâmetros encontrados.

A partir da determinação do valor do ponto de carga zero, pôde-se otimizar a utilização do ZFe como floculante.

5.5 ENSAIOS DE *JAR TEST*

Os ensaios realizados por meio de *jar test* são capazes de estimar as dosagens de produtos químicos que são necessários para serem aplicados no processo de tratamento de água.

Para realizar este ensaio é necessário que se conheça previamente as seguintes características da água bruta: cor, turbidez, alcalinidade, pH e temperatura.

Nos ensaios realizados, considerou-se apenas os parâmetros: cor, turbidez, pH e alcalinidade total, já que o objetivo principal do teste é a remoção da cor e turbidez da água, aplicando-se uma menor quantidade de coagulante e uma dosagem necessária de ZFe. O agente coagulante utilizado foi o sulfato de alumínio (S.A.), sendo o mais comum em ETA.

A determinação da alcalinidade da água bruta antecede ao início dos ensaios de *jar test* pois ela auxilia na definição da quantidade de coagulante necessária a ser adicionada, etapa importante e necessária, porque se houver uma boa coagulação, a floculação tende a ser eficiente. A água bruta empregada nos ensaios de *jar test* apresentou alcalinidade de 20 a 46 mg L⁻¹ de CaCO₃.

Os ensaios foram realizados num equipamento chamado teste de jarros (*jar test*) apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Aparelho de *jar test* da ETA Saneago de Luziânia.



O controle e sequência das velocidades de agitação utilizadas em cada etapa da mistura rápida, coagulação e floculação, no ensaio de *jar test*, são tão importantes quanto a verificação do pH ideal e da quantidade de produtos químicos adicionados. Inicialmente, utilizou-se alta velocidade de rotação (150 rpm) para homogeneizar o coagulante com a água bruta. Em seguida, velocidades menores (100, 60, 30 e 10 rpm, respectivamente) foram importantes para maximizar a formação e crescimento dos flocos e evitar o cisalhamento destes.

Após a determinação do pH_{PCZ} , ensaios de *jar test* foram realizados com valores de pH acima e abaixo de 8,0 (5 e 10), conforme mostrado no Apêndice C. A adição do ZFe aos ensaios com valores de pH 5 e 10 sugerem que as cargas de superfície do ZFe provocaram a repulsão das partículas na água, apresentando resultados semelhantes para os dois pH com ineficiente diminuição da turbidez. Utilizando pH próximo de 8,0 observou-se, visualmente, a formação de flocos maiores e em grande quantidade, sugerindo que o ZFe possui sua melhor eficiência na faixa de pH de 7,3 a 8,0 (apêndice B) os quais, nestes valores de pH, para ensaios de jar test em água bruta, demonstrou que a coagulação e floculação ocorreram de forma satisfatória.

A substituição de íons monovalentes presentes na zeólita natural pelo íon trivalente Fe^{3+} gera um excesso de carga positiva na estrutura, provocando uma maior força atrativa de íons de sinais opostos, formando-se assim uma maior força atrativa das moléculas de água ao redor da partícula.

As Tabelas 3 e 4 mostram os resultados de vários ensaios em diferentes turbidezes, demonstrando as concentrações do coagulante (S.A) e floculante (ZFe) adicionados, bem como a turbidez inicial e final e a cor inicial e final após cada adição.

Tabela 3 – Principais resultados de Turbidez dos ensaios de *jar test* empregando floculante ZFe

Ensaio	Coagulante S.A. mg L ⁻¹	Floculante ZFe mg L ⁻¹	Turbidez (UT)		Eficiência de diminuição de Turbidez (%)
			Inicial	Final	
1	12	–	28,4	3,35 ± 0,087	88,20 ± 0,307
1	12	10	28,4	0,60 ± 0,100	97,88 ± 0,04
2	12	–	41,2	9,57 ± 0,352	76,77 ± 0,858
2	12	10	41,2	3,10 ± 0,010	92,47 ± 0,025
3	13	–	43,1	5,90 ± 0,153	86,31 ± 0,355
3	13	10	43,1	1,41 ± 0,010	96,72 ± 0,155
4	13	–	47,3	1,01 ± 0,025	97,82 ± 0,05
4	13	10	47,3	0,42 ± 0,015	99,11 ± 0,036
5	13	–	52,4	5,98 ± 0,080	88,58 ± 0,153
5	13	10	52,4	0,74 ± 0,015	98,58 ± 0,03
6	14	–	58,5	3,58 ± 0,025	93,88 ± 0,045
6	14	10	58,5	0,44 ± 0,006	99,24 ± 0,005
7	14	–	59,8	7,68 ± 0,189	87,15 ± 0,285
7	14	10	59,8	1,45 ± 0,056	97,57 ± 0,08
8	15	–	73,5	7,68 ± 0,195	84,21 ± 0,265
8	15	10	73,5	1,45 ± 0,011	96,46 ± 0,017

Tabela 4 – Principais resultados de Cor dos ensaios de *jar test* empregando floculante ZFe

Ensaio	Coagulante S.A. mg L ⁻¹	Floculante ZFe mg L ⁻¹	Cor(UH)		Eficiência de diminuição de Cor (%)
			Inicial	Final	
1	12	–	87,5	12,3±0,513	85,94±0,651
1	12	10	87,5	5,0±0,153	94,28±0,173
2	12	–	154	28,7±0,862	81,36±0,557
2	12	10	154	4,8±0,057	96,88±0,04
3	13	–	132	5,8±0,115	95,60±0,086
3	13	10	132	1,9±0,076	98,56±0,075
4	13	–	81,1	4,1±0,153	94,94±0,144
4	13	10	81,1	0,7±0,058	99,13±0,069
5	13	–	96	16,5±0,763	82,81±0,794
5	13	10	96	1,4±0,100	98,54±0,105
6	14	–	71,2	4,3±0,115	93,96±0,167
6	14	10	71,2	0,9±0,057	98,73±0,08
7	14	–	84,9	13,4±0,378	84,21±0,442
7	14	10	84,9	3,0±0,057	96,46±0,069
8	15	–	197	12,4±0,721	93,70±0,366
8	15	10	197	3,1±0,056	98,42±0,028

Os valores de turbidez e cor sofreram maiores diminuições quando empregado a dosagem mínima de sulfato de alumínio adotado na ETA para as turbidezes encontradas, juntamente com uma adição de 10 mg L⁻¹ para o floculante zeolítico (ZFe). Além de se ter um menor gasto de coagulante, a decantação mais eficiente é importante para a etapa de filtração, pois aumenta o tempo entre as retrolavagens nas estações de tratamento de água.

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

A partir da análise dos ensaios 1 a 8 (Apêndice B), a utilização do auxiliar de floculação ZFe provocou uma clarificação significativa na água, ou seja, a turbidez e cor em todos os ensaios apresentaram valores abaixo de 5 UT e 15 UH, respectivamente, sendo estes os valores limites de turbidez e cor para água decantada, descrito pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde. O uso somente de sulfato de alumínio, como demonstrados nos ensaios 2, 3, 5, 7 e 8 (Apêndice B) não atingiu os parâmetros de turbidez e/ou cor descritos na Portaria 2914/11.

A grande vantagem da utilização das zeólitas modificadas e tratadas com ferro (ZFe) em tratamento de água deve –se ao motivo de elas poderem apresentar uma boa alternativa para auxiliar no processo de tratamento de água superficiais, devido a ser um material inorgânico particulado, podendo ser utilizada sem maiores delimitações e sua adição é eficiente com a utilização de dosagem mínima de coagulante químico, conforme dados dos ensaios de *jar test* (Apêndice B), formando flocos eficientes e beneficiando a sedimentação, promovendo assim, a realização de um tratamento de água mais rápido e eficaz.

Os polímeros sintéticos e orgânicos apresentam algumas desvantagens em comparação com a utilização das zeólitas, tais como:

- Os polímeros sintéticos podem apresentar riscos à saúde, pois, geralmente formam monômeros ou não reagem, causando preocupação devido ao risco de contaminação e produção de elevados volumes de lamas tóxicas (WANG; PENG, 2010).

- Para Salesa (1999), os polímeros orgânicos, taninos, podem ser usados como auxiliares de coagulação e floculação, bem como coagulantes, como a moringa oleífera Lam, de acordo com Ndabigengesere (1995) apesar que, a dosagem deste polímero como coagulante deve ser muito elevada, com baixa eficiência em relação ao coagulante metálico, ou seja, para se ter um bom resultado como polímero orgânico em tratamento de água, deve-se adicionar uma quantidade elevada de coagulante juntamente com este.

- Apesar de benéfica, Castro-Silva et al. (2004) destaca que a biodegradabilidade dos polímeros orgânicos pode permitir o crescimento excessivo de micro-organismos presentes na estação de tratamento, pois, no tratamento de água potável, este fato pode resultar em colmatação dos diferentes compartimentos da estação de tratamento de água, repercutindo na necessidade de manutenções mais frequentes, além da elevação no custo do tratamento. Dessa forma, o uso de polímeros orgânicos no tratamento, segundo o autor, deve levar em consideração a identificação e o controle dos micro-organismos presentes na estação.

Trabalho semelhante, utilizando zeólita clinoptilolita tratada com Al^{3+} como auxiliar de floculação em tratamento de água (PEREIRA, 2012), também apresentaram eficiência na diminuição dos valores de turbidez e cor da água bruta superficial, quando empregado dosagem mínima de sulfato de alumínio e o floculante zeolítico ZAl.

5.6 DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE FERRO TOTAL EM ÁGUA PELO MÉTODO DA 1,10 – FENANTROLINA

As análises da determinação de ferro foram realizadas após os ensaios de *jar test* em amostras de água bruta, água com adição mínima de sulfato de alumínio e também em água após adição mínima de sulfato de alumínio juntamente com adição do auxiliar de floculação ZFe.

Os resultados estão demonstrados na Tabela 5 a seguir:

Tabela 5 – Dados da determinação de ferro

Água Bruta	Água + 14 mg L ⁻¹ Sulfato de Alumínio	Água + 14mg L ⁻¹ Sulfato de Alumínio + 10 mg L ⁻¹ ZFe
Turbidez: 58,5 UT	Turbidez: 5,89 UT	Turbidez: 2,41 UT
Cor: 71,2 UH	Cor: 8 UH	Cor: 4,8 UH
Quantidade de Ferro: 2,82 mg L ⁻¹	Quantidade de Ferro: 0,01 mg L ⁻¹	Quantidade de Ferro: 0,01 mg L ⁻¹

A determinação do ferro é importante no controle do tratamento da água e da conservação da rede de distribuição. Os resultados apresentados na Tabela 5, demonstraram que, mesmo ao adicionar um auxiliar de floculação contendo ferro, o valor final de ferro ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$) foi bem inferior aos valores exigidos para os padrões organoléptico de potabilidade da água estabelecidos pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde ($0,3 \text{ mg L}^{-1}$).

6 CONCLUSÃO

A zeólita natural do tipo clinoptilolita apresentou-se como ótimo trocador iônico com íons Fe^{3+} , pois, conforme houve o aumento da quantidade de íons Fe^{3+} adicionados às amostras zeolíticas modificadas, a quantidade adsorvida foi aumentada. Com a troca iônica com o ferro, obteve-se o auxiliar de floculação inorgânico ZFe.

O ZFe demonstrou ser eficiente no tratamento de água superficiais, pois, ensaios de *jar test* mostraram que na faixa de turbidez iniciais entre 28 e 74 UT e cores iniciais entre 81 e 154 UH o ZFe conseguiu diminuir 97,26% de turbidez e 97,63% de cor da água, do que se usando apenas sulfato de alumínio. Os valores finais destes parâmetros (cor e turbidez) foram inferiores aos valores estabelecidos pelos padrões de potabilidade da Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde.

A zeólita natural clinoptilolita foi modificada com íons Fe^{3+} através de técnica de troca iônica, sendo verificada somente a presença de ferro trivalente (Fe^{3+}), por espectroscopia Mössbauer.

Difratometria de Raios X não foi conclusiva para a identificação da presença de óxidos de Fe^{3+} .

Análise do Ponto de Carga Zero do ZFe mostrou que ele está em pH próximo a 8,0, o que foi possível otimizar o processo de floculação nos ensaios de *jar test* utilizando água com pH próximos a este valor, demonstrando que ZFe é pH dependente. Ensaios de floculação com valores de pH próximos a 8,0 resultaram em flocos maiores, acelerando o processo de decantação destes, levando a uma sedimentação mais rápida dos flocos.

A quantidade de íons ferro total determinada pela técnica espectrofotométrica da 1,10 – Fenantrolina, após os ensaios de *jar test*, foi de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$, ou seja, inferior ao limite da quantidade de ferro adequada aos padrões de potabilidade da água estabelecidos pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde, que é de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$.

Desta forma, através da comparação da utilização do ZFe juntamente com o sulfato de alumínio e da utilização somente do sulfato de alumínio em ensaios de *jar test* realizados na ETA da Saneago de Luziânia-GO, pode-se dizer que a melhor remoção de cor e turbidez foi obtida com o uso do ZFe como auxiliar de floculação. Sendo assim, o ZFe pode ser uma alternativa para o aumento da eficiência no processo de floculação em estações de tratamento água superficiais.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S.; **Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos**. Química Nova, 25, 6, 2002, 1145 – 1154.

AHMED, O, H.; HUSIN, A.; HANIF, M.; **Ammonia volatilization and ammonium accumulation from urea mixed with zeolite and triple superphosphate**. Journal Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science, 58, 2008 – 182-186.

AKGÜL, M.; KARABAKAN, A; **Promoted dye adsorption performance over desilicated natural zeolite**. Microporous and Mesoporous Materials, 145, 2011, 157-164.

ALLEGRE, C.; M. MAISSEU, M.; CHARBIT, F.; MOULIN, P.; **Coagulation–flocculation–decantation of dye house effluents: concentrated effluents**. Journal of Hazardous Materials, 116, 1–2, 2004, 57–64.

AL-KINANY, M. C.; AL-MEGREN, H. A.; AL-GHILAN, E. A.; EDWARDS, P. P.; XIAO, T.; AL-SHAMMARI, A. S.; AL-DREES, S. A.; **Selective zeolite catalyst for alkylation of benzene with ethylene to produce ethylbenzene**. Applied Petrochemical Research, 2, 2012, 73–83.

ALVES, D. C.; MINTE-VERA, C.V.; **Scientometric analysis of freshwater fisheries in Brazil: repeating past errors?** Reviews in Fish Biology and Fisheries, 23, 1, 2013, 113-126.

ANGRENI, E.; **Review on Optimization of Conventional Drinking Water Treatment Plant**. World Applied Sciences Journal, 7, 9, 2009, 1144-1151.

ARAGONES-BELTRAN, P.; MENDOZA-ROCA, J. A.; BES-PIA, A.; GARCIA-MELON, M.; PARRA-RUIZ, E.; **Application of multicriteria decision analysis to jar-test results for chemicals selection in the physical–chemical treatment of textile wastewater**. Journal of Hazardous Materials, 164, 288–295, 2009.

ARGAMAN, Y.; **Continuously fed intermittently decanted activated sludge: A rational basis for design**. Water Research, 22, 3, 1988, 303-311.

ATTARD, P.; **Electrolytes and the Electric Double Layer**. Advances in Chemical Physics, 92, 1996, 1–159.

BAERLOCHER C.; MC CUSKER L. B.; OLSON D. H.; **Atlas of zeolite framework types**, sixth revised edition Ed Elsevier, 2007.

BAERLOCHER C.; MEIER W. M.; OLSON D. H.; (Eds.), **Atlas of Zeolite Structure Types**, 5th revised ed., Elsevier, Amsterdam 2000.

BAERLOCHER, C.; MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; **Atlas of zeolite framework types**. published on behalf of the structure commission of the international zeolite association. Fifth Revised Edition. Elsevier, 2001.

BANCROFT, G. M.; PIATT, R. H.; **Mössbauer Spectra of Inorganic Compounds: Bonding and Structure**. Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, 15, 1972, 59–258.

BENKLI, Y. E.; CAN, M. F.; TURAN, M.; ÇELİK, M. S.; **Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactor**. Water Research, 39, 2–3, 2005, 487–493.

BARZ, D. P. J.; EHRHARD, P.; **Model and verification of electrokinetic flow and transport in a micro-electrophoresis device**. Lab on a Chip, 5, 2005, 949–958.

BEZERRA, P. S. S.; TAKIYAMA, L. R.; BEZERRA, C. W. B.; **Complexação de íons de metais por matéria orgânica dissolvida: modelagem e aplicação em sistemas reais**. Acta Amazônica 39, 3, 2009, 639 – 648.

BIDHENDI, G. R.; TORABIAN, A.; EHSANI, H.; RAZMKHAH, N.; **Evaluation of industrial dyeing wastewater treatment with coagulants and polyelectrolyte as a coagulant aid**. Iranian Journal of Environmental Health, Science and Engineering , 4, 29-36. 2007.

BOLTO, B.; GREGORY, J.; **Organic polyelectrolytes in water treatment**. Water Research, 41, 2007, 2301-2324.

BOSKAMP, J. V.; CHAPPLE, P. A.; VAN VLIET, M. R.; **Particulate bleaching detergent compositions containing zeolite map and a stable bleach catalyst**. US 5409627 A, 1995.

BRASIL. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011. **Dispõe Sobre os Procedimentos de Controle e de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade**. Ministério da Saúde, 2011.

BRATBY, J.; **Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment**, 2006.

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, 2011.

CASTRO-SILVA, M. A.; RÖRIG, L. R.; LAMB, L. H.; HECK, C. A.; DECUSATI O. G.; **Microrganismos associados ao tratamento de águas de abastecimento com coagulante orgânico vegetal (tanato quaternário de amônio) – I. microrganismos filamentosos**. Revista Estudos de Biologia, 26, 2004, 54, 21-27.

CHAKRABORTI, R. K.; GARDNER K.H.; ATKINSON, J. F.; VAN BENSCHOTEN, J. E.; **Changes in fractal dimension during aggregation**, Water Research, 37, 2003, 873–883.

CHEVALIER, P. M.; DAVIDSON, D. J.; **Storage and Remobilization of Water-Soluble Carbohydrates in Stems of Spring Wheat**. American Society of Agronomy 32, 1, 1991, 186-190.

COLELLA C., **Study Surfaces Science**. Catalysis, 125, 1999, 641.

COLLINS, M. R.; AMY, G. L.; CORNELLUS STEELINK, C.; **Molecular Weight Distribution, Carboxylic Acidity, and Humic Substances Content of Aquatic Organic Matter: Implications for Removal during Water Treatment**. Environmental Science & Technology, 20, 1986, 1028-1032.

DAKOVIĆ A. et al. **Adsorption of mycotoxins by organozeolites**. Colloids and Surfaces B, Biointerfaces, 46, 2005, 20–25.

DAVIS, M. E.; LOBO, R. F.; **Zeolite and molecular sieve synthesis**. Chemistry of Materials, 4, 4, 1992, 756–768.

DEER, A., HOWIE, R., WISE, W.S., AND ZUSSMAN, J. ROCK, **Forming Minerals. vol. 4B. Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites**. The Geological Society, London, 2004.

DEOLIN M. H. DA S., FAGNANI H. M. C., ARROYO P. A., BARROS M. A. S. D., **Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes**. Encontro Internacional de Produção Científica, ISBN 978-85-8084-603-4, 2013.

DI BERNARDO, L.; Di BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. **Ensaio de Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água**. São Carlos, SP, 2002.

DZIEDZICKA A., SULIKOWSKI B., HABER M. R-M, **Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite**, Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences. Catalysis Today, 259, 2015, 50–58.

ERSOY, B.; ÇELİK, M. S. **Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono- and multivalent electrolytes**. Microporous and Mesoporous Materials, 55, 2002, 305–312.

GABELICH, C. J.; YUN, T. I.; COFFEY, B. M.; SUFFET, I. H. M.; **Effects of aluminum sulfate and ferric chloride coagulant residuals on polyamide membrane performance**. Desalination, 150, 2002, 15-30.

GEVORKYAN, R. G.; SARGSYAN, H. H.; KARAMYAN, G. G.; KEHEYAN, Y. M.; YERITSYAN, H. N.; HOVHANNESYAN, A. S.; SAHAKYAN, A. A.; **Study of Absorption Properties of Modified Zeolites**. Chemie der Erde – Geochemistry, 62, 3, 2002, 237-242.

GOLOB, V.; VINDER, A.; SIMONIC, A.; **Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents.** *Dyes and Pigments*, 67, 2005, 93-97.

GRANCARIC A.M., TARBUK A., KOVACEK I., **Nanoparticles of activated natural zeolite on textiles for protection and therapy.** *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 15, 2009, 203–210.

GURGUL, J.; KAZIMIERZ Ł.; HNAT, I.; RYNKOWSKI, J.; DZWIGAJ, S.; STANISLAW D., **Identification of iron species in FeSiBEA by DR UV–vis, XPS and Mössbauer spectroscopy: Influence of Fe content.** *Microporous and Mesoporous Materials* 168, 2013, 1–6.

HERBER, H. R.; **Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy.** *Annual Review of Physical Chemistry*, 17, 1966, 261-294.

HENDRICKS, D.; **Fundamentals of water treatment unit process: Physical, chemical and biological.** Taylor & Francis Group, 2011, 884.

HERNÁNDEZ M. A., ROJAS F., PORTILLO R., SALGADO M. A. and CORONA L., **Nanoporosity and Dealuminated Zeolites from Mexico, Properties and Utilization of Natural Zeolites Belgrade,** Depto de Investigación en Zeolitas, Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla, México, 9th International Conference on the Occurrence, Serbia, 8 – 13, 2014.

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*, 49, 2006, 264-270.

HUO, H.; LIN, H.; DONG, Y.; CHENG, H.; WANG, H.; CAO, L.; **Ammonia-nitrogen and phosphates sorption from simulated reclaimed waters by modified clinoptilolite.** *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 229–230.

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*, 275, 2004, 570-576.

JARVIS, P.; JEFFERSON, B.; PARSONS, S. A.; **Floc structural characteristics using conventional coagulation for a high doc, low alkalinity surface water source,** *Water research*, 40, 2006, 2727– 2737.

KASSAEE, M. H.; SHOLL, D. S.; NAIR, S.; **Preparation and Gas Adsorption Characteristics of Zeolite MFI Crystals with Organic-Functionalized Interiors.** *The journal of physical chemistry C*, 2011, 115, 40, 19640–19646

KILIÇ, M. G.; HOSTEN, Ç.; **A comparative study of eletrocoagulation and coagulation of aqueous suspensions of kaolinite powders.** *Journal of Hazardous Materials*, 176, 2010, 735 – 740.

KIMURA, M.; MATSUI, Y.; KONDO, K.; ISHIKAWA T. B.; MATSUSHITA, T. SHIRASAKI, N.; **Minimizing residual aluminum concentration in treated**

water by tailoring properties of polyaluminum coagulants. Water Research, 47, 6, 2013, 2075-2084.

KIM, H. S.; YOON, K. B.; **Preparation and characterization of CdS and PbS quantum dots in zeolite Y and their applications for nonlinear optical materials and solar cell.** Coordination Chemistry Reviews, 263–264, 2014, 239 – 256.

KIWI-MINSKER, L.; BULUSHEV, D. A.; RENKEN, A.; **Active Sites in HZSM-5 with Low Fe-content for the Formation of Surface Oxygen by Decomposing N₂O: Is Every Deposited Oxygen Active?** Journal Catalysis, 219, 2003, 273-285.

KRAGOVIĆ, M.; DAKOVIĆ, A.; SEKULIĆ, Ž.; TRGO, M.; UGRINA, M.; PERIĆ, J.; GATTA, D.; **Removal of lead from aqueous solutions by using the natural and Fe(III)-modified zeolite.** Applied Surface Science, 258, 2012, 3667- 3673.

KRAJIŠNIK D. DAKOVIĆ, A.; MILOJEVIĆ, M.; MALENOVIĆ, A.; KRAGOVIĆ, M.; BOGDANOVIĆ, D. B.; DONDUR, V.; MILIĆ, J.; **Properties of diclofenac sodium sorption onto natural zeolite modified with cetylpyridinium chloride.** Colloids and Surfaces B, Biointerfaces, 83, 2011, 165–172.

KRASNER, S. W.; AMY, G.; **Jar-test evaluations of enhanced coagulation.** Journal - American Water Works Association, 87, 10, 1995, 93-107.

LEE, E. K.; MORAD, N.; TENG, T. T.; POH, T. B.; **Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater.** Chemical Engineering Journal, 203, 2012, 370 – 386.

LI S., LEROY P. , HEBERLING F., DEVAU N., JOUGNOT D., CHIABERGE C., **Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of calcite,** a Journal of Colloid and Interface Science 468, 262–275, 2016.

LIANG, C.Z., SUN, S.P., LI, F.Y., ONG, Y.K., CHUNG, T.S., **Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration.** Journal of Membrane Science, 469, 2014, 306-315.

LIU, J. Y.; WANG, J. G.; LI, N.; ZHAO, H.; ZHOU, H. J.; SUN, P. C.; CHEN, T. H.; **Polyelectrolyte–Surfactant Complex as a Template for the Synthesis of Zeolites with Intracrystalline Mesopores.** Langmuir, 28, 23, 2012, 8600–8607.

LYKLEMA, J.; **Fundamentals of interface and colloid science,** 2, 1995, 3-208.

MALIŃSKA, K.; ZABOCHNICKA-ŚWIĄTEK, M.; **Removal of ammonia by clinoptilolite,** Global NEST Journal, 12, 3, 2010, 256-261.

MARINOS A., STYLIANOU M. A., HADJICONSTANTINOY M. P., INGLEZAKIS V. J., MOUSTAKAS K. G., LOIZIDOU M. D., **Use of natural clinoptilolite for**

the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column. Journal Hazard Materials, 143, 2007, 575–581.

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

MAXIMOVA, N.; DAHL, O.; **Environmental implications of aggregations phenomena: current understanding.** Current Opinion in Colloid & Interface Science. 11, 2006, 246–266.

McCUSKER; LIEBAU, F.; ENGELHARDT, G.; **Nomenclature of Structural and Compositional Characteristics of Ordered Microporous and Mesoporous Materials With Inorganic Hosts, IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry Physical Chemistry Division Commission on.** Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis, 2, 2001, 381–394.

MESQUITA, R. B. R.; RANGEL, O. S. S.; **A sequential injection system for the spectrophotometric determination of calcium magnesium and alkalinity of water samples.** Analytical sciences, 20, 2004, 1205-1210.

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

MIMURA A. M. S.; SALES J. R. C.; JANILSON R. C.; RIBEIRO C.; PINHEIRO P. C.; **Atividades Experimentais Simples Envolvendo Adsorção sobre Carvão,** Química Nova na Escola 32, 1, 2010, 53 - 56.

MISAEELIDES P.; **Application of natural zeolites in environmental remediation: a short review.** Microporous Mesoporous Materials, 144, 2011, 15–18.

MOGHADDAMA, S. S.; MOGHADDAM, M. R. A.; ARAMI, M.; **Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology.** Journal of Hazardous Materials 175, 1–3, 2010, 651–657.

MOLLER, K.; BEIN, T. **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, from Comprehensive Inorganic Chemistry II.** Second Edition, Germany, 7, 2013, 247-285.

MONTANO, P. A.; SEEHR, M. S.; **Magnetism of Iron Pyrite (FeS₂) - A Mossbauer Study in an External Magnetic Field.** Solid State Communications, 20, 1976, 897-898.

MORTIMER, D. A.; **Synthetic Polyelectrolytes- A Review.** Polymer International 25, 1991, 29-41.

MULLET, M.; FIEVET, P.; REGGIANI, J. C.; PAGETTI, R. J.; **Surface electrochemical properties of mixed oxide ceramic membranes" Zeta-potential and surface charge density.** Journal of Membrane Science, 123, 1997, 255-265.

MUSIKAVONG, C.; WATTANACHIRA, S.; MARHABA, T. F.; PAVASANT. P.; **Reduction of organic matter and trihalomethane formation potential in reclaimed water from treated industrial estate wastewater by coagulation.** Journal of Hazardous Materials, B127, 48–57, 2005.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K. S.; TALBOT, B. G.; **Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*.** Water Research, 29, 2, 1995, 703-710.

NO H. K.; MEYERS S. P.; **Application of chitosan for treatment of wastewaters.** Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 163, 2000, 1-27.

OHASHI, A.; ITO, H.; KANAI, C.; IMURA, H.; OHASHI, K. **Cloud point extraction of iron(III) and vanadium(V) using 8-quinolinol derivatives and Triton X-100 and determination of 10–7 mol dm⁻³ level iron(III) in riverine water reference by a graphite furnace atomic absorption spectroscopy.** Journal of Pure and Applied Analytical Chemistry, 65, 2004, 525 – 530.

PAPAIIOANNOU, D. S.; KYRIAKIS, S. C.; PAPASTERIADIS, A.; ROUMBIES, N.; YANNAKOPOULOS, A.; ALEXOPOULOS, C.; **A field study on the effect of in-feed inclusion of a natural zeolite (clinoptilolite) on health status and performance of sows/gilts and their litters,** Research in Veterinary Science, 72, 1, 2002, 51-59.

PEREGO, C.; BAGATIN, R.; TAGLIABUE, M.; VIGNOLA, R. **Zeolites and related mesoporous materials for multi – talented environmental solutions.** Microporous and Mesoporous Materials, 166, 2013, 37 – 49.

PEREIRA, M. L., **Ativação de zeólita natural para preparação de floculante utilizado em tratamento de água,** Dissertação de Mestrado, UEG, Anápolis-GO, 2012.

PÖLLOTH, F. C.; **The safety of synthetic zeolites used in detergents.** Arch Toxicology, 2009, 83, 1, 23-35.

RAMSARAN A. **Desilicated ZSM-5 Zeolite as Catalyst for the Dehydration of ethanol.** PhD. Thesis – Concordia University, 1996.

RENAULT, F.; SANCEY, B.; BADOT, M. P.; CRINI, G. **Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco – friendly approach.** European Polymer Journal, 45, 2009, 1337 – 1348.

REED, T. B.; BRECK, D. W.; **Crystalline Zeolites. II. Crystal Structure of Synthetic Zeolite, Type A.** Journal of the American Chemical Society, 78, 23, 1956, 5972–5977.

RODRIGUEZ - FUENTES G., MENORVAL L.C. DE, REGUERA E., CHAVEZ RIVAS F., **Solid state multinuclear NMR study of iron species in natural and modified clinoptilolite from Tasajera deposit (Cuba).** Microporous and Mesoporous, 111, 1-3, 2008, 577-590.

ROLISON, D. R.; **Zeolite-Modified Electrodes and Electrode-Modified Zeolites** Chemical. Reviews. 1990, 90, 867-878.

ROSS, S.; OLIVIER, J. P.; **On Physical Adsorption. XII. The Adsorption Isotherm And The Adsorptive Energy Distribution Of Solids.** Journal of Physical Chemistry, 65 (4), 1961, 608–615.

SABESP, **Norma Técnica Sabesp, NTS : 010**, São Paulo, 2001.

SAHNER K., HAGEN G., SCHONAUER D., REI S., MOOS R. **Zeolites versatile materials for gas sensors.** Solid State Ionics, 179, 2008, 2416–2423.

SALESA, S. T.; **Estudo de Tratabilidade Físico-Química com uso de Taninos Vegetais em Água de Abastecimento e de Esgoto.** Dissertação de Mestrado, Fiocruz, 1999.

SARIOGLU, M.; **Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite,** Separation Purification Technology. 41 (1), 2005, 1–11.

SCHEVCHENKO, T.; AMELENKO, E.; **Modifier for polyelectrolytic Flocculants.** United States Patent Application and publication, US 2005/0092689 A1. 2005.

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, 358, 2011, 62–67.

SHANNON, M. A.; BOHN, P. W.; ELIMELECH, M.; GEORGIADIS, J. G.; BENITO J. MARINÁS, B. J.; MAYES, A. M.; **Science and technology for water purification in the coming decades.** Nature, 452, 2007, 301-310.

SHRESTHA, S.; KAZAMA, F.; **Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin, Japan.** Environmental Modelling & Software, 22, 2007, 464-475.

SILVA, M. R., Araújo, F. F., Gontijo, M. R. F., Polegato, P. H., **Análise por Espectroscopia Mössbauer do Composto a Base de Banbfe - 18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 24 a 28 de Novembro de 2008, Porto de Galinhas, PE, Brasil.**

SINGH L. H., GOVINDARAJ R., AMARENDRA G., SUNDAR C.S., **Atomic scale study on the thermal evolution of local structure and magnetic properties in oleic acid coated iron oxide nanoparticles,** Journal Physical Chemistry, 117, 2013, 25042–25051.

SINGH L. H., GOVINDARAJ R., AMARENDRA G., SUNDAR C.S., **Local structure and magnetic properties of cubic iron oxide nanoparticles formed in zeolite as deduced using Mössbauer spectroscopy,** Applied Physical Letters, 103, 2013, 193104 (1)–193104(5).

SOMASUNDARAN, P.; RUNKANA, V.; KAPUR, P. C.; **Flocculation and dispersion of colloidal suspensions by polymers and surfactants: experimental and modeling studies.** Coagulation and Flocculation, 2^a ed. 767–804, 2005.

STACKELBERG, P. E.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S.; HENDERSON, K. A.; REISSMAN, D. B.; **Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-watertreatment plant.** Science of the Total Environment, 329, 2004, 99–113.

STEINER, N.; HEARTH, G.; FISHER, W.; REDLOF, H.; **Ecofriendly cationic polyelectrolytes.** United States Patent US 7, 375, 173 B2; 2008.

TAO, Y.; KANO, H.; ABRAMS, L.; KANEKO, K.; **Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications.** Chemical Review, 106, 2006, 896–910.

TEH, C. Y.; BUDIMAN, P. M.; SHAK, K. P. Y.; WU, T. Y.; **Recent Advancement of Coagulation–Flocculation and Its Application in Wastewater.** Treatment Industrial & Engineering Chemistry Research, 55, 16, 2016, 4363–4389.

THEODORO, J. D. P.; LENZ, G. F.; ZARA, R. F.; BERGAMASCO, R.; **Coagulants and Natural Polymers: Perspectives for the Treatment of Water.** Plastic and Polymer Technology, 2, 3, 2013, 55 – 62.

VALDÉS, M. G.; PÉREZ-CORDOVES, A. I.; DÍAZ-GARCÍA, M. E.; **Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry.** Trends in Analytical Chemistry, 25, 2006, 24 – 30.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P.; **A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters.** Journal of Environmental Management, 93, 2012, 154 - 168.

VUONG, G. T.; HOANG, V. T.; NGUYEN, D. T.; DO, T. O.; **Synthesis of nanozeolites and nanozeolite-based FCC catalysts and their catalytic activity in gas oil cracking reaction.** Applied Catalysis A: General, 2010, 382, 231–239.

VYAS, V. G.; HASSAN, M. M.; VINDHANI, S. I.; PARMAR, H. J.; BHALANI, V. M.; **Physicochemical and Microbiological Assessment of Drinking Water from Different Sources in Junagadh City.** India American Journal of Microbiological Research 3, 4, 2015, 148-154.

WANDREY, C.; JAEGER, W.; **Synthesis of poly-electrolytes. 6. Copolymerization of dimethyl diallyl ammonium-chloride and acryl amide.** Acta Polymerica, 36, 2, 1985, 100–102.

WANG, S.; PENG, Y.; **Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment.** Chemical Engineering Journal, 156, 1, 2010, 11–24.

WEE, S. L.; TYE, C. T.; BHATIA, S.; **Membrane separation process—Pervaporation through zeolite membrane.** Separation and Purification Technology, 63, 3, 2008, 500–516.

WISE W.S., in: C. Colella (Ed.), **Handbook of Natural Zeolite**, De Frede Editore, 2013, 59–77.

YANG, M.; NEUBAUER, C. M.; JENNINGS, H. M.; **Interparticle Potential and Sedimentation Behavior of Cement Suspensions Review and Results from Paste.** Advanced Cement Based Materials. 5, 1997, 1-7.

YATES, D. E.; LEVINE, S.; HEALY, T. W.; **Site-binding Model of the Electrical Double Layer at the Oxide/ Water interface.** Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 1, 70, 1974, 1807-1818.

YILMAZ; B.; MÜLLER, U.; **Catalytic Applications of Zeolites in Chemical Industry.** Topics in Catalysis, 52, 2009, 888–895.

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

ZHRIM, A. Y.; TIZAOUI, C.; HILAL, N.; **Coagulation with polymers for nanofiltration pretreatment of highly concentrated dyes: A review,** Desalination, 266, 2011, 1-16.

ZICOVICH-WILSON, C. M.; CORMA, A.; VIRUELA, P.; **Electronic Confinement of Molecules in Microscopic Pores. A New Concept Which Contributes to the Explanation of the Catalytic Activity of Zeolites.** Journal Physical Chemistry, 98, 42, 1994, 10863–10870.

APÊNDICE A

DOSAGEM DE SULFATO			
TURBIDEZ	DOSAGEM DE SULFATO DE ALUMÍNIO mg L⁻¹		
	MÍNIMA	MÁXIMA	MÉDIA
5	2,5	5,5	5
10	5	17	10
15	8	20	14
20	11	22	17
40	13	25	19
60	14	28	21
80	15	30	22
100	16	32	24
150	18	39	27
200	19	42	30
300	21	56	36
400	22	62	39
500	23	70	42

APÉNDICE B

Ensaio 1 - Turbidez Inicial: 28,4 UT

Água Bruta	Água Bruta + 12mg/L $Al_2(SO_4)_3$	Água Bruta + 12mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 4mg/L ZFe	Água Bruta + 12mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 5mg/L ZFe	Água Bruta + 12mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 6mg/L ZFe	Água Bruta + 12mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 8mg/L ZFe	Água Bruta + 12mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 10mg/L ZFe
pH = 6,80	pH = 8,0	pH = 8,0	pH = 8,0	pH = 7,90	pH = 8,0	pH = 8,0
Temp. = 21,7°C	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Alcal. = 20 mg/L $CaCO_3$	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Turb. = 28,4 UT	Turb. = 3,35 UT	Turb. = 1,23 UT	Turb. = 1,21 UT	Turb. = 0,75 UT	Turb. = 0,72 UT	Turb. = 0,60 UT
Cor = 87,5 UH	Cor = 12,3 UH	Cor = 9,7 UH	Cor = 9,3 UH	Cor = 8,1 UH	Cor = 7,1 UH	Cor = 5,0 UH

Ensaio 2 - Turbidez Inicial: 41,2 UT

Água Bruta	Água Bruta + 12mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Água Bruta + 12mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + 4mg/L ZFe	Água Bruta + 12mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + 5mg/L ZFe	Água Bruta + 12mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + 6mg/L ZFe	Água Bruta + 12mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + 8mg/L ZFe	Água Bruta + 12mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ +10mg/L ZFe
pH = 7,37	pH = 7,30	pH = 7,30	pH = 7,35	pH = 7,30	pH = 7,30	pH = 7,30
Temp. = 23°C	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Alcal. = 32 mg/L CaCO_3	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Turb. = 41,2 UT	Turb. = 9,57 UT	Turb. = 5,83 UT	Turb. = 5,20 UT	Turb. = 4,57 UT	Turb. = 3,65 UT	Turb. = 3,10 UT
Cor = 154 UH	Cor = 28,7 UH	Cor = 9,6 UH	Cor = 8,9 UH	Cor = 7,9 UH	Cor = 5,6 UH	Cor = 4,8 UH

Ensaio 3 - Turbidez Inicial: 43,1 UT

Água Bruta	Água Bruta + 13mg/L $Al_2(SO_4)_3$	Água Bruta + 13mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 4mg/L ZFe	Água Bruta + 13mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 5mg/L ZFe	Água Bruta + 13mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 6mg/L ZFe	Água Bruta + 13mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 8mg/L ZFe	Água Bruta + 13mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 10mg/L ZFe
pH = 7,54	pH = 7,47	pH = 7,47	pH = 7,33	pH = 7,33	pH = 7,37	pH = 7,48
Temp. = 22,8°C	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Alcal. = 38 mg/L $CaCO_3$	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Turb. = 43,1 UT	Turb. = 5,90 UT	Turb. = 4,80 UT	Turb. = 2,74 UT	Turb. = 2,56 UT	Turb. = 2,33 UT	Turb. = 1,41
Cor = 132 UH	Cor = 5,8 UH	Cor = 4,0 UH	Cor = 1,6 UH	Cor = 2,0 UH	Cor = 2,0 UH	Cor = 1,9 UH

Ensaio 4 – Turbidez Inicial: 47,3 UT

Água Bruta	Água Bruta + 13mg/L $Al_2(SO_4)_3$	Água Bruta + 13mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 4mg/L ZFe	Água Bruta + 13mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 5mg/L ZFe	Água Bruta + 13mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 6mg/L ZFe	Água Bruta + 13mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 8mg/L ZFe	Água Bruta + 13mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 10mg/L ZFe
pH = 7,25	pH = 7,50	pH = 7,49	pH = 7,49	pH = 7,50	pH = 7,48	pH = 7,50
Temp. = 20,7°C	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Alcal. = 37 mg/L $CaCO_3$	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Turb. = 47,3 UT	Turb. = 1,05 UT	Turb. = 0,79 UT	Turb. = 0,70 UT	Turb. = 0,63 UT	Turb. = 0,50 UT	Turb. = 0,42 UT
Cor = 81,1 UH	Cor = 4,1 UH	Cor = 2,8 UH	Cor = 2,5 UH	Cor = 1,5 UH	Cor = 0,8 UH	Cor = 0,7 UH

Ensaio 5 – Turbidez Inicial: 52,4 UT

Água Bruta	Água Bruta + 13mg/L $Al_2(SO_4)_3$	Água Bruta + 13mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 4mg/L ZFe	Água Bruta + 13mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 5mg/L ZFe	Água Bruta + 13mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 6mg/L ZFe	Água Bruta + 13mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 8mg/L ZFe	Água Bruta + 13mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 10mg/L ZFe
pH = 7,12	pH = 7,25	pH = 7,25	pH = 7,30	pH = 7,30	pH = 7,30	pH = 7,30
Temp. = 22,4°C	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Alcal. = 28 mg/L $CaCO_3$	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Turb. = 52,4 UT	Turb. = 5,98 UT	Turb. = 1,35 UT	Turb. = 1,22 UT	Turb. = 1,02 UT	Turb. = 0,96 UT	Turb. = 0,74 UT
Cor = 96 UH	Cor = 16,5 UH	Cor = 7,3 UH	Cor = 6,9 UH	Cor = 4,8 UH	Cor = 3,5 UH	Cor = 1,4 UH

Ensaio 6 – Turbidez Inicial: 58,5 UT

Água Bruta	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 4mg/L ZFe	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 5mg/L ZFe	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 6mg/L ZFe	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 8mg/L ZFe	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 10mg/L ZFe
pH = 7,36	pH = 8,00	pH = 8,00	pH = 8,00	pH = 8,00	pH = 8,02	pH = 8,02
Temp. = 23°C	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Alcal. = 20 mg/L $CaCO_3$	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Turb. = 58,5 UT	Turb. = 3,58 UT	Turb. = 1,53 UT	Turb. = 1,32 UT	Turb. = 0,98 UT	Turb. = 0,57 UT	Turb. = 0,44 UT
Cor = 71,2 UH	Cor = 4,3 UH	Cor = 2,9 UH	Cor = 2,1 UH	Cor = 1,6 UH	Cor = 1,1 UH	Cor = 0,9 UH

Ensaio 7 – Turbidez Inicial: 59,8UT

Água Bruta	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 4mg/L ZFe	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 5mg/L ZFe	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 6mg/L ZFe	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 8mg/L ZFe	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 10mg/L ZFe
pH = 8,09	pH = 7,60	pH = 7,60	pH = 7,58	pH = 7,60	pH = 7,60	pH = 7,60
Temp. = 23°C	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Alcal. = 30 mg/L $CaCO_3$	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Turb. = 59,8 UT	Turb. = 7,68 UT	Turb. = 2,91 UT	Turb. = 2,33 UT	Turb. = 1,88 UT	Turb. = 1,83UT	Turb. = 1,45 UT
Cor = 84,9 UH	Cor = 13,4 UH	Cor = 4,6 UH	Cor = 4,4 UH	Cor = 4,1 UH	Cor = 3,9 UH	Cor = 3,0 UH

Ensaio 8 – Turbidez Inicial: 73,5 UT

Água Bruta	Água Bruta + 15mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Água Bruta + 15mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + 4mg/L ZFe	Água Bruta + 15mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ +5mg/L ZFe	Água Bruta + 15mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ +6mg/L ZFe	Água Bruta + 15mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ +8mg/L ZFe	Água Bruta + 15mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + 10mg/L ZFe
pH = 7,65	pH = 7,30	pH = 7,30	pH = 7,31	pH = 7,31	pH = 7,30	pH = 7,30
Temp. = 23°C	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Alcal. = 35 mg/L CaCO_3	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Turb. = 73,5 UT	Turb. = 8,70 UT	Turb. = 3,80 UT	Turb. = 3,76 UT	Turb. = 3,59 UT	Turb. = 2,90 UT	Turb. = 2,48 UT
Cor = 197 UH	Cor = 12,4 UH	Cor = 6,3 UH	Cor = 5,2 UH	Cor = 5,0 UH	Cor = 3,7 UH	Cor = 3,1 UH

APÊNDICE C

ENSAIO pH 5,00 – Turbidez Inicial: 62,4 UT

Água Bruta	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 4mg/L ZFe	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 5mg/L ZFe	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 6mg/L ZFe	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 8mg/L ZFe	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 10mg/L ZFe
pH = 7,34	pH = 5,00	pH = 5,00	pH = 5,02	pH = 5,00	pH = 5,00	pH = 5,01
Temp. = 23°C	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Alcal. = 20 mg/L $CaCO_3$	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Turb. = 62,4 UT	Turb. = 10,2 UT	Turb. = 9,0 UT	Turb. = 6,86 UT	Turb. = 6,20 UT	Turb. = 5,76 UT	Turb. = 5,34 UT
Cor = 81,4 UH	Cor = 19,6 UH	Cor = 11,5 UH	Cor = 9,8 UH	Cor = 9,3 UH	Cor = 9,2 UH	Cor = 8,6 UH

ENSAIO pH 10,00 – Turbidez Inicial: 68,3 UT

Água Bruta	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 4mg/L ZFe	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 5mg/L ZFe	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 6mg/L ZFe	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 8mg/L ZFe	Água Bruta + 14mg/L $Al_2(SO_4)_3$ + 10mg/L ZFe
pH = 7,37	pH = 10,01	pH = 10,00	pH = 10,02	pH = 10,00	pH = 10,00	pH = 10,01
Temp. = 23°C	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Alcal. = 24 mg/L $CaCO_3$	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Turb. = 68,3 UT	Turb. = 12,0 UT	Turb. = 9,80 UT	Turb. = 7,20 UT	Turb. = 6,57 UT	Turb. = 6,10 UT	Turb. = 5,32 UT
Cor = 87,1 UH	Cor = 21,2 UH	Cor = 12,1 UH	Cor = 10,0 UH	Cor = 9,4 UH	Cor = 9,1 UH	Cor = 8,3 UH

APÊNDICE D

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>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}
1	1	0	7.46	11.857	4	4.7	4	4	0	30.15	2.964	4	0.38	-7	3	2	38.92	2.258	4	0.42
0	2	0	9.88	8.055	2	100.0	3	5	0	30.15	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	2.125	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	2.108	4	0.42
-1	3	1	19.30	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	22.38	3.976	4	49.2	6	0	0	34.00	2.637	2	0.27	6	2	1	43.36	2.086	4	3.4
4	0	0	22.48	3.965	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	3.962	4	37.2	-3	5	2	35.21	2.549	4	0.74	3	7	1	44.07	2.055	4	1.6
-4	2	1	22.71	3.916	4	21.0	-1	6	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	0.93	8	0	0	45.80	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	0.25	-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	1.2	-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	26.68	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	6	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	47.25	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	3.076	4	1.0	-6	4	2	38.50	2.338	4	0.44	-2	6	3	48.22	1.894	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	48.69	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	1.898	4	0.48
-6	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	49.09	1.835	4	0.98
1	5	1	30.05	2.973	4	26.4	-6	0	3	39.69	2.260	2	0.67	-7	5	3	49.97	1.825	4	0.77

