

ALCALINIDADE E DUREZA DAS ÁGUAS NATURAIS

Processos de redução da dureza

ESTANISLAU BLUMBERG

JOSÉ M. DE AZEVEDO NETTO

Engenheiros do D.A.E.

CONSIDERAÇÕES GERAIS

Na natureza a água nunca é encontrada em estado de absoluta pureza.

A água de chuva, que mais se aproxima da água pura, contém pequenas quantidades de matéria orgânica e gases dissolvidos da atmosfera.

A composição do solo, sobre o qual ou através do qual ela escôa quando cai na terra, determina as impurezas adicionais que ela absorve.

Desde os tempos primitivos a água foi considerada como o melhor dos solventes. Os antigos filósofos gregos consideravam que tôdas as coisas tinham rigem na água e para ela voltavam. Esta crença, sem dúvida, era baseada na observação de que quasi tôdas as substâncias se dissolvem na água, em maior ou menor grau, deixando um resíduo de minerais na evaporação.

Praticamente a água exerce uma ação dissolvente sobre tôdas as espécies minerais, mas ataca também as substâncias orgânicas.

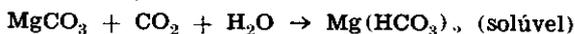
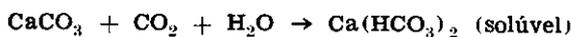
A superfície da crosta terrestre contém grande quantidade de sais minerais, tais como: carbonatos e sulfatos de cálcio e magnésio, que são dissolvidos pela água. As águas profundas, geralmente, contém mais substâncias minerais dissolvidas do que as águas de superfície, mas menor quantidade de matérias em suspensão, estas últimas sendo removidas na penetração ou filtração da água através da terra.

COMPOSIÇÃO DAS ÁGUAS NATURAIS

Do que foi dito, concernente à ação dissolvente da água, torna-se evidente que as águas naturais podem conter quasi tôdas as substâncias em solução. Quando cai a água na forma de chuva, ela não somente lava parcialmente a atmosfera carregada de poeira e bactérias, mas também dissolve os gases normalmente presentes, e quando alcança a terra, já se encontra saturada com oxigênio, nitrogênio e pequenas quantidades de amônia. Esta água misturando-se com a matéria orgânica em decomposição que está sempre presente na superfície da terra, torna-se ainda mais carregada de CO_2 e outros produtos de decomposição, iniciando assim, sua viagem através das camadas da terra, para formar os lençóis subterrâneos. É devido a êsse conteúdo de CO_2 , a grande ação dissolvente da água sobre as rochas calcáreas.

O cálcio, que é o principal constituinte causador da dureza na água, é proveniente de três fontes principais: Pedra calcárea (CaCO_3), gypsum e cloreto de cálcio. *A pedra calcárea é solúvel na água na proporção de 13 ppm. Na presença de CO_2 a solubilidade pode aumentar para 1000 ppm. Gypsum (CaSO_4) é solúvel na proporção de 2000 ppm e o cloreto de cálcio é tão al-*

tamente solúvel que pode tornar a água absolutamente imprópria para a alimentação. O magnésio é encontrado nas águas naturais em concentrações de 5 a 20% sobre o teor de cálcio:



Alcalinidade relativamente alta e dureza baixa, bem como, a presença de sílica, alumina e possivelmente ferro e manganês, são característicos de águas primárias, isto é, águas que estiveram em contácto com rochas primárias da crosta terrestre: os granitos, basaltos e gneisses. As águas secundárias são aquelas que estiveram em contácto com rochas secundárias, isto é, rochas formadas pela decomposição das rochas primárias. As rochas secundárias incluem as pedras calcáreas, dolomites etc. Água em contácto com essas rochas tornam-se impregnadas com bicarbonatos de cálcio e magnésio e com cloretos que causam dureza.

O ferro é mantido em solução nas águas profundas no estado de bicarbonato ferroso ($\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$), que só é solúvel na ausência de oxigênio. Na presença de oxigênio o bicarbonato ferroso é rapidamente oxidado para hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{HO})_3$) que é altamente insolúvel. A presença de ferro nas águas é comum devido à larga distribuição do ferro como hematita (Fe_2O_3), na natureza, e à sua solução pelas águas contendo CO_2 .

No quadro seguinte estão indicados os compostos mais comuns, presentes nas águas naturais:

	Compostos	Fórmula química
1	Bicarbonato de cálcio	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
2	Carbonato de cálcio	CaCO_3
3	Sulfato de cálcio	CaSO_4
4	Cloreto de cálcio	CaCl_2
5	Nitrato de cálcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
6	Bicarbonato de magnésio	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
7	Sulfato de magnésio	MgSO_4
8	Carbonato de magnésio	MgCO_3
9	Cloreto de magnésio	MgCl_2
10	Carbonato de sódio	Na_2CO_3
11	Cloreto de sódio	NaCl
12	Sulfato de sódio	Na_2SO_4
13	Bicarbonato ferroso	$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$

Outras substâncias podem ser encontradas em pequenas quantidades, tais como: potássio, sílica, manganês, alumínio, amônia, flúor, bário, bromo e iodo.

Todas essas substâncias ocorrem em estado de combinação ou apresentam-se livres, como elementos.

Além disso as águas naturais de superfície contêm uma variedade de micro-organismos, dependendo do clima, substâncias nutritivas etc..

ALCALINIDADE DAS ÁGUAS NATURAIS

A alcalinidade das águas naturais é devida principalmente à presença de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, e em alguns casos também a fosfatos, boratos e silicatos.

Frequentemente a alcalinidade da água é devida somente aos bicarbonatos de cálcio e magnésio, de forma que a alcalinidade nesse caso é igual à dureza, tendo sempre em vista que a dureza é devida aos sais de cálcio e magnésio. Ex-

ceituam-se os casos em que os bicarbonatos de sódio e potássio contribuem para a alcalinidade sem influenciar a dureza; neste caso a alcalinidade excederá a dureza.

Na prática a determinação da alcalinidade das águas pode ser feita com o uso de indicadores, idênticos em princípio, aos que se empregam no ensaio do pH. A diferença, entretanto, é que o grau de alcalinidade é mantido determinando-se a quantidade de ácido normal necessária para neutralizar a alcalinidade.

As soluções diluídas de "bicarbonatos" têm valores de pH de aproximadamente 8. Os carbonatos normais e os hidróxidos produzem pH acima de 8.

O indicador fenolftaleína é incolor em pH inferior a 8,3, mas adquire coloração rósea com pH entre 8,3 e 10, e portanto serve para indicar alcalinidade devida aos carbonatos normais e hidróxidos.

As soluções diluídas de CO_2 têm um pH próximo de 4,0, os valores inferiores a 4, sendo mais devidos aos ácidos minerais livres do que ao CO_2 e bicarbonatos, e assim as águas alcalinas possuem pH acima de 4.

O indicador metilorange muda de cor de alaranjado para vermelho, em $\text{pH} = 4,4$ ou próximo de 4, e portanto, mostra a alcalinidade de bicarbonatos e indica a acidez, devida a ácidos minerais livres.

O quadro abaixo, baseado na concentração dos ions de H, (pH), e subdividido em quatro zonas distintas com respeito à acidez e alcalinidade das águas, torna mais fácil a compreensão do assunto.

pH	Zonas	
14 13 12 11 10	4. ^a	pH acima de 9,4 Alcalinidade de <i>hidratos</i> e <i>carbonatos</i> normais Bicarbonatos = 0 CO_2 livre = 0 Alcalinidade cáustica
9,4 9 8,3	3. ^a	pH de 8,3 a 9,4 Alcalinidade de <i>carbonatos</i> e <i>bicarbonatos</i> Alcalinidade cáustica = 0; CO_2 livre = 0
8 7 6 5 4,4	2. ^a	pH entre 4,4 e 8,3 Alcalinidade devida inteiramente aos <i>bicarbonatos</i> CO_2 livre: presente <i>Carbonatos normais</i> : ausentes
4 3 2 1	1. ^a	pH abaixo de 4,4 Presença de <i>ácids</i> mineral

A 4.^a zona não corresponde às águas naturais, mas às águas tratadas com alcali cáustico, tal como a cal que reage com o CO_2 e bicarbonatos para formar carbonatos normais. O excesso de cal produz alcalinidade cáustica.

TITULAÇÃO DE UMA AMOSTRA D'ÁGUA

Os processos de determinação da alcalinidade, usando-se ácido "standard", fenolftaleína e metil-orange como indicadores, pode ser discutido em termos do quadro.

Para ilustração, vamos admitir que a amostra examinada acusou um pH de 8,5. De acôrdo com o quadro podem existir carbonatos e bicarbonatos. Adicionando-se fenolftaleína, verificamos a mudança para coloração rósea.

O ácido é adicionado até desaparecer a coloração rósea, o que acontecerá quando o pH cair para 8,3. A quantidade de ácido empregada será a alcalinidade à fenolftaleína.

Numa outra porção de amostra adicionamos metilorange. Produz-se uma coloração amarelo-alaranjada com o pH de 8,5. O ácido standard é adicionado até que o metilorange mude de côr amarela para vermelho, o que se dá no pH 4,4.

O ácido empregado para êsse fim representa a quantidade requerida para neutralizar tôda a alcalinidade da água, e assim seria a medida da alcalinidade total.

Os dois valores (alc. à fenolft. e ao metilor.) podem ser usados para calcular os três tipos possíveis de alcalinidade que são:

Alcalinidade cáustica, carbonatos e bicarbonatos.

ALCALINIDADE CÁUSTICA

Vamos admitir, por exemplo, que sòmente a alcalinidade cáustica está presente (pH acima de 9,4). O ácido reagirá com a alcalinidade cáustica para formar sal neutro:



A fenolftaleína mudará de róseo para incolor quando essa reação fôr completa, o que se dará no pH 8,3. Uma ou duas gôtas de ácido abaixaria o pH para 4,3 porque não existe mais nenhum alcali para reagir com o ácido adicionado. Êste ácido adicionado mudaria a côr do metilorange de alaranjado para róseo avermelhado.

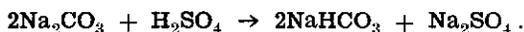
Portanto, a mesma quantidade de ácido ajuntada à água que possui alcalinidade cáustica mudaria a côr de ambos os indicadores, ou em outras palavras, a alcalinidade à fenolftaleína e ao metilorange são iguais.

Por isso, quando a alcalinidade à fenolftaleína, fôr igual à alcalinidade ao metilorange, só existe alcalinidade cáustica.

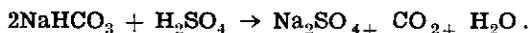
A alcalinidade à fenolftaleína é usualmente representada por "P" e a alcalinidade total ou ao metilorange, por "T".

ALCALINIDADE DEVIDA AOS CARBONATOS:

Uma amostra de água contém por exemplo, sòmente carbonatos. Quando se adiciona H_2SO_4 , usando-se como indicador a fenolftaleína, esta se torna incolor quando todo o carbonato fôr transformado em bicarbonato:



A adição de mais ácido, entretanto, transforma o bicarbonato em mais sulfato e CO_2 :



Verificamos, pois, que duas vêzes mais ácido é necessário para a reação completa.

Portanto, a alcalinidade é devida somente aos carbonatos normais quando a alcalinidade à fenolftaleína é exatamente a metade da alcalinidade total, ou ao metilorange:

$$P = \frac{T}{2}$$

ALCALINIDADE DEVIDA AOS BICARBONATOS:

Admitindo-se que numa amostra de água exista somente bicarbonatos, o pH estará compreendido entre 4,4 e 8,3 devendo existir CO_2 livre.

A fenolftaleína será incolor quando adicionada à amostra, sendo portanto ácido a esse indicador. Empregando-se metilorange, verificamos que a mudança de coloração de alaranjado para vermelho se opera quando todo o bicarbonato fôr neutralizado, transformando-se em sulfatos neutros e CO_2 :



Neste caso, vimos que a alcalinidade à fenolftaleína = 0 e a alcalinidade dos bicarbonatos é igual à total ou à do metilorange.

Vamos ilustrar o cálculo dos diversos tipos de alcalinidade com exemplos:

1 — Alc. à fenolftaleína	= 0
Alc. ao Metilorange	= 18,5 ppm
Portanto, alcalinidade cáustica	= 0
carbonatos	= 0
bicarbonatos	= 18,5 ppm

2 — P	= 28 ppm
T	= 86 ppm, portanto temos:
Alc. cáustica	= 0
Alc. de carbonatos	= 56 ppm
Alc. bicarbonatos $86 - (2 \times 28)$	= 30 ppm

3 — Quando a alcalinidade à fenolft. é exatamente a metade de metilorange:

P	= 72 ppm
T	= 144 ppm, portanto:
Bicarbonatos: 0	= 0
Alc. cáustica: 0	= 0
Carbonatos: 144 ppm	= 144 ppm

4 — Quando a alcalinidade à fenolft. é maior que a metade da alcal. ao metilorange, a alcalinidade cáustica é duas vezes a alcal. à fenolft. menos a alc. ao metilorange; a alcalinidade de carbonatos é duas vezes a diferença entre a fenolft. e metilor. e a alc. de bicarbonatos é 0. Exemplo:

P	= 150 ppm
T	= 195 ppm
Alc. cáustica : $2 \times 150 - 195$	= 104 ppm
Alc. carbonatos: $(195 - 150) \times 2$	= 90 ppm

5 — Quando a alcalinidade ao metilorange e à fenolftaleína são iguais, só existe alcalinidade cáustica.

PROPORÇÕES DAS SUBSTÂNCIAS ALCALINAS EM TERMOS
DOS TRÊS TIPOS DE ALCALINIDADE (*)

Resultados da titulação:	Quantidades de alcalis presentes como:		
	Hidratos	Carbonatos	Bicarbonatos
P = O	0	0	T
2P T	0	2P	T — 2P
2P = T	0	2P	0
2P T	2P — T	2 (T — P)	0
P = T	T	0	

P = alcalinidade à fenolftaleína.

T = alcalinidade ao metllorange.

DUREZA

A dureza das águas é devida à presença de compostos de Cálcio e Magnésio, entre os quais:

- 1 — Bicarbonatos de cálcio (solução de CaCO_3 , pedra calcárea, em águas contendo CO_2).
- 2 — Bicarbonatos de magnésio (solução de magnesita, MgCO_3 , em águas contendo CO_2).
- 3 — Sulfato de cálcio (na forma de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, conhecido como gypsum).
- 4 — Sulfato de magnésio (na forma de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, conhecido como sal de Epson).

Algumas vezes são também encontrados cloretos e nitratos de cálcio e magnésio.

A dureza constituída pelos bicarbonatos de cálcio e magnésio se denomina frequentemente *dureza temporária*, e a formada por sulfatos, cloretos e nitratos, *dureza permanente*. A soma das duas constitui a dureza total. A dureza permanente é relacionada a "incrustantes".

A dureza temporária pode facilmente ser removida por um simples processo de ebulção, enquanto que a dureza permanente só poderá ser removida por um processo de tratamento adequado.

DUREZA E ALCALINIDADE

As duas qualidades são devidas a compostos como indicam o quadro resumido abaixo:

Característica	Principais responsáveis	Com. secundários
Alcalinidade	Hidróxidos Carbonatos Bicarbonatos } De Ca, Mg + Bicarbonatos Na, K	Fosfatos, boratos, silicatos
Dureza { Temporária Permanente	Carbonatos Bicarbonatos } De Ca, Mg Sulfatos	Cloretos e nitratos

(*) — NOTA: — Este processo muito embora seja o mais usual, não apresenta grande precisão, baseando-se em hipóteses que carecem de rigôr científico.

CLASSIFICAÇÃO DA DUREZA

Segundo o Serviço Geológico Americano, a dureza das águas para fins domésticos ou uso industrial pode ser classificada como segue:

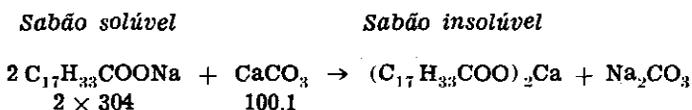
Classificação da dureza das águas (Serviço Geológico Americano)

Classe	Dureza, ppm	Classificação
1	0 a 55	Mole
2	56 a 100	Levemente dura
3	101 a 200	Moderadamente dura
4	201 a 500	Muito dura

Na região de São Paulo a dureza das águas é bastante baixa, classificando-se na categoria I. As águas mais duras do Estado são utilizadas na cidade de Pompéia (300 ppm), onde existe uma instalação para redução de dureza — pelos zeólitos.

As substâncias que produzem dureza reagem com o sabão formando compostos insolúveis. A espuma só aparece depois de completada a precipitação dos sais responsáveis pela dureza.

A reação que se passa é a seguinte:



Observa-se que 100,1 partes de CaCO_3 destroem 608 partes de sabão puro, formando um precipitado que não espuma, e portanto não possui propriedade detergente.

Os sabões comerciais geralmente contêm 50% de sabão puro; portanto o desperdício de sabão com água de 100 ppm de dureza seria de 1216 g, ou sejam, mais de Cr\$ 50,00 por metro cúbico de água usada.

As desvantagens econômicas das águas duras são grandes. Além do prejuízo causado pelo desperdício do sabão, ela é nociva em muitas atividades industriais, especialmente na alimentação de caldeiras, devido às incrustações, corrosão perigo de acidentes e desperdício de combustível.

Na lavagem de roupas, o grumo de sabão insolúvel adere ao tecido, tornando-se difícil a remoção; combina com a gordura dos pratos, dificultando a sua limpeza; produz depósitos nas paredes das banheiras, depósitos de difícil remoção, e tem um efeito irritante sobre a pele.

DETERMINAÇÃO DA DUREZA

Há vários processos para se determinar a dureza das águas; o mais simples e rápido é o processo da titulação da amostra com uma solução standard de sabão. Enquanto não for adicionado à amostra suficiente sabão para reagir com todo o cálcio e magnésio presentes, a espuma não poderá ser produzida. Portanto, a concentração de cálcio e magnésio pode ser avaliada medindo-se a quantidade de sabão necessária para produzir a espuma.

MÉTODOS DE EXPRESSAR OS RESULTADOS NA DETERMINAÇÃO DA DUREZA

Os americanos exprimem os resultados em ppm, em termos de carbonato de cálcio. As relações entre os vários métodos são indicadas no quadro abaixo.

	ppm ou mg/l	grain/US gal.	graus Clark	graus Francês.	graus Alemães
ppm ou mg/l	1	0,058	0,07	0,10	0,056
grains/US gal	17,1	1,00	1,2	1,71	0,96
graus Clark	14,3	0,83	1,0	1,43	0,80
graus franceses	10,0	0,583	0,7	1,00	0,56
graus alemães	17,8	1,04	1,25	1,78	1,00

REDUÇÃO E REMOÇÃO DA DUREZA

A redução ou remoção da dureza é um tratamento especial a que se submetem as águas, para eliminar ou reduzir os compostos que dão origem à dureza.

A remoção da dureza é essencialmente um problema econômico e ao se projetar uma instalação de tratamento deve-se contrabalançar o maior custo da água corrigida com as economias que a água tratada poderia trazer.

Essas economias se classificam:

- Menor consumo de sabão;
- Menores gastos de conservação e aproveitamento de caldeiras e nos sistemas de água quente;
- Economia produzida pela menor destruição de roupas e tecidos que se lavam com água mole, assim como as louças e outros utensílios de cozinha.

No que diz respeito ao consumo de sabão, um autor americano diz que uma família de 5 pessoas usando água de 80 ppm de dureza em vez de outra com 270 ppm, economiza somente em sabão cerca de 50 dólares anualmente.

Hoover formulou uma equação para determinar o grau de dureza de uma água natural, cuja remoção de dureza até 75 ppm (dureza final) paga economicamente o custo do tratamento apenas com a economia que se verifica no consumo de sabão:

$$X = \frac{C - 75 D + 75 F}{F - D}$$

X : Dureza da água natural, em ppm, o tratamento da qual será pago somente pela economia de sabão;

75 : Dureza final da água em ppm, conseguida com o tratamento;

F : Consumo de sabão por habitante e por ano, por cada ppm de dureza;

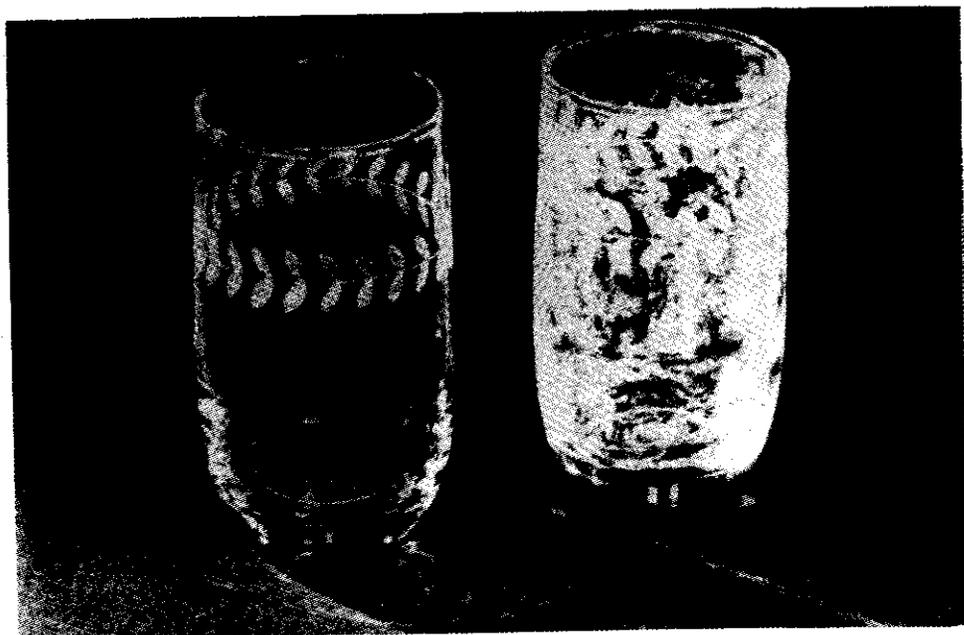
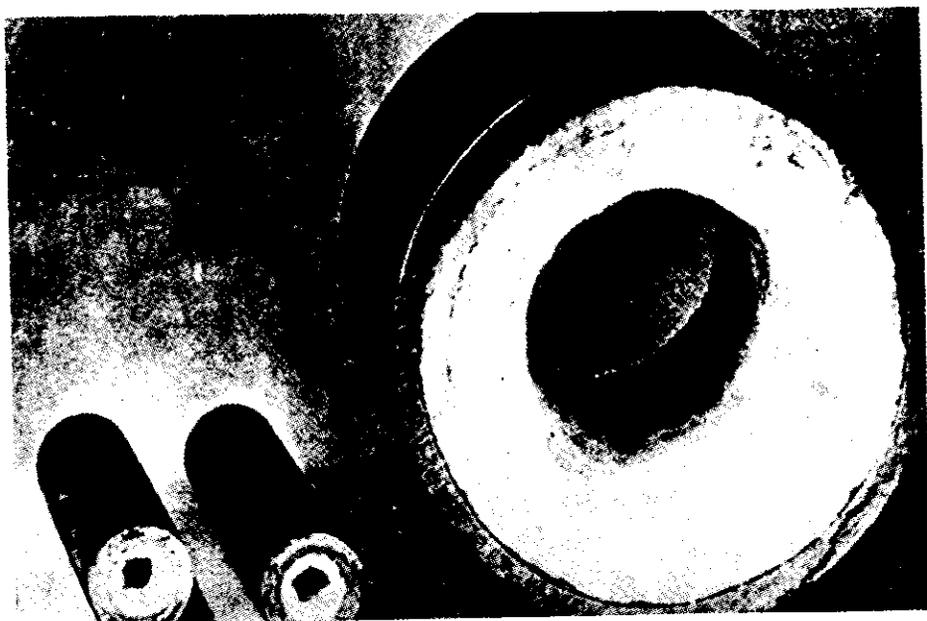
C : Gastos fixos, incluindo superintendência, por habitante e por ano;

D : Custo dos produtos químicos por habitante e por ano, para cada ppm de dureza.

MÉTODOS DE REDUÇÃO OU REMOÇÃO DA DUREZA (SOFTENING)

Os métodos principais usados na remoção da dureza são:

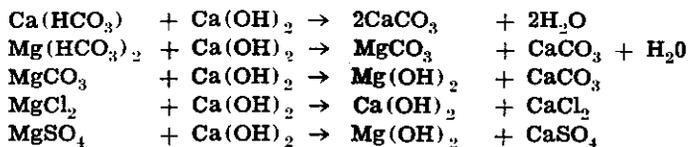
- processo da cal e soda.
- Processo dos zeólitos ou permutitas.



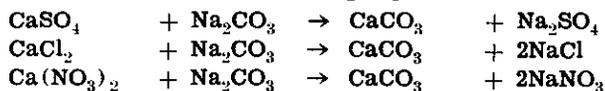
FIGS. 1 e 2: Principais inconvenientes da dureza excessiva das águas: Incrustações das canalizações e lavagem imperfeita de utensílios (Cortesia da Permutit).

I — Processo cal e soda

Reações que se realizam quando a cal é adicionada às águas contendo cálcio e magnésio:



Reações que envolvem o uso de Na_2CO_3 :



Os dados analíticos necessários para determinar as quantidades aproximadas de cal e Na_2CO_3 requeridas para remoção da dureza de água contendo cálcio e magnésio, são:

- 1 — CO_2 livre
- 2 — CO_2 semicombinado (44% da alcalinidade)
- 3 — Dureza dos não carbonatos
- 4 — Magnésio total.

As quantidades teóricas de cal e Na_2CO_3 podem ser calculadas partindo-se das reações indicadas.

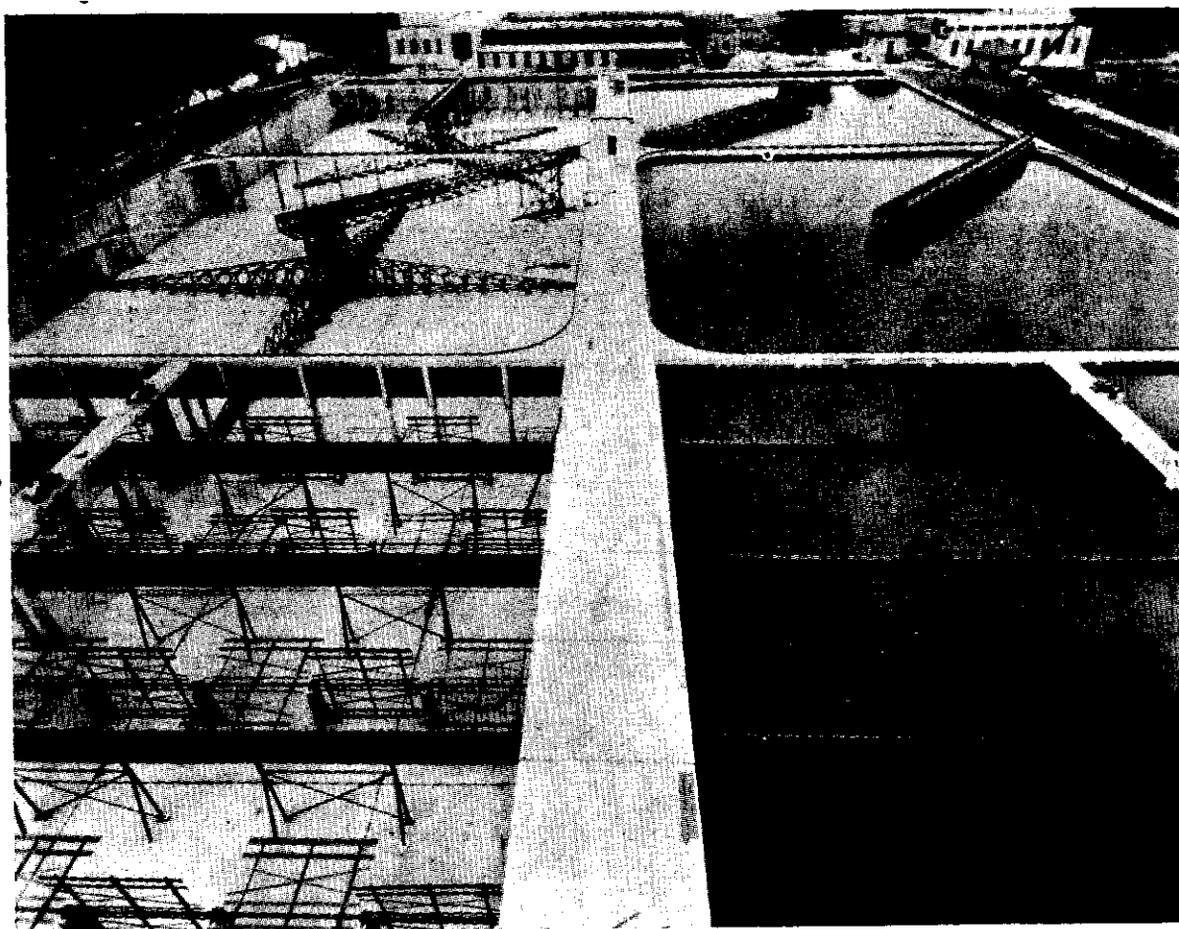


FIG. 3

Fotografia da instalação de Cincinnati, Ohio, mostrando os decantadores mecanizados. (Cortesia de Dorr-Oliver Co.)

Ensaio de laboratório em pequenos frascos podem ser úteis na determinação das quantidades de reagentes.

Por esse processo pode-se obter água com dureza residual de 60 a 80 ppm, sendo possível chegar até 30 ppm empregando-se reativos em excesso de 30 a 40 ppm.

Como resultado desse processo obtém-se um precipitado de carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio, que se elimina por decantação.

A água decantada contém sempre uma pequena quantidade de CaCO_3 e Mg(OH)_2 em suspensão; e além disso há sempre a tendência de produzir mais precipitado, porque o equilíbrio das reações químicas somente se alcança muito lentamente.

Para evitar que na areia dos filtros se produzam depósitos de carbonato de cálcio, trata-se a água com CO_2 antes da mesma entrar nos filtros. Esta etapa do tratamento se denomina "recarbonatação". Os precipitados de CaCO_3 e magnésio são novamente dissolvidos, aumentando um pouco a dureza final.

Segundo Hoover, uma água tratada e carbonatada até o pH 8,4 e 8,6 não produz incrustações na areia dos filtros.

A eliminação das matérias coloidais e em suspensão pode ser feita ao mesmo tempo que a remoção da dureza, usando-se coagulantes de alumínio ou ferro.

Este processo é usado para o tratamento de águas turvas, contaminadas ou contendo outras impurezas.

As vantagens são as seguintes:

- 1 — Aumenta a eficiência da clarificação, melhorando a coagulação das matérias em suspensão;
- 2 — O precipitado volumoso de CaCO_3 e Mg(OH)_2 agrega as partículas em suspensão, às bactérias, sedimentando-as rapidamente;
- 3 — Redução apreciável nos sólidos dissolvidos;
- 4 — O uso de excesso de cal tem efeito germicida;
- 5 — A água tratada por esse processo não contém CO_2 livre, sendo portanto, muito reduzida a sua ação corrosiva.

Desvantagens:

- 1 — Necessidade de um técnico para controle da marcha do processo, variando as dosagens dos reativos;
- 2 — É econômico para reduzir a dureza até 80 — 90 ppm, mas não para chegar a 40 ppm, devido ao excesso de reativos.

O gás carbônico para a recarbonatação se obtém empregando-se os gases de combustão e utilizando-se como combustível o coque, óleo combustível, gás, querosene etc..

II — Processo dos zeólitos ou permutitas

Os zeólitos ou permutitas são *silicatos complexos de sódio e alumínio*, que têm a propriedade de trocar o sódio por outros ions metálicos como o cálcio e o magnésio. Esta propriedade segundo a qual se "permutam" os ions entre si, deu origem ao nome de "permutitas".

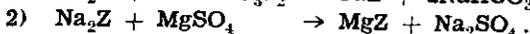
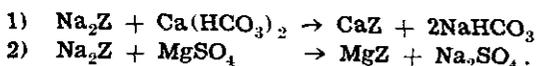
Quando o sódio dos zeólitos foi todo substituído, o processo pode se tornar reversível colocando-se o zeólito em contacto com uma solução de grande concentração de ions de sódio.

Em resumo, a redução da dureza pelos zeolitos consiste em trocar os ions de cálcio e magnésio que constituem a dureza de uma água, por ions de sódio, e após os zeolitos terem cedido todos os seus ions de sódio à água, inverte-se o processo, colocando-os em contacto com uma solução concentrada de NaCl.

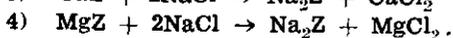
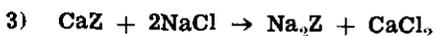
A instalação para remover a dureza com os zeolitos é bastante semelhante a um sistema de filtros rápidos, com duas variantes que consistem em substituir o leito filtrante de areia por um leito de zeolitos e colocar na parte superior dêste um dispositivo para distribuir a solução regeneradora de NaCl.

Para as pequenas instalações podem ser usados filtros de pressão ao passo que os filtros de gravidade são preferidos, no caso de grandes instalações.

Se designarmos pela letra "Z" todos os componentes do zeolito, com exceção da base intercambiável, podemos representar as reações de remoção da dureza da seguinte forma:



Na regeneração dos zeolitos, as reações podem ser expressas como segue:



Tanto o cloreto de cálcio como o de magnésio são eliminados no tratamento. Com as unidades de zeolitos a dureza pode ser reduzida a 0. Em quasi tôdas as instalações dêste gênero, trata-se somente parte da água, que em seguida é misturada à outra porção não tratada, em proporções tais a se obter a dureza final desejada.

Este processo é recomendado para águas limpas, visto que as partículas responsáveis pela turbidez colmatariam rapidamente o material até anular os seus efeitos na remoção da dureza.

As vantagens do tratamento pelos zeolitos são as seguintes:

- 1 — Não exige pessoal permanente;
- 2 — Não deixa resíduos que devem ser eliminados, embora seja necessário evacuar os líquidos da regeneração;
- 3 — Podem ser instaladas novas unidades à medida das necessidades;
- 4 — O funcionamento é praticamente automático;
- 5 — Pode-se conseguir efluentes com dureza praticamente nula;
- 6 — Sendo possível reduzir a dureza a 0, pode-se obter o efluente com a dureza desejada, misturando-o com água não tratada;
- 7 — Alguns zeolitos, especialmente as "green sand" têm também a propriedade de eliminar o ferro e o manganês.

Os principais inconvenientes são:

- 1 — A água tratada é mais agressiva que a água "in natura";
- 2 — O processo aumenta ligeiramente o conteúdo salino em vez de diminuir-lo como no caso do processo da cal-soda;
- 3 — Necessita que a água seja limpa;

TIPOS DE ZEOLITOS

Há dois tipos de zeolitos: os *naturais* e os *sintéticos* ou *artificiais*. A escolha do material a ser empregado depende dos seguintes fatores:

- 1 — Capacidade de remoção da dureza;
- 2 — Consumo unitário de sal;
- 3 — Velocidade de redução da dureza;
- 4 — Consumo de água nas regenerações;
- 5 — Vida do material.

Capacidade de remoção da dureza

Os zeólitos naturais, comumente chamados "areias verdes" ("green sand"), possuem a capacidade remover a dureza entre 6,4 e 9,2 Kg de dureza em CaCO_3 por metro cúbico de zeólito, tomando-se para projeto $7,0 \text{ Kg/m}^3$.

A capacidade de remoção dos zeólitos sintéticos varia de 18,4 a $27,5 \text{ Kg/m}^3$, adotando-se para cálculos 23 Kg/m^3 .

A maior capacidade de remoção dos zeólitos sintéticos se atribui à sua maior porosidade, pureza e melhor utilização da base permutável.

Consumo unitário de sal

O consumo unitário de sal para regeneração dos leitos é um dos fatores mais importantes a considerar, visto ser uma das despesas mais consideráveis no tratamento.

Os zeólitos naturais requerem 3,0 a 3,50 Kg de sal por Kg de dureza eliminada, e os sintéticos de 2,0 a 2,5 Kg de sal/Kg de dureza. O consumo teórico de sal seria da ordem de 1,2 Kg.

O menor consumo de sal pelos zeólitos sintéticos se deve à maior eficiência, melhor aproveitamento do sal no período da regeneração.

Velocidade de remoção da dureza: Taxa de escoamento

A quantidade de água natural que passa na unidade de tempo através da unidade de superfície se denomina "velocidade de abrandamento".

Frequentemente estas unidades trabalham à razão de 180 a $450 \text{ m}^3/\text{m}^2$ por 24 horas.

A maior velocidade corresponde menor tempo de contacto, não devendo se esquecer que o contacto é de suma importância na eficiência do tratamento, pois às altas velocidades corresponderão baixos rendimentos.

Outro fator importante é a perda de carga. O zeólito natural sendo de menor tamanho e maior peso específico do que o sintético, tem maior tendência de compactar-se do que o último.

Consumo de água nas regenerações

A espessura dos leitos de zeólitos geralmente fica compreendida entre 0,80 e 1,80 m.

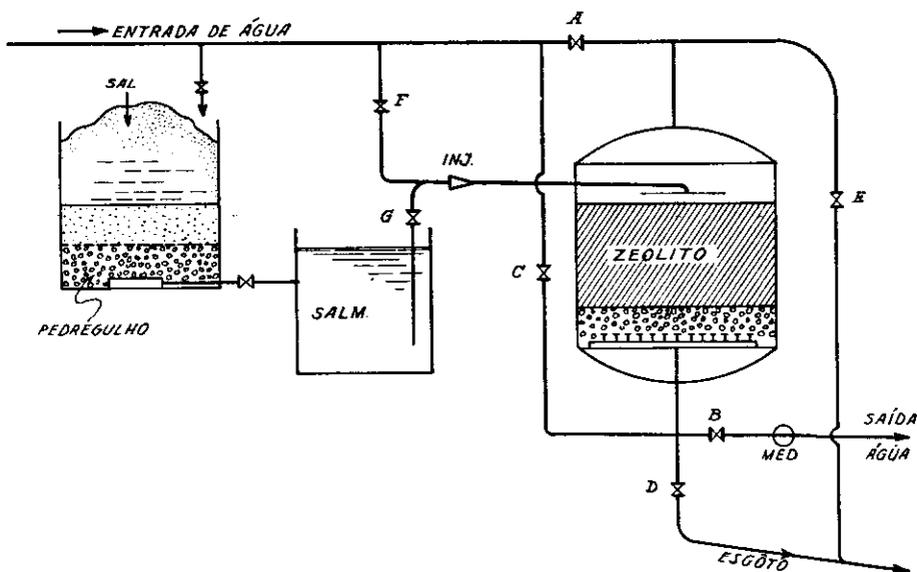


FIG. 4

Esquema de uma instalação de zeólitos.

Como a água necessária para regeneração é função direta da superfície, consumindo-se à razão de $4,1 \text{ m}^3/\text{m}^2$, com velocidade de 0,0037 a 0,0054 m/seg, aproximadamente, resulta que o mesmo volume a tratar em leitos de espessuras iguais, as unidades com zeolitos sintéticos têm menor superfície; o consumo de água de regeneração será, pois, menor no caso de zeolitos sintéticos.

Segundo A. S. Behrman, nas unidades com material sintético o consumo de água será de 5 a 10% da água com dureza reduzida a 0.

Vida do material

A escolha de um ou outro tipo de material é uma questão econômico-técnica. Sob o ponto de vista de economia deve-se considerar o custo inicial dos produtos zeolíticos, das instalações requeridas, os gastos com sal e água para regeneração, bem como as perdas de carga e vida do material empregado.

Tratando-se de zeolitos naturais pode-se estimar as perdas anuais de 2 a 3% ao passo que para os sintéticos 5%, aproximadamente.

As considerações já feitas referem-se a unidades de corrente descendente semelhantes aos filtros rápidos. Pode-se também projetar unidades de corrente ascendente, o que vêm a exigir estruturas mais dispendiosas e de manejo mais delicado, no que diz respeito a perda de material; estas unidades porém admitem maior velocidade de abrandamento do que os valores médios indicados.

Duas são as modalidades de aplicação da salmoura: ela pode ser introduzida pelo sistema de drenos à maneira dos filtros rápidos durante a lavagem, ou de cima para baixo através de um sistema de canalizações perfuradas. Este último sistema tem sido preferido pela sua simplicidade e independência de comando.

A concentração da salmoura usada para regeneração dos leitos é de 5 a 10% em NaCl. A solução saturada contém de 25 a 26%.

INSTALAÇÕES — DADOS PARA PROJETOS

Dimensões usuais das unidades

- a) De pressão (aço):
Diâmetro 0,75 a 3,50 m.
- b) De gravidade (concreto):
Tais como nos filtros rápidos.

A profundidade de material geralmente está compreendida entre 0,80 e 1,80 m.

A altura livre acima da camada de zeolitos deve ser pelo menos igual a 50% da espessura daquela camada.

A camada de zeolito repousa sobre uma camada suporte de pedregulho de 0,35 a 0,50 m.:

0,15 m	1/8 a 1/4"
0,15 m	1/4 a 1/2"
0,15 m	1/2 a 1"

Fundo da unidade. Drênos

As unidades podem ser feitas com fundo falso ou com um sistema de canalizações (drenos).

A área dos furos corresponde geralmente a 0,16 — 0,18% da área da unidade. Furos de 3/6" cada 15 cm satisfazem a essa condição. A perda de carga nesse sistema, durante a lavagem com $470 \text{ m}^3/2$. dia, corresponde a 2,40 m.c.a.

Taxa de escoamento

As unidades são projetadas para funcionar com taxas de escoamento compreendidas entre 180 e 480 m³/m² dia. Os valores mais usuais são de 240 m³/2 dia para as unidades com escoamento de cima para baixo e 350 m³/m² dia para as outras.

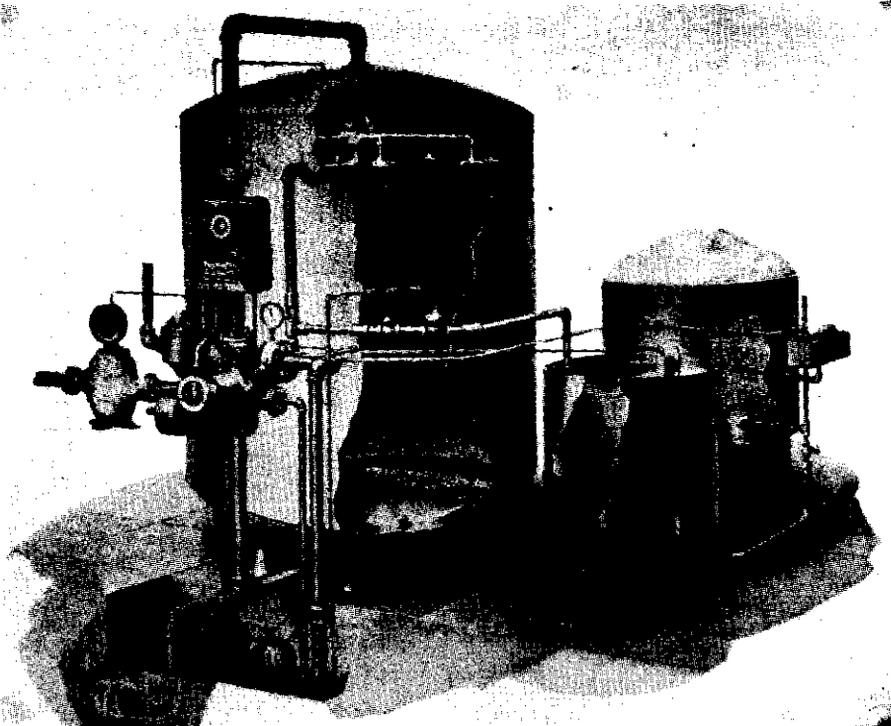


FIG. 5

Instalação típica de zeólitos (Cortesia da Permutit).

Perda de carga máxima

Nas unidades de pressão a perda de carga permitida pode atingir 5 a 8 metros. No caso das instalações de gravidade as perdas ficam limitadas à carga disponível.

Instalação para regeneração

A instalação compreende um ou dois silos de sal. Na parte inferior de cada silo existe uma camada suporte de pedregulho, disposta sobre o fundo de chapa perfurada ou acima de canalizações perfuradas, com uma granulometria dequada:

0,075 m	Tam. 1 1/2"
0,125 m	1/4 a 1/2"
0,100 m	1/8 a 1/4"

Depois de se carregar o silo com sal introduz-se água para formar uma solução saturada. Essa solução atravessa a camada de pedregulho (sem arrastar os grãos de sal) e vai ter a um tanque de solução com capacidade suficiente para a regeneração de uma unidade de zeólito.

Admite-se na prática uma solubilidade média de 25%, correspondente a uma densidade de 1,19. Nessas condições cada litro de salmoura saturada contém aproximadamente 300 gramas de sal.

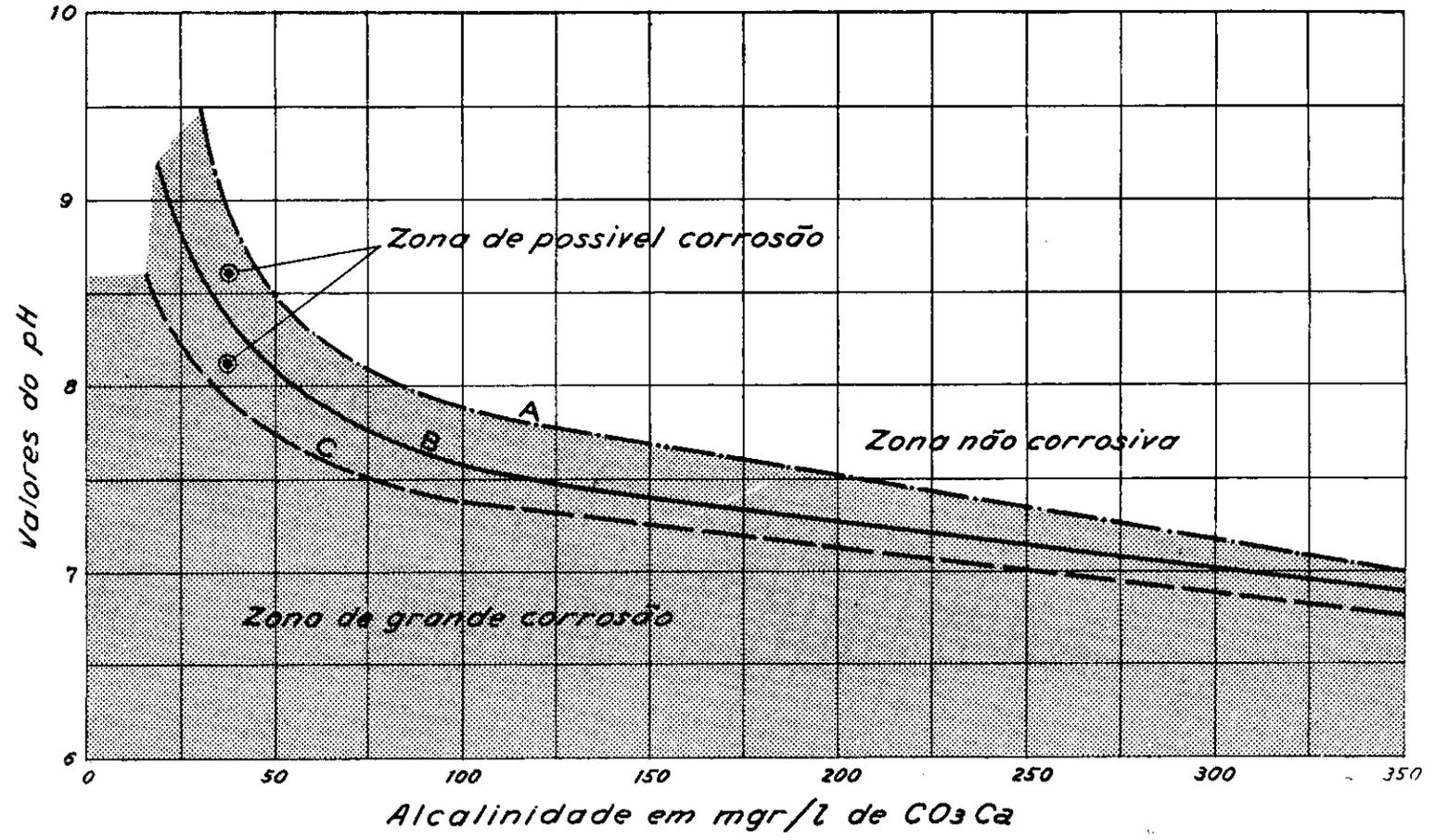


FIG. 6

Essa salmoura antes de ser aplicada deve ser diluída até 5 a 10%.

O consumo de sal geralmente é admitido entre 2,5 a 3,5 kg de sal por kg de dureza removida.

Com base nesse dado calcula-se a quantidade de sal, o volume de solução saturada e a quantidade de água para diluir a solução até 5%.

A regeneração é precedida de uma lavagem da unidade, com água a contracorrente, feita com o objetivo de livrar o leito ativo de impurezas e substâncias estranhas e de tornar o material mais solto.

A taxa de aplicação de água a contra-corrente sendo de cerca de 470 m³/m². dia provoca uma expansão do leito de 30 a 50%.

Nas unidades que funcionam normalmente com escoamento de água de baixo para cima pode ser dispensada a lavagem prévia a contracorrente, aumentando-se periodicamente a taxa de escoamento até 470 m³/m² dia.

Após essa lavagem esvazia-se a unidade e se introduz a salmoura pelos próprios drenos da unidade ou por um sistema de canalizações perfuradas previsto para esse fim, acima do leito do material. Neste caso a salmoura escoar através do leito de zeólito.

Tratando-se de zeólitos naturais a solução de sal deve escoar através da unidade, contínua e lentamente.

No caso de zeólitos sintéticos costuma-se manter a salmoura no leito do material durante 5 a 15 minutos.

Após a passagem da salmoura a unidade entre novamente em serviço, pondo-se fora as primeiras águas, até que a dureza no efluente seja reduzida a menos de 20 mg/litro.