

Redução da concentração de cloro combinado em águas de piscinas com aplicação de um zeólito

Isabel Maria Lopes Mouta Pinto de Almeida

Outubro de 2011

Orientação: Maria Margarida Marques Ribeiro e Maria Teresa Martins Sena Esteves

Co-Orientação: Vitorino de Matos Beleza

Agradecimentos

Gostaria de expressar o meu agradecimento ao Professor Vitorino Beleza, à Professora Doutora Margarida Ribeiro e à Professora Doutora Teresa Sena Esteves pela orientação na elaboração desta tese.

Agradeço o apoio financeiro à empresa Osminergia.

Aos Engenheiros técnicos do Laboratório de tecnologia Química do Isep, a engenheira Magda Marques, ao engenheiro Tomás Albergaria, a engenheira Marília Baptista e à Dona Lurdes Correia, por toda a ajuda prestada na parte experimental deste estudo.

Resumo

Tendo em conta a contaminação normal de compostos azotados existente na água de uma piscina, derivados na sua maioria do próprio banhista, é inevitável a formação de subprodutos, quando estes reagem com o cloro como desinfectante.

De todos os subprodutos de desinfecção que se formam, as cloraminas, incluídas no controlo químico da água de piscina no parâmetro cloro combinado, são as mais conhecidas. Estes compostos são responsáveis por irritações oculares, das mucosas e do trato respiratório. São estes os compostos responsáveis pelo comumente designado 'cheiro a cloro' característico de muitas piscinas.

Para além destes efeitos nefastos da sua presença na água, estes compostos possuem um poder desinfectante muito menor ao do ácido hipocloroso, a forma activa do cloro com maior capacidade desinfectante. Por todas estas razões, uma piscina com uma concentração de cloro combinado elevada não é adequada para uso.

Com a premissa comprovada em diversos estudos do uso de zeólitos para diminuição de compostos amoniacais por adsorção, é objectivo deste estudo comprovar a sua viabilidade no uso da redução destes compostos nas águas de piscinas. Para tal, foram realizados estudos em contínuo, numa piscina piloto onde foram aplicados hipoclorito de sódio e amoníaco, e ensaios em descontínuo, para que fosse determinada a capacidade e o tempo necessário ao equilíbrio de adsorção para este par adsorvente/adsorvato.

Nos ensaios em contínuo, a clinoptilolite adsorveu 1,652 g Cl_2 /kg de clinoptilolite, em aproximadamente 300 horas de funcionamento, a 23,5 °C.

Nos ensaios em descontínuo, foram estudadas diferentes concentrações iniciais de cloro combinado. Os ensaios foram realizados a 20 °C. Para uma concentração inicial de 4,06 mg/L Cl_2 , obteve-se uma capacidade de adsorção de 0,28 g Cl_2 /kg de clinoptilolite, ao fim de 360 horas. Para uma concentração inicial de 2 mg / L Cl_2 , o ensaio teve uma duração de 360 horas, e não se verificou estabilização. No entanto, findo este tempo, ocorreu a adsorção de 0,28 g Cl_2 /kg de clinoptilolite. Para uma concentração inicial de 0,56 mg/L Cl_2 , obteve-se um valor inferior, de 0,027 g Cl_2 /kg de clinoptilolite ao fim de 168 horas.

Palavras Chave: cloro combinado; clinoptilolite, adsorção; piscina

Abstract

Given the normal contamination of nitrogen compounds in the water of a swimming pool, derived mostly from the swimmer itself, it's inevitable the formation of by-products when these compounds are in contact with the chlorine used in disinfecting products.

Of all the disinfection by-products formed in this manner, chloramines, or combined chlorine, are the best known. These compounds are responsible for eye, skin and respiratory tract infections. These are the compounds responsible for the commonly called 'chlorine smell' characteristic of many pools.

In addition to these adverse effects of their presence in water, these compounds have a much smaller disinfectant power than that of hypochlorous acid, the active form of chlorine with greatest disinfectant capacity. For all these reasons, a pool with a high concentration of combined chlorine is not suitable for use.

With the premise proven in several studies of the use of zeolites for the reduction of ammonia compounds by adsorption, the objective of this study is to demonstrate the feasibility of reducing the use of these compounds in water pools. To this end, studies were carried out continuously, with a pilot pool where disinfectant and ammonia were assayed, and testing batch, to be given the ability and time necessary for adsorption equilibrium for this pair adsorbent/adsorbate.

In the continuous trials, clinoptilolite adsorbed 1,652 g Cl_2 /kg de clinoptilolite at the end of approximately 300 hours of operation.

In batch tests, different initial concentrations of chloramine were studied. The assays were performed at 20 °C. For an initial concentration of 2 mg Cl_2 /L the test lasted 360 hours, and there was no stabilization. However, after this time, the clinoptilolite had adsorbed 0,2876 g Cl_2 /kg de clinoptilolite. For an initial concentration of 0,56mg Cl_2 /L of combined chlorine, it was obtained a lower value, of 0.027 g Cl_2 /kg of clinoptilolite after 168 hours.

Keywords: combined chlorine; clinoptilolite; adsorption; pool

Índice

1. Introdução	1
1.1. Enquadramento e objectivos a atingir	1
1.2. Plano do trabalho e Organização da tese	3
2. Aspectos relevantes à compreensão do trabalho	5
2.1. Funcionamento de uma piscina	5
2.2. Riscos associados ao insuficiente tratamento de água de uma piscina.....	7
2.3. Desinfecção de águas de Piscinas	9
2.3.1. <i>Desinfectantes e técnicas de desinfecção mais utilizadas</i>	9
2.3.2. <i>A química da desinfecção com cloro</i>	10
2.4. Adsorção	13
2.5. Zeólitos	14
3. Revisão Bibliográfica da utilização de Clinoptilolite na remoção de compostos azotados em soluções aquosas	19
4. Instalação Experimental	21
5. Experimentação	25
5.1. Ensaio em Contínuo	25
5.1.1 <i>Arranque da instalação piloto</i>	25
5.1.2 <i>Procedimento experimental</i>	25
5.1.3 <i>Resultados experimentais dos ensaios em contínuo</i>	26
5.1.4. <i>Resultados experimentais dos ensaios em descontínuo</i>	35
6. Conclusões	57
Bibliografia	61
Anexos.....	65
Anexo A. Procedimento para determinação do Cloro Livre e Cloro Total.....	65
Anexo B. Valores obtidos no ensaio em contínuo.....	67
Anexo C. Valores obtidos no ensaio em descontínuo	71
Anexo D. Granulometria do zeólito utilizado	77
Anexo E. Cálculo da capacidade da Clinoptilolite	78

Índice de Figuras

Figura 2. 1 Esquema do tanque de compensação.....	6
Figura 2. 2 Aspecto do zeólito utilizado, clinoptilolite	18
Figura 2. 3 Representação da rede cristalina da Clinoptilolite (Aguiar et al 2002)	18
Figura 4. 1 Esquema da instalação utilizada	22
Figura 4. 2 Instalação utilizada	22
Figura 4. 3 Pormenor da entrada do doseamento no tanque de compensação	23
Figura 4. 4 Diferentes fases da lavagem do filtro de areia	24
Figura 5. 1 Procedimento geral dos ensaios em contínuo	26
Figura 5. 2 Resultados obtidos no ensaio em contínuo (1ª Série).....	27
Figura 5. 3 Resultados obtidos no ensaio em contínuo (2ª Série).....	28
Figura 5. 4 Resultados obtidos no ensaio contínuo (3ª Série)	29
Figura 5. 5 Resultados obtidos no ensaio contínuo (4ª Série)	30
Figura 5. 6 Resultados obtidos no ensaio em contínuo (5ª Série)	31
Figura 5. 7 Resultados obtidos no ensaio em contínuo (6ª Série).....	33
Figura 5. 8 Resultados obtidos no ensaio em contínuo (7ª Série).....	34
Figura 5. 9 Aspecto da solução obtida após agitação magnética	36
Figura 5. 10 Resultados obtidos no segundo ensaio em descontínuo: concentrações iniciais de Cloro combinado variáveis e 5 g de clinoptilolite.	37
Figura 5. 11 Resultados obtidos no terceiro ensaio em descontínuo: várias massas de clinoptilolite, concentração inicial 0,78 mg/L Cl2	39
Figura 5. 12 Resultados obtidos no quarto ensaio em descontínuo: várias massas de clinoptilolite, concentração inicial de 0,55 mg/L Cl2	40
Figura 5. 13 Frascos rolhados de 500mL utilizados nos ensaios em descontínuos, revestidos a alumínio e colocados no agitador orbital.....	42
Figura 5. 14 Resultados obtidos no quinto ensaio em descontínuo: várias massas de zeólito, concentração inicial de 0,52 mg/L Cl2	42
Figura 5. 15 Resultados obtidos no sexto ensaio em descontínuo: concentração de cloro combinado inicial de 0,56 mg/L Cl2 e massas de adsorvente variadas	44
Figura 5. 16 Valores médios dos resultados obtidos no sexto ensaio em descontínuo: concentração de cloro combinado inicial de 0,56 mg/L Cl2 com massas de adsorvente variadas	45
Figura 5. 17 Massa de cloro combinado adsorvida no sexto ensaio em descontínuo: concentração de cloro combinado inicial de 0,56 mg/L Cl2 e massas de adsorvente variadas	46
Figura 5. 18 Resultados obtidos no sétimo ensaio em descontínuo: concentração de cloro combinado inicial de 2 mg/L Cl2 e massas de adsorvente variadas.....	47
Figura 5. 19 Valores médios dos resultados obtidos no sétimo ensaio em descontínuo: concentração de cloro combinado inicial de 2 mg/L Cl2 e massas de adsorvente variadas	48
Figura 5. 20 Quantidade de cloro combinado removida por adsorção no sétimo ensaio em descontínuo: concentração de cloro combinado inicial de 2 mg/L Cl2 e massas de adsorvente variadas	49
Figura 5. 21 Resultados corrigidos do efeito da evaporação na diminuição da concentração de cloro combinado	50

Figura 5. 22 Resultados obtidos no sétimo ensaio, acoplados aos resultados obtido ao final de um mês	51
Figura 5. 23 Resultados obtidos no nono ensaio em descontínuo: ensaio com várias concentrações iniciais e massa de zeolito, durante um mês	53
Figura 5. 24 Pormenor dos resultados dos ensaios brancos no nono ensaio em descontínuo	54
Figura 5. 25 Resultados obtidos no décimo ensaio em descontínuo: concentração inicial de 4,06 mg/L <i>Cl₂</i> e várias quantidades de zeólito	55
Figura 5. 26 Massa adsorvida no décimo ensaio em descontínuo.....	55
Figura A 1 Procedimento para determinação do cloro	65
Figura A 2 Procedimento para determinação do cloro livre	66
Figura D 1 Granulometria do zeolito utilizado	77

Índice de Tabelas

Tabela 2. 1 Características dos desinfetantes mais utilizados	10
Tabela 4. 1 Características dimensionais da instalação	21
Tabela 5. 1 Condições operatórias do primeiro ensaio em descontínuo	35
Tabela 5. 2 Condições operatórias do segundo ensaio em descontínuo	37
Tabela 5. 3 Condições operatórias do terceiro ensaio em descontínuo	38
Tabela 5. 4 Condições operatórias do quarto ensaio em descontínuo.....	40
Tabela 5. 5 Condições operatórias do quinto ensaio em descontínuo	41
Tabela 5. 6 Condições operatórias do sexto ensaio em descontínuo	43
Tabela 5. 7 Condições operatórias do sétimo ensaio em descontínuo	47
Tabela 5. 8 Condições operatórias do sétimo ensaio em descontínuo	52
Tabela B. 1 Resultados obtidos na primeira série do ensaio em contínuo	67
Tabela B. 2 Resultados obtidos na segunda série do ensaio em contínuo	68
Tabela B. 3 Resultados obtidos na terceira série do ensaio contínuo	68
Tabela B. 4 Resultados obtidos na quarta série do ensaio em contínuo.....	69
Tabela B. 5 Resultados obtidos na quinta série do ensaio contínuo	69
Tabela B. 6 Resultados obtidos na sexta série do ensaio contínuo	70
Tabela B. 7 Resultados obtidos na sétima série do ensaio contínuo	70
Tabela C. 1 Resultados obtidos no segundo ensaio em descontínuo.....	71
Tabela C. 2 Resultados obtidos no terceiro ensaio em descontínuo.....	71
Tabela C. 3 Resultados obtidos no quarto ensaio em descontínuo	72
Tabela C. 4 Resultados obtidos no quinto ensaio em descontínuo.....	72
Tabela C. 5 Resultados obtidos no sexto ensaio em descontínuo	73
Tabela C. 6 Resultados obtidos no sétimo ensaio em descontínuo	73
Tabela C. 7 Resultados obtidos no oitavo ensaio em descontínuo	75
Tabela C. 8 Resultados obtidos no nono ensaio em descontínuo	75
Tabela C. 9 Resultados obtidos no décimo ensaio em descontínuo	75

1. Introdução

1.1. Enquadramento e objectivos a atingir

Piscina é uma palavra que tem origem no Latim, com o significado viveiro de peixes, que refere a existência de tanques de água, em casas privadas no Império Romano, em que se mantinha peixes para consumo.

O uso de piscinas, em desporto ou recreio, é algo que remonta aos primórdios da história da civilização. Muitos animais possuem o instinto de nadar, incluindo o homem, sendo que no início, era uma actividade realizada em águas naturais, como questão de sobrevivência, para fugir de animais de grandes dimensões ou caçar alimento em meio aquático.

O início da natação como actividade organizada, e como tal, a construção de piscinas, com a função que hoje lhe conhecemos, tem as suas primeiras descrições nas civilizações do antigo Egipto e antiga Grécia, em cerca de 2500 a.C.. A natação tornou-se então um desporto muito popular e Platão afirmou que um homem que não sabe nadar não é um homem educado.

No entanto, durante muitos séculos, este desporto teve o seu desenvolvimento gravemente prejudicado pelo preconceito de gerar epidemias, uma vez que o tratamento de água não era realizado, nem existia a tecnologia hoje disponível para combater os riscos associados à utilização de banhos públicos. Apenas no século XIX, nos anos 30, se assistiu à proliferação de piscinas em Inglaterra e à crescente popularidade deste desporto. Em 1837, foram realizadas as primeiras provas, em Londres, e em 1896 esta modalidade desportiva figurou nos primeiros Jogos Olímpicos Modernos, em Atenas.

Hoje em dia, continua a ser uma modalidade de elevada importância nos Jogos Olímpicos, e pode encontrar-se uma piscina pública em quase todas as cidades para uso desportivo e recreativo, assim como a posse de piscina privada, anteriormente privilégio de imperadores, se democratizou em muitas sociedades modernas. Tornou-se algo que pertence ao grupo de actividades comuns e adquiridas por qualquer pessoa. A natação tornou-se amplamente reconhecida pelos seus benefícios fisioterapêuticos, anti-stress e de manutenção de forma e saúde física, contribuindo muito para o equilíbrio psico-fisiológico, e as piscinas são vistas como um ponto de convívio e de diversão por todos os membros da sociedade.

Para que a utilização das piscinas se resuma a estes factores positivos, é essencial que não tenha como consequência colocar a saúde dos banhistas em risco, nomeadamente através da proliferação de doenças. Para tal, a manutenção da qualidade da água é de

importância evidente, uma vez que a utilização da mesma água por várias pessoas, a temperatura e humidade elevadas são factores favoráveis ao desenvolvimento de microrganismos.

Como tal, as autoridades em saúde pública de certos países, tais como EUA, Inglaterra ou Alemanha, tornaram a resolução deste problema uma prioridade, o que levou a imensos avanços neste domínio, e à criação de directivas sanitárias na manutenção da qualidade de água de piscinas, nomeadamente padrões de qualidade microbiológica. (Beleza, 2011)

A maior fonte de poluição numa piscina é o banhista. As principais substâncias introduzidas pelo banhista são tecido humano, excreções e sujidade. Suor, muco nasal, saliva, urina, fezes, cabelos e pele morta são alguns exemplos de poluentes introduzidos por um ser humano na água, e a maior parte destes contém microrganismos.

A desinfecção tem como objectivo garantir que o número de microrganismos presentes numa piscina se mantenha o mínimo possível, e que se ocorrer a entrada de um agente patogénico que ameace a saúde dos banhistas, este seja rapidamente inactivado, prevenindo a infecção. Como tal, o desinfectante deverá ser de largo espectro, para que possa eficazmente inactivar vírus, bactérias e algas. Tal é assegurado mantendo a correcta concentração de desinfectante na água. A tolerância dos banhistas à presença dos desinfectantes na água é também um importante critério de escolha. Alguns outros parâmetros de qualidade da água devem também ser monitorizados, tais como a quantidade de sólidos suspensos e pH. As substâncias introduzidas pelos banhistas são oxidadas pelo cloro, poderoso oxidante. O cloro gasoso, o hipoclorito de sódio e o hipoclorito de cálcio são dos desinfectantes mais populares. Em contacto com a água todos eles formam ácido hipocloroso, a forma activa do cloro que possui maior poder desinfectante, inibindo as reacções enzimáticas e destruindo as paredes celulares dos microrganismos. O cloro degradado neste processo deve ser continuamente compensado, para que ocorrendo adições novas de poluentes, exista cloro residual suficiente para a eliminar. (Beleza et al., 2007)

A presença de contaminantes na água conduz a reacções indesejáveis do cloro, reduzindo o seu valor residual.

A ureia, presente na urina e no suor, introduzidos pelos banhistas, decompõe-se em compostos amoniacais, justificando a presença de amoníaco, um dos principais poluentes de águas de piscinas. O amoníaco reage com o cloro em excesso, originando os compostos conhecidos como subprodutos de desinfecção como por exemplo as cloraminas, a que se denomina cloro combinado. Estes compostos são desinfectantes menos eficazes que o

cloro livre, e são responsáveis por irritações oculares e nasais, sendo os principais causadores do picante 'cheiro a cloro', queixa comum por parte dos banhistas. (Beleza et al., 2007)

Alguns estudos, como os apresentados na secção da revisão bibliográfica, apresentam resultados promissores para a capacidade de adsorção da clinoptilolite de compostos amoniacais presentes em soluções aquosas diversas.

No presente trabalho pretende-se reduzir a concentração do cloro combinado, formado como subproduto de desinfecção nas águas das piscinas, por adsorção em zeólito, nomeadamente a clinoptilolite.

1.2. Plano do trabalho e Organização da tese

A primeira parte do trabalho experimental consistiu na montagem da instalação experimental, a piscina piloto.

O objectivo era estudar a capacidade adsorvente da clinoptilolite em relação ao cloro combinado e o tempo necessário para atingir a saturação.

Para tal, foram realizados ensaios em contínuo, através da incorporação de um leito fixo de clinoptilolite no circuito de tratamento de água de piscina, e ensaios em descontínuo.

Esta tese está dividida em seis capítulos.

No primeiro capítulo, denominado Introdução, é apresentado o objectivo que se pretende alcançar neste estudo experimental, o motivo que o impulsionou e a importância de o concretizar, assim como esta descrição do trabalho.

Seguidamente, são apresentados conceitos considerados fundamentais para a compreensão do mesmo: o funcionamento de uma piscina, os riscos associados à desinfecção e a importância da desinfecção, adsorção e zeólitos.

No terceiro capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica, sobre estudos relacionados com a adsorção de compostos azotados por parte de zeólitos, que sustenta a razão pela qual foi realizado este estudo.

De seguida, no quarto capítulo, são apresentados dados fundamentais da parte prática deste trabalho, relativos à instalação experimental.

O quinto capítulo descreve toda a experimentação relativa ao estudo e são aqui apresentados os seus resultados discutidos. Encontra-se dividido nas duas vertentes do

trabalho experimental, os ensaios em descontínuo e os ensaios em contínuo, realizados na piscina piloto.

O sexto capítulo consiste nas conclusões que foram possíveis de elaborar com base nos ensaios experimentais obtidos.

2. Aspectos relevantes à compreensão do trabalho

2.1. Funcionamento de uma piscina

Na antiguidade, a piscina consistia num tanque de grande dimensão repleto de água, que com o passar do tempo se tornava cada vez mais contaminado, até que tinha de ser esvaziado e novamente preenchido com água fresca para poder continuar a ser utilizado (Pool Water treatment Advisory Group, 2009).

A primeira utilização de desinfectante conhecida, consistia na limpeza das paredes e fundo do tanque com hipoclorito de cálcio aquando do seu esvaziamento. Em 1910, a desinfecção realizava-se de forma descontínua, preferentemente à noite. Apesar deste tipo de desinfecção apresentar problemas óbvios de insuficiência e de homogeneidade, na ausência de um sistema de circulação de água, não existia alternativa (Pool Water treatment Advisory Group, 2009).

Actualmente, entende-se como essencial a filtração e tratamento químico (oxidação/desinfecção) da água de uma piscina. Um tratamento satisfatório inclui processos de clarificação, neutralização e pode ainda admitir-se oxidação ou foto oxidação para remoção de redutores indesejáveis tais como cloraminas e trihalometanos. (Beleza et al, 2007)

Qualquer piscina possui um sistema de filtração e desinfecção contínua acoplado ao sistema de circulação de água. Como tal, uma piscina necessita de quatro componentes base, o tanque, o sistema de circulação, o sistema de filtração e um sistema de doseamento para o tratamento químico de desinfecção. A água é reciclada, sendo bombeada num circuito contínuo, tratada, sendo filtrada e desinfectada, e devolvida, entrando novamente no tanque. (Pool Water treatment Advisory Group, 2009)

O tanque deverá ter um sistema de escoamento no seu fundo, na zona mais profunda, para que a água possa convergir nesse sentido. Em caso de forte contaminação química ou biológica do tanque, o esvaziamento total pode ser a única solução, justificando a existência deste sistema. Em tempos, o sistema de circulação tinha início neste ponto, no entanto, este sistema desprezava a formação de filme superficial, onde se acumulam grande parte dos microrganismos e toda a espécie de poluição flutuante. A remoção de toda a água reciclada deve ser feita pelo topo, garantindo a saída do filme superficial, através de descarregadores de superfície, seguidos de caleiras que acumulam e dirigem a água. Quer esta remoção seja efectuada pelo fundo ou pelo topo, a água deve ser dirigida até um tanque de compensação, onde também é inserida a água de compensação que compensa a evaporação e outras perdas, de onde parte a água para o tratamento.

Este tanque deve ficar localizado a uma cota inferior à do plano de água do tanque principal e deve permanecer isolado da luz solar e em local com fácil acesso para limpeza. Deve ter capacidade para recolher o volume de água deslocado pelos banhistas (80L/banhista) e para conter água suficiente à lavagem de pelo menos um dos filtros, e obrigatoriamente deve ser superior a 80 L/m² de plano de água (Beleza et al., 2007).

No tanque de compensação deve-se garantir que não exista transbordo, pois este está ligado ao tanque de natação. Deve estar equipado com sondas de controlo de nível e de nível mínimo para paragem das bombas no caso da falta de água, que poderão ficar danificadas na sua ausência. O fundo deve ter um declive superior a 1% em direcção à válvula de drenagem tal como se esquematiza na Figura 2. 1 (Beleza et al, 2007).

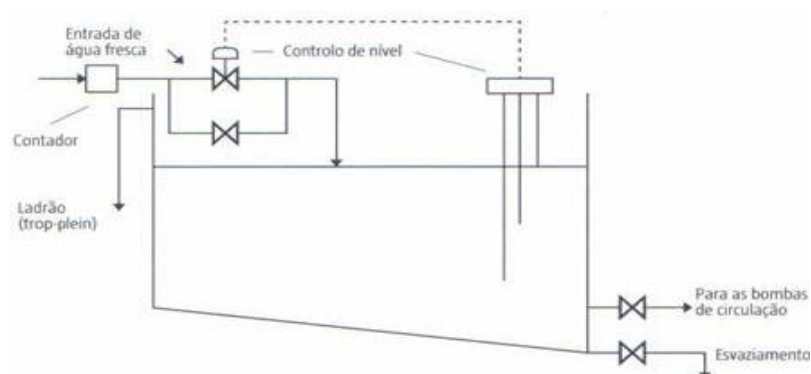


Figura 2. 1 Esquema do tanque de compensação

A água de compensação serve para compensar as perdas por evaporação, pela purga, para garantir renovação da água, por lavagem dos filtros e pelos banhistas, e não para compensar um esvaziamento forçado da piscina. Perante um bom tratamento da água, o esvaziamento só se justifica perante contaminação química ou biológica. A não ser que o tanque tenha sido concebido para resistir à elevação, a pressão exercida pela água do solo no tanque quando vazio, pode ser o suficiente para a empurrar para fora do solo. As variações bruscas de pressão devido a este facto, podem ser responsáveis pelo surgimento de fissuras na parede, pelo que deve ser realizado com ponderação. (Pool Water treatment Advisory Group, 2009). A purga, segundo a directiva CNQ 23/93, deverá corresponder a 30L/banhista por dia, e deve ter um volume mínimo de 2% do volume do tanque da instalação, e em situação de elevada frequência de banhistas, pode ir até 5% deste volume.

O caudal de recirculação deve ter um valor mínimo, Q, que deve ser assegurado pela equação 2.1:

$$Q = \frac{V}{R \times h} = \frac{S}{R} \quad \text{equação (2.1)}$$

V é o volume do tanque, h é a sua profundidade média, S é a área do plano da água e o R é o factor de recirculação. Este factor depende do tipo de piscina, das condições de ocupação e da eficiência do tratamento de água, e pode ser determinado pela equação 2.2:

$$R = k \times \beta \quad \text{equação (2.2)}$$

Em que k é o coeficiente dependente do tipo de tratamento da água e o β é o coeficiente de ocupação específica. Estes coeficientes encontram-se tabelados dependendo se se trata de uma piscina coberta ou ao ar livre e se corresponde a um tratamento do tipo I (clarificação por coagulação/floculação, filtração seguido de desinfecção com um composto de cloro ou bromo) ou tipo II (clarificação, oxidação e desinfecção por ozono seguida de adsorção em carvão activado com consequente remoção do excesso de ozono e uma adição final de desinfectante à base de cloro ou bromo).

A recirculação da água é feita em contínuo, mesmo na ausência de banhistas. O período de renovação ou de circulação é o tempo necessário para que um volume de água igual à soma dos volumes de água dos tanques principal e de compensação, seja reciclado e tratado na totalidade. Este período de renovação, T é determinado pela equação 2.3:

$$T = \frac{V}{Q} = R \times h \quad \text{equação (2.3)}$$

A altura média é representada pela letra h . O valor de período de renovação varia conforme o tipo de piscina e pode ir desde os 5 – 20 minutos para chapinheiros (tanque para prática de actividades aquáticas de pequenas dimensões), e 4 – 6 horas para piscinas privadas.

De forma a controlar a água de recirculação deve incluir-se um rotâmetro por cada tanque.

2.2. Riscos associados ao insuficiente tratamento de água de uma piscina

Ao frequentar uma piscina, o banhista expõem-se a uma extensa lista de contaminantes microbiológicos, enquanto é ele próprio o principal responsável por esta

mesma contaminação, através de matérias eliminadas pelo seu organismo, como já foi referido.

Dentro das bactérias e vírus patogénicos com surtos associados a piscinas, destacam-se os seguintes:

- *Shigella* pode provocar disenteria;
- *Escherichia coli* das quais se destaca a estirpe entero-hemorrágica que, para além de doenças intestinais, pode provocar insuficiência renal;
- *Staphylococcus aureus* é uma bactéria que pode causar infecções cutâneas;
- *Pseudomonas aeruginosa* é o mais incidente agente infeccioso e pode causar infecções oculares, otológicas e dermatológicas, entre outras. A sua presença sugere a ocorrência de problemas operacionais na piscina (falhas na desinfecção, ou problemas relacionados com os filtros ou com as tubagens) ;
- *Giardia* é um protozoário flagelado que causa infecção intestinal (diarreia, náuseas e cólicas abdominais);
- *Cryptosporidium* provoca diarreia crónica em indivíduos imuno-comprometidos (especialmente grave devido ao estado debilitado do indivíduo, é uma diarreia aquosa e abundante, que pode levar à perda importante de fluidos e nutrientes);
- *Trichophyton mentagrophytes* é um fungo que provoca doenças de pele, como por exemplo, o pé de atleta;
- *Candida albicans* responsável pela doença frequente hoje em dia, candidíase, especialmente em indivíduos imunodeprimidos. (Beleza et al., 2007);

A educação do banhista para estes riscos, idealmente, leva a comportamentos cuidados, nomeadamente a nível da higiene, para que se evite a propagação destes microrganismos. No entanto, a água de uma piscina, ao contrário da água que consumimos de outras formas, é continuamente tratada e reutilizada, tornando a desinfecção um passo chave na utilização segura de uma piscina, para eliminação dos agentes patogénicos.

Dos diversos produtos químicos que são adicionados à água de uma piscina, em operações de clarificação, limpeza de superfícies, correcção de pH, etc., são os provenientes da desinfecção que acarretam maior risco para o banhista, principalmente quando se utiliza o cloro e os seus derivados. Devido à contaminação orgânica presente na piscina, a adição de derivados de cloro conduz inevitavelmente a reacções indesejáveis, originando os chamados subprodutos da desinfecção (SPD).

Diversos compostos inserem-se neste grupo, tendo o seu número aumentando nos últimos anos (Kogevinas M, 2010; Zwiener et al., 2007; Weaver et al., 2009). Na sua maioria, apesar de identificados, os seus efeitos na saúde humana estão ainda por descobrir, o que é preocupante, uma vez que estes efeitos são maioritariamente negativos (Feyen et al., 2010). Os principais grupos de compostos que se inserem nos SPD, os mais estudados e a que são atribuídos os maiores riscos, são os trihalometanos e as cloraminas, considerados os mais irritantes (Massin et al., 1998) e também suspeitos de serem agentes cancerígenos (Chu e Nieuwenhuijsen, 2002).

Estudos realizados demonstram que muitos destes compostos SPD apresentam cito e geno toxicidade (Richardson et al, 2007; Hanse, M.S.K., 2010) sendo alguns deles voláteis, o que aumenta a toxicidade do ar, principalmente em piscinas cobertas. Diversos estudos relacionam a frequência regular de piscinas com problemas respiratórios. A tricloramina, um composto volátil e irritante, de odor penetrante, é associada em diversos estudos ao aumento de asma nas crianças e também a casos de aumento da permeabilidade dos pulmões (Massin et al., 1998 ; Bernard et al., 2006; Schmalz, C. 2010).

Estes factos conduzem à evidência da necessidade de desenvolvimento e aplicação de tecnologias de soluções eficientes e de custo reduzido para eliminar a presença destes compostos.

2.3. Desinfecção de águas de Piscinas

2.3.1. Desinfetantes e técnicas de desinfecção mais utilizadas

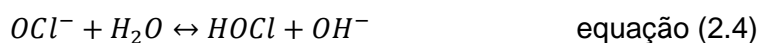
A Tabela 2. 1 apresenta algumas das características mais importantes nos desinfetantes mais utilizados em piscinas.

Tabela 2. 1 Características dos desinfectantes mais utilizados

Características	Cloro	Hipoclorito de sódio	Hipoclorito de cálcio	Ozono	Radiação UV
Custo	Baixo	Moderadamente baixo	Moderadamente baixo	Moderadamente alto	Moderadamente alto
Estabilidade	Estável	Ligeiramente instável	Relativamente estável	Instável	n.a.
Homogeneidade	Homogéneo	Homogéneo	Homogéneo	Homogéneo	n.a.
Interação com o meio	Oxida matéria orgânica	Oxidante activo	Oxidante activo	Oxida matéria orgânica	Absorção da radiação UV
Toxicidade para as mais elevadas formas de vida	Altamente tóxico	Tóxico	Tóxico	Tóxico	Tóxico
Toxicidade para os microrganismos	Elevada	Elevada	Elevada	Elevada	Elevada
Toxicidade à temperatura ambiente	Elevada	Elevada	Elevada	Elevada	Elevada

2.3.2. A química da desinfecção com cloro

As substâncias introduzidas pelos banhistas são oxidadas pelo cloro. O cloro gasoso, o hipoclorito de sódio e o hipoclorito de cálcio são dos desinfectantes mais utilizados. Em contacto com a água todos eles formam ácido hipocloroso, a forma activa do cloro que possui maior poder desinfectante, inibindo as reacções enzimáticas e destruindo as paredes celulares dos microrganismos. O cloro consumido neste processo deve ser continuamente compensado, para que, ocorrendo adições novas de poluentes, exista cloro residual suficiente para as eliminar. As principais equações químicas que representam o processo são as seguintes: (Beleza et al., 2007) (Pool Water treatment Advisory Group, 2009)



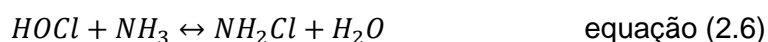
O cloro livre representa a soma das concentrações de ácido hipocloroso e de ião hipoclorito. Como pode ser deduzido da terceira equação, um aumento do ião hidrogénio provoca a progressão da reacção para a esquerda, aumentando a concentração de ácido hipocloroso e diminuindo a de ião hipoclorito. Sendo que o poder desinfectante do ácido é superior ao do ião por um factor de 100, esta é uma situação favorável a uma boa desinfecção. Inversamente, uma diminuição da concentração do ião hidrogénio, diminui a capacidade desinfectante da solução, apesar da quantidade de cloro livre residual permanecer igual nos dois casos. Esta análise do equilíbrio da reacção permite concluir que o aumento do pH provoca diminuição do poder desinfectante.

A presença de contaminantes na água conduz a reacções indesejáveis do cloro, reduzindo o seu valor residual.

A ureia, presente na urina e no suor, introduzida pelos banhistas, decompõe-se em compostos azotados, justificando a presença de amoníaco, um dos principais poluentes de águas de piscinas. Entre ureia, aminoácidos e outros compostos, o suor tem em média, aproximadamente 1 g/L de compostos azotados, enquanto na urina este valor é de cerca de 12 g/L. Em média, cada banhista liberta entre 25 e 77,5 mL de urina. (Beleza et al. 2007)

O amoníaco reage com o cloro em excesso, originando os compostos conhecidos como cloraminas, a que se denomina cloro combinado. Estes compostos são desinfectantes menos eficazes que o cloro livre, e são responsáveis por irritações oculares e nasais, sendo os principais causadores do picante 'cheiro a cloro', queixa comum de todos os banhistas. À soma das concentrações de cloro combinado e cloro livre denomina-se cloro total.

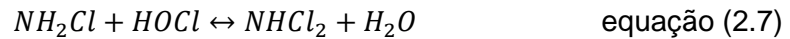
Inicialmente, o ácido hipocloroso reage com o amoníaco, segundo a seguinte equação 2.6: (Beleza et al., 2007) (Pool Water treatment Advisory Group, 2009)



Apesar de menos eficaz que o cloro livre, o produto desta reacção, a monocloramina, possui poder desinfectante e não tem propriedades irritantes. Como tal, apesar de

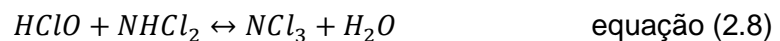
desfavorável, esta reacção é tolerada. Esta reacção é rápida a pH=7, quando a proporção mássica de cloro: azoto amoniacal é igual ou ligeiramente superior a 5:1.

No entanto, se esta razão for superior, ocorre a reacção do ácido hipocloroso com monocloramina, originando dicloramina: (Beleza et al, 2007)



Este composto é mais volátil que a monocloramina, e é irritante para os olhos e nariz. Esta reacção é bem mais lenta que a primeira.

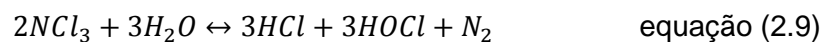
Na presença de ácido hipocloroso adicional, elevados valores de cloro combinado e valores de pH baixos, a dicloramina reagirá, formando tricloramina.



(Beleza et al, 2007)

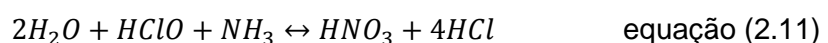
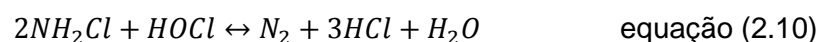
Este é o composto mais volátil, também responsável pelas irritações e cheiros desconfortáveis.

A formação de ácido clorídrico nas regiões aquosas do globo ocular e vias aéreas é a responsável pelas irritações. Esta ocorrência pode provocar corrosão também na estrutura da piscina. A equação que representa esta reacção é a seguinte:



(Beleza et al, 2007) (Seader e Henley, 2006)

Se a adição de cloro for contínua, ocorre a destruição da dicloramina e da tricloramina:



Esta reacção dá-se no denominado 'ponto de ruptura'.

2.4. Adsorção

Adsorção, permuta iónica e cromatografia são operações de sorção, nas quais certos componentes de uma fase fluida, denominados solutos, são selectivamente transferidos para partículas rígidas e insolúveis suspensas num recipiente ou empacotadas numa coluna.

Sorção, termo introduzido por J W McBain químico do início do século vinte com importantes contribuições na área da química física, consiste na transferência selectiva para a superfície e/ou para o interior de um sólido ou líquido. Assim, a adsorção de espécies gasosas para um líquido e a penetração de uma espécie gasosa numa membrana não porosa são também operações de sorção.

Num processo geral de sorção, o soluto sorvido chama-se sorbato e o agente adsorvedor sorvente. Num processo de adsorção, moléculas, átomos ou iões de um líquido ou gás espalham-se pela superfície de um sólido, onde se ligam à superfície ou são mantidos através de fracas forças intermoleculares. Os solutos adsorvidos são denominados adsorvatos, enquanto o material sólido é o adsorvente. Para atingir áreas de adsorção por unidade de volume elevadas, são utilizadas partículas sólidas altamente porosas, ocorrendo a maior parte da adsorção no interior dos poros.

Este fenómeno processa-se até à saturação do sólido adsorvente. Posteriormente, com vista à reutilização do sólido ou recuperação das substâncias adsorvidas, procede-se à regeneração do sólido.

A adsorção com madeira carbonizada para melhorar o sabor da água é uma prática utilizada há vários séculos, assim como a descoloração de soluções líquidas por adsorção com osso carbonizado. A adsorção de gases por carvão vegetal foi inicialmente descrita por C.W.Scheele em 1773. Aplicações comerciais de separação utilizando adsorção começaram nos anos 20, mas só intensificou nos anos 60, na sequência dos estudos de Milton sobre zeólitos sintéticos como peneiras moleculares, que fornecem elevada selectividade adsorptiva, e dos Estudos de Skarstrom sobre o ciclo de modelação de pressão, que tornou possível o processo eficiente de adsorção gasosa cíclica em leito fixo.

Um sorvente deverá possuir certas propriedades físicas e químicas, para que seja considerado interessante a aplicações comerciais, tais como elevada selectividade para permitir separações nítidas, elevada capacidade de minimizar a quantidade de sorvente necessários, cinética favorável, e propriedades de transporte que permitam uma rápida

sorção, estabilidade química e térmica, incluindo extrema insolubilidade no fluido de contacto, para que se preserve a quantidade de sorvente e as suas propriedades, dureza e força mecânica para prevenir esmagamento e erosão, tendência a fluir livremente, para fácil esvaziamento da coluna, alta resistência ao sujamento, não ter tendência a realizar reacções químicas indesejáveis, capacidade de regeneração e ainda custo reduzido. A maioria dos sólidos é capaz de adsorver partículas de gases e líquidos. No entanto, apenas alguns possuem selectividade e capacidade suficientes para torna-los candidatos a adsorventes comerciais. Uma área específica elevada é de extrema importância, e é alcançada através de técnicas de fabrico, que resultam em sólidos com estrutura micro porosa.

2.5. Zeólitos

É um grupo mineral muito extenso de aluminossilicatos hidratados. São classificados como óxidos minerais cristalinos de alumínio e sílica e formam-se a partir da precipitação de materiais anidros no magma, posteriormente cristalizado, ou pela alteração de algumas rochas vulcânicas, como resultado de um baixo grau de metamorfismo, alterações profundas produzidas nas rochas, por acção de calor e pressão de origem interna, ao longo de milhares de anos (Luz, 1995). Podem formar-se fendas de rochas ígneas, principalmente em vulcânicas básicas, e também surgir como constituintes de rochas metamórficas de baixo grau e sedimentares (Hay e Sheppard, 2001). Segundo Barrer (1982) os zeólitos formados de forma sedimentar correspondem a depósitos de grande interesse tecnológico.

A produção mundial de zeólito natural está estimada entre 2,5 e 3 milhões de toneladas, sendo os principais produtores: China (1,75 a 2,25 Mt), República da Coreia (175.000 t), Japão (140.000 a 160.000 t), Estados Unidos da América (65.000 t), Cuba (35.000 a 45.000 t), Hungria (30.000 t), Turquia (35.000 t), Eslováquia (25.000 t), Nova Zelândia (18.000 a 22.000 t), Bulgária (15.000 t), África do Sul (15.000 t), Austrália (10.000 a 12.000 t), Geórgia (5.000 a 7.000 t) e Canadá, Grécia, Itália e Comunidade dos Estados Independentes com 3.000 a 5.000 t cada (Virta, 2007).

A primeira referência a estes minerais foi feita por um mineralogista sueco em 1756, o Barão Cronsted. Cronsted documentou a existência da estilbite, que possuía a propriedade única de intumescia, quando aquecida, saltitando com a evaporação da água. Devido a esta característica, Cronsted denominou esta nova família de minerais zeólitos, neologismo que surgiu dos termos gregos zeo (ferve) e lithos (pedra). No entanto, durante os primeiros dois séculos passados desta descoberta, apenas a beleza destes cristais minerais foi explorada,

tendo sido amplamente utilizados no fabrico de joalheria. Porém, a descoberta de vastos depósitos destes minerais, permitiu a sua utilização noutras aplicações, assim como o desenvolvimento de zeólitos sintéticos, que deu lugar à sua utilização em campos da tecnologia em que a pureza, polaridade, dimensão e uniformidade são fundamentais, uma vez que os minerais naturais raramente o são.

Estes minerais são formados por tetraedros de AlO_4^- e SiO_4 denominados subunidades, ligados pelos átomos de oxigénio nos seus vértices, formando variadas estruturas, que podem conter canais, celas ou cavidades, de tamanho tal que permitem a entrada de moléculas. Denominam-se zeólitos quando possuem mais do que um ião alumínio por célula unitária. A sua fórmula geral é do tipo $M_{2/n}OAlO_{3z}SiO_2$, onde n é a valência do catião M e z varia entre 2 e infinito. A troca de Si^{4+} por Al^{3+} gera uma carga negativa que é compensada por catiões cambiáveis, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ou Ca^{2+} , que não estão ligados de forma covalente à estrutura, o que lhes confere mobilidade, e a capacidade, aos zeólitos, de trocarem catiões numa solução aquosa.

Actualmente, são conhecidos 48 zeólitos naturais e cerca de 150 sintéticos, sendo que os primeiros a ser sintetizados foram denominados X, Y e A. A capacidade de realizar ajustes na dimensão das partículas foi um grande avanço que permitiu a sua utilização em três campos em que ainda hoje os zeólitos apresentam elevada importância tecnológica: adsorção, catálise e permuta iónica.

Estes minerais podem ser classificados de acordo com o número de átomos T (em que T representa Si ou Al). Esta distinção tem elevada importância, uma vez que é critério de escolha para aplicações em adsorção e catálise, que requerem a difusão das moléculas nos micro poros dos zeólitos, sendo geralmente utilizados os zeólitos de poros pequenos.

Zeólitos de poros pequenos - aberturas com 8 átomos T e diâmetros livres de 0,3 a 0,45 nm

Zeólitos de poros intermédios - aberturas com 10 átomos T e diâmetros livres de 0,45 a 0,60 nm

Zeólitos de poros largos - aberturas com 12 átomos T e diâmetros livres de 0,60 a 0,80 nm

Existem outras classificações, sendo quase todas elas derivadas da classificação Breck (Breck, 1974), que é definida em termos de unidades fundamentais de construção secundárias (SBU's). As SBU's correspondem a estruturas geradas pelas ligações dos tetraedros (unidades primárias) como anéis, cadeias, folhas e estruturas tridimensionais; são classificadas em 7 grupos:

- Grupo 1 (S4R - anel simples de 4 tetraedros): analcime, harmotome, phillipsite, gismondina, laumontita, paulingita, yugawaralita.

- Grupo 2 (S6R - anel simples de 6 tetraedros): erionita, offretita, levyna, sodalita hidratada.

- Grupo 3 (D4R – anel duplo de 4 tetraedros): A, N-A, ZK-4.

- Grupo 4 (D6R - anel duplo de 6 tetraedros): faujasita, cabazita, gmelinita, (X, Y, ZK-5, L).

-Grupo 5 (T5O10): natrolita, escolecita, mesolita, thomsonita, gonnardita, edingtonita.

- Grupo 6 (T8O16): mordenite, dachiardite, ferrierite, epistilbite, bikitaite.

- Grupo 7 (T10O20): heulandite, clinoptilolite, estilbite, brewsterite.

Uma classificação similar à de Breck (1974), adotada por Gottardi e Gallil (1985) subdivide a família de zeólitos em:

- Zeólitos fibrosos (ex: natrolite, escolecite, thomsonite, edingtonite, gonnardite).

- Zeólitos com anel de conexão simples de 4 tetraedros (ex: analcima, wairakita, laumontite, viseite).

- Zeólitos com anel de conexão dupla de 4 tetraedros (ex:gismondina, phillipsita, garronita, amicita).

- Zeólitos com anel (simples e duplo) de 6 tetraedros (ex: gmelinita, cabazita, erionite, faujasite, levinite).

- Zeólitos do grupo da mordenite (ex: mordenite, dachiardite, ferrierite).

- Zeólitos do grupo da heulandite (ex: heulandita, clinoptilolite, estilbite, barrerite).

Esta distinção tem elevada importância, uma vez que é critério de escolha para aplicações em adsorção e catálise, que requerem a difusão das moléculas nos micro -poros dos zeólitos, sendo geralmente utilizados os zeólitos de poros pequenos.

Devido à grande uniformidade na composição e ao elevado teor de pureza, as espécies de zeólitos sintéticas são frequentemente utilizadas como catalisadores, enquanto os zeólitos naturais, são usualmente utilizados no tratamento de efluentes (Aguiar et al, 2002). O baixo custo dos zeólitos naturais tem estimulado o desenvolvimento de sistemas de tratamento mais baratos (Duarte et al, 2002).

A aplicação dos zeólitos em catálise, adsorção e permuta iônica em muito se fica a dever a propriedades suas tais como (1) alto grau de hidratação, (2) baixa densidade e grande volume de espaços vazios (quando desidratada); (3) alta estabilidade da estrutura

cristalina e (4) presença de canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados (Harben, 1996).

Devido a estas capacidades de troca iónica dos zeólitos, estes minerais têm sido amplamente utilizados no tratamento de efluentes industriais (Dabrowski et al, 2004), domésticos (Kalló, 2001), água de abastecimento (Doula, 2006) (Dimirkou, 2004)), água subterrânea (Abadzic, 2001), drenagem ácida de minas (Fungaro, 2006) (Rios et al, 2008) e solos contaminados (Garau et al, 2007). Ressalta-se também a importância do uso de zeólitos na recuperação de calor e energia solar (Tchernev, 2001), na indústria de construção civil (Colella et al, 2001), como fertilizante na agricultura (Ming e Allen, 2001) na remoção de radionuclídeos como cézio (Zamzow et al, 1990), (Faghighian et al, 2002), (Dyer et al, 2000), (Abusafa, 2002), (Bosch et al, 2004) e rádio (Elejalde et al, 2007), na recuperação de metais como prata (Barrer et al, 1969; Akgul et al, 2006) e na retenção de mercúrio (Melamed e Luz, 2006) e de arsénio (Elizalde-Gonzalez et al, 2001), (Habuda-Stanic et al, 2007).

A elevada superfície interna em relação à externa, dada pela estrutura micro porosa dos zeólitos, permite a transferência de massa entre o espaço cristalino e o meio externo. Essa transferência, por sua vez, é limitada pelo diâmetro dos poros da estrutura zeolítica (Aguiar et al, 2002). Esse processo selectivo, condicionado pela uniformidade dos micro poros dos zeólitos, permite que sejam utilizados como “peneiras moleculares” (Dana, 1981). Tal aplicação baseia-se na remoção de água por aquecimento para aumentar o volume de vazios no mineral e promover, por exemplo, a separação de moléculas de hidrocarbonetos menores (como pentano e octano) daqueles que são maiores (Harben e Kuzvart, 1996).

Outra aplicação de grande interesse dos zeólitos é como substituto do tripolifosfato de sódio utilizado na fabricação de detergentes. Devido ao facto de diminuir a concentração de fosfatos presentes em efluentes domésticos, evitando-se assim o processo de eutrofização

O consumo de zeolito tem vindo a aumentar, sendo que apenas na Europa são consumidas aproximadamente 650.000 t por ano; os maiores consumidores, em ordem de grandeza, são a Alemanha, o Reino Unido e a França (Europa, 2002).

O zeolito utilizado neste estudo, a clinoptilolite, é dos zeólitos naturais mais abundantes, mas não é dos mais conhecidos. A Figura 2. 2, apresenta o seu aspecto físico.



Figura 2. 2 Aspecto do zeólito utilizado, clinoptilolite

A clinoptilolite é caracterizada por apresentar baixa solubilidade em meio ácido e em água, baixa a moderada gravidade específica, e dureza moderada. A sua estrutura atômica consiste de quatro átomos de oxigênio igualmente espaçados, formando um tetraedro com a fórmula química SiO_4 , em que os átomos de oxigênio são partilhados com outros tetraedros, formando a rede cristalina, representada na Figura 2. 3.



Figura 2. 3 Representação da rede cristalina da Clinoptilolite (Aguiar et al 2002)

A clinoptilolite está classificada como um aluminossilicato hidratado com a fórmula química $\text{Ca}_2 (\text{Na}_2 \text{ ou } \text{K}_2) \text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ (Rempel, 1996).

3. Revisão Bibliográfica da utilização de Clinoptilolite na remoção de compostos azotados em soluções aquosas

A remoção de compostos azotados em estações municipais de tratamento de águas residuais é normalmente assegurada por processos de nitrificação-desnitrificação (VAV, 1999), nos quais ocorre a perda para a atmosfera destes compostos, depois de convertidos em azoto gasoso (Metcalf e Eddy, 1991). A adsorção é um processo que permite a recuperação para posterior uso, por exemplo na agricultura (Lahav, 1998) (Perrin, 1998). Devido às suas propriedades de peneiro molecular, permuta iónica (Koon, 1975); (Inglezakis e Loizidou, 2002), diversos zeólitos, particularmente a clinoptilolite em virtude da sua afinidade com o amónio (Mercer BW, 1970); (Jorgensen e Kuna, 1979), são utilizados para este propósito. Este zeólito pertence ao grupo heulandite, possuindo uma rede bidimensional de canais que lhe permite actuar como peneiro molecular (Bowman, 2003; Sullivan et al, 1998). Além disso, apresenta elevada capacidade de permuta iónica e de sorção, selectividade de permuta iónica para NH_4^+ (Zabochnicka-Swiatek e Malinska 2010), actividade catalítica e a sua estrutura apresenta estabilidade até 700-750°C (Zabochnicka-Swiatek e Stepniak, 2008). A selectividade para amónio dá lugar à sua aplicação no tratamento de águas residuais (Sprynky et al, 2006; Zabochnicka-Swiatek e Malinska 2010). Para concentrações de amónio iguais ou inferiores aos catiões trocáveis, a permuta iónica prevalece, enquanto para concentrações de amónio superiores, a adsorção é o processo predominante (Jorgensen et al, 1976).

A eficácia da remoção de amónio de águas residuais municipais e de agricultura a grande escala foi demonstrada por Mercer et al, 1970.

Vários investigadores determinaram experimentalmente a capacidade de adsorção da clinoptilolite, através de ensaios com agitação de soluções de amónio (Jorgensen e Kuna, 1979); (Semmens e Porter, 1979); (Townsend e Loizidou); (Nguyen e Tanner, 1998). Outros estudaram a capacidade de adsorção de amónio em contínuo, em coluna (Chmielewska-Horvathova et al. 1992; Booker et al. 1996; Nguyen e Tanner 1998) com resultados promissores, sendo este tipo de ensaio o que revela os resultados mais significativos para aplicação desta tecnologia a sistemas de escala real.

Alguns investigadores, após estudarem essas duas vertentes (Demir et al, 2002), (Ashrafizadeh et al, 2007) concluíram que a clinoptilolite de grãos menores apresenta maior capacidade, devido à maior área superficial. Concluíram também que a velocidade superficial elevada prejudica a adsorção, e que a primeira regeneração do zeólito, - com soluções salinas de 10 e 20 g/L NaCl e pH=12,3 - aumenta em muito a sua capacidade, que

se mantém igual após a segunda e terceira regeneração (Demir et al 2002). (Ashrafizadeh et al, 2007) obtiveram, nos ensaios em descontínuo, uma capacidade de adsorção de cerca de 17,8 mg NH_4^+ /g de clinoptilolite com uma concentração inicial 50 mg NH_4^+ /L, com o pH entre 5,5 e 7,6.

No modo contínuo, a capacidade de adsorção de zeólito original e regenerado foi de cerca de 15,16 e 15,36 mg NH_4^+ /g de clinoptilolite respectivamente, para uma concentração na alimentação de 50 mg/L. Concluíram ainda que o aumento desta concentração para 100 mg/L Cl_2 não diminuiu a capacidade da clinoptilolite. A presença de cátions, tais como Mg^{2+} , Ca^{2+} e Na^+ , na alimentação, reduziu a capacidade de adsorção da clinoptilolite para cerca de 11,68 mg NH_4^+ / g clinoptilolite. Os ensaios de regeneração foram realizados com soluções de cloreto de sódio concentradas.

4. Instalação Experimental

Para realizar o estudo da formação e eliminação de cloro combinado com clinoptilolite nas águas de piscinas, foi montada uma instalação de simulação do ambiente aquático de uma piscina. Esta instalação conta com um tanque principal, tanque de compensação, filtro de areia, leito fixo de adsorção com clinoptilolite, sistema de doseamento de desinfectante (solução de hipoclorito de sódio) e de solução amoníaco, para produzir as cloraminas, bomba para circulação da água, rotâmetros à entrada do filtro de areia e do leito de adsorção e termómetro, mergulhado na água, para controlo da sua temperatura.

Na Tabela 4. 1 podem ser consultadas algumas dimensões desta instalação.

Tabela 4. 1 Características dimensionais da instalação

	Dimensão	Unidades
Tanque principal		
Volume tanque	95,94	L
Área do plano de agua	0,32	m ²
Tanque de compensação		
Altura	0,28	m
Largura	0,10	m
Comprimento	0,40	m
Volume	11,20	L
Filtro de areia		
Diâmetro	0,17	m
Altura	0,99	m
Volume	22,47	L
Leito fixo de adsorção		
Diâmetro	0,05	m
Altura	0,70	m
Volume	1,28	l
Área de secção recta	$1,96 \times 10^{-3}$	m ²

A instalação experimental com que este trabalho contou encontra-se esquematizada na Figura 4. 1, e na Figura 4. 2 (que mostra uma fotografia da vista geral da instalação).

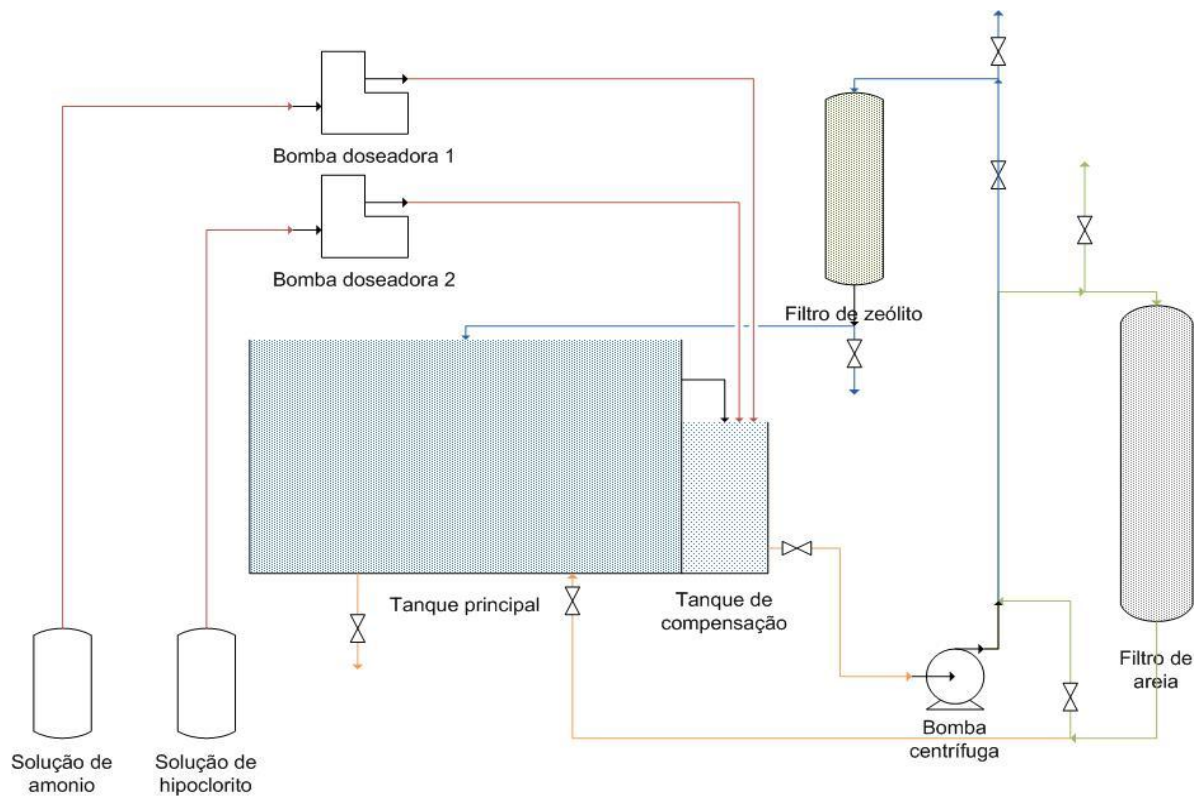


Figura 4. 1 Esquema da instalação utilizada



Figura 4. 2 Instalação utilizada

O tanque principal consiste num prisma de base trapezoidal, aberto no topo, com 96 L de capacidade. No seu fundo possui uma válvula que permite o seu esvaziamento. No topo, a todo o perímetro, a existência de diversos orifícios permite a saída da água para uma calreira, que a encaminha para o tanque de compensação. Esta estrutura denomina-se

caleira finlandesa. O tanque de compensação nesta instalação é um prisma rectangular de 11,2 L de capacidade, acoplado ao tanque principal.

No tanque de compensação é efectuado o doseamento de hipoclorito de sódio e de amónio, através de bombas doseadoras, provenientes de depósitos adjacentes. Deste tanque parte a tubagem que encaminha a água para o filtro de areia e para o leito de adsorção.

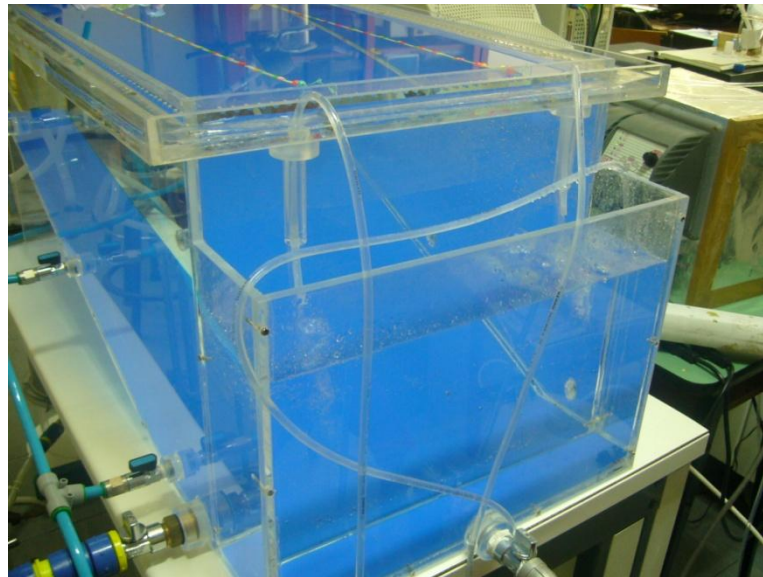


Figura 4. 3 Pormenor da entrada do doseamento no tanque de compensação

A água é impulsionada por uma bomba centrífuga, e a partir daí pode seguir dois caminhos distintos. Uma parte da água é dirigida para o filtro de areia e a outra parte para o leito de adsorção com a clinoptilolite. De seguida, é devolvida à piscina. A água procedente do filtro de areia retorna ao tanque principal através de orifícios existentes no fundo da piscina, e a água que passa no leito de adsorção entra na superfície do tanque principal.

O valor do caudal de circulação da piscina foi encontrado por determinação volumétrica, sendo 250 L/h

O volume da piscina dividido pelo caudal de circulação, permite calcular o período de renovação, 0,37 h, e o tempo necessário à mistura perfeita, cinco vezes este valor, 1,87 h.

O filtro de areia, um cilindro de aproximadamente 22 L de volume, possui a rara particularidade de ser uma estrutura transparente, o que permite a visualização da lavagem ou da existência de ar no filtro.

Ao fim de algum tempo de utilização, o filtro de areia possuía sujidade na superfície da areia, pelo que se procedeu a lavagem, provocando a circulação da água em sentido

ascendente, contrariamente ao normal, forçando-a de seguida para o esgoto. Na Figura 4. 4 podem ser observadas diferentes fases do processo de lavagem do filtro de areia.

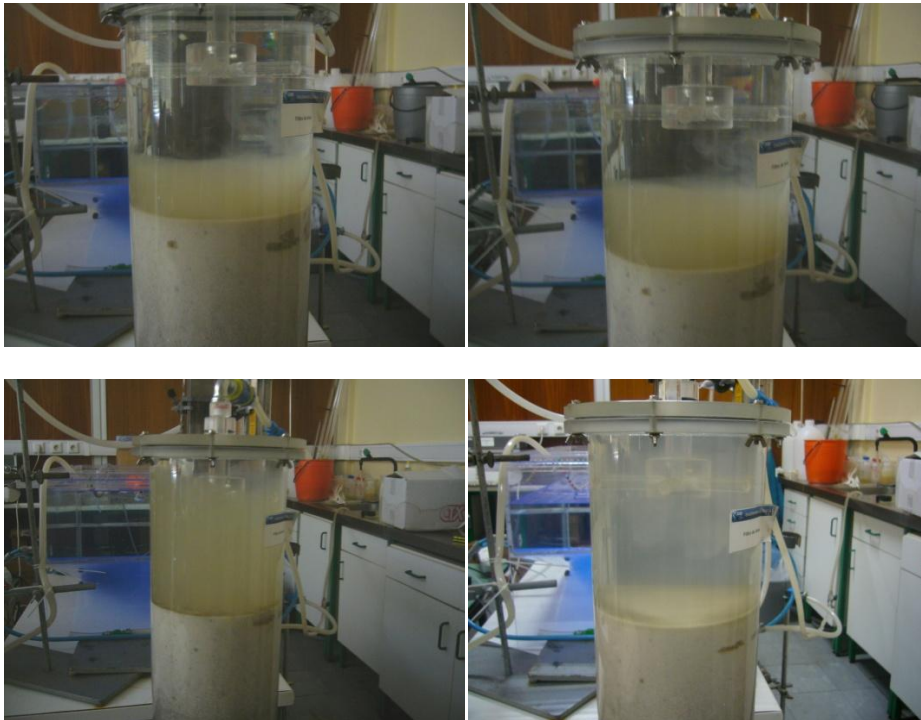


Figura 4. 4 Diferentes fases da lavagem do filtro de areia

Dois rotâmetros, dispostos a montante do filtro e do leito de adsorção, possibilita a leitura do caudal que neles circula.

O rotâmetro colocado antes do filtro de areia permitiu verificar que o caudal permaneceu durante todo o processo a 250 L/h, na capacidade máxima da bomba centrífuga.

O rotâmetro colocado a montante do leito de adsorção permitiu verificar o caudal que por ele passava, que foi mantido a aproximadamente 5 L/h.

Através da equação $Q = v \times A$, sendo Q o caudal, 5 L/h, e A a área transversal ao escoamento, é possível calcular a velocidade de escoamento, v no leito fixo de adsorção, 0,71 m/s.

5. Experimentação

Neste estudo a experimentação teve duas vertentes: a) ensaios em descontínuo para estudo do equilíbrio de adsorção do cloro combinado no zeolito; b) monitorização do cloro combinado na piscina à escala piloto (ensaios em contínuo).

Antes de iniciar a experimentação, a clinoptilolite foi lavada cuidadosamente, com água da torneira, uma vez que a fricção e a agitação fortes provocavam a sua desintegração. Depois de retirado todo o pó, a clinoptilolite permaneceu durante 24 horas numa solução 5 M de cloreto de sódio, sendo de seguida lavada com água da torneira até que a água de lavagem obteve condutividade igual à da água da torneira.

Para medição do cloro total e do cloro livre, foi utilizado o espectrofotómetro DR-2000. Os procedimentos para a medição encontram-se em anexo. O cloro combinado foi calculado por diferença entre o cloro total e o cloro livre.

5.1. Ensaio em Contínuo

5.1.1 Arranque da instalação piloto

A instalação experimental foi montada, e colocada em funcionamento sem doseamento de cloro e de amoníaco durante as semanas seguintes, para se averiguar a estanquicidade e robustez de funcionamento. As bombas doseadoras e os depósitos de soluções de hipoclorito de sódio e de amoníaco foram colocados em funcionamento após este período e os ensaios em contínuo puderam ter o seu início.

5.1.2 Procedimento experimental

Os ensaios em contínuo seguem o procedimento esquematizado na figura 7 e basicamente compreendem as seguintes fases:

1º Encher o circuito da instalação com água corrente (tanque principal, tanque de compensação, filtro de areia);

2º Colocar a bomba de circulação do circuito fechado em funcionamento (bomba centrífuga representada na figura 2) e regular o caudal de circulação da água para 250L/h;

3º Dosear a solução de hipoclorito de sódio e a solução de amónia (colocando em funcionamento as respectivas bombas doseadoras). Deixar estabilizar a concentração de cloro combinado na piscina controlando o seu valor nas amostras retiradas diariamente do tanque de compensação e substituindo diariamente um determinado volume de água retirada da piscina (4 Litros) por igual volume de água corrente (este procedimento apenas não foi efectuado durante os fins de semana). Em todas as piscinas deve haver diluição com água fresca, sendo a quantidade aconselhada de 30 L/banhista/dia, ou numa percentagem da capacidade do tanque de natação, entre 2 e 5%. Neste caso, a diluição diária foi de 5%.

4º Passar parte da água em recirculação na piscina pelo leito fixo de clinoptilolite e proceder à determinação da concentração de cloro combinado nas amostras retiradas diariamente (com excepção dos fins de semana).

Na Figura 5. 1 está um esquema representativo deste procedimento.

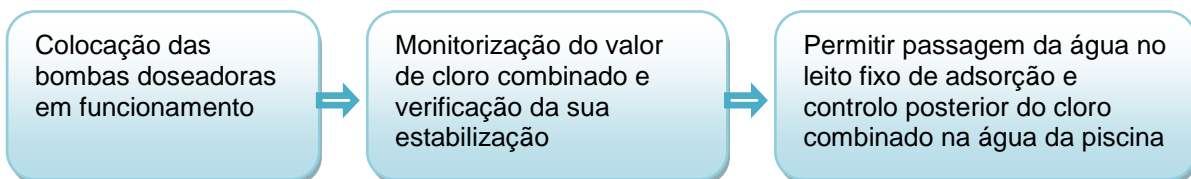


Figura 5. 1 Procedimento geral dos ensaios em contínuo

Nas duas primeiras séries dos ensaios em contínuo a fase 3 do procedimento atrás descrito foi realizada sequencialmente ou seja primeiro doseou-se a solução de hipoclorito de sódio, durante o tempo suficiente para a que concentração de cloro livre e de cloro total se mantivessem constantes, e só depois se doseou a solução de amónia.

5.1.3 Resultados experimentais dos ensaios em contínuo

- **1º Série**

Na Figura 5. 2 apresentam-se os resultados da monitorização da concentração de cloro combinado obtidos nas diferentes fases do procedimento para a primeira série.

Como se pode ver nesta figura após uma semana de doseamento de hipoclorito de sódio, o valor de cloro combinado na piscina mantinha-se estável e por isso deu-se início ao doseamento de amoníaco. Este facto fez com que a concentração de cloro combinado na piscina passasse de cerca de 0,30 mg/L Cl_2 para um valor na ordem de 1,0 mg/L Cl_2 a 1,2 mg/L Cl_2 , como seria de esperar. Com um total de três valores considerados estáveis, entre 1,2 mg/L Cl_2 e 1,0 mg/L Cl_2 de cloro combinado, iniciou-se a fase 4 do procedimento em que se fez passar um caudal de 5 L/h da água que recirculava na piscina pelo leito de adsorção, e prosseguiu-se a monitorização do cloro combinado. Os valores de cloro combinado obtidos mostraram um decréscimo imediato (para cerca de 0,70 mg/L Cl_2) mas após o fim-de-semana (f.d.s.) verificou-se novamente um nível de valores mais elevados de cloro combinado porém, a tendência posterior aponta no sentido da sua diminuição.

Os resultados diários obtidos nesta série podem ser consultados em anexo, na Tabela B. 1.

Por motivos externos ao trabalho este primeiro ensaio foi interrompido e a instalação piloto foi deslocada para outra sala.

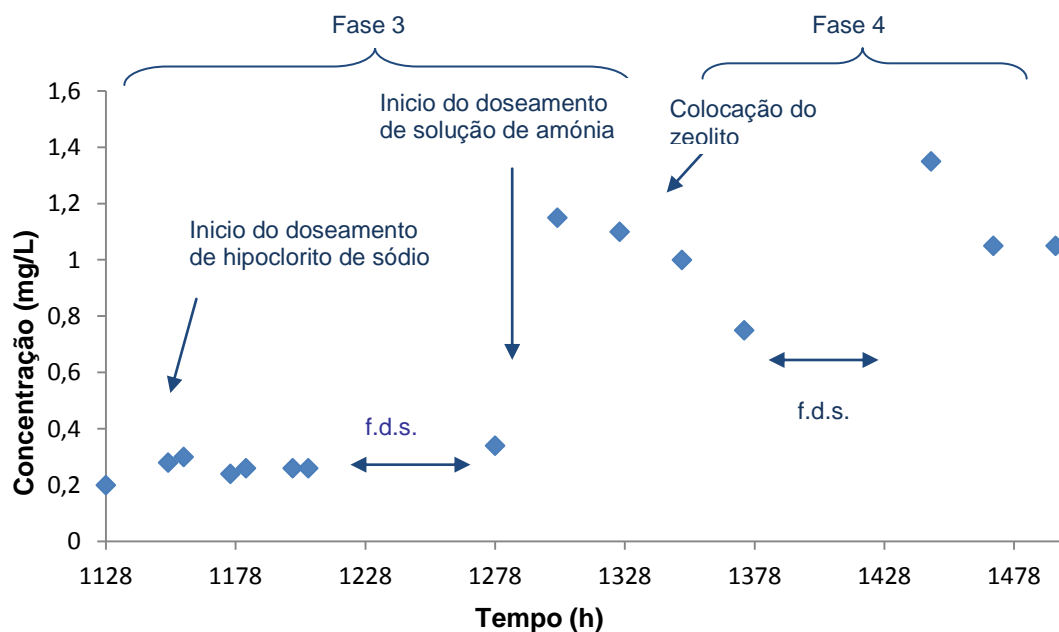


Figura 5. 2 Resultados obtidos no ensaio em contínuo (1ª Série)

- **2ª Série**

Após desmontagem e montagem da instalação em laboratório diferente, procedeu-se como descrito em “1ª série”. Após estabilização da concentração de cloro combinado, procedeu-se à colocação em funcionamento do leito de adsorção. A progressão das concentrações de cloro combinado obtidos nas amostras de água retiradas da piscina nas diferentes fases do procedimento pode ser consultada na Figura 5. 3.

Os resultados obtidos nas medições diárias efectuadas nesta série podem ser consultados na Tabela B. 2.

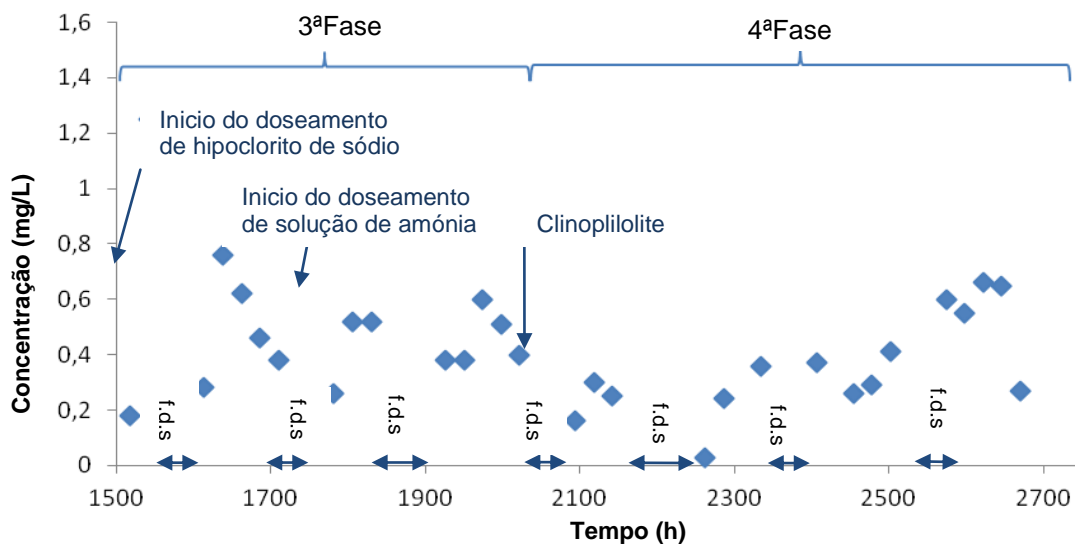


Figura 5. 3 Resultados obtidos no ensaio em contínuo (2ª Série)

Como pode ser observado da Figura 5. 3 ocorreu uma diminuição na concentração de cloro combinado após a introdução da clinoptilolite, comprovando a tendência que já se tinha verificado. No entanto, o conjunto dos valores obtidos torna esta avaliação difícil, uma vez que é um conjunto de pontos que apresenta muita instabilidade.

A instabilidade apresentada é comum, uma vez que a concentração de cloro combinado é muito afectada por variações na temperatura, fugas, ou pela eventual formação de tricloramina, composto muito volátil.

- **3ª Série**

Decidiu-se alterar a concentração de cloro combinado água da piscina, aumentando-a, para estudar o comportamento da clinoptilolite com concentrações superiores às que são verificadas normalmente nas piscinas, e que permitem analisar respostas a situações extremas. Continuou-se a série anterior interrompendo a passagem da água no leito de adsorção e alterando as concentrações das soluções no interior dos depósitos. Posteriormente, monitorizou-se o valor da concentração de cloro combinado na água da piscina, seguindo o procedimento apresentado anteriormente. Por se verificar no decorrer desta série que as concentrações de cloro combinado resultantes eram mais elevados do que os valores que se pretendia, procedeu-se a uma diminuição dos caudais das soluções de hipoclorito de sódio e de amónia.

Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 5. 4, os valores diários medidos e calculados podem ser consultados em anexo, na Tabela B. 3.

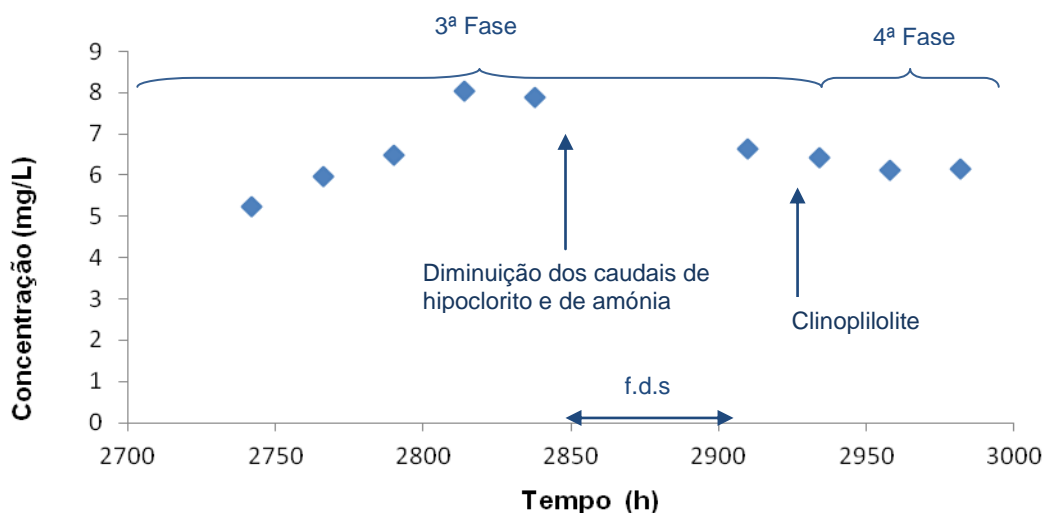


Figura 5. 4 Resultados obtidos no ensaio contínuo (3ª Série)

Como pode ser observado, a escassez de pontos entre o momento em que se inicia a diminuição dos caudais de hipoclorito de sódio e de amoníaco e o momento em que se introduz a clinoptilolite (fase 4) não permite atribuir a posterior diminuição da concentração em específico à colocação do leito de clinoptilolite. Como tal, este ensaio foi interrompido.

- **4ª Série**

Procedeu-se de igual forma com os caudais e concentrações de hipoclorito de sódio e de amoníaco estabelecidos no final do ensaio da série 3. Após se verificar que das concentrações de cloro combinado resultantes se mantinham estáveis (entre 2,0 e 3,0 mg/L Cl_2 de cloro combinado) colocou-se em funcionamento o leito adsorção, conforme a fase 4 do procedimento. Verificou-se de forma anómala um aumento considerável do valor cloro total presente na água da piscina. Este facto coincidiu com a utilização de uma nova remessa de água destilada usada na preparação das soluções que foram doseadas. Fez-se uma determinação de cloro livre e de cloro total a uma amostra da água destilada e comprovou-se a origem deste problema. Esta água destilada, adquirida numa superfície comercial, revelou-se responsável pelos valores de cloro total que se obtiveram, obrigando ao tratamento da água da piscina com tiosulfato de sódio, para redução da concentração de cloro, e à substituição da clinoptilolite.

A Figura 5. 5 ilustra os resultados obtidos devido a este imprevisto. Os resultados podem ser consultados em anexo, na Tabela B. 4.

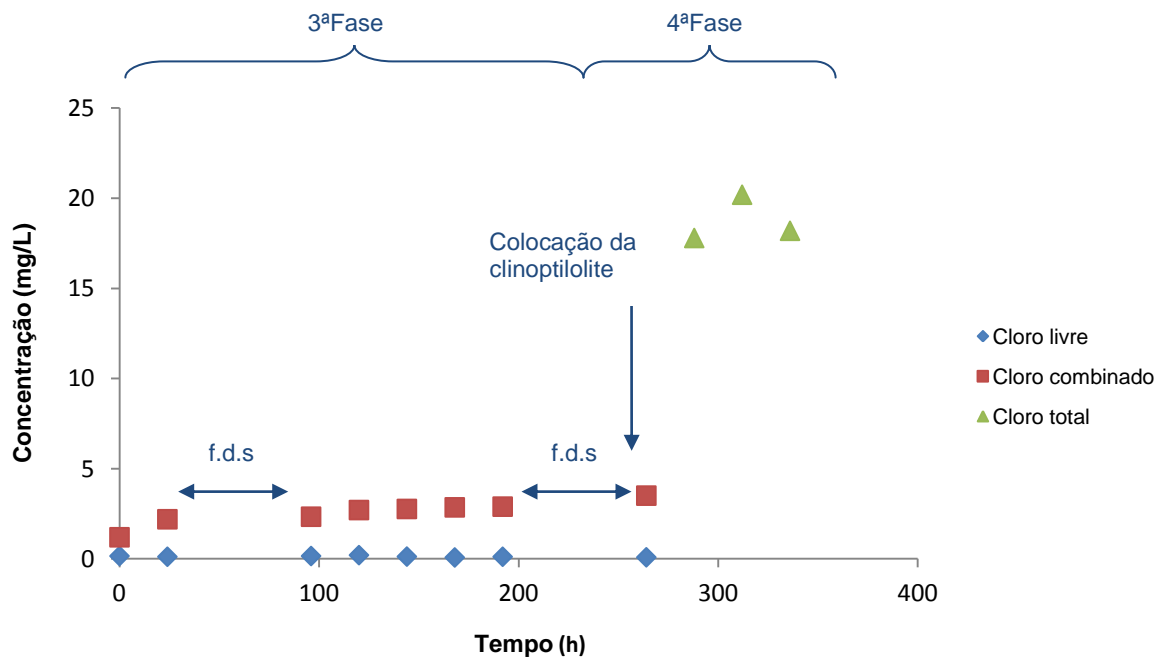


Figura 5. 5 Resultados obtidos no ensaio contínuo (4ª Série)

- 5ª Série

Após redução da concentração de cloro na piscina a valor nulo (utilizando o tiosulfato de sódio) os depósitos foram novamente enchidos com as soluções a serem doseadas, desta vez preparadas com água destilada.

Após vários valores estáveis, entre 2,0 mg/L Cl_2 e 2,7 mg/L Cl_2 de concentração de cloro combinado, foi colocado em funcionamento o leito fixo de clinoptilolite. Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 5. 6. Este ensaio foi realizado com a temperatura da água registada de 23,5 °C.

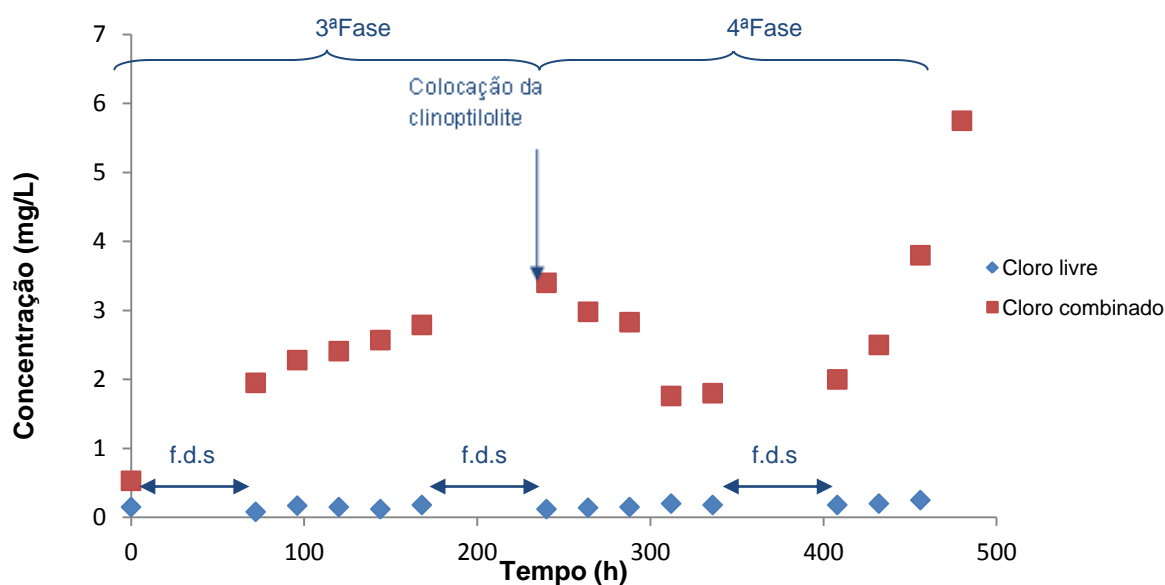


Figura 5. 6 Resultados obtidos no ensaio em contínuo (5ª Série)

Pela análise da Figura 5. 6 verifica-se que a concentração de cloro combinado monitorizada na água da piscina inicia uma tendência descendente, após a introdução em funcionamento do leito adsorção de clinoptilolite, durante cerca de 300 horas de funcionamento. No entanto, verifica-se posteriormente que os valores da concentração de cloro combinado voltam a subir. Esta ocorrência poderá indicar a saturação do leito fixo de clinoptilolite.

Efectuando um balanço de massa ao cloro combinado na piscina piloto, tendo em conta:

- O cloro combinado existente no tanque principal no momento anterior à colocação da clinoptilolite;

- O cloro combinado presente no tanque principal no momento anterior à saturação do leito fixo de adsorção;
- O cloro combinado introduzido pelo doseamento de hipoclorito de sódio e de amoníaco
- O cloro combinado retirado diariamente na renovação da água da piscina piloto;

Concluí-se que o leito fixo de clinoptilolite adsorveu 1784 mg de cloro combinado.

A capacidade de adsorção da clinoptilolite é 1,456 g/kg, nas condições em que este ensaio foi realizado. Os cálculos referentes ao balanço material realizado podem ser consultados no Anexo E.

Os valores das medições relativas a este ensaio podem ser consultados na Tabela B. 5, em anexo.

6ª Série

Os doseamentos da solução de hipoclorito de sódio e da solução de amónia foram interrompidos, após os resultados obtidos na série anterior, e a clinoptilolite foi regenerada. Para tal, a clinoptilolite foi colocada em agitação durante 24 h numa solução 5M de cloreto de sódio, e de seguida lavada em água da torneira, até que a água de lavagem atingiu uma condutividade igual à da água da torneira.

A clinoptilolite foi de novo introduzida na estrutura destinada ao leito fixo de adsorção, e a circulação da água da piscina por esta estrutura foi retomada. De seguida a concentração de cloro combinado foi monitorizada. Neste ensaio a água da piscina registava uma temperatura média de 23,2 °C.

Este ensaio tinha como propósito verificar a capacidade de adsorção da clinoptilolite após regeneração. Na Figura 5. 7 podem ser observados os resultados assim obtidos. Os resultados das medições diárias relativas a este ensaio podem ser consultados em anexo, na Tabela B. 6.

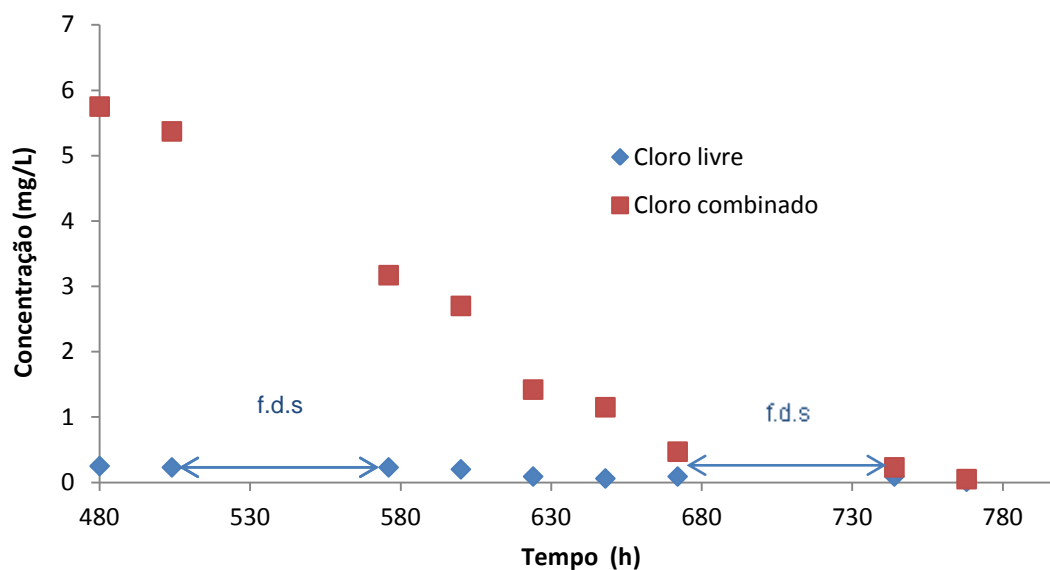


Figura 5. 7 Resultados obtidos no ensaio em contínuo (6ª Série)

Os resultados apresentados sugerem que a clinoptilolite actuou conforme o esperado. No entanto, deverá ter-se em consideração a perda de cloramina para o ar ambiente (como sugerem os resultados obtidos nos ensaios em descontínuo apresentados a seguir) cuja importância, nesta altura, não é ainda possível de quantificar. Observa-se uma redução acentuada (e praticamente linear) do cloro combinado. Quanto ao cloro livre, este mantém-se em níveis bastante baixos e praticamente constantes como seria de esperar dado o adsorvente não possuir selectividade sobre este composto. Todo o decréscimo que se observou poderá ser devido à sua transformação em cloro combinado ou à oxidação de impurezas na água (será de relembrar que a superfície da piscina não se encontra tapada).

Sendo assim será importante realizar uma série de ensaios onde se reproduzam as condições dos ensaios da 6ª série com excepção da recirculação da água pelo leito adsorvente de clinoptilolite para analisar a importância das perdas não associadas à adsorção.

No entanto, e na ausência desse ensaio, considerando que não se formou tricloramina, o composto inserido no parâmetro cloro combinado mais volátil, e que as perdas não associadas à adsorção sejam desprezáveis, através de um balanço de massa realizado à instalação podemos calcular que a clinoptilolite adsorveu 473,8 mg. Ou seja, a clinoptilolite regenerada adsorveu 0,394 g/kg de clinoptilolite, e não atingiu a saturação.

- **7ª Série**

O último ensaio realizado teve como objectivo repetir a quinta série. No entanto, a concentração de cloro combinado elevou acima dos valores registados na quinta série, tal como havia sucedido na terceira série.

Visto que o tempo para conclusão do ensaio se tornava escasso, o ensaio prosseguiu sem alteração de concentração nos depósitos ou do caudal das bombas doseadoras, e como tal, com a concentração elevada.

Os resultados obtidos na corrente série estão representados na Figura 5. 8. Os valores obtidos nas medições diárias podem ser consultados na Tabela B. 7.

Como pode ser observado, anteriormente à colocação do leito fixo de adsorção, a concentração de cloro combinado encontrava-se em ascensão.

A passagem da água da piscina pela clinoptilolite teve como consequência a rápida descida de concentração de cloro combinado. Posteriormente, e apesar da continuação do doseamento, o valor da concentração manteve-se estável, por volta dos 6 mg/L Cl_2 .

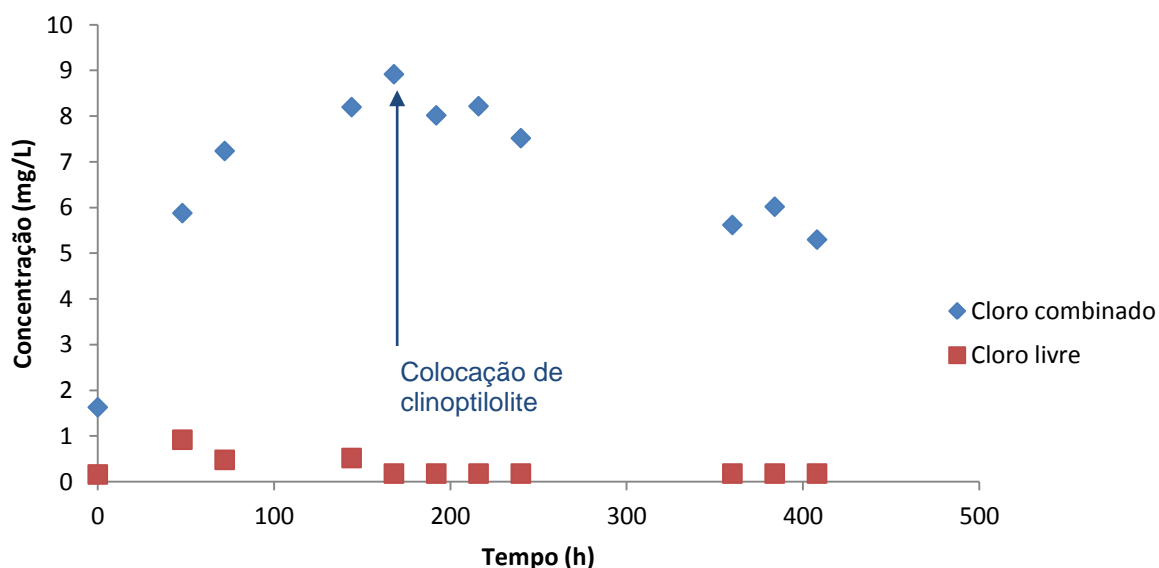


Figura 5. 8 Resultados obtidos no ensaio em contínuo (7ª Série)

Como pode ser observado, o tempo disponível para a realização deste ensaio não foi o suficiente para que a clinoptilolite atingisse a saturação.

Ainda assim, através de um balanço material ao cloro combinado no decorrer deste ensaio, é possível calcular a massa adsorvida pela clinoptilolite durante esta série. No anexo E pode ser consultada a fórmula utilizada para o cálculo deste valor.

No decorrer desta série, o leito fixo de adsorção adsorveu 4,226 g Cl_2 ao longo de 240 horas. Caso o ensaio tivesse terminado, a capacidade da clinoptilolite obtida seria de 3,522 g Cl_2/kg de clinoptilolite. Visto que a saturação não ocorreu, conclui-se que este valor seria ainda mais elevado.

Deste resultado conclui-se que o aumento da concentração de cloro combinado favorece a adsorção.

5.1.4. Resultados experimentais dos ensaios em descontínuo

- **1º Ensaio**

No primeiro ensaio em descontínuo realizado, soluções com diferentes concentrações de cloro combinado foram colocadas em matrizes de 250 mL contendo 5g de clinoptilolite. Todos os matrizes foram revestidos em folha de alumínio para minimizar as perdas associadas com a degradação ultravioleta. As concentrações utilizadas variaram entre 0,10 mg/L Cl_2 e 1,0 mg/L Cl_2 de cloro combinado. A escolha dos valores teve por base a concentração verificada na instalação piloto, tendo em vista reproduzir o ambiente no seu interior em termos de presença de Cloro combinado. As condições deste ensaio estão descritas na Tabela 5. 1.

Tabela 5. 1 Condições operatórias do primeiro ensaio em descontínuo

Ensaio	Massa adsorvente (g)	Concentração cloro combinado (mg/L Cl_2)
1	5,05	1,56
2	5,04	1,02
3	5,05	0,57
4	5,03	0,32
5	5,04	0,15

Os matrizes foram colocados num agitador magnético, equipamento que provoca a rotação de um íman mergulhado no interior da solução no matraz. Ao fim de vinte e quatro horas notou-se uma turvação na solução, proveniente da desintegração dos grãos de

clinoptilolite, provocada pelo choque entre estes e o íman, que impossibilitava a leitura da concentração no colorímetro. Este ensaio foi repetido com agitação inferior, tendo-se verificado o mesmo resultado. Na Figura 5. 9 pode ser observada a turvação resultante deste ensaio. Este tipo de agitação foi, conseqüentemente, posto de parte.



Figura 5. 9 Aspecto da solução obtida após agitação magnética

- **2ºEnsaio**

As condições do primeiro ensaio foram repetidas, utilizando um agitador orbital. Neste ensaio foram utilizados matrizes com tampa roscada de 50 mL. O motivo desta alteração foi uma tentativa de minimizar o risco de perda de cloro combinado por transferência para o ar (uma vez que se trata de um composto volátil) e este era o volume dos matrizes rolhados disponíveis. Visto que cada medição gasta precisamente 50 mL, foram realizadas 4 réplicas de cada concentração inicial, para serem lidas em intervalos de 24 horas. Devido à escassez de frascos, o ensaio correspondente à concentração inicial mais baixa não foi realizado, também porque o seu valor demasiado baixo tornava-se mais susceptível de erros experimentais e também pouco relevantes para as concentrações de cloro combinado normalmente observados nas águas das piscinas. As condições do ensaio encontram-se detalhadas na Tabela 5. 2.

Tabela 5. 2 Condições operatórias do segundo ensaio em descontínuo

Ensaio	Massa adsorvente (g)	Concentração cloro combinado (mg/L Cl_2)
1	5	1,1
2	5	0,82
3	5	0,57
4	5	0,32

O facto de cada matraz conter 50 mL, e de cada medição necessitar desta quantidade revelou-se problemático. Verificou-se que apesar da leve agitação, a que os matrizes estavam sujeitos, no fundo dos matrizes observou-se a existência de depósitos decorrentes da destruição de grãos do zeolito, o que turvou parte da solução, sendo difícil a decantação de uma amostra suficiente para análise. Contudo estas análises foram efectuadas e na Figura 5. 10 encontram-se os resultados referentes a este ensaio. Os valores obtidos neste ensaio podem ser consultados em anexo, na Tabela C. 1.

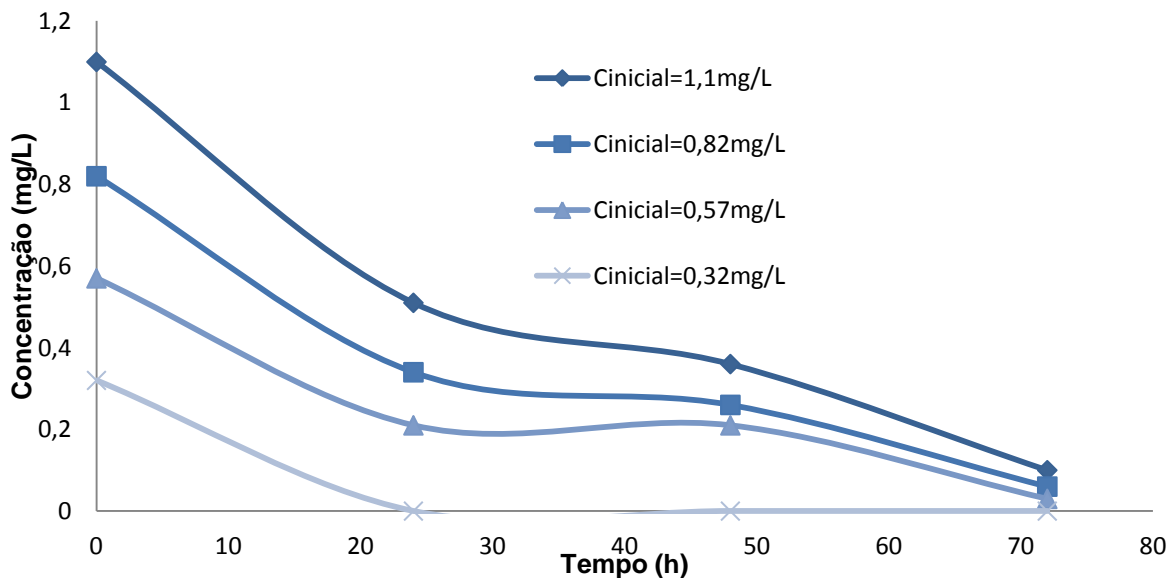


Figura 5. 10 Resultados obtidos no segundo ensaio em descontínuo: concentrações iniciais de Cloro combinado variáveis e 5 g de clinoptilolite.

Como pode ser observado, verifica-se uma tendência de descida, da concentração de cloro combinado, para qualquer concentração inicial utilizada. Por outro lado verifica-se que essa tendência de descida diminui por volta das 25 horas de adsorção parecendo que esse valor estabilizaria. No entanto ao fim de 72 horas acentuou-se a diminuição da concentração de cloro combinado no interior dos matrizes aproximando-se muito do valor zero, não

permitindo afirmar ter-se atingido um equilíbrio. Concluiu-se também que a quantidade de clinoptilolite, 5 g como no primeiro ensaio, seria muito elevada para tirar ilações acerca do equilíbrio de adsorção.

- **3º Ensaio**

Para este ensaio, foi seleccionada uma concentração inicial intermédia relativamente ao ensaio anterior, 0,78 mg/L Cl_2 de cloro combinado, e repetiu-se o ensaio com quantidades de zeolito a variar entre 1 e 7 g, para que se pudesse tirar conclusões acerca da quantidade de zeolito adequada ao estudo do equilíbrio.

Na Tabela 5. 3 podem ser consultadas as condições iniciais deste ensaio.

Tabela 5. 3 Condições operatórias do terceiro ensaio em descontínuo

Ensaio	Massa adsorvente (g)	Concentração cloro combinado (mg/L Cl_2)
1	1	0,78
2	2	0,78
3	4	0,78
4	7	0,78

Este ensaio foi iniciado ao mesmo tempo que o 2º ensaio. Desta forma foi seguido o mesmo procedimento, foram realizadas 4 réplicas de cada ensaio para serem lidas em intervalos de 24 horas e foram utilizados matrizes com tampa roscada de 50 mL.

Os resultados obtidos desta forma apresentam-se na Figura 5. 11. Os valores obtidos nas medições deste ensaio podem ser consultados em anexo, na Tabela C. 2.

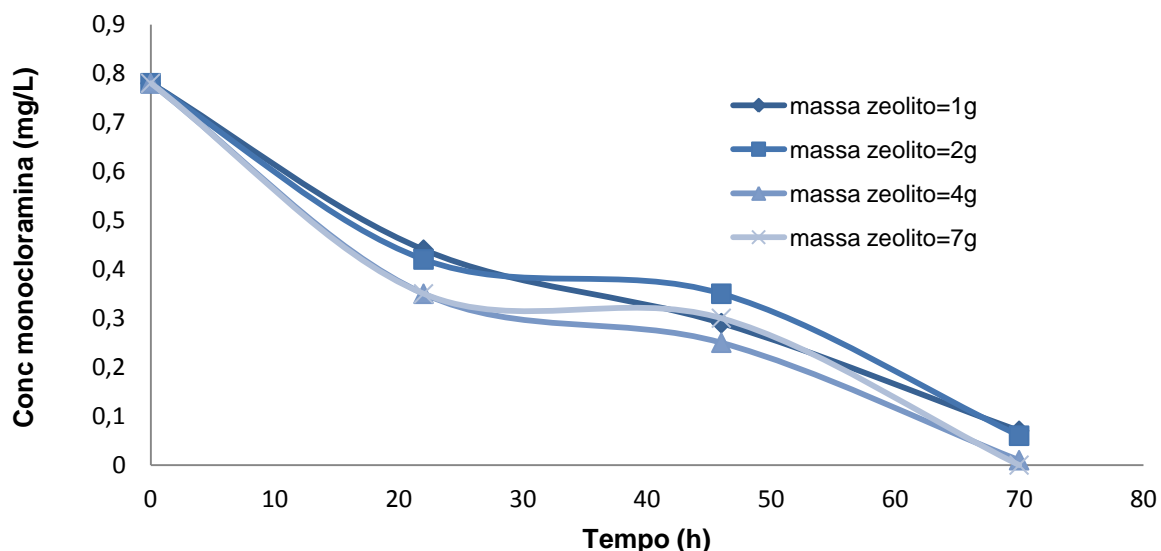


Figura 5. 11 Resultados obtidos no terceiro ensaio em descontínuo: várias massas de clinoptilolite, concentração inicial 0,78 mg/L Cl_2

Estes resultados apesar de apresentarem alguma imprecisão (podendo ser atribuída a erros experimentais, pelo facto de se trabalhar com concentrações baixas de cloro combinado) revelam a mesma tendência de descida dos resultados anteriores. Verifica-se também que apesar das diferenças significativas entre as massas de zeólito seleccionadas, os resultados não traduzem essa diferença, sendo os resultados em todos os ensaios muito semelhantes, e cruzados, contrariamente ao esperado. Ou seja, inversamente ao que seria espectável, houve medições em que os matrizes contendo menor quantidade de clinoptilolite verificaram um maior decaimento da concentração.

- **4º Ensaio**

Este ensaio foi realizado com quantidades de zeólito inferiores às dos ensaios anteriores, com o objectivo de atingir o equilíbrio mais rapidamente, uma vez que os ensaios anteriores foram muito demorados, e também com o objectivo de atingir um equilíbrio distante da concentração nula.

As condições iniciais seleccionadas para este ensaio estão descritas na Tabela 5. 4.

Tabela 5. 4 Condições operatórias do quarto ensaio em descontínuo

Ensaio	Massa adsorvente (g)	Concentração cloro combinado (mg/L Cl_2)
1	0,1	0,55
2	0,2	0,55
3	0,5	0,55
4	0,7	0,55
5	1	0,55

Os resultados obtidos neste ensaio, durante três dias estão representados na Figura 5. 12, os valores podem ser consultados em anexo, na Tabela C. 3.

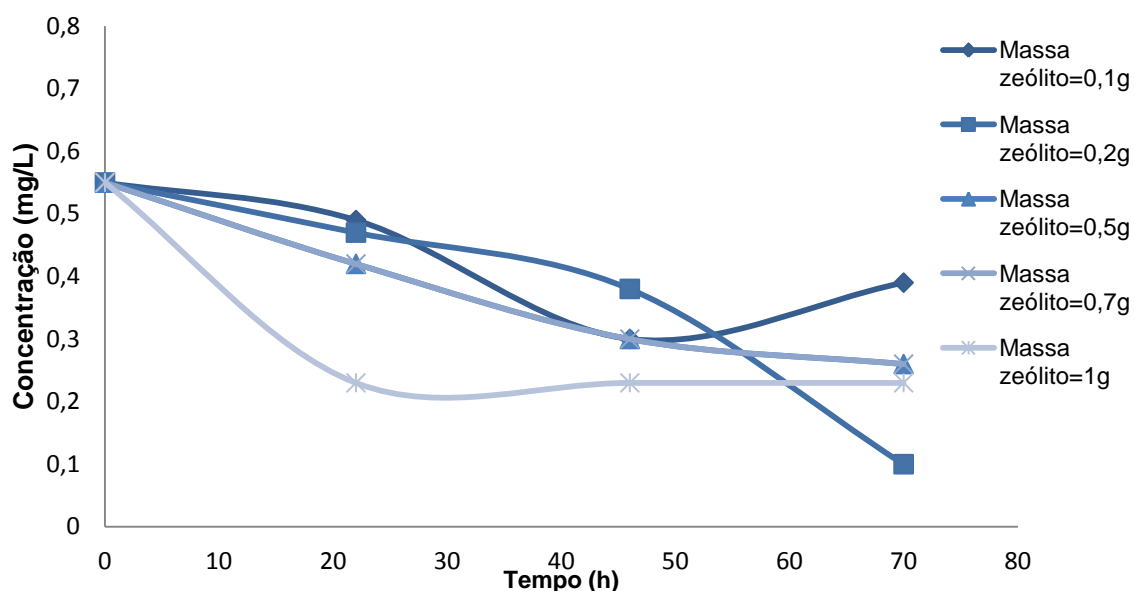


Figura 5. 12 Resultados obtidos no quarto ensaio em descontínuo: várias massas de clinoptilolite, concentração inicial de 0,55 mg/L Cl_2

Mais uma vez obteve-se resultados cruzados. Este facto aponta novamente para a ocorrência de uma imprecisão dos resultados que poderão ser atribuídos a diferentes motivos:

- erros experimentais pelo facto de se trabalhar com baixas concentrações;
- erros experimentais devido a dificuldade em se decantar solução necessária para a análise.

- **5º Ensaio**

Devido aos resultados imprecisos obtidos no ensaio anterior, neste ensaio decidiu-se utilizar frascos de 500 mL, que permitiam que cada amostra para medição em cada dia fosse proveniente do mesmo frasco, e evitando a contaminação das amostras com o depósito formado no fundo do matraz. Por outro lado a concentração inicial seleccionada foi da mesma ordem de grandeza dos ensaios anteriores (0,52 mg/L Cl_2 de cloro combinado) que corresponde aproximadamente ao limite máximo do que deve ser encontrado numa piscina.

As condições operatórias deste ensaio estão descritas na Tabela 5. 5.

Tabela 5. 5 Condições operatórias do quinto ensaio em descontínuo

Ensaio	Massa adsorvente (g)	Concentração cloro combinado (mg/L Cl_2)
1	1	0,52
2	2	0,52
3	3	0,52
4	4	0,52
5	5	0,52

Seguindo a experiência anterior, foi seleccionada uma concentração inicial e várias massas de zeolito para a realização deste ensaio. Mais uma vez, o ensaio foi realizado num agitador orbital, a 20 °C e 40 rpm. A Figura 5. 13 ilustra um momento deste ensaio.



Figura 5. 13 Frascos rolhados de 500mL utilizados nos ensaios em descontínuos, revestidos a alumínio e colocados no agitador orbital

Os resultados obtidos durante aproximadamente uma semana, podem ser analisados na Figura 5. 14.

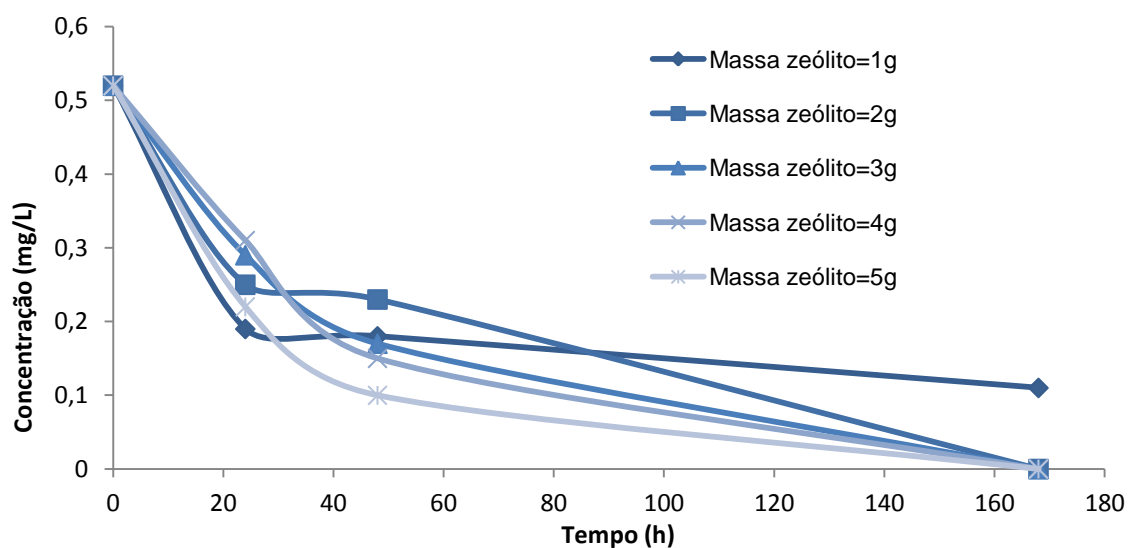


Figura 5. 14 Resultados obtidos no quinto ensaio em descontínuo: várias massas de zeólito, concentração inicial de 0,52 mg/L Cl_2

Uma vez mais verificou-se a existência de resultados cruzados e tornou-se ainda mais evidente a dificuldade de monitorizar a adsorção deste composto.

Os resultados revelaram imprescindível a realização de duplicados e um maior espaçamento entre leituras, para diminuição de perdas não associadas à adsorção.

Os valores obtidos neste ensaio podem ser consultados em anexo, na Tabela C. 4.

- **6ª Ensaio**

No presente ensaio foram realizados duplicados de todos os ensaios, em frascos de 500 mL rolhados e revestidos de alumínio. O estudo decorreu em banho termostatzado, a 20°C e 40 rpm. Foram realizados dois ensaios em branco, para que se pudesse concluir mais acerca das perdas de Cloro combinado não associadas à adsorção pela clinoptilolite.

As condições deste estudo podem ser consultadas na Tabela 5. 6.

Tabela 5. 6 Condições operatórias do sexto ensaio em descontínuo

Ensaio	Massa adsorvente (g)	Concentração cloro combinado (mg/L Cl₂)
Branco 1	0	0,56
Branco 2	0	0,56
A.1	2,56	0,56
A.2	2,48	0,56
B.1	5,02	0,56
B.2	5,02	0,56
C.1	7,56	0,56
C.2	7,55	0,56

As medições foram realizadas com um espaçamento grande, para evitar numerosas aberturas do frasco antes de verificado o equilíbrio.

Os resultados obtidos nas leituras destes ensaios estão representados na Figura 5. 15. Os valores das medições obtidas neste ensaio podem ser consultados em anexo, na Tabela C. 5.

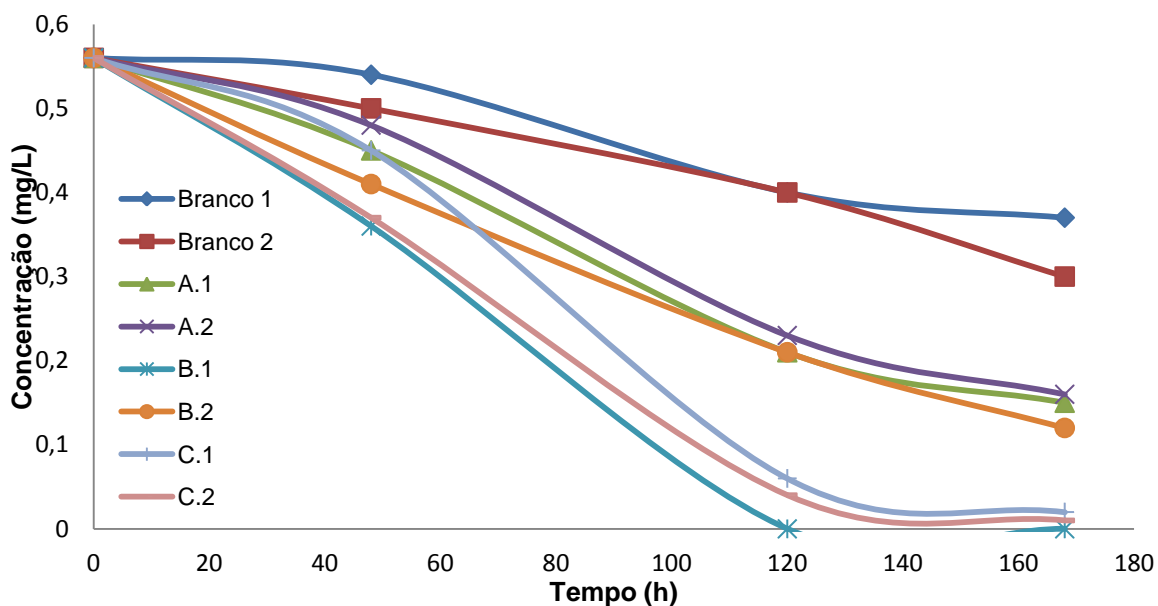


Figura 5. 15 Resultados obtidos no sexto ensaio em descontínuo: concentração de cloro combinado inicial de 0,56 mg/L Cl_2 e massas de adsorvente variadas

Pela análise da figura conclui-se que apesar da inexistência de clinoptilolite nos ensaios em branco assistiu-se a uma diminuição gradual de concentração de cloro combinado. Este facto pode ser explicado pela volatilidade do composto, o que provocará a sua evaporação para o ar presente no frasco e que se perde quando este é aberto, ou por degradação UV, apesar de o frasco estar revestido com alumínio

Durante o decorrer desta semana, ocorreu um corte de energia durante aproximadamente 24 h e os frascos foram deslocados, uma vez que o banho termostatizado foi necessário para outros trabalhos em curso, expondo os ensaios a temperaturas superiores aos 20°C estipulados para o decorrer do estudo. Estas ocorrências podem estar na origem das discrepâncias entre os ensaios com as mesmas condições, nomeadamente no ensaio com as condições operatórias denominadas B.

Desprezando os valores que apresentam maior discrepância e fazendo a média dos restante, os resultados tomam a forma apresentada na Figura 5. 16.

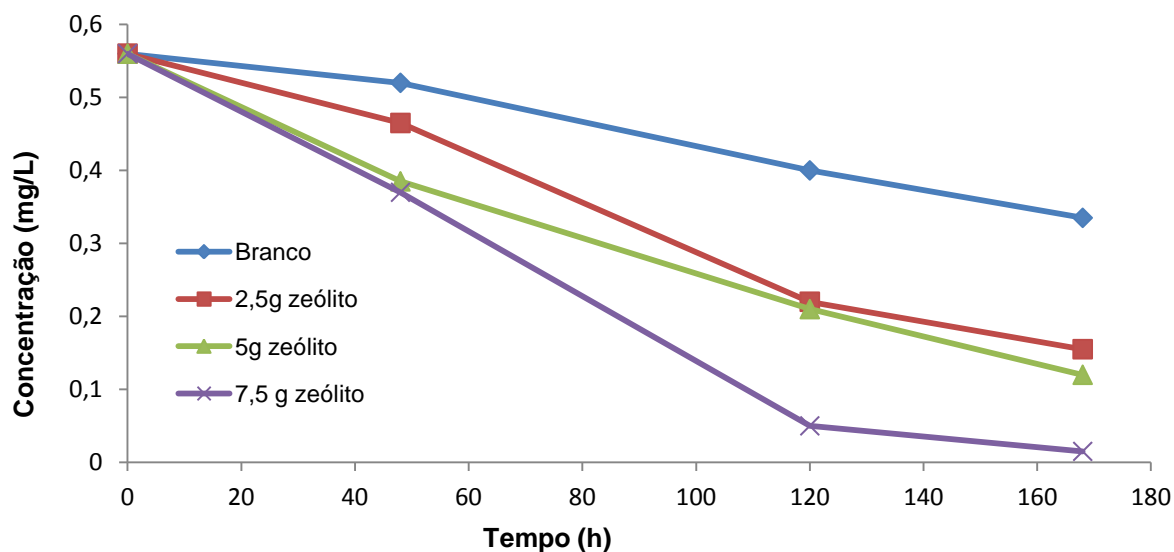


Figura 5. 16 Valores médios dos resultados obtidos no sexto ensaio em descontínuo: concentração de cloro combinado inicial de 0,56 mg/L Cl_2 com massas de adsorvente variadas

Da análise deste gráfico comprova-se que a evaporação ou a degradação representou um papel bastante significativo na diminuição da concentração de cloro combinado, como pode ser observado nos resultados obtidos nos frascos sem clinoptilolite, o ensaio Branco.

A massa perdida por evaporação ou degradada no ensaio em branco foi calculada, assim como a massa de cloro combinado que foi retirada no volume de amostra utilizado em cada medição. A subtração da massa evaporada ou degradada (no ensaio em branco) à massa total perdida em cada ensaio, tendo ainda em atenção a massa retirada no volume de amostra utilizado na medição, permitiu calcular a massa que foi efectivamente adsorvida pela clinoptilolite.

Na Figura 5. 17 podem ser consultados os resultados obtidos neste ensaio para a massa adsorvida pela clinoptilolite.

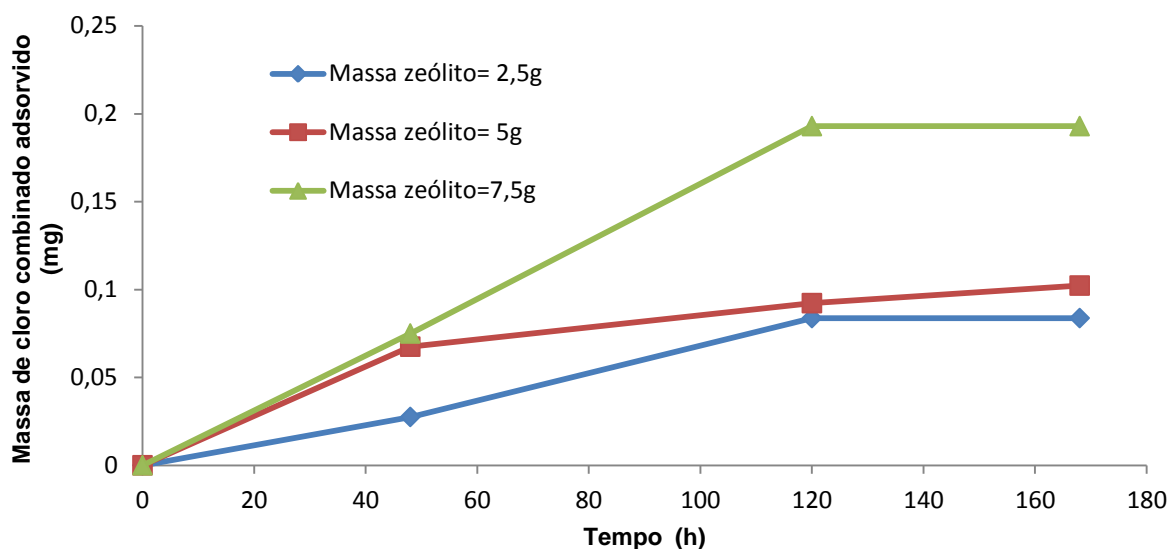


Figura 5. 17 Massa de cloro combinado adsorvida no sexto ensaio em descontínuo: concentração de cloro combinado inicial de 0,56 mg/L Cl_2 e massas de adsorvente variadas

Como pode ser observado, o equilíbrio de adsorção pode ter sido atingido em cerca de 120 horas.

Como era espectável, o resultado com maior quantidade de clinoptilolite adsorveu mais cloro combinado, e o ensaio com menos quantidade de clinoptilolite adsorveu menos.

Os resultados obtidos neste ensaio permitem calcular a capacidade de adsorção da clinoptilolite para as condições operativas aqui descritas.

A clinoptilolite adsorveu em média cerca de 0,027mg Cl_2 /g de clinoptilolite.

- **7ºEnsaio**

Visto que os resultados obtidos no ensaio anterior foram satisfatórios, resolveu-se utilizar o mesmo procedimento (igual volume, intervalo semelhante nas medições), mas com uma concentração inicial superior.

O aumento da concentração inicial foi efectuado para estudar a eficiência da clinoptilolite em ambiente com Cloro combinado acima do limite máximo, o que converge no objectivo do trabalho. As condições iniciais estão descritas na Tabela 5. 7.

Tabela 5. 7 Condições operatórias do sétimo ensaio em descontínuo

	Frasco nº	Volume Solução A (mL)	Massa de Clinoptilolite (g)
Ensaio em Branco 1	1	500	0
Ensaio em Branco 2	2		0
Ensaio A.1	3		2,47
Ensaio A.2	4		2,51
Ensaio B.1	5		5,02
Ensaio B.2	6		5,02
Ensaio C.1	7		7,03
Ensaio C.2	8		7,02

Neste ensaio, o agitador orbital foi utilizado, por motivo de avaria do banho termostático. O agitador possuía uma unidade de arrefecimento, que revelou dificuldades em manter a temperatura estipulada, 20°C, tendo a maioria do ensaio decorrido a 25°C, de forma instável.

As leituras foram uma vez mais realizadas com um intervalo de aproximadamente 48 horas, pelos motivos anteriormente expostos.

Decorridas 360 horas, o ensaio foi interrompido. Os resultados obtidos nas medições estão representados na Figura 5. 18. Os valores das medições realizadas neste ensaio estão em anexo, na Tabela C. 6.

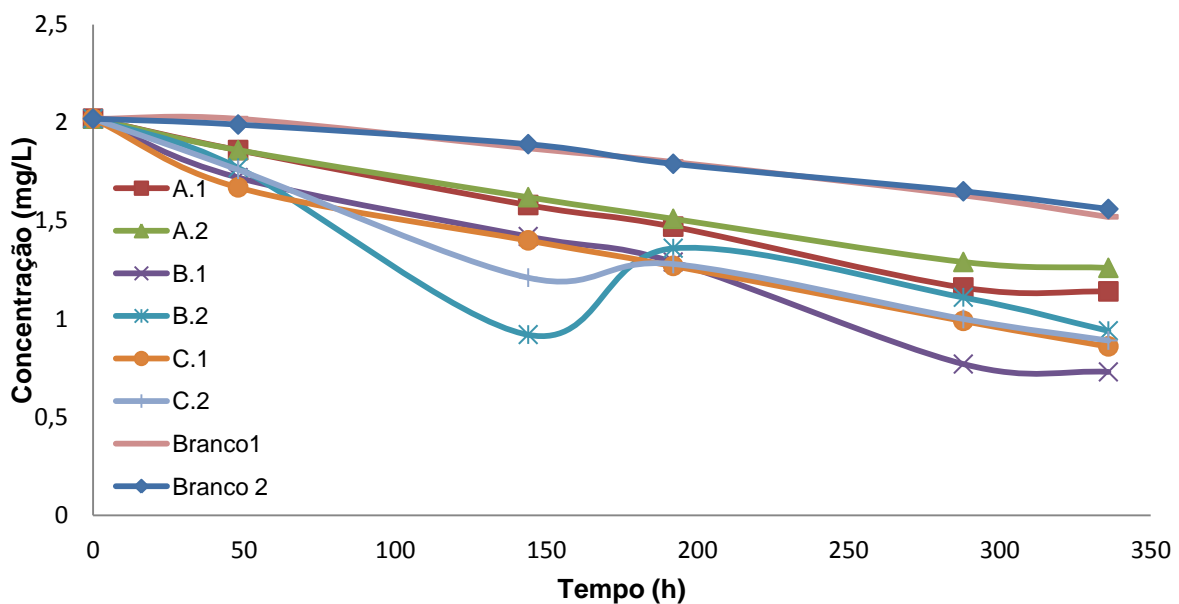


Figura 5. 18 Resultados obtidos no sétimo ensaio em descontínuo: concentração de cloro combinado inicial de 2 mg/L Cl_2 e massas de adsorvente variadas

Algumas medições deste ensaio apresentam discrepâncias muito acentuadas, provavelmente devido a flutuações na temperatura. Os pontos mais díspares foram rejeitados, tomando os resultados a forma representada na Figura 5.19.

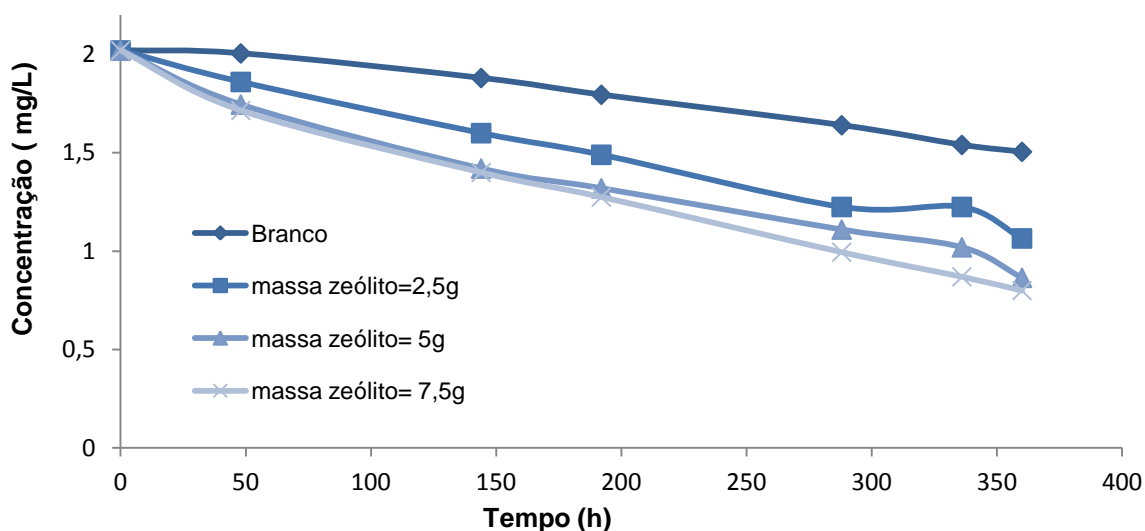


Figura 5. 19 Valores médios dos resultados obtidos no sétimo ensaio em descontínuo: concentração de cloro combinado inicial de 2 mg/L Cl_2 e massas de adsorvente variadas

Nos resultados do ensaio em branco é visível o efeito da evaporação ou degradação do composto, que apesar da inexistência de clinoptilolite, diminui a concentração em cada medição. Devido à escassez de solução no interior do frasco, ao fim de sete medições, e uma vez que este facto em muito altera as condições do ensaio, pois aumenta o ar disponível dentro do frasco e altera a relação entre adsorvato e adsorvente, o ensaio foi terminado.

Para que seja possível distinguir nos resultados a diminuição da concentração de cloro combinado pelo processo de adsorção na clinoptilolite da diminuição da concentração de cloro combinado por evaporação ou degradação foram calculados os resultados corrigidos.

Assim, à massa de cloro combinado em falta em cada ensaio, foi retirada a massa que se evaporou ou degradou durante o mesmo tempo no branco, tendo ainda em atenção a massa retirada no volume de amostra utilizado, obtendo assim a massa de cloro combinado efectivamente adsorvido pela clinoptilolite durante o decorrer do ensaio.

Na Figura 5. 20 estão os resultados assim obtidos da massa de cloro combinado adsorvida ao longo do tempo.

Como pode ser observado, a massa adsorvida foi superior nos ensaios com mais quantidade de zeólito, e aumentou sempre ao longo do tempo, não se tendo assistido à estabilização.

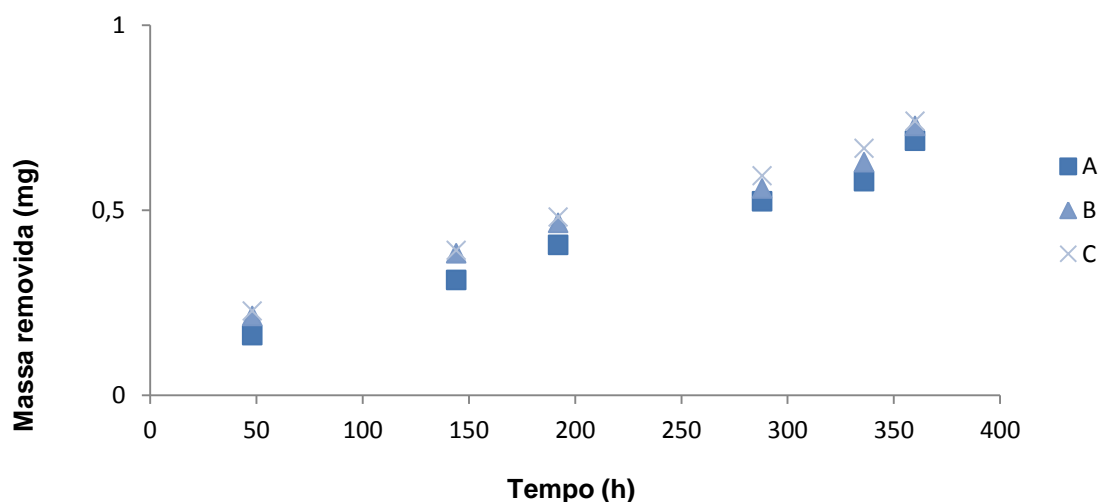


Figura 5. 20 Quantidade de cloro combinado removida por adsorção no sétimo ensaio em descontínuo: concentração de cloro combinado inicial de 2 mg/L Cl_2 e massas de adsorvente variadas

Neste ensaio, a capacidade de adsorção da clinoptilolite atingiu uma média de 0,2876 mg Cl_2 /g de clinoptilolite.

Utilizando o mesmo raciocínio, somando à massa presente em cada frasco em cada momento, a massa perdida por evaporação no branco durante o mesmo tempo, foi elaborada a Figura 5.21, que representa a concentração que estaria em cada frasco, caso a evaporação não tivesse um papel significativo. A figura representa, portanto, a diminuição na concentração ao longo do tempo provocada pela adsorção na clinoptilolite.

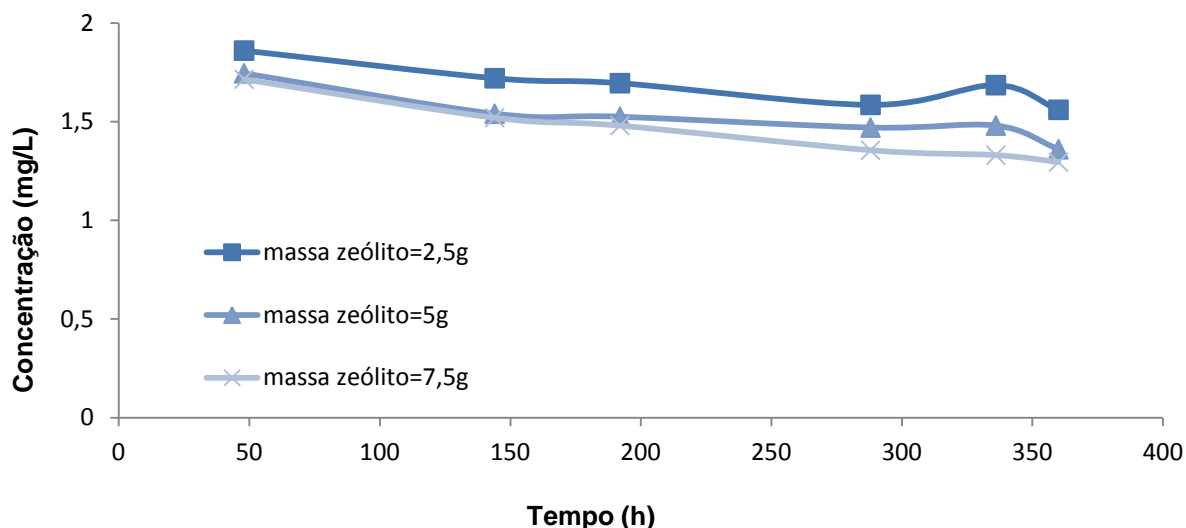


Figura 5. 21 Resultados corrigidos do efeito da evaporação na diminuição da concentração de cloro combinado

Os resultados revelam que ocorreu adsorção, mas que o tempo em que o ensaio foi realizado não foi o suficiente para atingir equilíbrio, uma vez que não houve estabilização da concentração de cloro combinado.

- **8º Ensaio**

Foram preparados 8 frascos com as mesmas condições iniciais deste ensaio, com o objectivo de ler a sua concentração ao fim de um mês. Este procedimento eliminaria leituras desnecessárias e prejudiciais, uma vez que alteram as condições do ensaio e promovem a transferência para o ar, e um mês seria tempo suficiente para atingir o equilíbrio de adsorção e o equilíbrio gás líquido. Durante este mês o laboratório de tecnologia química do ISEP esteve fechado.

Uma vez que não foi possível deixar os frascos em nenhum tipo de equipamento termostaticado de agitação durante este mês, foi estabelecido o seguinte procedimento: colocar os frascos num espaço climatizado por ar condicionado a 20º C e agitar de forma manual diariamente.

Na realidade ocorreram alguns imprevistos (devido a uma avaria no sistema de refrigeração) e a temperatura no interior da sala destinada ao decorrer do ensaio manteve-se demasiado elevada durante maior parte do mês. Por outro lado não foi possível a agitação diária nos primeiros 10 dias do ensaio.

No final do tempo estipulado, determinou-se a concentração de cloro combinado no seu interior, e estes resultados foram acoplados aos do sétimo ensaio. A Figura 5. 22 ilustra os valores assim obtidos. Os valores podem ser consultados em anexo, na Tabela C. 7.

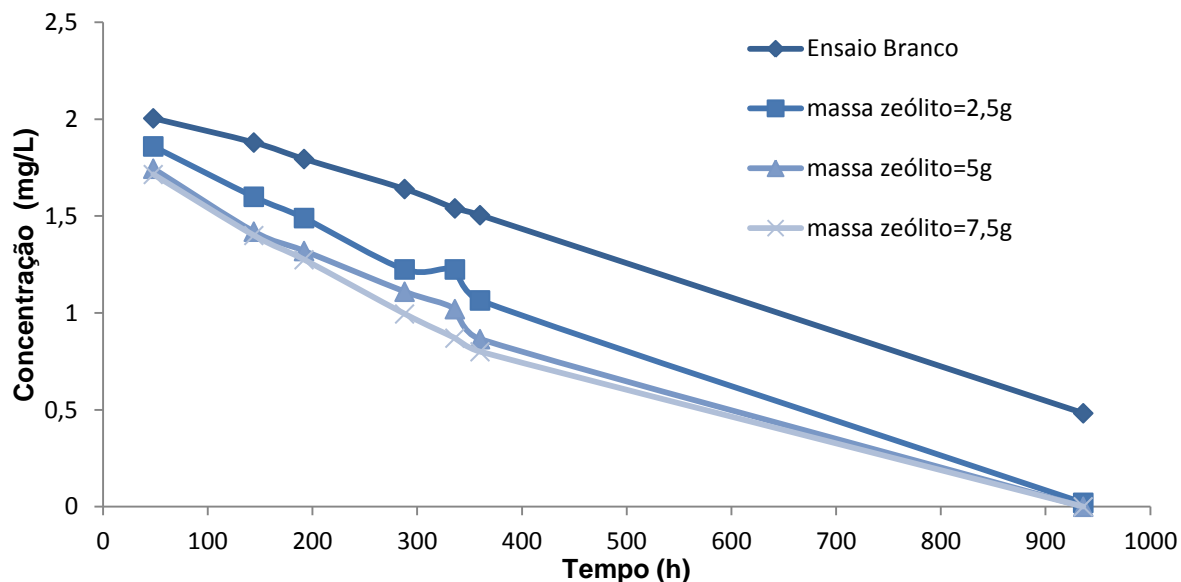


Figura 5. 22 Resultados obtidos no sétimo ensaio, acoplados aos resultados obtido ao final de um mês

Como pode ser observado, ao fim de um mês a concentração de Cloro combinado na solução era nula. Este facto deve-se à adsorção mas também à transferência para o ar do composto, uma vez que a diminuição de concentração no ensaio em branco foi também muito acentuada. O facto da temperatura no interior da sala se ter mantido demasiado elevada durante maior parte do mês, poderá ter promovido a evaporação. Como tal, não podem ser tiradas conclusões sobre a massa adsorvida, ou equilíbrio de adsorção.

• 9º Ensaio

Foi realizado um ensaio em descontínuo, com diferentes concentrações de cloro combinado iniciais, em frascos rolhados de 100 mL ou de 250 mL (de acordo com a disponibilidade de frascos), durante o mês de Agosto, pelo que o seu procedimento foi afectado pelas mesmas condicionantes ocorridas no 8º ensaio. Foi realizado um ensaio branco e um ensaio com quantidade de clinoptilolite em proporção correspondente ao 7º ensaio com as condições iniciais denominado C (ou seja 7 g de clinoptilolite em 500 mL de solução o que corresponde a 1,4 g ou 3,5 g de clinoptilolite em 100 mL ou 250 mL de

solução respectivamente). As condições iniciais deste ensaio encontram-se discriminadas na Tabela 5. 8. Salienta-se que em todos os ensaios foram realizadas réplicas.

Tabela 5. 8 Condições operatórias do sétimo ensaio em descontínuo

Ensaio	Volume Solução A (mL)	Massa de Clinoptilolite (g)
Ensaio em Branco 0,5 mg/L Cl_2	100	0
Ensaio em Branco 0,5 mg/L Cl_2	100	0
Ensaio 0,5_1	100	1,4
Ensaio 0,5_2	100	1,4
Ensaio em Branco 2 mg/L Cl_2	100	0
Ensaio em Branco 2 mg/L Cl_2	100	0
Ensaio 2_1	100	1,4
Ensaio 2_2	250	3,5
Ensaio em Branco 4 mg/L Cl_2	100	0
Ensaio em Branco 4 mg/L Cl_2	100	0
Ensaio 4_1	100	1,4
Ensaio 4_2	250	3,5

Os resultados, obtidos no final do mês, estão representados na Figura 5. 23.

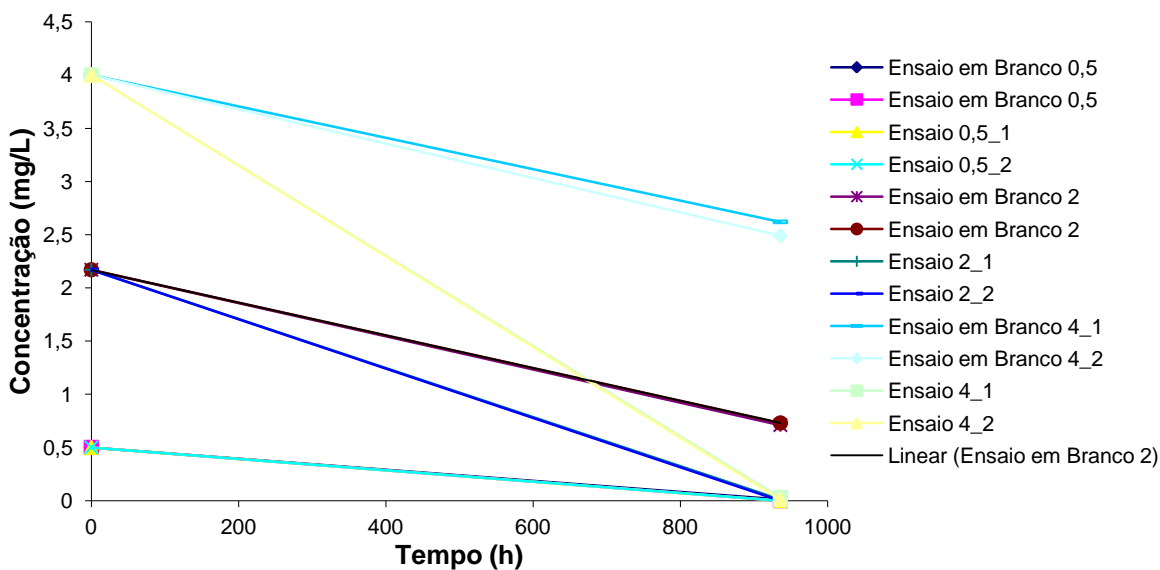


Figura 5. 23 Resultados obtidos no nono ensaio em descontinuo: ensaio com várias concentrações iniciais e massa de zeólito, durante um mês

Como pode ser observado, todo o cloro combinado presente nos frascos com a menor concentração inicial, de 0,50 mg/L Cl_2 , não existia na solução no final do tempo estipulado para o ensaio. Nos restantes ensaios, o mesmo aconteceu com os ensaios com outras concentrações iniciais, excepto nos brancos, onde se assistiu a uma acentuada diminuição da concentração. Como já foi descrito, a temperatura no interior da sala onde decorreu o ensaio manteve-se demasiado elevada, o que terá promovido a evaporação.

Os resultados dos ensaios em branco das duas concentrações iniciais mais elevadas forneceram resultados acerca da evaporação nos frascos. Independentemente da concentração inicial, a evaporação parece ocorrer com igual cadência. Como pode ser observado na Figura 5. 24 em que foram retirados os restantes resultados, e inscritos na figura a equação da recta, os declives são semelhantes.

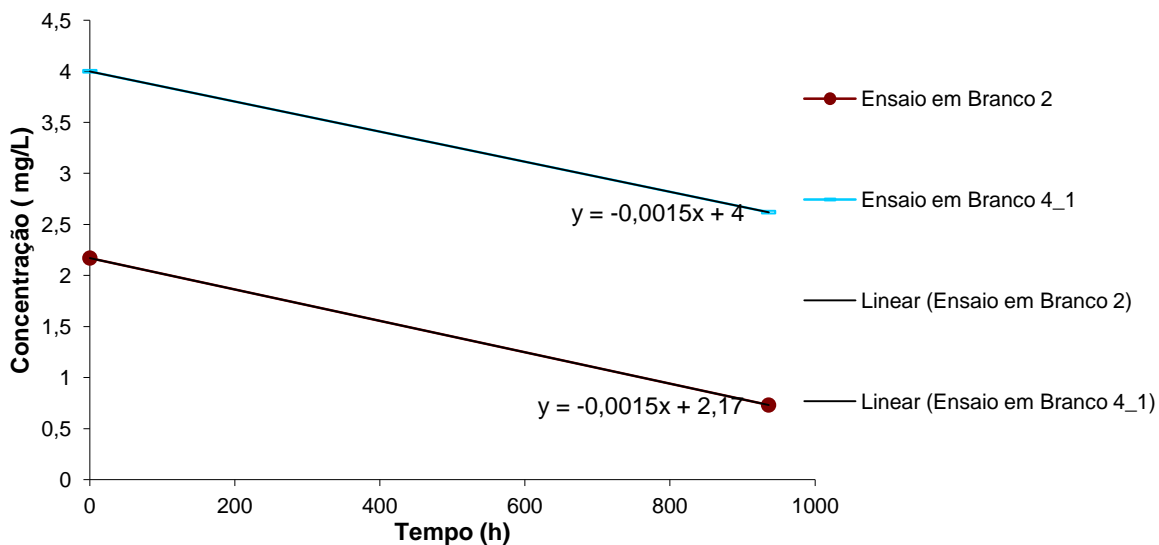


Figura 5. 24 Pormenor dos resultados dos ensaios brancos no nono ensaio em descontínuo

Os resultados obtidos neste ensaio não permitem concluir acerca da massa adsorvida ou o equilíbrio de adsorção.

- **10º Ensaio**

O último ensaio em descontínuo visou determinar a capacidade de adsorção com concentrações mais elevadas.

Foi realizado um ensaio branco, um ensaio com quantidade de clinoptilolite em proporção correspondente ao 7º ensaio com as condições iniciais denominado A (ou seja 2,5 g de clinoptilolite em 500 mL de solução o que corresponde a 0,65 g de clinoptilolite em 130 mL de solução) e ainda um ensaio com quantidade de clinoptilolite em proporção correspondente ao 7º ensaio com as condições iniciais denominado B (ou seja 5 g de clinoptilolite em 500 mL de solução o que corresponde a 1,3 g de clinoptilolite em 130 mL de solução).

Este ensaio teve uma duração de aproximadamente 380 horas e os resultados obtidos encontram-se na Figura 5.25.

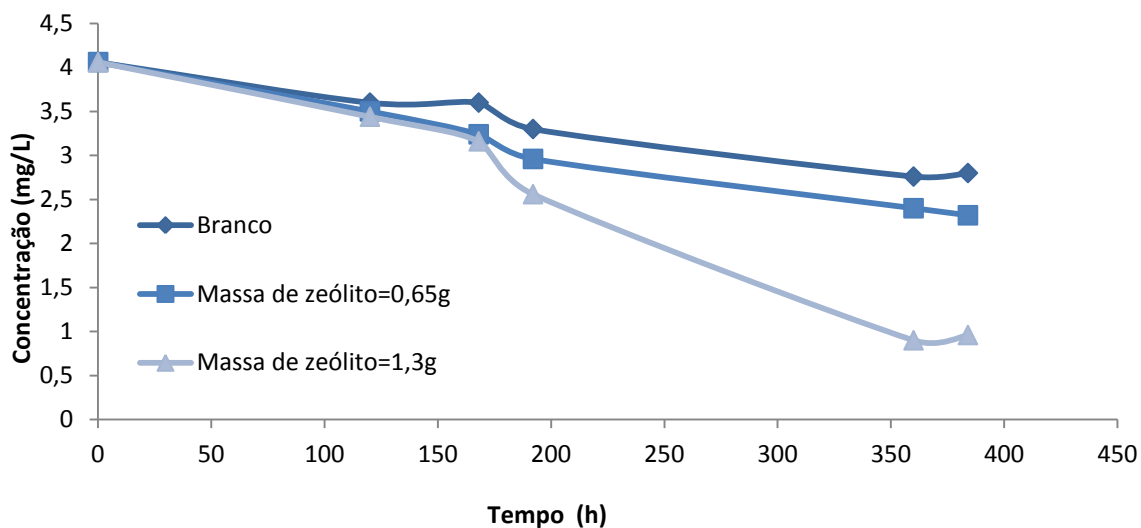


Figura 5. 25 Resultados obtidos no décimo ensaio em descontínuo: concentração inicial de 4,06 mg/L Cl_2 e várias quantidades de zeólito

Como pode ser observado, mais uma vez assistiu-se a um decaimento da concentração de cloro combinado no ensaio branco, embora nos outros ensaios esta diminuição seja mais acentuada, revelando um efectivo papel da clinoptilolite neste facto.

A massa adsorvida nos dois ensaios com clinoptilolite foi calculada, encontrando-se os resultados na Figura 5.26.

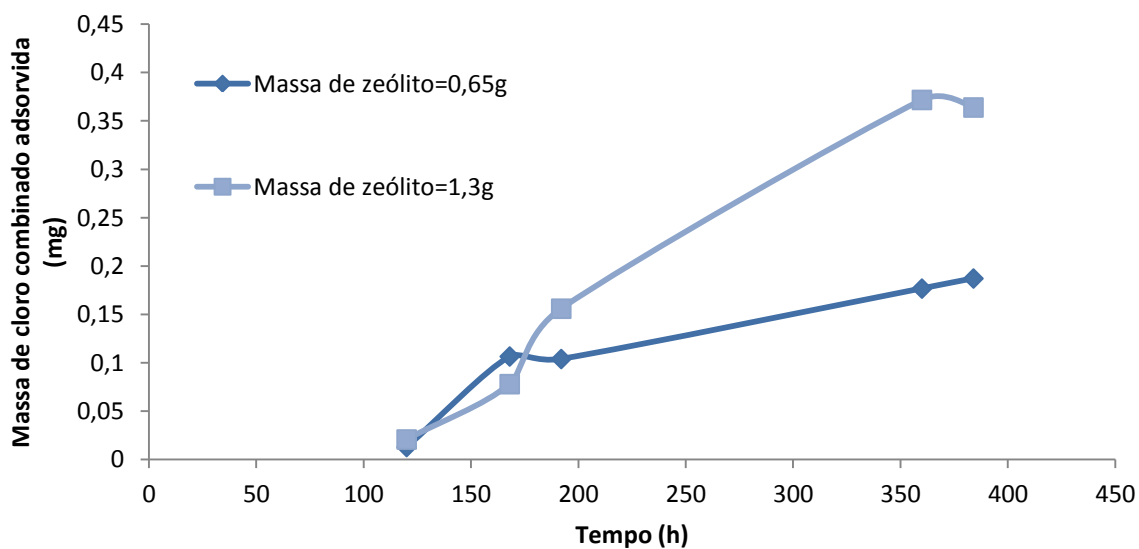


Figura 5. 26 Massa adsorvida no décimo ensaio em descontínuo

Neste ensaio, a capacidade de adsorção da clinoptilolite atingiu os $0,284\text{g Cl}_2/\text{kg}$ de clinoptilolite.

6. Conclusões

O trabalho experimental realizado permitiu tirar conclusões acerca da adsorção de cloro combinado na clinoptilolite.

No ensaio contínuo, obteve-se uma capacidade de adsorção de 1,456 g Cl_2 /kg de clinoptilolite, a 23,5 °C, ao fim de 96 horas, com uma concentração anterior à colocação de clinoptilolite de aproximadamente 3,5 mg/L Cl_2 . Os resultados obtidos com uma concentração inicial mais elevada, de aproximadamente 9 mg/L Cl_2 , revelam que esta condição favorece a adsorção, no entanto o tempo disponível para duração deste ensaio não permitiu que se atingisse a saturação. O ensaio terminou ao fim de 240 horas após a colocação do leito fixo de adsorção, durante as quais a água da piscina piloto se encontrou igualmente a 23,5°C. Neste tempo, a clinoptilolite adsorveu 3,522 g Cl_2 /kg de clinoptilolite.

Nos ensaios em descontínuo concluiu-se que a agitação de soluções contendo clinoptilolite deve ser moderada e não recorrer a agitação magnética, uma vez que os grãos deste zeólito não apresentam elevada resistência a estas condições, desfazendo-se.

Nos ensaios em descontínuo, as perdas não associadas à adsorção revelaram-se muito significativas, tendo dificultado a determinação da capacidade de adsorção de cloro combinado na clinoptilolite. Mostrou-se imprescindível a realização de ensaio em branco na monitorização do cloro combinado, para que as perdas não associadas à presença do zeólito possam ser contabilizadas. Foi possível concluir que a perda de cloro combinado, ao longo do tempo, devido a estas causas, é constante mantendo-se a temperatura, independentemente da concentração inicial.

Concluiu-se que o controlo da temperatura é de grande importância na monitorização da concentração de cloro combinado, assim como adequado revestimento, uma vez que quaisquer motivos para a ocorrência de perdas de cloro combinado devem ser minimizados.

Foram estudadas diferentes concentrações iniciais de cloro combinado. Para uma concentração inicial de 4,06 mg/L Cl_2 , obteve-se uma capacidade de adsorção de 0,284 g Cl_2 /kg de clinoptilolite, ao fim de 360 horas. Para uma concentração inicial de 2 mg/ L Cl_2 , o ensaio teve uma duração de 360 horas, e não se verificou estabilização. No entanto, findo este tempo, ocorreu a adsorção de 0,287 g Cl_2 /kg de clinoptilolite. Para uma concentração inicial de 0,56 mg Cl_2 /L de cloro combinado, obteve-se um valor inferior, de 0,027g Cl_2 /kg de clinoptilolite ao fim de 168 horas. Visto o grande intervalo de tempo decorrido entre medições consecutivas, é possível que estes equilíbrios tenham ocorrido mais cedo do que o indicado. Como pode ser concluído, a capacidade de adsorção para a concentração mais

baixa revelou-se dez vezes inferior ao valor encontrado para as outras concentrações iniciais. Este facto pode ficar a dever-se à maior proximidade entre os valores lidos neste ensaio e a sensibilidade do aparelho, o que torna os erros mais significativos. No entanto, e relativamente aos ensaios de concentração inicial superior, verifica-se que nestes ensaios a concentração inicial não influenciou na adsorção, aparentemente. Apesar de o valor para a capacidade no ensaio com concentração inicial de 2mg Cl_2 /L ser um pouco superior, não o é de forma significativa, sendo aceitável afirmar que os valores encontrados para as duas concentrações iniciais são semelhantes.

Como pode ser indicado por este estudo preliminar, os ensaios em descontínuo não serão a melhor ferramenta para o estudo deste par adsorvente/adsorvato, devendo ser procuradas alternativas para o fazer.

Os resultados obtidos permitem concluir, como esperado, que a clinoptilolite adsorve de facto os subprodutos de desinfecção azotados, no entanto, a sua capacidade não se revela muito adequada à utilização numa piscina de dimensões reais.

Se tomarmos como base de cálculo uma piscina com 25 metros de comprimento, 12 de largura e 2 metros de altura, que comporta 600000 L, atingindo uma concentração de cloro combinado de 3 mg/L, aproximadamente o valor com que foi iniciada a quinta série do ensaio contínuo, na qual foi calculada esta capacidade, existiria na piscina 1800 g de cloro combinado. Para reduzir esta quantidade até 0,5 mg/L; o valor máximo que deve ser encontrado numa piscina, seria necessária uma massa de 1030 kg de clinoptilolite, correspondente a aproximadamente 858 L, o que não é uma dimensão desejada para o circuito de tratamento de água numa piscina.

O tempo de duração de cada ensaio demonstrou-se um obstáculo à extensão deste trabalho experimental, sendo que várias hipóteses ficaram por responder, e outras por confirmar.

Para que se pudesse concluir acerca do efeito da regeneração da clinoptilolite na sua capacidade de adsorção, deveria ser realizado um ensaio branco da sexta série de ensaios em contínuo, que permitisse quantificar a diminuição de cloro combinado na água da piscina que se pode atribuir à adsorção no zeólito, assim como a repetição da quinta e da sétima séries, para consolidação do valor encontrado para a capacidade de adsorção na clinoptilolite, na quinta série, e para determinar o valor da capacidade de adsorção para concentrações iniciais mais elevadas, como as estudadas na quinta série.

Para trabalhos futuros, considera-se de relevância o estudo de diferentes velocidades de escoamento do fluido no leito fixo de adsorção, diferentes granulometrias do zeólito em estudo, assim como zeólitos de diferentes origens. Visto que na bibliografia consultada não

se encontrou referência à desagregação dos grãos de clinoptilolite, este zeólito teria provavelmente uma origem distinta dos zeólitos utilizados nos referidos estudos, o que poderá justificar a capacidade de adsorção tão distinta da encontrada nesses estudos.

Um estudo do efeito do pH e da Temperatura dentro dos níveis para estes parâmetros aceites e toleráveis para o banhista seria também de interesse, visto que, como foi dito, a sua variação é relevante para a formação e estabilidade das cloraminas.

Bibliografia

- Abadzic, S. (2001). particle release and permeability reduction in a natural zeolite (clinoptilolite) and sand porous medium. *Environmental Science Technology*, 35 , pp. 4502-4508.
- Abusafa, A. (2002). removal of 137Cs from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite: clinoptilolite. . *Separation and Purification technology*, 29 , pp. 103–116.
- Aguiar, M., Novaes, A. e Guarino, A. (2002). Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, 25 , pp. 1145-1154.
- Beleza, V. (2011) Fourth International conference swimming pool and Spa Proceedings, Preface, Porto
- Beleza, V., Santos, R. e Pinto, M. (2007). *Piscinas - Tratamento de águas e utilização de energia*. Porto: Politema- Fundação Instituto Politécnico do Porto.
- Bernard, A., Carbonnelle, S., Dumont, X., e Nickmilder, M. (n.d.). *Pediatrics 2007*, 119 , pp. 1095-1103.
- Bernard, A., Carbonnelle, S., Michel, O., Higuete, S., De Burbure, C., Buchet, J. P., et al. (n.d.). *Occup Environ Med 2003*, 60 , pp. 385-394.
- Bosch, P., Caputo, D., Liguori, B. e Collella, C. (2004). Safe trapping of Cs in heat-treated zeolite matrices. *Journal of Nuclear Materials*, 324 , pp. 183–188.
- Breck, D. (1974). *Zeolite Molecular Sieves*. New york: John Wiley and Sons.
- Chu, H., e Nieuwenhuijsen, M. J. (2002). *Occup Environ Med*, 59 , pp. 243-247.
- Colella, C., Gennaro, M. e Aiello, R. (2001). Use of zeolitic tuff in the building industry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45 .
- Dabrowski, A. H. ((2004).). Selective removal of heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange methods. *Chemosphere*, 56 .
- Dana, J. (1981). *Manual de Mineralogia (Dana-Hulburt)*. São Paulo,: Livros Técnicos e Científicos Editora.
- Dimirkou, A. (2004). Case study of heavily contaminated drinking water samples.Uptake of Zn²⁺ ions by a fully iron-exchanged clinoptilolite. . *Water Research*, 41 .
- Duarte, A., Monte, M. e Luz, A. (n.d.). Aplicação de zeólita natural como adsorvente de metais pesados presentes em efluentes industriais. . *Comunicação técnica elaborada para o XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa em Recife (PE), no período de 26 a 29 de novembro de 2002* .
- Dyer, A., Las, T. e Zubair, M. (2000). the use of natural zeolites for radioactive waste treatment: studies on leaching from zeolite/cement composites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 243 , pp. 839-841.

- Eddy, M. (1991). *Wastewater Engineering Treatment Disposal* (3rd ed.). Singapore: McGraw and Hill Book co.
- Elejalde, C., Herranz, M., Idoeta, R., Legarda, F., Romero, F. e Baeza, A. (2007). Retention of radium from thermal waters on sand filters and adsorbents. *Journal of hazardous materials* 144: 645-648. , pp. 645-648.
- Elizalde-Gonzalez, M., Mattusch, J., Einicke, W. e Wennrich, R. (2001). Sorption on natural solids for arsenic removal. *Chemical Engineering Journal*, 81 , pp. 187-195.
- Faghighian, H., Marageh, M. e Kazemian, F. (2002) The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclearwastewater and Pb²⁺ Ni²⁺ Ba²⁺ from municipal wastewater.
- Fungaro, D. (2006). Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. *Química Nova*, 29 , pp. 735-740.
- Garau, G., Castaldi, P., Santona, L., Deiana, P. e Melis, P. (2007). Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminates soil. *Geoderma*, 142 , pp. 47-57.
- Guisnet, M. e Ribeiro, F. R. (2004). *Zeólitos, um nanomundo ao serviço da catálise*. Fundação calouste Gulbenkian.
- Habuda-Stanic, M., Kules, M., Kalajdzic, B. e Romic, Z. (2007). Quality of groundwater in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution. *Desalination*, 210 .
- Harben, P. (1996). *Industrial Minerals – a Global Geology*. London: Industrial Minerals Information Ltd.
- Inglezakis, V. e Loizidou, M. H. (2002). equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb²⁺ Cr³⁺ Fe³⁺ Cu²⁺ on natural clinoptilolite. *water research*, 36 , pp. 2784–2792.
- Jorgensen, S. e Kuna, L. L. (1979). Equilibrium and capacity data of clinoptilolite . *Water Research*, 13 , pp. 213-224.
- Jorgensen, S., Libor, O. G. e Barkacs, K. (1976). Ammonia removal by use of clinoptilolite. *Water Research*, 10 , pp. 159-165.
- Kalló, D. (2001). Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment. *Reviews in Mineralogy and geochemistry*, 45 , pp. 519-550.
- Kogevinas M, V. C.-R. (2010). Genotoxic Effects in Swimmers Exposed to Disinfection By-products in Indoor Swimming Pools. *ENVIRONMENTAL HEALTH PERSPECTIVE* .
- Koon, J. (1975). Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange. *J. Water Pollut. Control Fed.* 47 , pp. 448–464.
- Lahav, O. (1998). Ammonium removal using ion exchange. *Water Res.*
- Luz, A. (1995). *Zeólitas: propriedades e usos*. Rio de Janeiro: CETEM/CNP.

- McCabe, W., Smith, J. e Harriott, P. (2005). *Unit Operations of Engineering* (7th ed.). McGrae Hill International Edition.
- Metcalf and Eddy Inc. (1991). *Wastewater Engineering: Treatment*,. New York.: Mc Graw Hill Co.
- Melamed, R. e Luz, A. (2006). efficiency of industrial minerals on the removal of mercury species from liquid effluents. *Science of the total environment*, 368 .
- Mercer BW, A. L. (1970). Ammonium removal from secondary effluents by selective. *J. WPCF*. 42 .
- Nguyen, M. e Tanner, C. (1998). ammonium removal from wastewaters using natural New Zealand zeolites. *J. Agric. Research*, 41 .
- Perrin, T. D. (1998). Ammonium-loaded clinoptilolite: a slow-release nitrogen fertilizer. *J. Plant Nutr.* 21 , pp. 515–530.
- Pool Water treatment Advisory Group. (2009). *Swimming PoolWater, Treatment and Quality Standards for Pools ans Spas*.
- Richardson, S. D. (2010, September 12). What's in the Pool? A Comprehensive Identification of Disinfection By-products and Assessment of Mutagenicity of Chlorinated and Bromina.
- Richardson, S., DeMarini, D., Kogevinas, M., Fernandez, P., Marco, E., Heederik, D. et al. (2010). What's in the Pool? A Comprehensive Identification of Disinfection By-products and Assessment of Mutagenicity of Chlorinated and Brominated Swimming Pool Water. *Environmental Health Perspectives* .
- Rios, C., Williams, C. e Roberts, C. (2008). Removal of heavy metals from acid natural clinker and synthetic zeolites. mine drainage (AMD) using coal fly ash,. *Journal of Hazardous Materials* .
- Seader, J. e Henley, E. (2006). *Separation Process Principles* (2nd Edition ed.). John Wiley and sons, Inc.
- Semmens, M. e Porter, P. (1979). ammonium removal by ion exchange: using biologically restored and regenerant. *J. Water Pollution Control Fed.*, 51 .
- SEPA. (2006). Directives of the Swedish Environmental protection. *Statute book of Swedish Environmental* .
- Sprynky, M., Buszewski, B., Terzky, A. e Namiensky, J. (2006). study of the selection mechanism of heavy metal adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science* .
- Tchernev, D. (2001). Natural zeolites in solar energy heating, cooling, and energy storage. *Reviews in in Mineralogy and Geochemistry*, 45: , pp. 589-417.
- Townsend, R. e Loizidou, M. (n.d.). Ion-Exchange properties of natural clinoptilolite, ferrite and mordenite. *Zeolites*, 4 , pp. 191-204.

VAV. (1999). *Statistics about municipal water and wastewater treatment Statistik VAV S97*. Stockholm: Swedish Water and Wastewater.

Weaver, W. A., Li, J., Wen, Y., Johnston, J., Blatchley, M. R. e Blatchley, E. R. (n.d.). 3rd Water Res, 2009. pp. 3308-3318.

Zabochnicka-Swiatek, M., e Stepniak, L. (2008). *The potential applications of aluminosilicates for metals removal from water*.

Zamzow, M., Eichbam, B., Sandgren, K., e Shanks, D. (1990). Removal of heavymetals and other cations from wastewater using zeolites. *Separation Science Technology*, 25 .

Zwiener, C., Richardson, S., DeMarini, D., Grummt., T., Glauner, T., e Frimmel, F. (2007). Drowning in disinfection byproducts? Assessing swimming pool water. *Environ Sci Technol* .

Anexos

Anexo A. Procedimento para determinação do Cloro Livre e Cloro Total

Determinação no Espectrofotómetro DR-2000

A medição de cloro total e cloro livre no trabalho experimental foi realizada com recurso ao método da dietil-parafenilenodiamina (DPD).

Neste método, a DPD é oxidada pelo cloro, formando um composto cuja intensidade de cor é proporcional à concentração de cloro.

Nas figuras abaixo pode ser consultado o procedimento, que deve ser rigorosamente seguido para redução de erros.

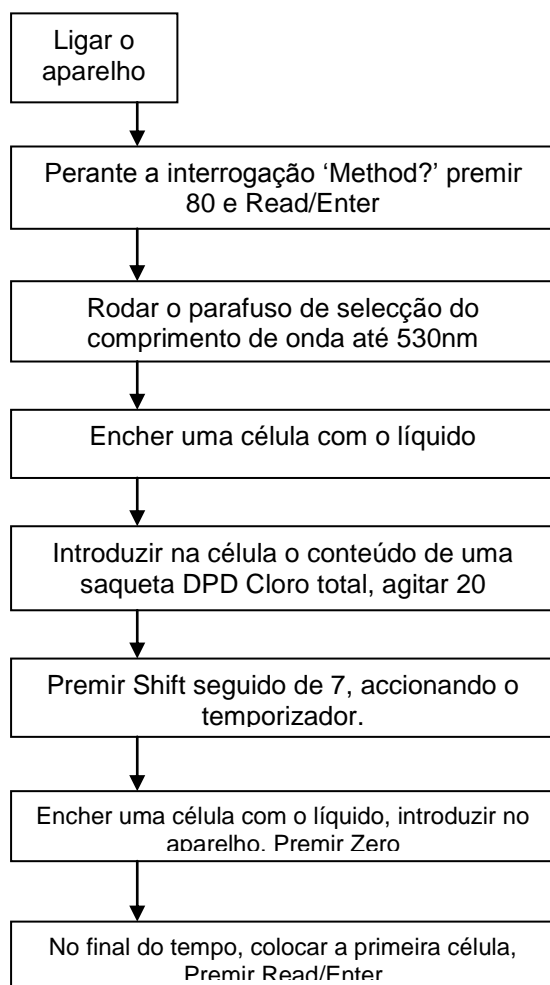


Figura A 1 Procedimento para determinação do cloro

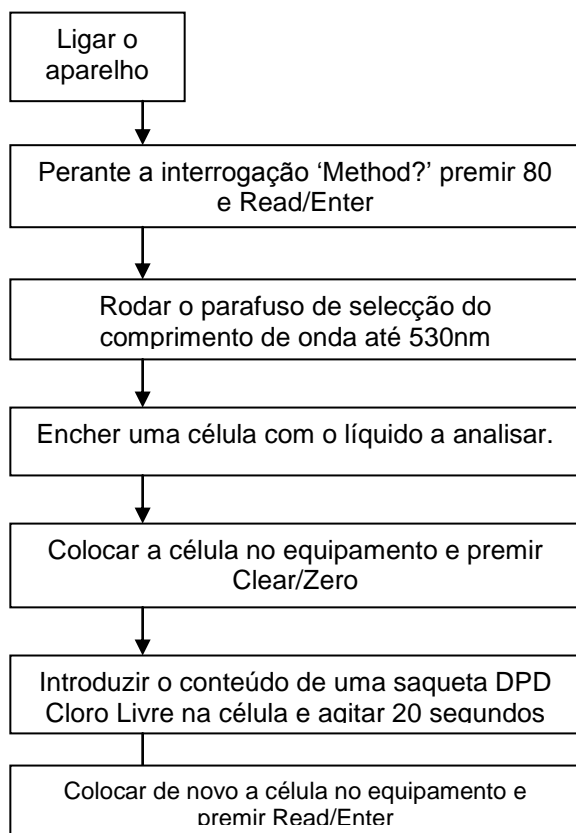


Figura A 2 Procedimento para determinação do cloro livre

Anexo B. Valores obtidos no ensaio em contínuo

Neste anexo podem ser consultados os valores medidos de cloro livre e calculados de cloro combinado ao longo das horas de funcionamento da instalação e que se encontram representados no capítulo 5.

Na Tabela B. 1 podem ser consultados os resultados obtidos na primeira série do ensaio em contínuo.

Tabela B. 1 Resultados obtidos na primeira série do ensaio em contínuo

Tempo (h)	Cloro livre (mg/L Cl_2)	Cloro Combinado (mg/L Cl_2)
1128	0,60	0,20
1152	0,20	0,28
1158	0,82	0,30
1176	0,97	0,24
1182	0,81	0,26
1200	0,82	0,26
1206	0,66	0,26
1278	0,93	0,34
1302	2,10	1,15
1326	2,5	1,10
1350	3,00	1,00
1374	1,75	0,75
1446	2,9	1,35
1470	2,55	1,05
1494	2,55	1,05

A Tabela B. 2 contém os resultados obtidos na segunda série do ensaio em contínuo.

Tabela B. 2 Resultados obtidos na segunda série do ensaio em contínuo

Tempo (h)	Cloro livre (mg/L Cl_2)	Cloro Combinado (mg/L Cl_2)
1518	0,06	0,18
1542	1,75	1,25
1614	0,32	0,28
1638	2,20	0,76
1662	2,94	0,62
1686	1,96	0,46
1710	0,80	0,38
1782	3,24	0,26
1806	3,86	0,52
1830	2,52	0,52
1926	0,96	0,38
1950	1,38	0,38
1974	0,50	0,60

Na Tabela B. 3 estão os resultados obtidos na terceira série do ensaio em contínuo, representados no capítulo 5.

Tabela B. 3 Resultados obtidos na terceira série do ensaio contínuo

Tempo (h)	Cloro livre (mg/L Cl_2)	Cloro combinado (mg/L Cl_2)
2742	0,44	5,24
2766	0,44	5,96
2790	0,45	6,5
2814	0,48	8,04
2838	0,4	7,88
2910	0,55	6,65
2934	0,52	6,44
2958	0,52	6,12
2982	0,5	6,15

Na Tabela B. 4 estão os resultados obtidos na quarta série do ensaio em contínuo, representados no capítulo 5.

Tabela B. 4 Resultados obtidos na quarta série do ensaio em contínuo

Tempo (h)	Cloro livre (mg/L Cl_2)	Cloro combinado (mg/L Cl_2)
0	0,16	1,20
24	0,12	2,20
96	0,16	2,34
120	0,21	2,71
144	0,13	2,77
168	0,08	2,86
192	0,12	2,90
264	0,09	3,51
288		17,8
312		20,2
336		18,2

Na Tabela B. 5 estão os resultados obtidos na quinta série do ensaio em contínuo, representados no capítulo 5.

Tabela B. 5 Resultados obtidos na quinta série do ensaio contínuo

Tempo (h)	Cloro livre (mg/L Cl_2)	Cloro combinado (mg/L Cl_2)
0	0,15	0,53
72	0,08	1,95
96	0,17	2,28
120	0,15	2,41
144	0,12	2,57
168	0,18	2,79
240	0,12	3,4
264	0,14	2,98
288	0,15	2,83
312	0,2	1,76
336	0,18	1,8
408	0,1	2
432	0,18	2,5
456	0,2	3,8
480	0,25	5,75

Na Tabela B. 6 estão os resultados obtidos na sexta série do ensaio em contínuo.

Tabela B. 6 Resultados obtidos na sexta série do ensaio contínuo

Tempo (h)	Cloro livre (mg/L Cl_2)	Cloro combinado (mg/L Cl_2)
480	0,25	5,75
504	0,23	5,37
576	0,23	3,17
600	0,2	2,7
624	0,09	1,42
648	0,06	1,15
672	0,09	0,47
744	0,09	0,23
768	0,01	0,05

Na Tabela B. 7 Resultados obtidos na sétima série do ensaio contínuo estão os resultados obtidos na sétima série do ensaio em contínuo.

Tabela B. 7 Resultados obtidos na sétima série do ensaio contínuo

Tempo (h)	Cloro livre (mg/L Cl_2)	Cloro combinado (mg/L Cl_2)
0	0,16	1,63
48	0,92	5,88
72	0,48	7,24
144	0,52	8,2
168	0,18	8,92
192	0,18	8,02
216	0,18	8,22
240	0,18	7,52
360	0,18	5,62
384	0,18	6,02
408	0,18	5,3

Anexo C. Valores obtidos no ensaio em descontínuo

Neste anexo podem ser consultados os valores calculados de cloro combinado ao longo do tempo nos ensaios em descontínuo e que se encontram representados no capítulo 5.

Na Tabela C. 1 podem ser consultados os resultados obtidos no segundo ensaio em descontínuo.

Tabela C. 1 Resultados obtidos no segundo ensaio em descontínuo

Ensaio	Massa adsorvente (g)	Concentração 0h (mg/L Cl₂)	Concentração 24h (mg/L Cl₂)	Concentração 48h (mg/L Cl₂)	Concentração 72 h (mg/L Cl₂)
1	5	1,1	0,51	0,36	0,1
2	5	0,82	0,34	0,26	0,06
3	5	0,57	0,21	0,21	0,03
4	5	0,32	0	0	0

Na Tabela C. 2 podem ser consultados os resultados obtidos no terceiro ensaio em descontínuo.

Tabela C. 2 Resultados obtidos no terceiro ensaio em descontínuo

Ensaio	Massa adsorvente (g)	Concentração 0h (mg/L Cl₂)	Concentração 24h (mg/L Cl₂)	Concentração 48h (mg/L Cl₂)	Concentração 72h (mg/L Cl₂)
1	1	0,78	0,44	0,29	0,07
2	2	0,78	0,42	0,35	0,06
3	4	0,78	0,35	0,25	0,01
4	7	0,78	0,35	0,3	0

Na Tabela C. 3 podem ser consultados os resultados obtidos no quarto ensaio em descontinuo

Tabela C. 3 Resultados obtidos no quarto ensaio em descontinuo

Ensaio	Massa adsorvente (g)	Concentração 0h (mg/L Cl₂)	Concentração 24h (mg/L Cl₂)	Concentração 48h (mg/L Cl₂)	Concentração 168h (mg/L Cl₂)
1	1	0,52	0,19	0,18	0,11
2	2	0,52	0,25	0,23	0
3	3	0,52	0,29	0,17	0
4	4	0,52	0,31	0,15	0
5	5	0,52	0,22	0,1	0

Na Tabela C. 4 podem ser consultados os resultados obtidos no quinto ensaio em descontinuo.

Tabela C. 4 Resultados obtidos no quinto ensaio em descontinuo

Ensaio	Massa adsorvente (g)	Concentração 0h (mg/L Cl₂)	Concentração 24h (mg/L Cl₂)	Concentração 48h (mg/L Cl₂)	Concentração 168h (mg/L Cl₂)
1	1	0,52	0,19	0,18	0,11
2	2	0,52	0,25	0,23	0
3	3	0,52	0,29	0,17	0
4	4	0,52	0,31	0,15	0
5	5	0,52	0,22	0,1	0

Na Tabela C. 5 podem ser consultados os resultados obtidos no sexto ensaio em descontínuo.

Tabela C. 5 Resultados obtidos no sexto ensaio em descontínuo

Tempo (h)	Ensaio	Massa de zeólito (g)		Cloro total (mg/L Cl ₂)	Cloro livre (mg/L Cl ₂)	Cloro combinado (mg/L Cl ₂)	
48	8	7,56	7,56	0,44	0,07	0,37	0,37
48	6	5,02	5,02	0,48	0,07	0,41	0,385
48	5	5,02		0,41	0,05	0,36	
48	4	2,48		2,52	0,54	0,06	
48	3	2,56	0,51		0,06	0,45	
48	2	0	0	0,55	0,05	0,5	0,52
48	1	0		0,58	0,04	0,54	
Tempo (h)	Ensaio	Massa de zeólito (g)		Cloro total (mg/L Cl ₂)	Cloro livre (mg/L Cl ₂)	Cloro combinado (mg/L Cl ₂)	
120	8	7,56	7,56	0,12	0,08	0,04	0,05
120	7	7,56		0,15	0,09	0,06	
120	6	5,02	5,02	0,29	0,08	0,21	0,21
120	4	2,48	2,52	0,26	0,03	0,23	0,22
120	3	2,56		0,25	0,04	0,21	
120	2	0	0	0,44	0,04	0,4	0,4
120	1	0		0,45	0,05	0,4	
Tempo (h)	Ensaio	Massa de zeólito (g)		Cloro total (mg/L Cl ₂)	Cloro livre (mg/L Cl ₂)	Cloro combinado (mg/L Cl ₂)	
168	8	7,56	7,56	0,09	0,08	0,01	0,015
168	7	7,56		0,1	0,08	0,02	
168	6	5,02	5,02	0,2	0,08	0,12	0,12
168	4	2,48	2,52	0,2	0,04	0,16	0,155
168	3	2,56		0,19	0,04	0,15	
168	2	0	0	0,34	0,04	0,3	0,335
168	1	0		0,43	0,06	0,37	

Na Tabela C. 6 estão os resultados relativos ao sétimo ensaio em descontínuo.

Tabela C. 6 Resultados obtidos no sétimo ensaio em descontínuo

Tempo (h)	Ensaio	Massa de zeólito (g)		Cloro total (mg/L Cl ₂)	Cloro livre (mg/L Cl ₂)	Cloro combinado (mg/L Cl ₂)	
48	8	7,02	7,025	1,86	0,1	1,76	1,715
48	7	7,03		1,77	0,1	1,67	
48	6	5,02	5,02	1,85	0,08	1,77	1,745
48	5	5,02		1,81	0,09	1,72	
48	4	2,51	2,49	1,94	0,08	1,86	1,86
48	3	2,47		1,94	0,08	1,86	
48	2	0	0	2,1	0,11	1,99	2,005
48	1	0		2,1	0,08	2,02	

Tempo (h)	Ensaio	Massa de zeólito (g)		Cloro total (mg/L Cl ₂)	Cloro livre (mg/L Cl ₂)	Cloro combinado (mg/L Cl ₂)	
144	7	7,03		1,48	0,08	1,4	1,4
144	5	5,02		1,52	0,1	1,42	1,42
144	4	2,51	2,49	1,71	0,09	1,62	1,6
144	3	2,47		1,66	0,08	1,58	
144	2	0	0	1,95	0,06	1,89	1,88
144	1	0		1,95	0,08	1,87	
Tempo (h)	Ensaio	Massa de zeólito (g)		Cloro total (mg/L Cl ₂)	Cloro livre (mg/L Cl ₂)	Cloro combinado (mg/L Cl ₂)	
192	8	7,02	7,025	1,35	0,07	1,28	1,275
192	7	7,03		1,34	0,07	1,27	
192	6	5,02	5,02	1,44	0,09	1,35	1,32
192	5	5,02		1,38	0,09	1,29	
192	4	2,51	2,49	1,59	0,08	1,51	1,49
192	3	2,47		1,55	0,08	1,47	
192	2	0	0	1,89	0,1	1,79	1,795
192	1	0		1,89	0,09	1,8	
Tempo (h)	Ensaio	Massa de zeólito (g)		Cloro total (mg/L Cl ₂)	Cloro livre (mg/L Cl ₂)	Cloro combinado (mg/L Cl ₂)	
288	8	7,02	7,025	1,07	0,07	1	0,995
288	7	7,03		1,06	0,07	0,99	
288	6	5,02	5,02	1,18	0,07	1,11	1,11
288	4	2,51		2,49	1,36	0,07	
288	3	2,47	1,29		0,13	1,16	1,225
288	2	0	0	1,7	0,05	1,65	
288	1	0		1,7	0,07	1,63	1,64
Tempo (h)	Ensaio	Massa de zeólito (g)		Cloro total (mg/L Cl ₂)	Cloro livre (mg/L Cl ₂)	Cloro combinado (mg/L Cl ₂)	
336	8	7,02	7,025	0,97	0,09	0,88	0,87
336	7	7,03		0,93	0,07	0,86	
336	6	5,02	5,02	1,09	0,07	1,02	1,02
336	4	2,51		2,49	1,34	0,08	
336	3	2,47	1,27		0,08	1,19	1,225
336	2	0	0	1,63	0,08	1,55	
336	1	0		1,6	0,07	1,53	1,54
Tempo (h)	Ensaio	Massa de zeólito (g)		Cloro total (mg/L Cl ₂)	Cloro livre (mg/L Cl ₂)	Cloro combinado (mg/L Cl ₂)	
360	8	7,02	7,02	0,88	0,08	0,8	0,8
360	6	5,02	5,02	1	0,09	0,91	0,865
360	5	5,02		0,92	0,1	0,82	
360	4	2,51	2,49	1,28	0,08	1,2	1,065
360	3	2,47		1,06	0,13	0,93	
360	2	0	0	1,58	0,07	1,51	1,505
360	1	0		1,58	0,08	1,5	

Na Tabela C. 7 podem ser consultados os resultados relativos ao oitavo ensaio em descontinuo.

Tabela C. 7 Resultados obtidos no oitavo ensaio em descontínuo

	0 horas		936 horas	
	cloro livre (mg/L Cl_2)	cloro combinado (mg/L Cl_2)	cloro livre (mg/L Cl_2)	cloro combinado (mg/L Cl_2)
Branco 1	0,1	1,97	0,03	0
Branco 2	0,1	1,97	0,005	0,965
A.1	0,1	1,97	0,03	0,04
A.2	0,1	1,97	0,05	0
B.1	0,1	1,97	0,03	0
B.2	0,1	1,97	0,04	0
C.1	0,1	1,97	0,04	0
C.2	0,1	1,97	0,03	0

Na Tabela C. 8 podem ser consultados os valores lidos durante o nono ensaio em descontínuo.

Tabela C. 8 Resultados obtidos no nono ensaio em descontínuo

	0 horas		936 horas	
	cloro livre (mg/L Cl_2)	cloro combinado (mg/L Cl_2)	cloro livre (mg/L Cl_2)	cloro combinado (mg/L Cl_2)
Ensaio em Branco 0,5	0,05	0,5	0,03	0,01
Ensaio em Branco 0,5	0,05	0,5	0,04	0
Ensaio 0,5_1	0,05	0,5	0,04	0
Ensaio 0,5_2	0,05	0,5	0,02	0
Ensaio em Branco 2	0,03	2,17	0,04	0,71
Ensaio em Branco 2	0,03	2,17	0,04	0,73
Ensaio 2_1	0,03	2,17	0,03	0,01
Ensaio 2_2	0,03	2,17	0,03	0
Ensaio em Branco 4_1	0,1	4	0,04	2,62
Ensaio em Branco 4_2	0,1	4	0,05	2,49
Ensaio 4_1	0,1	4	0,05	0,03
Ensaio 4_2	0,1	4	0,04	0,01

Tabela C. 9 Resultados obtidos no décimo ensaio em descontínuo

	Massa adsorvente (g)	Conc 0h (mg/L Cl_2)	Conc 120h (mg/L Cl_2)	Conc 168h (mg/L Cl_2)	Conc 192h (mg/L Cl_2)	Conc 360h (mg/L Cl_2)	Conc 384h (mg/L Cl_2)
Branco	0	4,06	3,6	3,6	3,3	2,76	2,8
A	0,65	4,06	3,5	3,24	2,96	2,4	2,32
B	1,3	4,06	3,44	3,16	2,56	0,9	0,96

Anexo D. Granulometria do zeólito utilizado

A granulometria do zeólito utilizado pode ser consultado na Figura D 1
Granulometria do zeólito utilizado

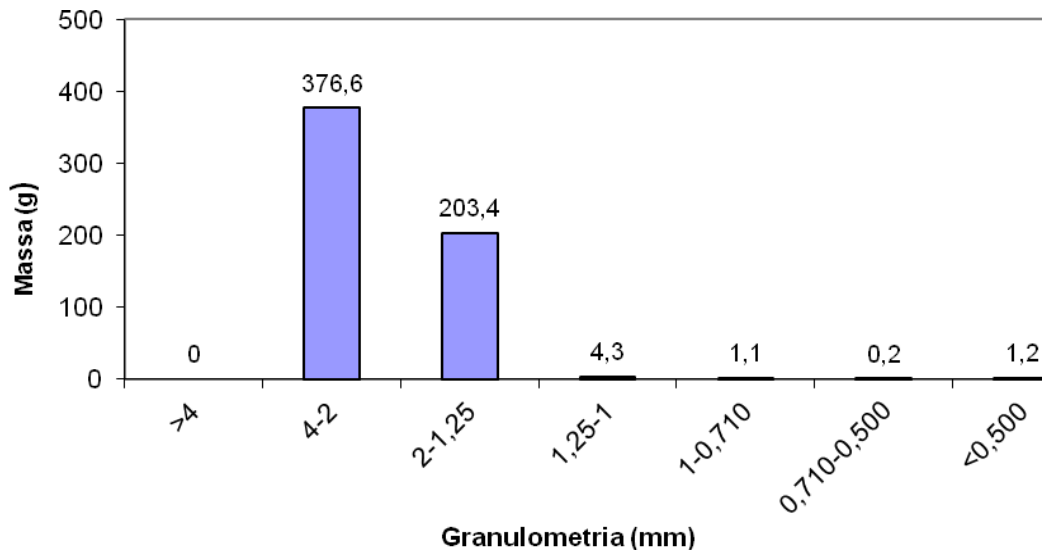


Figura D 1 Granulometria do zeólito utilizado

Anexo E. Cálculo da capacidade da Clinoptilolite

A capacidade de adsorção de cloro combinado pela clinoptilolite foi calculada através de um Balanço material realizado à instalação.

No ensaio em contínuo, foi possível calcular a capacidade na quinta e na sexta série.

Na quinta série, o cálculo foi realizado da seguinte forma:

$$\begin{aligned} & \text{Massa de cloro combinado na piscina antes da colocação de zeólito} \\ & + \text{Massa de cloro combinado introduzida pelo doseamento} \\ & = \text{Massa de cloro combinado adsorvida pelo zeólito} \\ & + \text{Massa de cloro combinado retirada diariamente} \\ & + \text{Massa de cloro combinado existente antes da saturação} \end{aligned}$$

A massa de cloro existente na piscina antes da colocação do zeólito foi calculada através do produto da concentração lida anteriormente à colocação do leito fixo de adsorção pelo volume do tanque principal.

A massa de cloro combinado introduzida durante o ensaio através de doseamento foi calculada pelo produto do caudal da bomba de doseamento da solução de hipoclorito de sódio pela concentração da solução existente no depósito, uma vez que, como pode ser observado pela baixa concentração de cloro livre, a conversão em cloro combinado era praticamente total.

A massa de cloro combinado retirada diariamente foi calculada através do produto do volume retirado diariamente pela concentração obtida em cada dia do ensaio.

Os valores utilizados neste cálculo podem ser consultados na tabela.

Tabela E 1 Valores utilizados no cálculo da capacidade da clinoptilolite na quinta série do ensaio contínuo

Parâmetros		Unidades
Concentração do depósito de hipoclorito de sódio	0,47	mg/mL
Caudal de doseamento de hipoclorito de sódio	36,0	mL/h
Volume tanque principal	95,5	L
Volume retirado diariamente	4,00	L
Concentração antes da colocação do zeólito	3,52	mg/L Cl_2
Concentração antes de saturação	1,76	mg/L Cl_2

Na sexta série, o doseamento foi interrompido a fim de calcular alterações na capacidade de adsorção da clinoptilolite após regeneração. No final do ensaio, a concentração de cloro combinado existente no tanque era nula.

Como tal, o balanço material desta vez tomou a seguinte forma:

Massa de cloro combinado na piscina antes da colocação de zeólito

– Massa de cloro combinado retirada diariamente

– Massa de cloro combinado adsorvida pelo zeólito = 0

Os valores utilizados na realização deste cálculo encontram-se na tabela.

Tabela E 2 Valores utilizados no balanço material realizado na sexta série do ensaio contínuo

Parâmetros		Unidades
Volume tanque principal	95,5	L
Volume retirado diariamente	4,00	L
Concentração antes da colocação do zeólito	5,75	mg/L Cl_2