

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

RODRIGO OLIVEIRA ALVES

**MODELAGEM MATEMÁTICA UTILIZANDO A TEORIA DLVO DE
TETRACLORETO DE TITÂNIO EMPREGADO COMO COAGULANTE NO
TRATAMENTO DE ÁGUA**

PORTO ALEGRE

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

RODRIGO OLIVEIRA ALVES

**MODELAGEM MATEMÁTICA UTILIZANDO A TEORIA DLVO DE
TETRACLORETO DE TITÂNIO EMPREGADO COMO COAGULANTE NO
TRATAMENTO DE ÁGUA**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof. Dr. Alexandre Hahn Englert
Orientador

PORTO ALEGRE
2019

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Fátima e Valcir, pelo suporte, incentivo e amor durante todas as etapas da minha vida que foram essenciais para que eu chegasse até aqui.

A minha irmã, Camila, pelo amor, por sempre acreditar em mim e por ser um exemplo de esforço e resiliência. Aos meus sobrinhos, Felipe e Pedro, pelas risadas, aprendizados e paciência nos momentos de ausência. Ao meu cunhado, Marcus, pelo carinho e por acreditar em mim.

Aos meus amigos, Gabriel e Gabriella, por todos os momentos juntos e principalmente por me darem suporte emocional. Aos queridos amigos, Caio e Igor, por sempre estarem próximos mesmo com a distância. À minha amiga, Carolina, por acreditar em mim e me mostrar o lado positivo das coisas. À amiga e colega Letícia, por dividir muitos fracassos da vida acadêmica e algumas vitórias também, todos esses momentos foram essenciais para que o tempo de faculdade fosse um pouco mais leve. Às queridas amigas e colegas, Cristina, por me ouvir e se preocupar comigo quando precisei e Larissa, pelos resumos, companheirismo e dedicação. Aos amigos e colegas, André, Augusto e Jaíne, por tornarem este semestre mais leve. A todos os outros amigos e colegas que me acompanharam nesta caminhada exaustiva e torceram por mim.

Agradeço também ao meu orientador prof. Dr. Alexandre Hahn Englert, por todos os ensinamentos, dedicação, tempo e paciência durante a elaboração deste trabalho.

Agradeço a todos os colegas da CORSAN, por entenderem meus horários quebrados, atrasos e pedidos de troca horário. Em especial à Maura, por ser uma amiga e colega maravilhosa que sempre me ajudou em todos momentos que precisei.

Conciliar os estudos, trabalho e vida pessoal durante esse período não foi uma tarefa fácil. Por isso agradeço a Deus por me dar forças para chegar até aqui.

“Você pode ver a parte mais cruel do mundo. Mas, no outro extremo, você vê a parte mais bonita. Ambos valem a pena, porque você não iria ver um sem o outro. A parte cruel, é muito cruel e você nunca vai esquecer. Mas o céu é o céu.”

(Britney Spears)

RESUMO

As partículas em suspensão de água bruta das estações de tratamento de água formam um sistema coloidal estável que impede a agregação e sedimentação destas partículas. A coagulação é um dos métodos mais econômicos e eficientes para o tratamento da água e consiste na adição de um eletrólito que, entre outros mecanismos, comprime a dupla camada elétrica ao redor da superfície das partículas coloidais reduzindo as forças de repulsão entre elas. Os coagulantes mais utilizados no tratamento de água são o sulfato de alumínio e o cloreto férrico. Estudos mais recentes mostram que o tetracloreto de titânio é um coagulante alternativo eficiente. O principal modelo de estabilidade de sistemas coloidais é conhecido como teoria *Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek* (DLVO). Este modelo considera somente as energias potenciais de interação de atração devido às forças de van der Waals e repulsão devido à sobreposição da dupla camada elétrica das partículas coloidais. Neste trabalho foi realizado o estudo teórico, utilizando a teoria DLVO, do coagulante tetracloreto de titânio, que, até o momento, possuiu poucos relatos (experimentais) acerca do seu funcionamento na literatura. Utilizando o *software* MATLAB, foi possível construir um modelo matemático com as energias potenciais de interação atrativa e repulsiva a fim de determinar a curva de energia potencial total de interação. Os parâmetros de concentração molar, potencial elétrico na superfície da partícula e tipo de coagulante foram alterados. O estudo mostrou que o tetracloreto de titânio apresenta um comportamento intermediário, quando comparado com coagulantes a base de alumínio e ferro. Este comportamento pode ser explicado pela força iônica do meio que influencia diretamente na compressão da dupla camada elétrica.

Palavras-chave: Tetracloreto de titânio. Teoria DLVO. Coagulação no tratamento de água.

ABSTRACT

Suspended particles in wastewater are part of a colloidal dispersion. Coagulation is one of the most economical and efficient methods for the water treatment process, which consists of adding an electrolyte, that besides other mechanisms, compress the electrical double layer of colloidal particles. The most common coagulants in water treatment are aluminum sulfate and ferric chloride. Early studies showed that titanium tetrachloride is a great alternative coagulant in water treatment. *Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek* (DLVO) theory explain the stability in colloidal dispersions. The DLVO theory uses the total-interaction potential energy resulting from a combination of attractive and repulsive potential energy contributions. Attractive and repulsive contributions come from van der Waals and electrical double layers overlap, respectively. In this study, titanium tetrachloride coagulant was evaluated using the DLVO theory and compared to aluminum sulfate and ferric chloride. MATLAB software allowed developing a mathematical model using the DLVO theory to create the curves of total-interaction potential energy for the three coagulants in different parameters (molar concentration and surface electrical potential). The coagulation performance of titanium tetrachloride showed an intermediate behavior when compared to aluminum and ferric salts. The ionic strength plays an important role influencing electrical double layer overlap.

Keywords: Titanium tetrachloride. DLVO theory. Coagulation.

LISTA DE ABREVIATURAS

ANA – Agência Nacional de Águas

BE – Barreira energética

c.c.c. – Concentração crítica de coagulação

ETA – Estação de Tratamento de Água

DLVO – Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek

MATLAB – MATrix LABoratory

PTC – Cloreto de polítitânio

PZ – Potencial zeta

LISTA DE SÍMBOLOS

- V_A – Energia potencial de interação atrativa
 V_R^ψ – Energia potencial de interação repulsiva
 V_T – Energia potencial de interação total
 z – Valência iônica
 A – Constante de Hamaker
 H – Distância de separação entre partículas
 a – Raio da partícula
 ϵ – Constante dielétrica
 ψ_0 – Potencial elétrico na superfície da partícula
 κ – Parâmetro de Debye-Hückel
 F – Constante de Faraday
 ϵ_0 – Permissividade do vácuo
 ϵ_r – Permissividade relativa do meio
 R – Constante dos gases
 T – Temperatura
 I – Força iônica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Disponibilidade de água na natureza e no Brasil. (BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).	15
Figura 2 Áreas de melhor floculação (a) FeCl_3 (b) TiCl_4 (c) PTC (turbidez inicial 20 NTU, pH = 8,7, potencial zeta = -19,7 mV). Adaptado de (CHEKLI et al., 2017).	18
Figura 3 Representação do modelo de dupla camada elétrica de Stern. Adaptado de: (BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).	19
Figura 4 Energia potencial de interação versus a distância de separação entre as partículas. Adaptado de (HUNTER, 2001).	22
Figura 5 Distribuição do tamanho dos flocos do FeCl_3 , TiCl_4 e PTC. Adaptado de (CHEKLI et al., 2017).	25
Figura 6 Eficiência de remoção da turbidez (turbidez inicial = 20 NTU e pH = 7). Adaptado de (CHEKLI et al., 2017).	26
Figura 7 Taxa de sedimentação para diferentes eletrólitos. (SHON et al., 2009)	27
Figura 8 Potencial elétrico na superfície (ψ_0) em função do pH do meio em diferentes concentrações de eletrólito. (HUNTER, 2001).	29
Figura 9 Gráfico de VA , $VR\psi$ e VT para TiCl_4 , 0,1 mM com potencial elétrico na superfície das partículas (ψ_0) de -10 mV	33
Figura 10 Gráfico de VA , $VR\psi$ e VT para TiCl_4 , 0,1 mM com potencial elétrico na superfície das partículas (ψ_0) de -20 mV	34
Figura 11 Gráfico de VA , $VR\psi$ e VT para TiCl_4 , 1 mM com potencial elétrico na superfície das partículas (ψ_0) de -20 mV	35
Figura 12 Energia potencial total de interação para concentração de 0,1 mM dos eletrólitos FeCl_3 , TiCl_4 e $\text{Al}_2(\text{SO})_4$ e diferentes valores de ψ_0	36
Figura 13 Energia potencial total de interação para concentração de 1 mM dos eletrólitos FeCl_3 , TiCl_4 e $\text{Al}_2(\text{SO})_4$ e diferentes valores de ψ_0	37
Figura 14 Energia potencial total de interação para concentração de 10 mM dos eletrólitos FeCl_3 , TiCl_4 e $\text{Al}_2(\text{SO})_4$ e diferentes valores de ψ_0	38
Figura 15 Energia potencial total de interação para concentração de 100 mM dos eletrólitos FeCl_3 , TiCl_4 e $\text{Al}_2(\text{SO})_4$ e diferentes valores de ψ_0	38
Figura 16 Comparativo entre a força iônica dos eletrólitos a base de Ti, Al e Fe em função da concentração molar.	39

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL.....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	OCORRÊNCIA DE ÁGUA E DISPONIBILIDADE HÍDRICA.....	15
3.2	TRATAMENTO DE ÁGUA E PRINCIPAIS COAGULANTES.....	16
3.3	TETRACLORETO DE TITÂNIO	16
3.4	SISTEMAS COLOIDAIIS	18
3.5	DUPLA CAMADA ELÉTRICA.....	19
3.6	ESTABILIDADE COLOIDAL.....	20
3.6.1	Teoria de Derjaquin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO).....	20
3.6.2	Regra de Schultz-Hardy.....	22
3.7	COAGULAÇÃO QUÍMICA NO TRATAMENTO DE ÁGUA	23
3.7.1	Compressão da dupla camada elétrica.....	24
3.7.2	Adsorção e neutralização de carga	24
3.7.3	Varredura	24
3.7.4	Adsorção e formação de pontes.....	25
3.8	RELATOS EXPERIMENTAIS NA LITERATURA.....	25
4	METODOLOGIA	28
4.1	MODELAGEM MATEMÁTICA	28
4.2	PARTÍCULAS COLOIDAIIS E ELETRÓLITOS.....	28
4.3	CÁLCULO DA ENERGIA POTENCIAL DE INTERAÇÃO ATRATIVA.....	30
4.4	CÁLCULO DA ENERGIA POTENCIAL DE INTERAÇÃO REPULSIVA	31
4.5	CÁLCULO DA ENERGIA TOTAL DE INTERAÇÃO	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1	CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL TOTAL DE INTERAÇÃO	33

5.2	FORÇA IÔNICA E PARÂMETRO DE DEBYE-HÜCKEL.....	39
6	CONCLUSÕES.....	41
	REFERÊNCIAS.....	42
	APÊNDICE	45

1 INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos naturais de maior importância para a vida. Cerca de 70% da superfície terrestre é composta por água no estado líquido, sendo mais de 95% encontrada nos oceanos como água salgada. Os principais usos da água são para irrigação, consumo animal, urbano, industrial e rural. O consumo de água está intimamente ligado com a urbanização e desenvolvimento econômico.

Devido as inúmeras atividades que dependem da água a demanda cresce cada vez mais. No entanto, a mudança de comportamento no uso deste recurso natural acarretou na diminuição de locais com água própria para consumo, devido a poluição dos corpos hídricos. Muitos mananciais sofrem com despejos industriais e rejeitos de unidades de tratamento de água e esgoto. Esta demanda faz com que o surgimento de novas tecnologias seja necessário para atender as legislações e preocupações ambientais.

A coagulação é um dos processos de tratamento químico primário mais utilizados em estações de tratamento de água (ETAs). A coagulação é um processo prático e eficiente para a remoção de turbidez e matéria orgânica através da sedimentação. Os coagulantes mais usados em ETAs são o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e o cloreto férrico (FeCl_3) além de outros sais e polímeros também a base de alumínio e ferro. O processo de coagulação gera grandes volumes de resíduos sólidos (lodo) com grande quantidade de água. O tratamento desses resíduos normalmente necessita de áreas muito grandes para secagem do lodo e para disposição final nem sempre é viável reaproveitar estes resíduos.

Há estudos que relacionam o alumínio com a doença de Alzheimer, além de outros danos indesejáveis ao sistema nervoso, sendo assim torna-se importante o controle da concentração de alumínio na água potável, bem como o seu despejo em mananciais.

Estudos recentes indicam o tetracloreto de titânio (TiCl_4) como um coagulante alternativo no tratamento de água. Estudos experimentais mostram que o TiCl_4 apresenta bom desempenho como coagulante e apresenta melhores faixas de pH, eficiência de turbidez e tamanho dos flocos em relação a coagulantes de uso comum. Além disso, a partir do lodo produzido na coagulação com TiCl_4 , é possível obter dióxido de titânio (TiO_2). O TiO_2 é um produto que tem valor econômico na produção de pigmentos, catalisadores e células solares. Sendo assim, o problema no descarte do lodo pode ser minimizado, tornando-o economicamente e ambientalmente viável.

Partículas coloidais encontradas em água bruta normalmente tem um potencial elétrico negativo na superfície das partículas. A água bruta é um sistema coloidal estável e a adição de um eletrólito leva a formação de uma dupla camada elétrica. A diminuição da barreira energética leva a formação de agregados coloidais, devido a desestabilização da dispersão coloidal e a sobreposição das duplas camadas elétricas, sendo este o princípio básico da coagulação.

A teoria DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) é o principal modelo de estabilidade de sistemas coloidais. O modelo leva em consideração a soma das energias potenciais de atração de van der Waals e repulsão devido à sobreposição das duplas camadas elétricas de partículas coloidais. A soma destas duas contribuições de energia potencial de interação resulta em uma energia potencial de interação total, que é a base da teoria DLVO.

Através do *software* de modelagem matemática MATLAB (MATrix LABoratory), foi desenvolvido um modelo matemático para o TiCl_4 utilizando as equações da teoria DLVO. Os coagulantes FeCl_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ foram escolhidos para a modelagem, uma vez que são os coagulantes mais usados. Os valores teóricos foram retirados de literatura científica e os parâmetros de potencial elétrico na superfície da partícula e concentração de eletrólito foram alterados de forma arbitrária. Desta forma, foi possível estabelecer comparações e identificar o comportamento dos coagulantes em diferentes condições.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar um estudo teórico, utilizando a teoria DLVO, do coagulante tetracloreto de titânio e comparar o seu comportamento com outros coagulantes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Construir um modelo matemático, com base na teoria DLVO, para que sejam alterados parâmetros de concentração, potencial elétrico das partículas e tipos de coagulante.
- b) Determinar as curvas de energia potencial de interação das partículas coloidais em meio aquoso contendo o eletrólito.
- c) Discutir a diferença de comportamento do tetracloreto de titânio em relação aos coagulantes sulfato de alumínio e cloreto férrico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 OCORRÊNCIA DE ÁGUA E DISPONIBILIDADE HÍDRICA

Na natureza, a disponibilidade de água, em termos de porcentagem, encontra-se na seguinte situação: 95% de água salgada e 5% de água doce. Desses 5%, aproximadamente 99,7% encontram-se nas geleiras e 0,3% constituem as águas superficiais e subterrâneas. O Brasil possui 8% da água doce disponível do mundo em seu território e, destes, 80% se encontram na Amazônia.

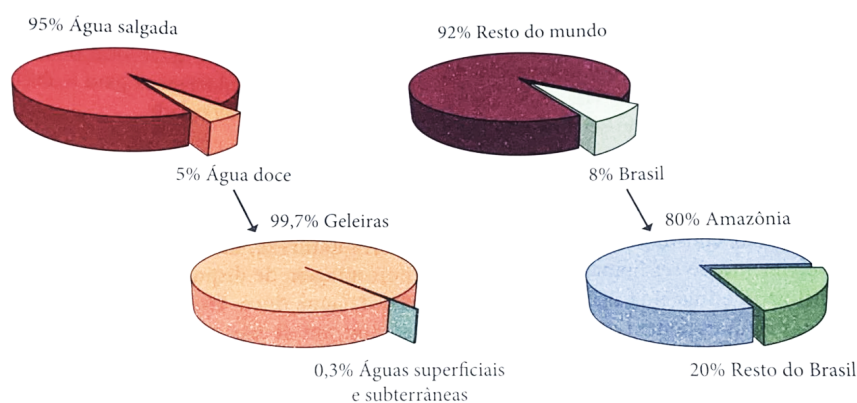


Figura 1 Disponibilidade de água na natureza e no Brasil. (BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).

De acordo com a Agência Nacional de Águas (ANA), os principais usos da água no Brasil são para irrigação (69%), seguido pelo consumo animal (12%), urbano (10%), industrial (7%) e rural (2%) (MOURA, 2011). A evolução no uso da água está diretamente ligada ao desenvolvimento econômico e aos processos de urbanização (LIBÂNIO, 2016). A mudança de comportamento do uso da água faz com que o surgimento de novos estudos sejam necessários, para, que novas tecnologias atendam às preocupações ambientais e estejam de acordo com as regulamentações vigentes (Ministério da Saúde, 2012).

A demanda de água cresce com o passar dos anos, no entanto, as fontes de recursos hídricos naturais passíveis de uso para consumo humano decrescem cada vez mais. A diminuição de locais com água para consumo próprio, é resultado da poluição de corpos hídricos, do solo e de mudanças climáticas (WILDERER, 2011). Muitos mananciais sofrem com despejos domésticos e industriais, principalmente, devido à alta concentração populacional

em zonas urbanas e crescimento acelerado das cidades. No Brasil, estas constatações são mais evidentes no Sul e Sudeste, pelo fato dos mananciais destas regiões serem os mais fortemente impactados pelo lançamento de despejos (LIBÂNIO, 2016).

3.2 TRATAMENTO DE ÁGUA E PRINCIPAIS COAGULANTES

O tratamento de água é realizado em estações de tratamento de água (ETAs) e consiste, geralmente, em um tratamento químico primário, para remoção de sólidos suspensos, incluindo partículas coloidais, seguido do tratamento secundário, para redução da matéria orgânica biodegradável, e o tratamento terciário, para a remoção de organismos patogênicos (METCALF & EDDY, 2014).

Os coagulantes mais usados para o tratamento primário são os sais de alumínio e ferro, nas formas de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e cloreto férrico (FeCl_3). (BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).

Quando adicionado em água, o sulfato de alumínio sofre reações de hidrólise que liberam prótons (H^+) e consomem a alcalinidade natural da água. Dependendo da concentração e do pH da água podem ser formadas diferentes espécies químicas no meio. Para valores de pH entre 6 e 8 há a predominância na formação do precipitado $\text{Al}(\text{OH})_3$, para valores de pH inferiores a 6 há a formação de espécies poliméricas do tipo $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{27}^{+4}$ (BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017; METCALF & EDDY, 2014).

O FeCl_3 também é comumente usado como coagulante, embora tenha a desvantagem de ter um manuseio operacional mais difícil. A formação de hidróxidos insolúveis acontece em uma faixa de pH de 3 até 13 (BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).

3.3 TETRACLORETO DE TITÂNIO

O titânio é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo encontrado principalmente na forma de minerais estáveis e em forma de impurezas ou dispersões de aluminossilicatos (WHO, 1982).

A concentração aceitável de titânio em água potável está na faixa de 0,5-15 $\mu\text{g/L}$ (WHO, 1982). Em resultados obtidos por espectrometria de massas por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS, da sigla em inglês) é encontrado um residual de 10 $\mu\text{g/L}$ de Ti após o seu uso como coagulante no tratamento de água (SHON et al., 2007). Em ensaios toxicológicos sugere-se que

apenas em dosagens superiores a 1 mg/L de Ti em água, poderia ocorrer algum tipo de efeito adverso para organismos vivos (DUAN et al., 2009; YAN et al., 2014).

A utilização de um sal de titânio para o tratamento de água foi relatada pela primeira vez em literatura científica na forma de sulfato de titânio ($Ti_2(SO_4)_4$), e mostrou ser eficiente para a remoção da turbidez em águas residuais (UPTON; BUSWELL, 1937). Os autores mostraram que a coagulação foi possível em temperaturas próximas ao ponto de congelamento da água. Embora tenha se mostrado eficaz neste primeiro estudo, houve uma grande lacuna temporal até que novos estudos começassem a surgir.

Estudos mais recentes indicaram o tetracloreto de titânio ($TiCl_4$) como um coagulante alternativo no tratamento de água (SHON et al., 2009; WANG et al., 2018a; ZHAO et al., 2011a). O $TiCl_4$ mostra eficiência na remoção de partículas coloidais e matéria orgânica de águas residuais (WANG et al., 2018a). Resultados experimentais utilizando o $TiCl_4$ como coagulante, apresentaram bons resultados na remoção de turbidez e matéria orgânica, em valores aproximados de 98% e 84%, respectivamente (ZHAO et al., 2011a). Para os sais de Fe e Al, os mesmos estudos relataram comportamento semelhante, no entanto, o $TiCl_4$ pode ser aplicado em faixas mais amplas de pH sem que a eficiência da remoção da turbidez seja reduzida (CHEKLI et al., 2017). Além disso, o tamanho, o crescimento e a taxa de formação dos agregados de partículas coloidais, mostraram-se maiores para o coagulante $TiCl_4$ (ZHAO et al., 2011a).

Na Figura 2 (CHEKLI et al., 2017) é mostrado o estudo comparativo dos sais $TiCl_4$, cloreto de polítitânio (PTC, da sigla em inglês) e $FeCl_3$, no que diz respeito as faixas de pH de floculação. É possível observar que para os dois sais de Ti há uma faixa mais ampla de regiões onde houve maior eficiência na remoção da turbidez, sendo que para o $TiCl_4$ a faixa abrange menores concentrações de eletrólito. Portanto, para o $TiCl_4$ a faixa de pH em que ocorreu coagulação foram maiores comparadas ao $FeCl_3$ e o PTC. Com relação as faixas de concentração, o $TiCl_4$ mostrou ser mais versátil. No mesmo estudo, os coagulantes a base de titânio apresentaram maior compactação do lodo formado, sendo sugerido que isso ocorreu devido à maior velocidade de formação e crescimento dos agregados coloidais.

Um dos problemas no processo de tratamento da água é a grande quantidade de lodo produzida e o difícil tratamento do mesmo, que acaba ocasionando o descarte inadequado por indústrias e estações de tratamento de água (ZHAO et al., 2011b). Entretanto, o lodo gerado ao usar coagulantes à base de titânio pode ser recuperado e parte do mesmo transformado em dióxido de titânio (TiO_2) (SHON et al., 2007, 2009; VECHOT et al., 2011; ZHAO et al., 2011a).

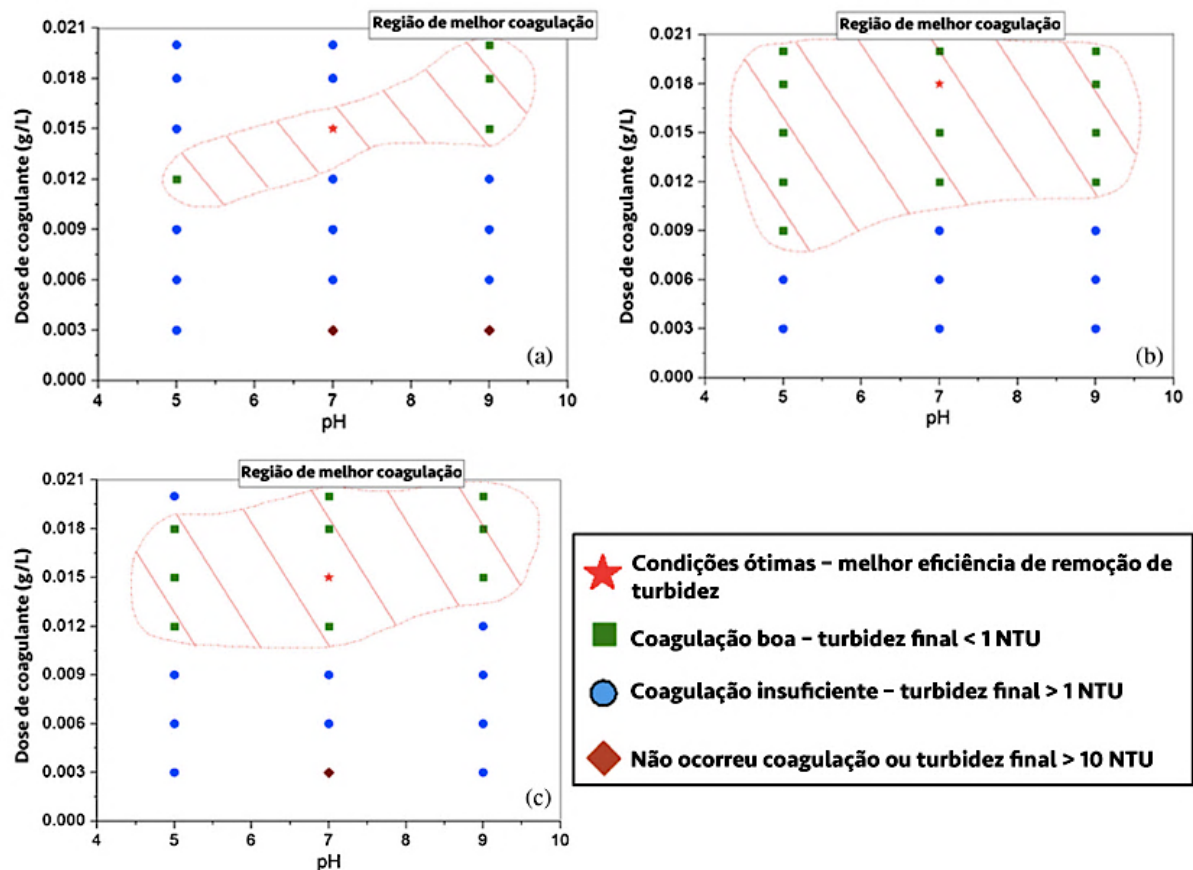


Figura 2 Áreas de melhor floculação (a) FeCl₃ (b) TiCl₄ (c) PTC (turbidez inicial 20 NTU, pH = 8,7, potencial zeta = -19,7 mV). Adaptado de (CHEKLI et al., 2017).

O uso do titânio na indústria é, principalmente, na forma de TiO₂ (SHON et al., 2007). O TiO₂ é um pigmento de tonalidade branca intensa, capaz de promover proteção à radiação UV para a pele, é amplamente usado na produção de tintas e esmaltes, bem como na produção de cosméticos, aplicações em fotocatalise e células solares (CHEKLI et al., 2017).

Sendo assim, estudos utilizando o TiCl₄ como coagulante no tratamento de água são importantes. O TiCl₄ além de oferecer bons resultados na coagulação também pode proporcionar uma nova solução para o descarte do lodo gerado.

3.4 SISTEMAS COLOIDAIIS

Em soluções, as moléculas de soluto e solvente tem uma mesma escala de tamanho e assume-se que as moléculas de soluto estão dispersas uniformemente no solvente (COSGROVE, 2010). Em sistemas coloidais, as partículas dispersas no solvente (meio dispersante) são muito maiores que as moléculas de solvente. Estes são sistemas ou dispersões coloidais (HUNTER, 2001).

O limite mínimo de tamanho de partículas na dispersão é de 1 nm. Partículas menores que isso se tornam-se indistinguíveis das moléculas do solvente. O limite máximo de tamanho é estabelecido como aproximadamente 1 μm (EVERETT, 1988; HUNTER, 2001). Os sistemas coloidais podem ser divididos em duas classes: liofílicos (reversíveis e com afinidade por água) e liofóbicos (irreversíveis e sem afinidade por água.) A maioria das partículas coloidais de origem natural são liofóbicas (HUNTER, 2001).

3.5 DUPLA CAMADA ELÉTRICA

A dupla camada elétrica (Figura 3) é um modelo usado para visualizar o comportamento dos íons em um sistema coloidal, permitindo explicar como as forças de repulsão atuam (ELIMELECH et al., 1998). A atração de íons positivos pela superfície negativa das partículas coloidais forma uma camada sólida em torno das partículas (camada de Stern ou compacta) (EVERETT, 1988; HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997).

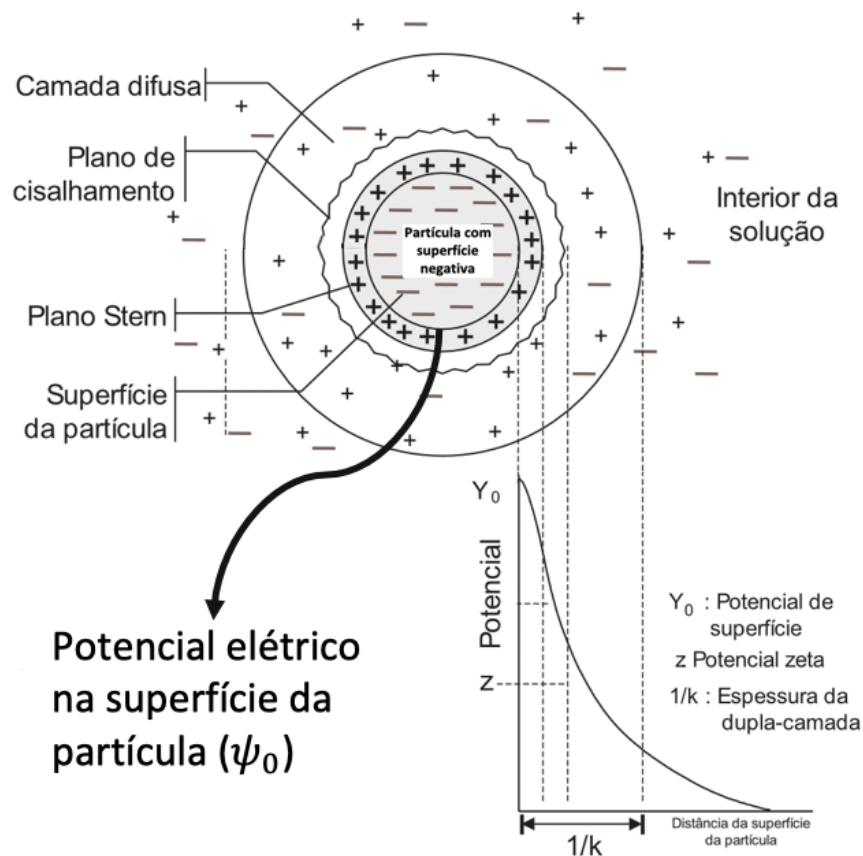


Figura 3 Representação do modelo de dupla camada elétrica de Stern. Adaptado de (BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).

Fora da camada de Stern, a superfície negativa das partículas coloidais tem menor capacidade de atração dos íons positivos. Os íons positivos próximos à camada de Stern sofrem repulsão até que atinjam distâncias maiores, na camada difusa (EVERETT, 1988). Na camada difusa, a concentração de íons com carga contrária a superfície da partícula diminui com o aumento da distância.

A camada difusa é como uma nuvem de íons em torno das partículas coloidais, como mostra a Figura 3. A dupla camada elétrica é formada com o objetivo de neutralizar a carga superficial da partícula (GENTLE; BARNES, 2005; RATTAN, 2015). O potencial zeta (PZ) é medido na superfície de cisalhamento da dupla camada elétrica e pode ser mensurado através do movimento das partículas coloidais e o potencial elétrico da superfície (ψ_0) é medido diretamente na superfície da partícula coloidal (HUNTER; OTTEWILL; ROWELL, 1981).

3.6 ESTABILIDADE COLOIDAL

As dispersões coloidais representam sistemas altamente energéticos. O movimento browniano das partículas do sistema coloidal, é o movimento aleatório translacional, resultante do choque entre as moléculas e átomos presentes no meio dispersante com a superfície das partículas (EVERETT, 1988). A energia cinética do movimento browniano é da ordem de $(\frac{3}{2}) kT$ por partícula, onde k é a constante de Boltzmann ($k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$) e T na temperatura absoluta (273,15 K). Na temperatura ambiente, a energia das colisões entre partículas é da ordem de 10^{-20} J (EVERETT, 1988; HUNTER, 2001).

Um sistema coloidal considerado estável tem barreira energética na ordem de vários kT (acima de $10 kT$). A probabilidade de ocorrerem colisões entre as partículas com energia total nesta ordem de vários kT é muito pequena. Sendo, a barreira energética suficientemente alta, a dispersão ficará indefinidamente em um estado de equilíbrio metaestável. Um sistema considerado instável tem barreira energética entre $1-2 kT$, neste caso podendo ocorrer a agregação das partículas coloidais (EVERETT, 1988; GENTLE; BARNES, 2005).

3.6.1 Teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)

A teoria DLVO de estabilidade coloidal tem seu nome devido a dois cientistas russos Derjaguin e Landau e dois holandeses Verwey e Overbeek (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) e foi desenvolvida na década de 1940, sendo considerada um dos pilares no estudo

de coloides (COSGROVE, 2010). A teoria se baseia no fato de que a força total entre duas partículas coloidais é obtida somando as forças atrativas de van der Waals e a força repulsiva entre as duplas camadas elétricas das partículas (COSGROVE, 2010; EVERETT, 1988).

Dispersões coloidais liofóbicas (i.e., em duas fases) não são termodinamicamente estáveis, tendo uma diminuição na energia de Gibbs quando partículas individuais se aproximam e formam agregados maiores (GENTLE; BARNES, 2005; HUNTER, 2001). Em termos cinéticos, sistemas coloidais são estáveis cineticamente, pois, existe uma barreira energética que as partículas devem ultrapassar para que as partículas coloidais possam se aproximar e formar agregados (EVERETT, 1988). Assim, forças envolvidas neste processo são:

- a) atrativas: as forças de longo alcance de London (ou de dispersão) para moléculas apolares e forças de van der Waals, para moléculas polares aumentam com as interações dipolo-induzido-dipolo-induzido entre as moléculas (GENTLE; BARNES, 2005);
- b) repulsivas: devido à interação entre as duplas camadas elétricas das partículas igualmente carregadas (GENTLE; BARNES, 2005);
- c) repulsão de Born: é uma força com pouca influência, é calculada pela repulsão natural dos elétrons (no átomo) de cada partícula (GENTLE; BARNES, 2005). Não é considerada para fins da teoria de estabilidade (HUNTER, 2001).

A soma das energias potenciais de interação de atração (V_A) e repulsão (V_R) resulta em uma energia potencial de interação total (V_T), mostrado na Figura 4, que é a base da teoria DLVO (Equação 1). (GENTLE; BARNES, 2005; HUNTER, 2001).

$$V_T = V_A + V_R \quad (1)$$

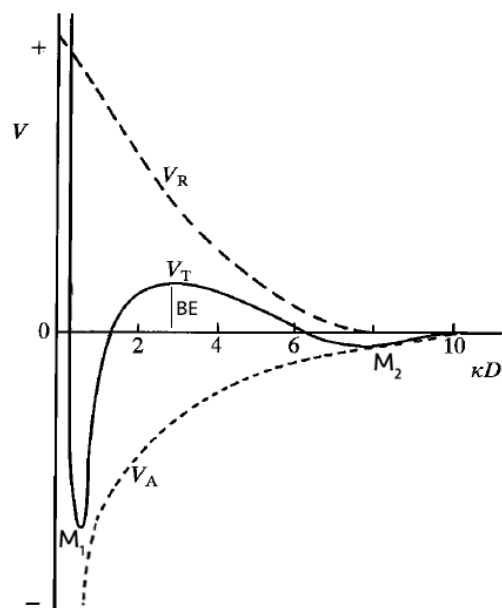


Figura 4 Energia potencial de interação *versus* a distância de separação entre as partículas. Adaptado de (HUNTER, 2001).

A Figura 4 mostra a representação da soma das energias potenciais V_A e V_R . Na curva V_T é possível ver o mínimo primário (M_1) e o mínimo secundário (M_2). Na região do mínimo primário é onde ocorre a coagulação, caso a barreira energética (BE) não seja suficientemente alta. Para que ocorra a coagulação deve ser diminuída a barreira energética (pela adição de um eletrólito, por exemplo), para que as partículas coloidais possam se aproximar (EVERETT, 1988; HUNTER, 2001). Em concentrações altas de eletrólito e de energia potencial de superfície (ψ_0) é possível observar uma região de mínimo secundário (HUNTER, 2001). Nesta região as partículas se agregam em distâncias maiores, ocorrendo a coagulação (também chamada de coagulação de mínimo secundário ou coagulação fraca), que é facilmente revertida (EVERETT, 1988; GENTLE; BARNES, 2005).

3.6.2 Regra de Schultz-Hardy

A adição de diferentes quantidades de eletrólito pode determinar a concentração crítica de coagulação (c.c.c.), que é o valor que leva a rápida coagulação (METCALF & EDDY, 2014). A efetividade da coagulação depende da carga do íon metálico do eletrólito, que é oposto a carga da superfície carregada das partículas coloidais (ELIMELECH et al., 1998). Íons trivalentes são mais efetivos que íons bivalentes, que por sua vez são mais efetivos que os íons monovalentes, em uma razão 1000:100:1 (GENTLE; BARNES, 2005).

Assim, quantidade de eletrólito que é necessária para que ocorra neutralização da dispersão coloidal depende da concentração crítica de coagulante, que é função da valência do contraíon. Esta observação é conhecida como a regra de Schultz-Hardy (GENTLE; BARNES, 2005; HUNTER, 2001).

$$c.c.c. = \frac{87 \times 10^{-40}}{[z^6 A^2]} \quad (2)$$

onde A é constante de Hamaker e z a valência iônica do contraíon (calculado a 298,15 K). O valor é expresso em mol/L.

Observando a Equação 2 é possível perceber a relação inversa da c.c.c. com a carga do íon, ou seja, quanto maior for a carga do íon, menor será a concentração crítica do coagulante. (GENTLE; BARNES, 2005). Logo, quanto menor é o valor de c.c.c. menor é a quantidade necessária de eletrólito para atingir uma boa performance na coagulação.

3.7 COAGULAÇÃO QUÍMICA NO TRATAMENTO DE ÁGUA

A coagulação é o processo que desestabiliza o sistema coloidal por meio da adição de um eletrólito, normalmente de origem inorgânica, que, entre outros mecanismos, neutraliza o potencial elétrico da superfície negativa das partículas coloidais, permitindo a formação de agregados. (METCALF & EDDY, 2014). A coagulação, entre outras razões, é aplicada para a remoção do material em suspensão coloidal, que não pode ser removido por processos físicos convencionais, como, por exemplo, a filtração (BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).

Partículas coloidais em recursos hídricos naturais, tipicamente têm potencial elétrico negativo na superfície, que causa a repulsão entre as partículas e impede a agregação (BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017; HUNTER, 2001). O tamanho destas partículas é pequeno, e faz com que as forças atrativas entre elas sejam pequenas, comparadas às forças de repulsão (EVERETT, 1988). Um sistema coloidal liofóbico, é formado por estas partículas carregadas negativamente e é estável, ou seja, as forças repulsivas mantêm as partículas em movimento Browniano aleatório, fazendo com que as mesmas se mantenham dispersas (ELIMELECH et al., 1998).

Sistemas coloidais liofóbicos normalmente tem uma carga superficial devido a grupos ionizáveis, tais como: $-\text{COOH}$ ou $-\text{NH}_2$, que se ionizam ou atraem íons da solução gerando uma carga superficial nas partículas. A adição de um eletrólito no sistema pode fazer com que

ele deixe de ser estável, devido a uma contração da dupla camada elétrica, além de outros mecanismos que podem estar envolvidos (METCALF & EDDY, 2014).

A coagulação é considerada como o resultado individual ou combinado da ação de quatro mecanismos distintos: a) compressão da dupla camada elétrica; b) adsorção e neutralização; c) varredura; d) adsorção e formação de pontes (BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).

3.7.1 Compressão da dupla camada elétrica

A adição de um íon de carga contrária às partículas coloidais, desestabiliza o sistema coloidal. A teoria de estabilidade coloidal diz que a desestabilização de um coloide por um eletrólito ocorre devido a interações eletrostáticas. Ou seja, íons de mesma carga são repelidos e os de carga contrária são atraídos pelas partículas. Desta forma, quanto maior for a carga do íon de carga contrária ao coloide, menor a quantidade de coagulante necessária. (BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017; LIBÂNIO, 2016)

3.7.2 Adsorção e neutralização de carga

Ocorre imediatamente após a dispersão do coagulante no sistema. Dependendo do pH do meio, há a formação de espécies químicas hidrolisadas com carga positiva que podem se adsorver na superfície das partículas coloidais com superfície negativa. Assim, há a diminuição da repulsão eletrostática entre as partículas coloidais. O pH é o fator principal para este tipo de mecanismo, uma vez que as são as espécies hidrolisadas que irão se adsorver nas partículas coloidais (LIBÂNIO, 2016).

3.7.3 Varredura

Depende da quantidade de coagulante adicionada, do pH do meio e da concentração de íons em água. Neste tipo de mecanismo, ocorre a formação de precipitados insolúveis. (BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017). O mecanismo de varredura leva a formação de uma rede de agregados com maior peso, com isso, a sedimentação ocorre com maior facilidade. É um mecanismo predominante em estações de tratamento de água sendo combinado ao de adsorção e neutralização de carga (LIBÂNIO, 2016; METCALF & EDDY, 2014).

3.7.4 Adsorção e formação de pontes

Este mecanismo tem o objetivo de reduzir as dosagens de coagulante e dar ao floco maior densidade (LIBÂNIO, 2016). É caracterizado por envolver o uso de espécies inorgânicas poliméricas com grandes valores de massa, que servem de ponte entre a superfície que se adere e outras partículas (BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017; METCALF & EDDY, 2014).

3.8 RELATOS EXPERIMENTAIS NA LITERATURA

No estudo de (CHEKLI et al., 2017), são comparados experimentalmente os coagulantes TiCl_4 , PTC e FeCl_3 para uma amostra de água bruta sintética com turbidez de algas. O tamanho dos agregados para os dois sais de titânio foi maior em relação ao coagulante convencional FeCl_3 , como mostra a Figura 5. Para a remoção da turbidez, o TiCl_4 teve um melhor desempenho (Figura 6). Além disso, a faixa de pH de coagulação para o TiCl_4 foi a mais ampla, comparado aos outros dois eletrólitos (Figura 2). A velocidade de crescimento dos agregados do coagulante TiCl_4 também teve o melhor resultado.

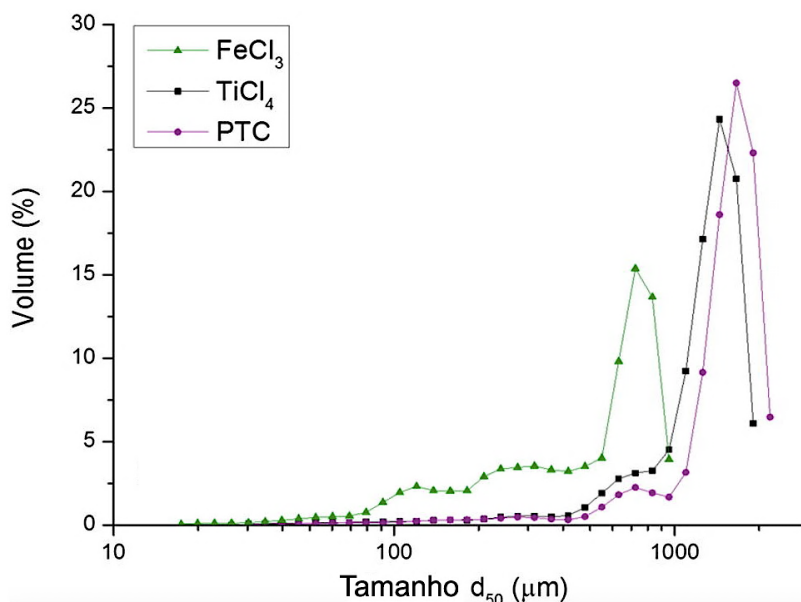


Figura 5 Distribuição de tamanho dos flocos dos coagulantes FeCl_3 , TiCl_4 e PTC. Adaptado de (CHEKLI et al., 2017).

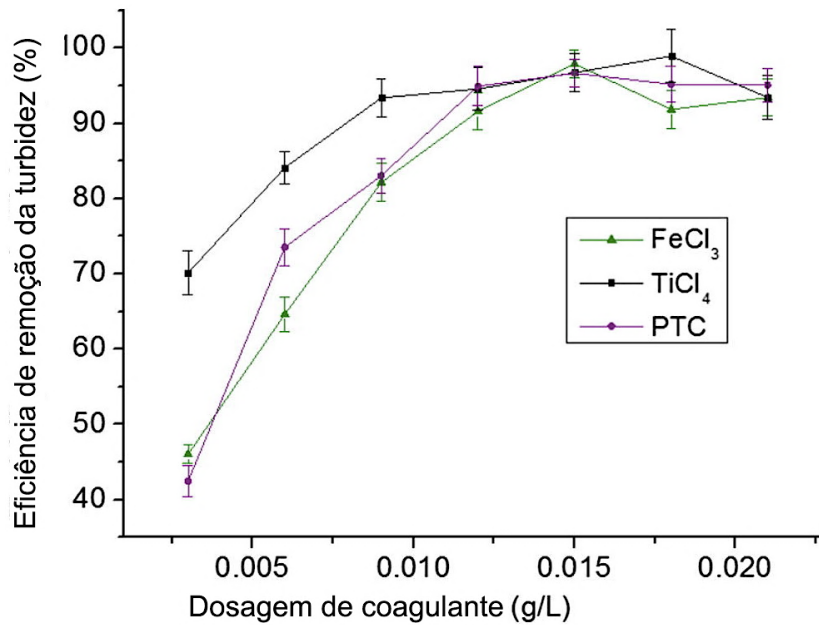


Figura 6 Eficiência de remoção da turbidez (turbidez inicial = 20 NTU e pH = 7). Adaptado de (CHEKLI et al., 2017).

Para o estudo de (SHON et al., 2009), os coagulantes utilizados foram TiCl₄, FeCl₃ e Al₂(SO₄)₃, para uma água bruta sintética. Para este estudo, a velocidade de sedimentação e a remoção de matéria orgânica foram avaliadas. A velocidade de sedimentação está relacionada com a velocidade de crescimento dos agregados. Neste caso, o FeCl₃ foi quem teve o melhor desempenho na velocidade, seguido dos coagulantes TiCl₄ e Al₂(SO₄)₃, como mostra Figura 7. A remoção da matéria orgânica para os sais de Fe, Ti e Al foram de 73%, 70% e 70%, respectivamente.

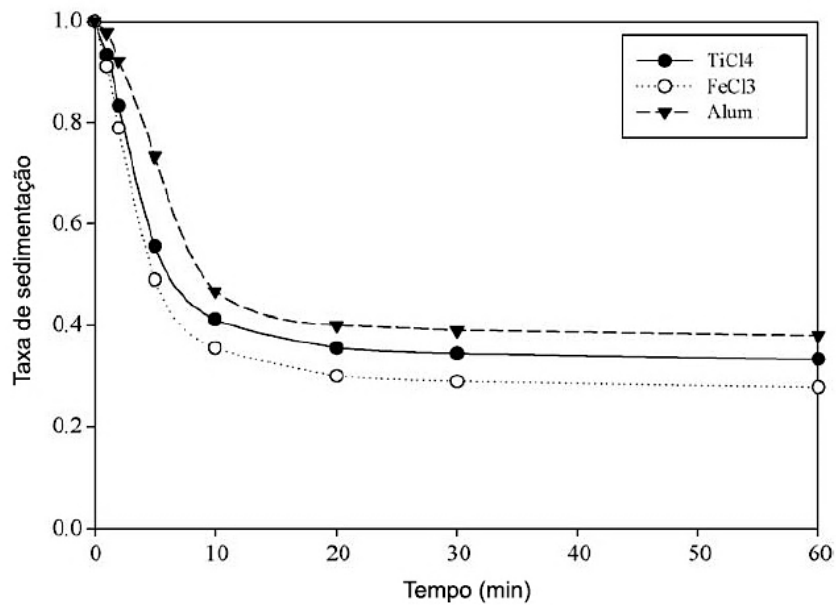


Figura 7 Taxa de velocidade de sedimentação para diferentes eletrólitos. Adaptado de (SHON et al., 2009).

Em outros estudos experimentais encontrados na literatura (ZHAO et al., 2011a, 2011b), o TiCl₄ também apresenta um comportamento satisfatório, semelhante aos outros coagulantes convencionais, em relação aos parâmetros de remoção da turbidez, matéria orgânica, velocidade de crescimento dos agregados e sedimentação.

4 METODOLOGIA

4.1 MODELAGEM MATEMÁTICA

Para a execução do modelo matemático com base na teoria DLVO foi usado o *software* MATLAB (MATrix LABoratory) versão R2012b. O MATLAB é uma ferramenta que processa dados por equacionamentos matriciais possibilitando o desenvolvimento de modelos matemáticos (FEREGUETTI, 2019). Para o desenvolvimento deste trabalho foi criado um *script* que se encontram no ANEXO. Os gráficos foram construídos utilizando as equações da teoria DLVO propostas por (HUNTER, 2001).

Os coagulantes TiCl_4 , FeCl_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ foram os escolhidos para este estudo. Os parâmetros alterados neste modelo foram o potencial elétrico na superfície da partícula e a concentração de eletrólito, a fim de ser possível a comparação destes parâmetros e identificar o comportamento dos coagulantes nas diferentes condições. Para o modelo de partícula coloidal foi utilizada a sílica.

4.2 PARTÍCULAS COLOIDAIIS E ELETRÓLITOS

A modelagem do sistema coloidal foi realizada utilizando dados tabelados para partículas de sílica (compostas por quartzo cristalino imersas em meio aquoso). Foi escolhida a sílica uma vez que existem muitos dados tabelados na literatura (além de ser um material encontrado em água bruta de ETAs), tornando possível a construção do modelo teórico. Para o valor da constante de Hamaker foi utilizado os dados tabelados encontrados na literatura. Para o sistema de partículas coloidais deste modelo, foi usado o valor de $1,70 \times 10^{-20}$ J, assumindo um sistema sílica | água | sílica (HUNTER, 2001).

Os valores de potencial elétrico na superfície da sílica (ψ_0) foram escolhidos com base em valores de ψ_0 encontrados na literatura (Figura 8). Além disso, valores experimentais de potencial zeta (PZ) *versus* pH obtidos em literatura científica (CHEKLI et al., 2017; WANG et al., 2018b; ZHAO et al., 2011a, 2014) também foram levados em consideração para a escolha dos valores de ψ_0 . A concentração dos eletrólitos foi escolhida arbitrariamente na faixa de concentração comumente utilizada em dispersões de SiO_2 .

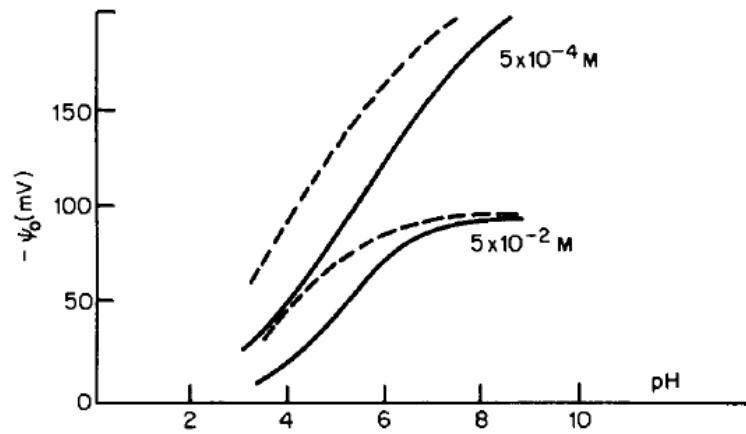
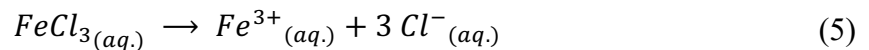
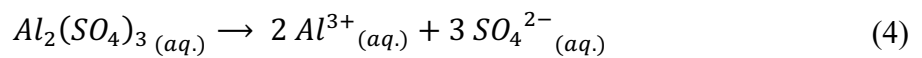
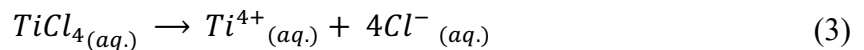


Figura 8 Potencial elétrico na superfície (ψ_0) da sílica em função do pH do meio em diferentes concentrações de eletrólito. (HUNTER, 2001).

Na Figura 8 é possível observar que para as diferentes concentrações de eletrólito o potencial elétrico decai para valores mais próximos de zero com a diminuição do pH, já com a elevação do pH os valores de potencial elétrico na superfície da partícula assumem valores mais negativos (BERGNA, 1994; LEROY et al., 2013).

Conforme descrito anteriormente, os valores de pH em que ocorre a coagulação é dependente do tipo de coagulante, da concentração dos eletrólitos e das espécies químicas hidrolisadas em água (METCALF & EDDY, 2014). Para este modelo teórico foi levada em consideração apenas os modelos de dissociação simples dos eletrólitos.



4.3 CÁLCULO DA ENERGIA POTENCIAL DE INTERAÇÃO ATRATIVA

Para o cálculo da energia potencial de interação atrativa (V_A), não retardada, entre duas partículas esféricas, devido às forças de van der Waals foi utilizada a Equação 6, proposta por (HUNTER, 2001), que determina o potencial atrativo em função da distância de maior aproximação entre as esferas de partículas coloidais (H).

$$V_A(H) = -\frac{A_{12}}{12h_1} \left[\frac{1}{1+h_2} + \frac{h_1}{1+h_1+h_3} + 2h_1 \ln \left\{ h_1 \left(\frac{1+h_2}{1+h_1+h_3} \right) \right\} \right] \quad (6)$$

onde A_{12} é a constante de Hamaker da interação sílica | água | sílica e os valores de h_1 , h_2 e h_3 estão expressos nas Equações 7, 8 e 9, respectivamente.

$$h_1 = \frac{H}{\bar{a}} \quad (7)$$

$$h_2 = \frac{H}{2(a_1 + a_2)} \quad (8)$$

$$h_3 = \frac{H^2}{4a_1a_2} \quad (9)$$

sendo H a distância de separação entre as partículas de 0,1 até 100 nm, com intervalo de 0,1 nm, os valores de a_1 e a_2 referente ao raio das partículas coloidais de sílica que foram fixados em 1 μm ($a_1 = a_2$) e \bar{a} é o raio médio entre as partículas, calculado pela Equação 10.

$$\bar{a} = \frac{2a_1a_2}{a_1 + a_2} \quad (10)$$

4.4 CÁLCULO DA ENERGIA POTENCIAL DE INTERAÇÃO REPULSIVA

Para o cálculo da energia potencial de interação repulsiva (V_R) entre duas partículas esféricas devido à sobreposição das duplas camadas elétricas, foi utilizada a Equação 11, válida para baixos valores de potencial elétrico de superfície (HUNTER, 2001), que determina V_R em função, entre outros parâmetros, do potencial elétrico na superfície da partícula (ψ_0).

$$V_R^\Psi = 2 \pi \epsilon a \psi_0^2 \ln [1 + \exp (-\kappa H)] \quad (11)$$

sendo ϵ o valor da constante dielétrica do meio aquoso em 298,15 K e pressão atmosférica; valores tabelados da literatura (LIDE, 2005), a o raio da partícula, ψ_0 o potencial elétrico na superfície da partícula e κ é o parâmetro de Debye-Hückel. Os valores de ψ_0 avaliados neste estudo foram de -10 mV, -20 mV e -30mV.

O parâmetro de Debye-Hückel pode ser calculado pela aproximação da Equação 12, em m^{-1} .

$$\kappa = \left(\frac{2000 F^2}{\epsilon_0 \epsilon_r RT} \right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{I} \quad (12)$$

sendo F a constante de Faraday, ϵ_0 a permissividade do vácuo e ϵ_r a permissividade relativa da água, R a constante dos gases e I a força iônica do meio, calculada a partir da Equação 13.

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (13)$$

sendo c_i a concentração do íon em mol/L e z_i o número de carga do íon (cátion ou ânion). A Equação 11 é válida apenas para valores de ψ_0 constantes. (HUNTER, 2001). A concentração dos íons avaliados neste estudo foi de 0,1 mM, 1 mM, 10 mM e 100 mM.

4.5 CÁLCULO DA ENERGIA TOTAL DE INTERAÇÃO

A energia total de interação é a soma dos potenciais de atrativos e repulsivos, conforme Equação 14.

$$V_T = V_A + V_R^\psi \quad (14)$$

sendo V_T a energia potencial total de interação, V_A a energia potencial de interação atrativa e V_R^ψ a energia potencial de interação repulsiva.

Os cálculos detalhados podem ser vistos no *script* elaborado no MATLAB disponível no APÊNDICE.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL TOTAL DE INTERAÇÃO

A partir dos cálculos das energias potenciais atrativas (V_A) e repulsivas (V_R^ψ) de interação foi possível obter curvas de energia total de interação entre as partículas para os diferentes eletrólitos testados em diferentes condições de concentração e potencial elétrico na superfície da sílica.

É possível observar na Figura 9 que para um baixo valor de ψ_0 , a barreira energética (i. e., máximo na curva V_T versus H) é negligenciável e levaria a agregação entre as partículas. A curva de V_A exerce uma maior influência na curva de V_T nas distâncias mais próximas de 10 nm, neste caso.

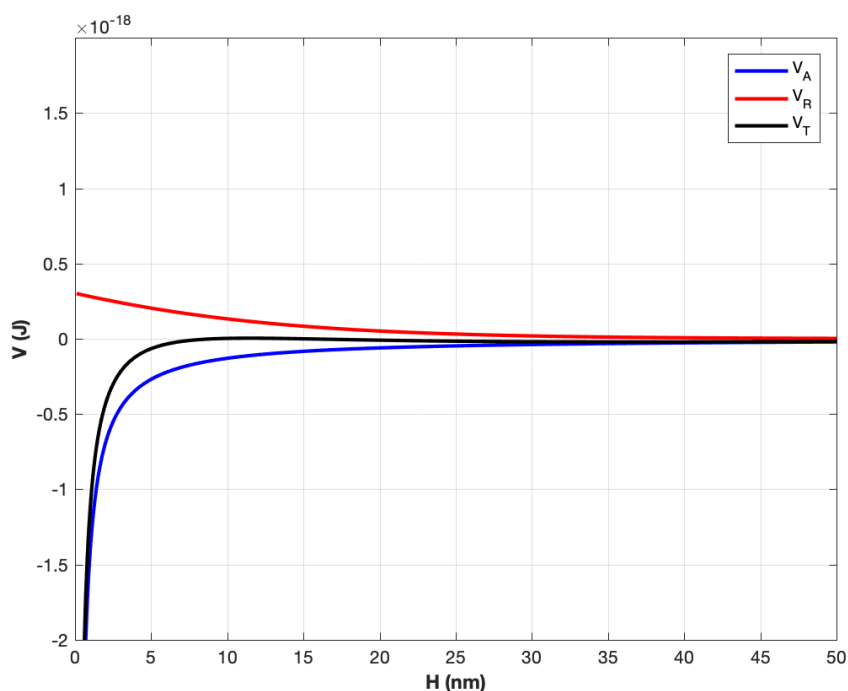


Figura 9 Gráfico de V_A , V_R^ψ e V_T para TiCl_4 , 0,1 mM com potencial elétrico na superfície das partículas (ψ_0) de -10 mV .

Aumentando o valor de ψ_0 para -20 mV , a barreira energética aumenta, pois, há uma maior contribuição da energia potencial de interação repulsiva. Para estas condições, é possível observar na Figura 10, que não haveria a coagulação das partículas para concentração de 0,1 mM de TiCl_4 .

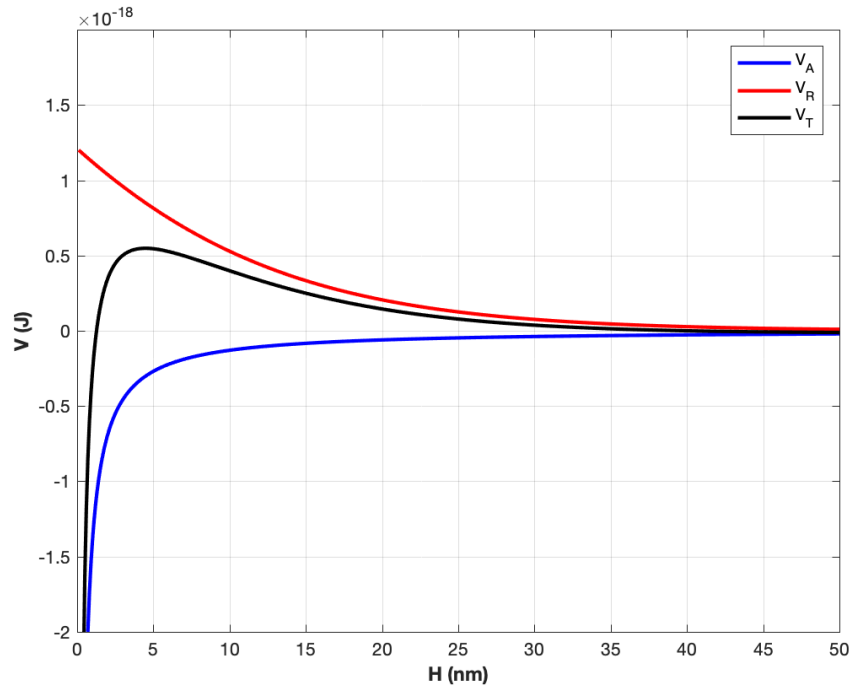


Figura 10 Gráfico de V_A , V_R^ψ e V_T para TiCl_4 , 0,1 mM com potencial elétrico na superfície das partículas (ψ_0) de -20 mV .

Como esperado, aumentando a concentração de eletrólito de 0,1 mM (Figura 10) para 1 mM (Figura 11), mantendo o valor de ψ_0 de -20 mV é possível identificar a diminuição da barreira energética para a maior concentração de eletrólito. Isto ocorre devido ao aumento da força iônica do meio, que influencia o valor do parâmetro de Debye-Hückel (κ) no cálculo de V_R^ψ . Quanto maior for o valor de κ , menor será o valor de V_R^ψ (HUNTER, 2001).

Sendo assim, é possível visualizar que a força iônica representa um parâmetro importante na altura da barreira energética, determinante na agregação entre as partículas.

Para os outros dois coagulantes estudados ($\text{Al}_2(\text{SO})_4$ e FeCl_3), as curvas de V_T apresentaram um comportamento semelhante ao do TiCl_4 , mas distintos numericamente (quantitativamente).

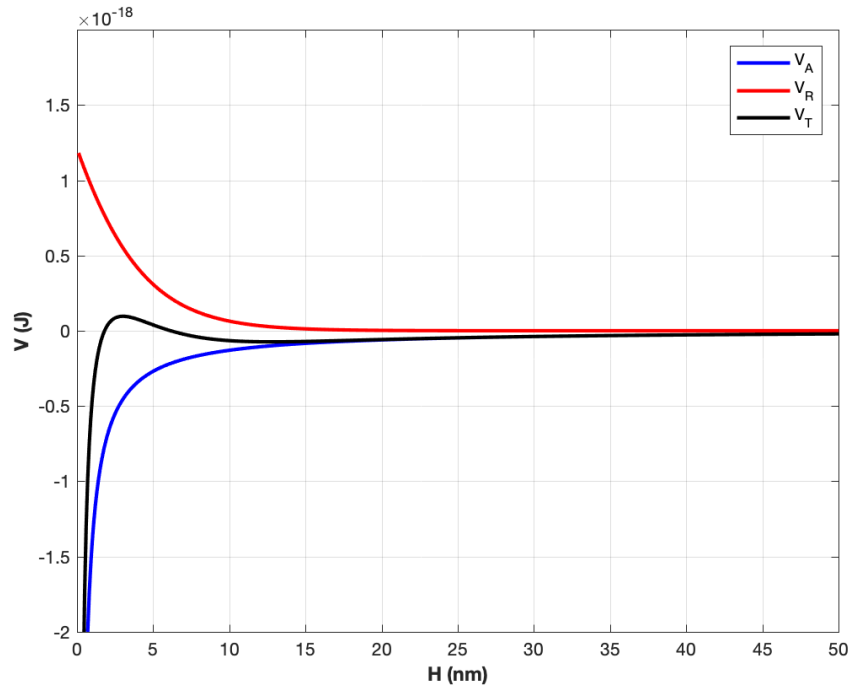


Figura 11 Gráfico de V_A , V_R^ψ e V_T para TiCl_4 , 1 mM com potencial elétrico na superfície das partículas (ψ_0) de -20 mV .

Nos gráficos a seguir, Figura 12, Figura 13 e Figura 14, é possível observar com maior detalhamento a diferença na altura das barreiras energéticas para os diferentes eletrólitos nas diferentes condições de concentração e ψ_0 avaliados.

Na Figura 12, é possível perceber que o TiCl_4 adota um comportamento intermediário entre os dois eletrólitos de Al e Fe. Esse comportamento pode ser explicado pela regra de Schultz-Hardy e pela força iônica do meio (HUNTER, 2001). Embora o TiCl_4 produza o cátion Ti^{4+} e os outros cátions sejam Al^{3+} e Fe^{3+} , o número de mols de cátion produzido na dissociação em água é maior para o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Na dissociação do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ são formados dois mols de cátion Al^{3+} (Equação 4). Para o TiCl_4 e FeCl_3 é formado apenas um mol de Ti^{4+} e Fe^{3+} (Equação 3 e Equação 5), respectivamente. Sendo assim, a barreira energética para o coagulante de Al é a menor entre os três, pois, para o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ há uma maior compressão da dupla camada elétrica.

A regra de Schultz-Hardy é obedecida em relação aos cátions Ti^{4+} e Fe^{3+} , pois na dissociação dos respectivos eletrólitos, são formados em ambos um mol dos íons com carga positiva. Sendo assim, o número de carga do cátion Ti^{4+} é maior, sendo necessária uma menor

quantidade do cátion (em mols) para que aconteça a compressão da dupla camada elétrica das partículas carregadas negativamente.

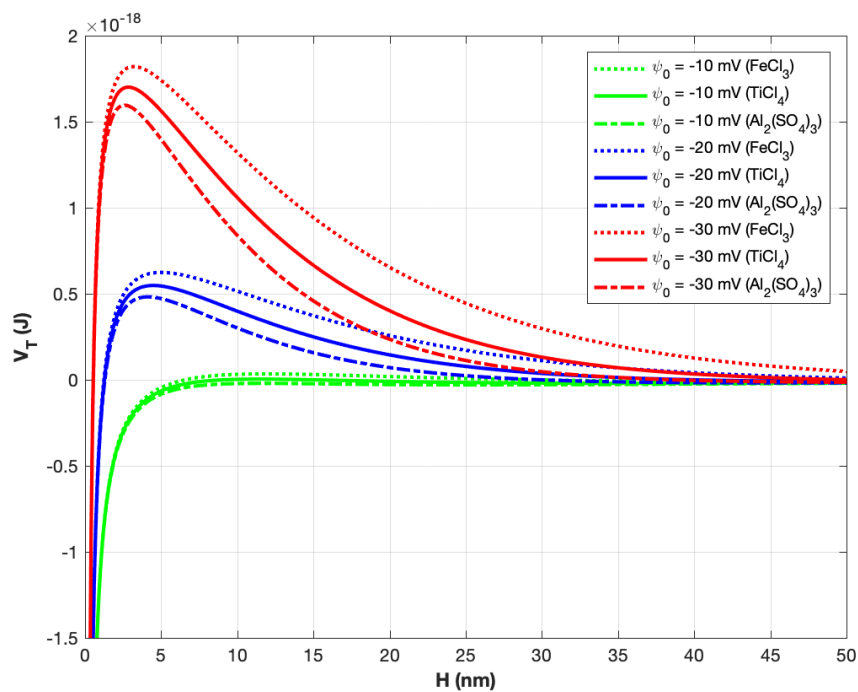


Figura 12 Energia potencial total de interação para concentração de 0,1 mM dos eletrólitos FeCl_3 , TiCl_4 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e diferentes valores de ψ_0 .

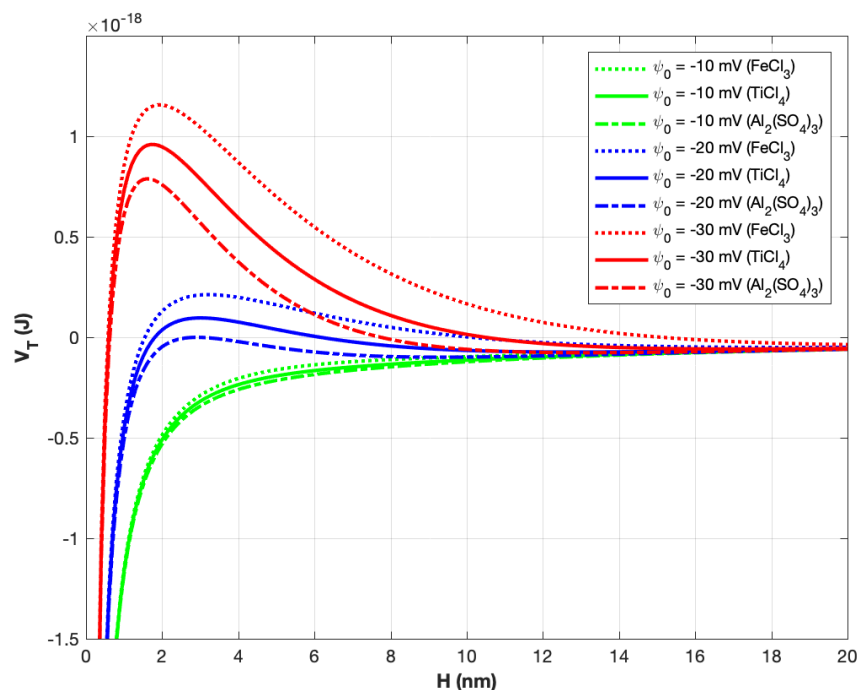


Figura 13 Energia potencial total de interação para concentração de 1 mM dos eletrólitos FeCl_3 , TiCl_4 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e diferentes valores de ψ_0 .

Para valores maiores de concentração dos eletrólitos é notável a diminuição da barreira energética. Na Figura 13 é possível perceber a diminuição desta barreira em relação à Figura 12 (em diferente escala para melhor visualização). Para valores mais baixos de ψ_0 , é perceptível o desaparecimento da barreira energética para ambos os casos (Figura 13 e Figura 14).

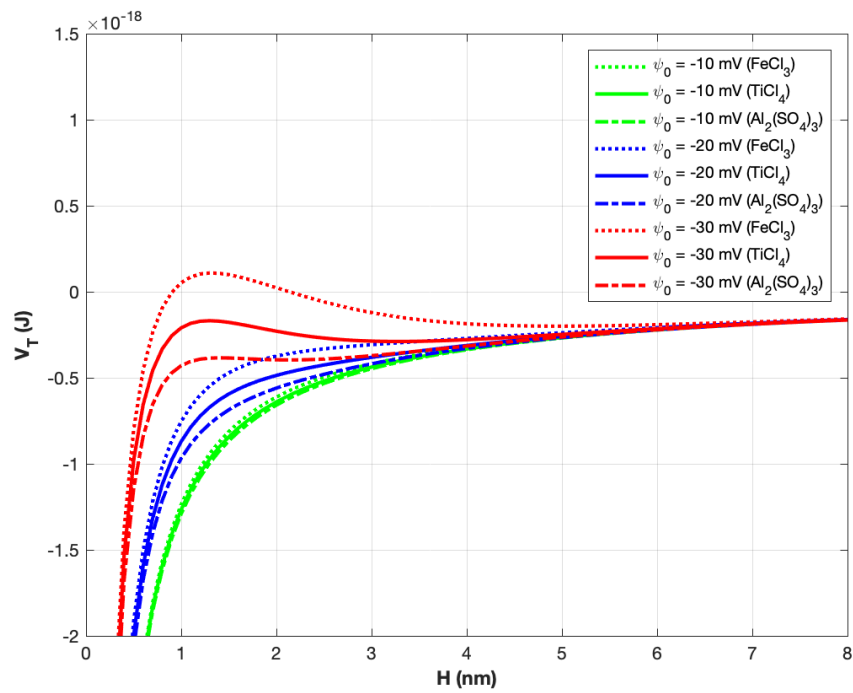


Figura 14 Energia potencial total de interação para concentração de 10 mM dos eletrólitos FeCl₃, TiCl₄ e Al₂(SO₄)₄ e diferentes valores de ψ_0 .

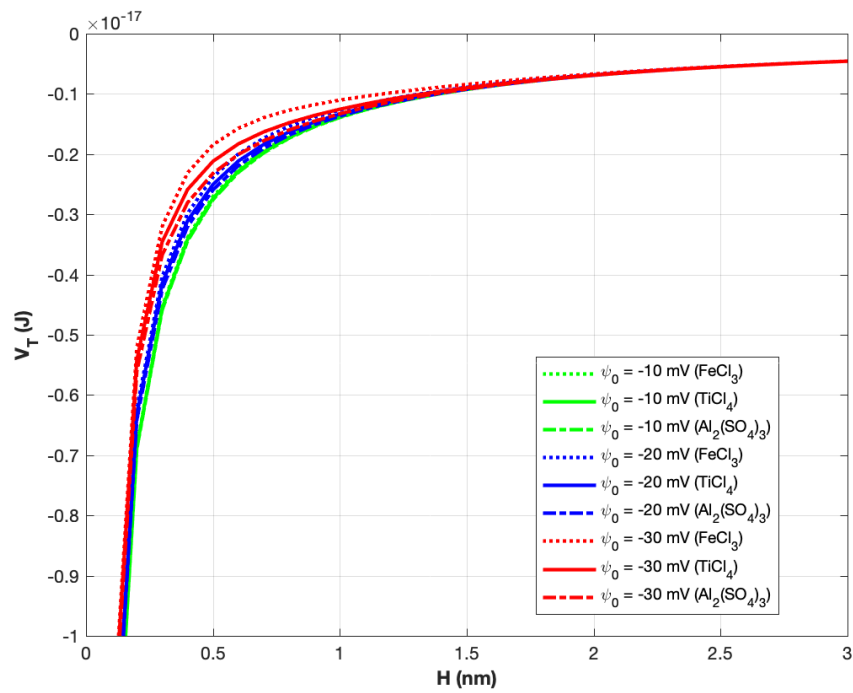


Figura 15 Energia potencial total de interação para concentração de 100 mM dos eletrólitos FeCl₃, TiCl₄ e Al₂(SO₄)₄ e diferentes valores de ψ_0 .

Para a maior concentração de eletrólito (100 mM) (Figura 15), é possível perceber que a contribuição de V_R^Ψ é desprezível, já que o valor de κ^{-1} se torna muito pequeno devido ao aumento da força iônica. Sendo assim, as duplas camadas elétricas estão significativamente comprimidas para todos os casos da Figura 15.

5.2 FORÇA IÔNICA E PARÂMETRO DE DEBYE-HÜCKEL

É perceptível a influência da força iônica nas curvas V_T (Figura 12, Figura 13, Figura 14 e Figura 15), devido a contribuição de I no cálculo de V_R^Ψ (Equação 13). Para valores maiores de força iônica, V_T é reduzido até que a barreira energética seja eliminada, fazendo com que as partículas se agreguem. Já para valores pequenos de I , a energia potencial predominante é a de repulsão. As curvas de V_T atingem valores máximos (representado pelas barreiras energéticas), por exemplo, na Figura 12, onde ψ_0 tem o valor -30 mV e concentração de eletrólito no valor de 0,1 mM.

Concentrações elevadas de íons em solução aumentam a quantidade de íons na camada difusa (Figura 3), aumentando a contribuição da V_A e diminuindo V_R^Ψ (METCALF & EDDY, 2014).

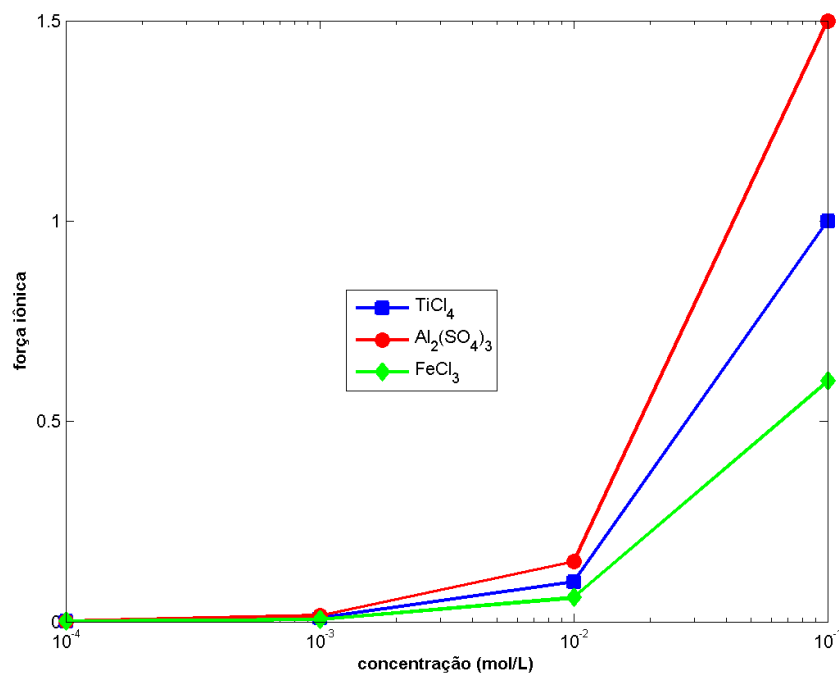


Figura 16 Comparativo entre a força iônica dos eletrólitos a base de Ti, Al e Fe em função da concentração molar.

Na Figura 16, é relacionada a força iônica dos três coagulantes estudados com a concentração. É possível visualizar o mesmo comportamento intermediário do TiCl_4 em relação aos demais eletrólitos, assim como observado nos gráficos comparativos de V_T (Figura 12, Figura 13, Figura 14 e Figura 15). Sendo assim, a força iônica é um dos parâmetros mais relevantes na comparação do desempenho dos três coagulantes avaliados no processo de coagulação.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que o comportamento dos coagulantes estudados pode ser explicado pelo modelo matemático desenvolvido, com base na teoria DLVO. O tetracloreto de titânio apresentou um comportamento intermediário em relação ao sulfato de alumínio e o cloreto férrico, mostrando que a força iônica do meio possuiu um papel importante no comportamento da curva de energia potencial total de interação. Tendo em vista o número de mols formado na dissociação dos eletrólitos, o tetracloreto de titânio e cloreto férrico formam um mol dos cátions Ti^{4+} e Fe^{3+} , respectivamente. O sulfato de alumínio forma dois mols do cátion Al^{3+} e acarreta, portanto, em um valor maior na força iônica do meio.

O modelo matemático desenvolvido no MATLAB, disponível no APÊNDICE, foi capaz de simular os resultados para os três coagulantes. O mesmo, pode ainda ser utilizado futuramente para a análise de desempenho de outros eletrólitos, alterando os parâmetros das equações de energia potencial de interação atrativa e repulsiva. Para estudos futuros, pode ser levado em consideração as espécies químicas hidrolisadas em água para diferentes eletrólitos.

O tetracloreto de titânio tem um desempenho satisfatório quando comparado com outros coagulantes de uso comum. Tanto os relatos experimentais encontrados na literatura e os resultados obtidos neste trabalho mostram que o tetracloreto de titânio é um bom coagulante alternativo e mais estudos devem ser realizados a fim de entender melhor o seu funcionamento.

O lodo obtido no tratamento de água com o tetracloreto de titânio tem valor econômico na indústria e o seu descarte é economicamente e ambientalmente viável. Estes fatores devem ser levados em consideração no estudo de novas tecnologias e na implementação de novos produtos químicos na indústria.

REFERÊNCIAS

- BERGNA, H. E. **The Colloid Chemistry of Silica (Advances in Chemistry Series):** An American Chemical Society Publication, 1994.
- BERNARDO, L.; DANTAS, A. B.; VOLTAN, P. E. N. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água.** 3. ed. São Carlos: LDiBe Editora, 2017.
- BONGIOVANI, M. C. et al. Os benefícios da utilização de coagulantes naturais para a obtenção de água potável. **Acta Scientiarum - Technology**, v. 32, n. 2, p. 167–170, 2010.
- CHEKLI, L. et al. Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride (PTC) compared with titanium tetrachloride (TiCl₄) and ferric chloride (FeCl₃) in algal turbid water. **Separation and Purification Technology**, v. 175, p. 99–106, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.11.019>>
- COSGROVE, T. **Colloid Science Principles, methods and applications.** 2. ed.: John Wiley & Sons Ltd, 2010.
- DUAN, Y. et al. Toxicological characteristics of nanoparticulate anatase titanium dioxide in mice. **Biomaterials**, v. 31, p. 894–899, 2009.
- ELIMELECH, M. et al. **Particle deposition and aggregation: measurement, modelling, and simulation.** Butterworth-Heinemann, 1998.
- EVERETT, D. H. **Basic Principles of Colloid Science.** London: Royal Society of Chemistry, 1988.
- FEREGUETTI, L. **MATLAB na Engenharia: conheça seus usos e aplicações.** 2019. Disponível em: <<https://engenharia360.com/matlab-na-engenharia-conheca-seus-usos-e-aplicacoes/>>. Acesso em: 18 nov. 2019.
- GENTLE, I.; BARNES, Geoff. **Interfacial science : an introduction.** Oxford University Press, 2005.
- HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. **Principles of Colloid and Surface Chemistry.** 3. ed. New York, USA: Marcel Dekker, Inc., 1997.
- HUNTER, R. J. **Foundations of Colloid Science.** 2. ed. Nova Iorque: Oxford University Press, 2001.
- HUNTER, R. J.; OTTEWILL, R. H.; ROWELL, R. L. **Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications.** 3^o ed. Sydney: Academic Press, 1981.
- LEROY, P. et al. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of amorphous silica nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 410, p. 81–93, 2013.

- LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água**. 4. ed. Campinas: Editora Átomo, 2016.
- LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. FL: CRC Press, 2005. Disponível em: <<http://www.hbcnpnetbase.com>>
- METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery**. 5. ed. McGraw-Hill Education, 2014. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=6KVKMAEACAAJ>>. Acesso em: 10 out. 2019.
- MOURA, R. M. **Irrigação responde por 69% do consumo de água do Brasil — Agência Nacional de Águas**. 2011. Disponível em: <<https://www.ana.gov.br/noticias-antigas/irrigaassapso-responde-por-69-do-consumo-de-a-gua.2019-03-15.5832295529>>. Acesso em: 3 nov. 2019.
- MS. **Perguntas e respostas sobre a Portaria MS nº 2.914/2011**. 2012. Disponível em: <<http://portalarquivos.saude.gov.br/images/pdf/2014/julho/24/PERGUNTAS-E-RESPOSTAS-SOBRE-A-PORTARIA-MS-N-2-914.pdf>>. Acesso em: 3 nov. 2019.
- RATTAN, R. K. **Nanotechnology in Soil Science**. [s.l: s.n.].
- SHON, H. K. et al. Preparation of titanium dioxide (TiO₂) from sludge produced by titanium tetrachloride (TiCl₄) flocculation of wastewater. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 4, p. 1372–1377, 2007.
- SHON, H. K. et al. Preparation of titanium oxide, iron oxide, and aluminium oxide from sludge generated from Ti-salt, Fe-salt and Al-salt flocculation of wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, n. 5, p. 719–723, 2009.
- UPTON, W. V.; BUSWELL, A. M. Titanium Salts in Water Purification. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, n. 8, p. 870–871, 1937.
- VECHOT, L. et al. Experimental study of the liquid phase hydrolysis reaction of titanium tetrachloride. **Institution of Chemical Engineers Symposium Series**, n. 156, p. 238–245, 2011.
- WANG, X. et al. Advantages of titanium xerogel over titanium tetrachloride and polytitanium tetrachloride in coagulation: A mechanism analysis. **Water Research**, v. 132, p. 350–360, 2018a.
- WANG, X. et al. Advantages of titanium xerogel over titanium tetrachloride and polytitanium tetrachloride in coagulation: A mechanism analysis. **Water Research**, v. 132, p. 350–360, 2018b.
- WHO. **Titanium**. Geneva: World Health Organization, 1982.
- WILDERER, P. **Treatise on Water Science**. 4. ed. Munich: Elsevier, 2011.

- YAN, J. et al. The combined toxicological effects of titanium dioxide nanoparticles and bisphenol A on zebrafish embryos. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 1–9, 2014.
- ZHAO, Y. X. et al. Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2–3, p. 1536–1542, 2011a.
- ZHAO, Y. X. et al. Comparison of coagulation behavior and floc characteristics of titanium tetrachloride (TiCl₄) and polyaluminum chloride (PACl) with surface water treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 2, p. 544–550, 2011b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.014>>
- ZHAO, Y. X. et al. Coagulation by titanium tetrachloride for fulvic acid removal: Factors influencing coagulation efficiency and floc characteristics. **Desalination**, v. 335, n. 1, p. 70–77, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2013.12.016>>

APÊNDICE – *SCRIPT* DO MATLAB PARA TEORIA DLVO

```

% Modelo - Teoria DLVO para estudo da coagulação usando TiCl4

% Rodrigo Alves e Alexandre Englert

% 21/11/19

clear

clc

% Tamanho das partículas esféricas

a_1 = 1*10^-6; % Raio da partícula 1 (m)

a_2 = 1*10^-6; % Raio da partícula 2 (m)

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

A12 = 1.70*10^-20; % Constante de Hamaker (J) para a interação M|água|M

% para quartzo cristalino (Tabela 11.2 do livro do Hunter "Foundations of

% Colloid Science")

H = [0.1:0.1:100]*10^-9; % Vetor com distâncias de separação (m) entre as

% partículas, i.e. distâncias de menor aproximação (m)

VA = zeros(size(H)); % Vetor para conter os valores de VA versus H

```

```

% Cálculo da energia potencial de interação atrativa (não retardada) entre
% duas partículas esféricas devido à força de van der Waals
% (Equação 11.3.14 da página 542 do livro do Hunter
% "Foundations of Colloid Science")

a_medio = 2*a_1*a_2/(a_1 + a_2); % Cálculo do a_medio ("a_barra") (m)

for i = 1:size(H,2)

h1 = H(i)/a_medio; % Cálculo do h1 (-)
h2 = H(i)/(2*(a_1 + a_2)); % Cálculo do h2 (-)
h3 = (H(i)^2)/(4*a_1*a_2); % Cálculo do h3 (-)
VA(i) = -(A12/(12*h1))*((1/(1 + h2))+(h1/(1 + h1 + h3))+ ...
    (2*h1*log(h1*(1+h2/(1 + h1 + h3))))); % VA (J) calculado pela
% Equação 11.3.14.

end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% Cálculo da energia potencial de interação repulsiva entre duas
% partículas esféricas devido à sobreposição de duplas camadas elétricas

```

```

% Condição de potencial constante (Equação 12.5.2 da página 599 do livro do
% Hunter "Foundations of Colloid Science"))

conc = 1*10^-3; % Concentração molar do eletrólito na solução (mol L-1)

n_cation = 1; % Número de mols (relação estequiométrica) do cátion
% formado na dissociação do eletrólito (-)

n_anion = 4; % Número de mols (relação estequiométrica) do ânion
% formado na dissociação do eletrólito (-)

c_cation = n_cation*conc; % Concentração molar (valor numérico) do cátion
% na solução (mol L-1)

z_cation = 4; % Número de carga do cátion (-)

c_anion = n_anion*conc; % Concentração molar do ânion (valor numérico)
% na solução (mol L-1)

z_anion = -1; % Número de carga do ânion (-)

% Cálculo da força iônica (I)

I = 0.5*(c_cation*(z_cation^2) + c_anion*(z_anion^2)); % Força iônica (-)

% Cálculo do capa (parâmetro de Debye-Hückel) para o meio de separação,
% considerado solução aquosa a 25°C

```



```

capa = (10^9)*3.288*sqrt(I); % capa (m-1) calculado pela Equação 7.3.14

% (página 320 do livro do Hunter "Foundations of Colloid Science")

T = 298.15; % Temperatura do meio aquoso (K) fixa em 25°C

epsilon_zero = 8.85419*10^-12; % Permissividade do vácuo (J-1 C2 m-1)

% (Atkins, 9a Edição)

epsilon = interp1([290 295 300 305],[81.39 79.55 77.75 75.99],T)*...
    epsilon_zero; % Cálculo da permissividade da água na temperatura
% considerada T (J-1 C2 m-1).

% Interpolação dos valores de epsilon/epsilon_zero (constante dielétrica)
% da água em função da temperatura (na pressão atmosférica) retirados do
% CRC Handbook of Chemistry and Physics (David R. Lide, ed., CRC Handbook
% of Chemistry and Physics, Internet Version 2005,
% <http://www.hbcpnetbase.com>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.)

psi_zero = -30*10^-3; % Potencial elétrico na superfície da partícula (V)

% Cálculo do VR_psi (J) conforme Equação 12.5.2 (página 599 do livro do
% Hunter "Foundations of Colloid Science")

VR_psi = 2*pi*epsilon*a_medio*(psi_zero^2)*log(1+exp(-capa.*H));

```

```

% Cálculo da energia potencial total de interação (VT)

% Cálculo do VT (J) conforme Equação 12.6.1 (página 601 do livro do Hunter
% "Foundations of Colloid Science")

VT = VA + VR_psi;

% Gráfico de VA, VR_psi e VT versus H

figure

plot(H*10^9,VA,'-b','LineWidth',2)

hold on

plot(H*10^9,VR_psi,'-r','LineWidth',2)

hold on

plot(H*10^9,VT,'-k','LineWidth',2)

xlabel('H (nm)','FontWeight','bold')

ylabel('V (J)','FontWeight','bold')

legend('V_{A}','V_{R}','V_{T}')

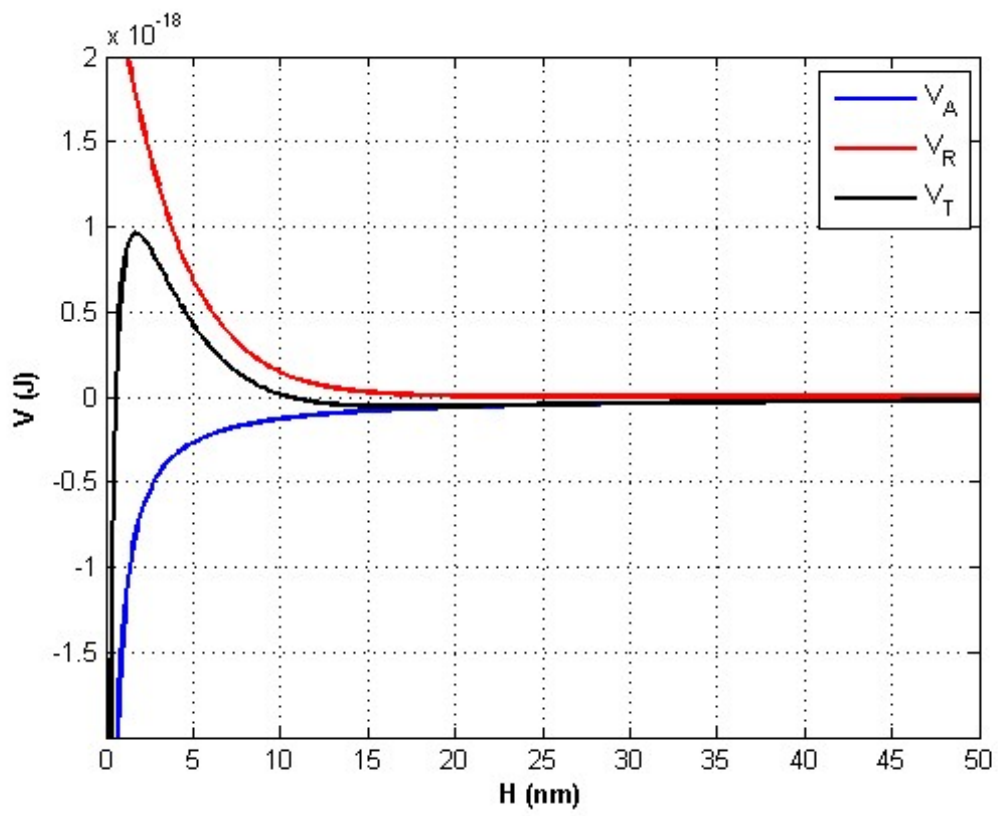
axis([0 50 -0.2*10^-17 0.2*10^-17])

grid on

%saveas(gcf,'figura_TiCl4_1um_30mV_1mM','tiff')

%save TiCl4_1um_30mV_1mM

```



Published with MATLAB® R2012b