

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL E
SANITÁRIA

**Aplicação de resina de troca catiônica em um reator
de leito fluidificado afim de remover dureza total de
água de abastecimento**

**Aquila Silva Levindo
Guilherme Milhomem Da Silva
Paulo Henrique Oliveira Marinho**

GOIÂNIA, 2016

Aquila Silva Levindo
Guilherme Milhomem da Silva
Paulo Henrique Oliveira Marinho

Aplicação de resina de troca catiônica em um reator de leito fluidificado afim de remover dureza total de água de abastecimento

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Goiás para aprovação na disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2.
Orientador: Francisco Javier Cuba Teran

GOIÂNIA
2016


AQUILA SILVA LEVINDO
GUILHERME MILHOMEM DA SILVA
PAULO HENRIQUE OLIVEIRA MARINHO

APLICAÇÃO DE RESINA DE TROCA CATIONICA EM UM REATOR DE LEITO
FLUIDIFICADO AFIM DE REMOVER DUREZA TOTAL DE ÁGUA DE
ABASTECIMENTO

Monografia apresentada no Trabalho de Conclusão de Curso 2 do Curso de Graduação
em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Goiás.

Aprovado em: 04/03/2016.


Banca Examinadora:



Prof. Dr. Francisco Javier Cuba Teran (Orientador)

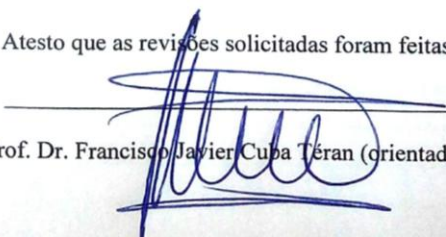


Prof. Dr. José Vicente Granatto de Araújo



Prof. Dr. Humberto Carlos Ruggeri Júnior

Atesto que as revisões solicitadas foram feitas:



Prof. Dr. Francisco Javier Cuba Teran (orientador)

Em: 04/03/16

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela graça de estar concluindo a graduação, pelas oportunidades oferecidas e pelas vitórias concedidas. À minha família, fonte de esperança e abrigo em todos os momentos. A minha namorada Ludmilla, que soube entender os momentos dedicados à ciência e soube me motivar todos os dias ao sucesso. Aos meus companheiros de projeto, Guilherme e Paulo, que suportaram os momentos mais difíceis da concepção deste trabalho e sempre me apoiaram na execução do mesmo. Ao nosso orientador Paco, que instruiu e cobrou ciência e tecnologia em nosso trabalho. Aos técnicos de laboratório Guilherme e Nayara, que sempre se mostraram prestativos, e foram de grande importância para a execução deste trabalho. Aos meus amigos de graduação, que acompanharam comigo todos estes anos de academia.

Aquila Silva Levindo

Agradeço a Deus por cada momento compartilhado nesses anos de faculdade, pois cada um foi único e memorável. Aos meus pais e meu irmão que sempre me apoiaram em todas as atitudes que tomei. A minha namorada Thaynara, por sempre estar ao meu lado, desde o início da faculdade e até quando fiz intercâmbio. Aos meus amigos Aquila e Paulo, amigos de projeto e da vida que se segue pós universidade. Ao nosso orientador Paco, por acreditar e apoiar a nossa pesquisa mesmo em momentos difíceis. E a todos os colegas de graduação, em especial aqueles que fizeram parte dessa jornada todos os dias, compartilhando caronas, trabalhos, provas, estudos, partidas de videogame e de futebol, risadas, brigas e segredos.

Guilherme Milhomem da Silva

Começo agradecendo aos meus familiares, que até hoje foram aqueles que, por obrigação ou não, tiveram que me aguentar por mais tempo. Aproveito para estender o agradecimento à Viviane, que não deixou de me incentivar nessa jornada para me tornar engenheiro. Agradeço ao Paco, por aceitar nos orientar e por sempre tentar nós mostrar o que a engenharia realmente é. Por fim, agradeço ao Aquila e ao Guilherme, que representam aqui os meus amigos, pois, por sorte, cultivei em quantidade suficiente para encher páginas e páginas. A todos, obrigado!

Paulo Henrique Oliveira Marinho

RESUMO

A aplicação de resina de troca catiônica é um método alternativo de tratamento de efluentes e de água. As resinas poliméricas, as quais possuem características diferentes de acordo o material e granulometria, são utilizadas para o tratamento de efluentes industriais, para remoção de íons positivos e negativos, para abrandamento no tratamento de água e outras, como a purolite C100, uma resina catiônica fortemente ácida de granulometria entre 300 a 1200 μm , para remoção de íons positivos, como Cálcio e Magnésio. No Estado de Goiás, a utilização desse material irá facilitar o tratamento de águas oriundas de poços profundos para abastecimento público que possuem elevada dureza. Nesse projeto construiu-se um reator de leito fluidificado operado por batelada no qual a resina tem maior superfície de contato com a amostra e pode operar em maior eficiência na remoção dos íons Ca^{2+} da água com dureza total elevada. O estudo do método constituiu-se da coleta de amostras de água subterrâneas, da produção de amostras sintéticas, da operação do reator fluidificado com resina de troca catiônica, e da verificação da quantidade de dureza total através do método titulométrico EDTA. Após a análise dos resultados obtidos das amostras tratadas pela resina concluiu-se que o reator construído é eficiente, uma vez que foi verificada remoção de dureza total da água coletada e sintetizada em valores de 75 a 99%.

Palavras Chave: Dureza Total, Resina Catiônica, Reator Fluidificado, Águas de abastecimento.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de um Reator de Leito Fluidificado.....	23
Figura 2: Reator em Operação.....	23
Figura 3: Amostras de Resina Purolite C100 em erlenmeyers.....	25
Figura 4: Peagmetro utilizado no experimento de aferição de pH das amostras.....	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação da água em relação a Dureza Total em mg.L^{-1} de CaCO_3 (Manual de Operação de Estação de Tratamento de Água, 2006).....	16
Tabela 2: Identificação dos afluentes sintéticos e valores de dureza Total.	22
Tabela 3: Valor de dureza total para simulação da saturação de resina.	26
Tabela 4: Caracterização inicial dos afluentes.	28
Tabela 5: Decaimento da Dureza Total dos Afluentes ao longo do tempo.	33
Tabela 6: Equações exponenciais obtidas nos gráficos de remoção de dureza total.....	34
Tabela 7: Variação do pH ao longo do tempo.	34

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Representação do afluente sintético nº 1	29
Gráfico 2: Representação do afluente sintético nº 2.....	30
Gráfico 3: Representação do afluente sintético nº3.....	30
Gráfico 4: Representação do afluente sintético nº4.....	31
Gráfico 5: Representação do afluente sintético nº5.....	31
Gráfico 6: Representação do afluente PGD 19 (1).....	32
Gráfico 7: Teste de exaustão da resina com amostras sintéticas de Dureza Total inicial de 516 mg CaCO ₃ .L ⁻¹	36
Gráfico 8: Teste de exaustão da resina com amostras PGD19-2 de Dureza Total inicial de 168 mg CaCO ₃ .L ⁻¹	37
Gráfico 9: Teste de exaustão da resina com amostras PGD19-3 4ª de Dureza Total inicial igual a 168 mg CaCO ₃ .L ⁻¹	38

LISTA DE SIGLAS

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EDTA	Etilenodiaminatetracético
EPA	Environmental Protection Agency
FUNASA	Fundação Nacional da Saúde
OMS	Organização Mundial da Saúde
SANEAGO	Saneamento de Goiás S/A
VMP	Valores Máximos Permitidos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS.....	14
2.1. OBJETIVO GERAL	14
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3. REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1. Dureza total.....	15
3.2. Água subterrânea	17
3.3. Reator de Leito Fluidificado	18
3.4. TROCA CATIÔNICA.....	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1. Afluente ao Sistema	21
4.2. Reator De Leito Fluidificado	22
4.3. RESINA DE TROCA CATIÔNICA	24
4.4. monitoramento do sistema.....	25
4.5. Eficiência do Tratamento.....	27
5. Resultados e Discussões	28
6. CONCLUSÕES E considerações finais	39
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

1. INTRODUÇÃO

Dentre muitos fatores, o fornecimento de água potável de um município ou região depende da qualidade da água fornecida, que deve estar em conformidade com às diretrizes e aos parâmetros físico-químicos estabelecidos pelas legislações vigentes. A água potável ao chegar à torneira do consumidor deve respeitar os limites máximos e as concentrações mínimas dos diversos parâmetros físico-químicos e biológicos estabelecidos por essas normas. De maneira geral, no Brasil, a Portaria do Ministério da Saúde 2.914 de 2011, juntamente com as legislações estaduais e municipais, são responsáveis pelo estabelecimento dos padrões de potabilidade da água. Esses padrões, ou limites, existem para garantir a potabilidade da água, nos diversos sistemas de tratamento existentes e vão desde a desinfecção até a adequação de características estéticas do manancial.

Nesse contexto, conforme Pena (2015), destacam-se as águas subterrâneas, por apresentarem uma qualidade da água geralmente superior às águas superficiais, reservas abundantes e uma menor necessidade de transporte em alguns casos, o que minimiza custos no processo de tratamento. As águas subterrâneas estão classificadas de acordo com a Resolução CONAMA 396 de 2008 como classes especial, 1, 2, 3, 4 e 5. A mesma resolução 396 estabelece os padrões de qualidade das águas subterrâneas e dispõe sobre as diretrizes para prevenção e controle da poluição de tais águas.

A água subterrânea possui um papel crucial para o abastecimento público de água, de fato, desde 1950, a captação de água subterrânea cresceu bastante para suprir as necessidades de água da população (SILVA *et al*, 2006). Contudo, a contaminação da água subterrânea, mesmo sendo menos vulnerável do que a água superficial, é, geralmente, de cara e complicada descontaminação (FERREIRA *et al*, 2009). Diversos parâmetros alteraram a qualidade da água subterrânea, e nesse sentido, Dias *et al* (2007) pontua que um dos principais parâmetros para a indicação da qualidade da água subterrânea é a dureza total.

Em função da concentração em que se apresenta, a dureza total, representada pela somatória das concentrações dos íons Cálcio e Magnésio, pode representar um problema no processo de distribuição de água potável. Ainda que a água distribuída esteja em conformidade com o padrão de potabilidade das leis vigentes, a dureza total elevada causa problemas nas tubulações, no sabor, e na eficiência da água como solvente. Um exemplo, apontado por Silva

(2011), é que em alguns aquíferos na Chapada do Apodi, Ceará, a água subterrânea caracteriza-se pela grande presença de calcário e arenito, características da bacia hidrográfica a qual estão inseridos, provocando altos valores de íons carbonatos, os quais são frequentemente encontrados ligados ao Cálcio, formando o carbonato de cálcio, ocasionando problemas operacionais no abastecimento, como incrustações nas tubulações.

Mourão (2009) acentua que o aumento do uso de águas subterrâneas tem crescido exponencialmente no Brasil, principalmente em cidades grandes e locais onde há intensa atividade agrícola, destacando então Goiás, um estado com grande parte da economia dependente da agropecuária.

A busca por uma maior eficiência de tratamento e viabilidade econômica, o uso de resinas iônicas como métodos alternativos no tratamento de água tem se destacado. Resinas poliméricas já são utilizadas como componentes alternativos ao uso do carvão ativado no tratamento de água para a remoção de compostos orgânicos (QUEIROS *et al*, 2006). Estudos realizados na Universidade de São Paulo em 2004 concluíram que com o uso de resinas de troca iônica aplicadas em colunas obtém-se águas de alta qualidade, destacando o fato de as resinas possuírem maior facilidade na operação, possibilidade de regeneração e elevada pureza (TAVARES *et al*, 2004). Além disso, Teixeira *et al* (2004) destacou em suas pesquisas o estudo de resinas poliméricas para o tratamento de efluentes com presença de chumbo, um metal nocivo à saúde humana. De fato, a autora conclui que a efetividade do uso de resinas principalmente na remoção de íons específicos, nessa pesquisa o íon chumbo II, é bastante eficaz.

A Empresa Saneamento de Goiás S/A (SANEAGO) é a prestadora de serviços na área de abastecimento de água e esgotamento sanitário para aproximadamente 84 % da população urbana do Estado de Goiás, conforme apresentado no próprio portal eletrônico da concessionária. Esta empresa é responsável desde a escolha das metodologias a serem utilizadas até a operação dos sistemas públicos de abastecimento, optando por soluções que sejam técnica e economicamente viáveis.

Em Goiás, a opção por captação de água subterrânea tem se tornado comum devido à qualidade da água ser usualmente superior à qualidade encontrada superficialmente, com efeito, necessitando um menor custo no tratamento. Contudo, alguns sistemas possuem como obstáculo à sua implantação uma elevada dureza, devido às características do solo em que o

poço é perfurado. Celligoi (1999) aponta que o íon Cálcio forma, através de suas ligações com outros elementos, depósitos de calcita, aragonita, carbonatos e dolomita, pois o Cálcio é o íon mais comum encontrado em águas subterrâneas e o íon Magnésio mesmo em menor abundância possui grande solubilidade com a água. Portanto, uma elevada dureza acaba ocasionando que a operação seja inviabilizada devido ao investimento necessário para a remoção da dureza total ou abrandamento do afluente.

Diante desse cenário do saneamento goiano, em que a dureza total acima de 150 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ não é aceitável pela SANEAGO, fica evidente a necessidade de encontrar metodologias alternativas para remoção de dureza de águas subterrâneas destinadas ao abastecimento público. Dessa maneira, o presente trabalho se justifica na proposição do uso de resina poliméricas como uma solução com viabilidade técnica e econômica que atenda a necessidade de contornar os impactos negativos ocasionados pela presença de Ca^{2+} na água, incentivando o uso dessas resinas como um método alternativo de tratamento de água de abastecimento e reuso.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Verificar a eficiência de uma resina catiônica na remoção de dureza de água oriunda de mananciais subterrâneos no Estado de Goiás, visando o abastecimento público.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o desempenho da resina fluidificada em um reator de fluxo ascendente;
- Avaliar a eficiência do reator na remoção de dureza de amostras de água subterrânea;
- Determinar o tempo de esgotamento da capacidade de troca iônica da resina utilizada;

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. DUREZA TOTAL

Dureza é uma característica físico-química da água que, segundo o Manual Prático de Análise de Água (FUNASA, 2009) representa a soma das concentrações de íons de Cálcio e Magnésio na água. Ainda de acordo com o manual, a dureza pode ser temporária ou permanente, de acordo com o tipo de composto que se encontra diluído. No caso de águas com elevada quantidade de bicarbonato de cálcio e magnésio constituem água com dureza temporária, enquanto aquelas com alta presença de sulfatos, cloretos e nitratos de cálcio e magnésio são denominados por dureza permanente.

Corroborando com o manual da FUNASA, a Organização Mundial da Saúde (OMS, 2011) destaca que as principais fontes de dureza da água são os íons de metais polivalentes dissolvidos oriundos de rochas sedimentares e lixiviação de solos, sendo que os principais íons são Ca^{2+} e Mg^{2+} e estão presentes em diversas rochas sedimentares. Contudo, a OMS chama a atenção para outros íons que também são causadores da dureza da água, ainda que em pequenas concentrações, como Alumínio, Bário, Manganês e Zinco.

Abdalla *et al* (2010) e a OMS (2011) pontuam que a dureza é mensurada em miligramas por litro (mg.L^{-1}) de carbonato de cálcio (CaCO_3) e está relacionada com a capacidade da água em reagir com sabão, reduzindo seu poder de limpeza (CUNHA e SILVA, 2014). De maneira prática, quanto mais dura a água, mais sabão é necessário para produzir espuma, pelo efeito do magnésio, cálcio, e outros elementos alcalino-terrosos como ferro, manganês e cobre. A OMS (2011) ainda ressalta que elevadas durezas produzem notórios depósitos de precipitados como metais insolúveis, sabão ou sais em containers e tubulações, que com o tempo provocam incrustações.

Além disso, Cunha *et al* (2014) e a OMS (2011) destacam que o excesso desses íons na água de abastecimento podem levar a ocorrência de problemas de saúde como a osteoporose, pedras nos rins e resistência a insulina. Por fim, a portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde, estabelece que o valor máximo permitido (VMP) para dureza em água destinada ao abastecimento público é de 500 mg.L^{-1} .

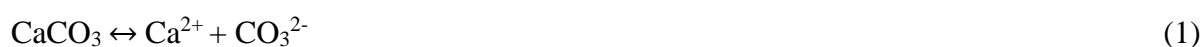
De acordo com a *Environmental Protection Agency* (EPA, 2010), a elevada dureza da água pode causar incrustações na tubulação. Sendo assim, a EPA elaborou um quadro caracterizador de dureza total. Este quadro coincide com o utilizado pela SANEAGO, no Apêndice 7 do Manual de Operações de Monitoramento de Qualidade de Águas. Portanto, para a SANEAGO, conforme o Manual de Operação de Estação de Tratamento de Água, a classificação dos níveis de dureza se dá conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Classificação da água em relação a Dureza Total em mg.L⁻¹ de CaCO₃ (Manual de Operação de Estação de Tratamento de Água, 2006).

Classificação	mg.L ⁻¹ de CaCO ₃
Branda	0 a 75
Moderadamente dura	75 a 150
Dura	150 a 300
Muito dura	300

Destaca-se ainda que a concessionária utiliza como padrão operacional o nível de dureza inferior a 100 mg.L⁻¹ de CaCO₃, de forma que o padrão é mais restritivo do que o imposto pela Resolução do Ministério da Saúde, fazendo com que a concessionária do fornecimento de água busque por uma maior qualidade no tratamento da água em relação a dureza total.

De maneira geral, a equação que demonstra como ocorre a dureza na água é a equação nº 01, o qual ocorre a dissociação dos ions e nº 02, ocorrendo a formação de carbonato de cálcio, água e oxigênio:



No que tange ao abrandamento, a remoção da dureza da água, os métodos usuais são a precipitação química, troca iônica com resinas, utilização de carvão ativado entre outros menos utilizados, conforme apontado por Paim *et al* (2010) e Silva *et al* (2013). Todos apresentam as suas desvantagens. Na utilização da precipitação química, por exemplo, há a geração de lodo e é necessário a utilização de outros métodos de tratamento para remover o precipitado. No caso da utilização de resina, a principal desvantagem é devido à necessidade de regenerar a resina após a exaustão da capacidade de troca iônica do material, destacando o destino que deve ser dado ao efluente gerado na recarga. E por fim, no caso do carvão

ativado, há a necessidade de ativação, química ou física, do carvão antes do início da operação.

3.2. ÁGUA SUBTERRÂNEA

A necessidade de mananciais de qualidade para captação tem crescido bastante nos últimos anos devido a diversos fatores, com destaque para o menor custo de tratamento, aumento da demanda e o impacto sobre os mananciais das grandes cidades, além do desperdício no uso inadequado da água. Nesse contexto, observa-se o aumento no uso da água subterrânea (CUNHA *et al*, 2014). Abdalla (2010) ressalta o fato de que as águas subterrâneas apresentam menor vulnerabilidade aos agentes poluidores, requerem menor investimento para a captação e operação além de geralmente apresentarem qualidade adequada aos padrões de potabilidade existentes, o que minimiza a necessidade do tratamento.

As águas subterrâneas podem ser captadas em dois níveis, variando em razão do tipo de aquífero em que se encontram, podendo ser livre ou confinado. A mais utilizada no Brasil, captação de aquífero livre, possui captação próxima a superfície e é mais vulnerável a contaminação enquanto a captação em aquífero confinado possuem menor probabilidade de contaminação uma vez que está entre duas camadas relativamente impermeáveis (Silva e Araujo, 2003).

Muito se tem discutido sobre a água subterrânea nos municípios em Goiás, Narciso e Gomes (2004) destacaram em seus estudos em Aparecida de Goiânia, município vizinho da capital, a situação do aquífero quartizítico da Serra das Areias. As autoras, afirmam que a qualidade da água subterrânea depende das reações químicas da água com a composição química da rocha em contato, influenciando diretamente no tipo de tratamento utilizado. Outras pesquisas em Goiás, como o de Peres (*et al*, 2009) que realizou estudos em Catalão onde constatou que mananciais subterrâneos possuem elevada concentração de íons. Destaca-se ainda Guimarães (2006) que realizou estudos em alguns municípios da região nordeste do estado constatando a presença de fluorita, mesmo que, nesse caso, não tenham apresentado alterações na composição química da água subterrânea que abastece alguns dos municípios pesquisados.

Cunha e Silva (2014), contudo, chamam a atenção para uma situação importante: a qualidade da água subterrânea é diretamente alterada por fatores como interação com sedimentos, solos e rochas, outros corpos hídricos, processos naturais e a qualidade de recarga. Portanto, a

qualidade da água de abastecimento, representada nesse estudo pelo parâmetro dureza, pode ser influenciada pelo tipo de rocha no qual ocorre o confinamento, ou seja, caso a perfuração do poço dê em uma rocha predominantemente calcária, espera-se que a concentração de cálcio seja maior, configurando, portanto uma água com maior dureza.

3.3. REATOR DE LEITO FLUIDIFICADO

Freire e Silveira (1996 *apud* SILVA, 2013) afirmam que o leito fluidificado consiste em alimentar uma coluna, com ar (ou outro fluido) de forma a manter as partículas do meio a que se deseja fluidificar em suspensão. A autora aponta a necessidade de adotar metodologias de aplicação que garantam a distribuição uniforme e homogênea no interior do leito.

O reator de leito fluidificado é uma unidade de operação complexa, Teunou e Poncelet (2002 *apud* SILVA, 2013) destacam que a trajetória das partículas não é previsível, mas que, apesar disso, existem aplicações em diversas áreas devido às particularidades envolvidas, como a homogeneidade de temperatura, transferência de massa e calor e o fácil controle de vazão, por exemplo. Os autores apontam que o leito fluidificado se comporta como um fluido, mantendo comportamento físico semelhante.

Para que ocorra a suspensão do material é necessário que o fluido aplicado atinja a velocidade mínima de fluidificação (V_{mf}) do material. Segundo Silva (2013), na V_{mf} a queda de pressão sobre o leito fluidizado é máxima, dessa forma, quando o fluido escoar em sentido ascendente a diferença de pressão sobre o leito fluidizado aumenta progressivamente e o leito permanece fixo até alcançar a V_{mf} , a partir daí o material entra em suspensão. Quando a V_{mf} é atingida, o leito se comporta como um fluido, uma vez que a queda de pressão será igualada ao peso aparente do leito por unidade de área da seção transversal da coluna. O autor destaca que a queda de pressão pode ser encontrada na forma do peso aparente do material fluidizado por unidade de área da seção transversal da coluna. A V_{mf} é a velocidade a ser atingida, Barbosa (1994 *apud* SILVA, 2013) destacam que caso essa velocidade seja superada ocorrerá o carreamento das partículas fluidizadas.

De acordo com Kunii *et al* (1991), o escoamento de partículas, como de um fluido uniforme, permite uma mistura fácil dos sólidos no leito, apresentando uma resistência às rápidas mudanças nas condições de operação, respondendo lentamente e proporcionando uma margem de segurança para as reações. Além disso, o leito fluidizado é adequado para

operações de grande escala, pois de acordo com o autor, o aproveitamento do material é significativamente maior que o material em estado estático sem agitação, indo de encontro a proposta deste trabalho, visando a utilização de um reator bifásico, com a água subterrânea em fase líquida e a resina em fase sólida em suspensão.

Por outro lado, o autor sugere que no reator de leito fluidificado pode haver erosão de tubos e colunas pela abrasão de partículas, acompanhadas de aglomeração e sinterização de partículas finas que, por vezes, requer a diminuição da temperatura, o que reduz a taxa de reação.

3.4. TROCA CATIÔNICA

A troca iônica é um processo de separação bastante utilizado para remoção de metais e remoção de íons presentes em um meio (GREENLEAF E SENGUPTA, 2006). A definição de resinas de troca iônica abordada e discutida por Kremer (2007) expressa a resina de troca catiônica como um material sintético que quando colocado em meio aquoso pode liberar íons sódio ou hidrogênio (resina catiônica) ou hidroxila (resina aniônica) e, em troca dessa liberação, passar a receber e captar desse meio aquoso os cátions ou ânions indesejáveis aos processos industriais ou de tratamento de água.

Araujo *et al* (2009) afirma que quando em comparação com o carvão ativado, um dos processos mais utilizados atualmente, a resina se iguala em eficiência, e grande parte disso devido ao grande investimento em pesquisas e aperfeiçoamentos nas características químicas e físicas do material, o que melhorou a seletividade e a resistência mecânica do material, tornando-o inclusive menos passíveis de serem afetados por materiais orgânicos. Nesse sentido, e de acordo com Kremer (2007), os usos mais frequentes das resinas de troca iônica se consistem em tratamento de água (de abastecimento ou residuária), resíduos nucleares, indústria alimentícia, indústria farmacêutica, agricultura e metalurgia.

Por se tratar de um polímero sintético, diversos grupos ácidos ou básicos poderão ser adicionados ao núcleo do monômero, conferindo assim a funcionalidade da resina. O grupo ácido mais comum em resinas iônicas é o ácido sulfônico, que produz a resina catiônica fortemente ácida. Já o grupo básico mais comum é o das aminas terciárias que produzem as resinas fracamente básicas. Vale ressaltar que, nesses casos, cada resina dissocia apenas uma espécie de íons. Nas resinas catiônicas são dissociados Na^+ ou H^+ e nas resinas aniônicas são dissociados mais frequentemente íons OH^- . Dessa forma Sakai (2012) cita os cátions Ca^{++} ,

Mg^{++} , K^+ , Na^+ , assim como outros metais presentes em água ou em uma determinada solução, como exemplos de cátions passíveis de remoção por resinas catiônicas.

Para a remoção de dureza total da água, a resina mais indicada é a catiônica ácida. Segundo Sakai (2012), as resinas catiônicas fortemente ácidas possuem a capacidade de remoção tanto da dureza temporária (Ca^{2+} e Mg^{2+} ligados aos íons bicarbonato e carbonato) quanto da dureza permanente (Ca^{2+} e Mg^{2+} ligados a ânions fortes, como o sulfato e cloreto). Quanto à aplicação, as resinas catiônicas fortemente ácidas são empregadas em sistemas de abrandamento e desmineralização, polimento de condensado, tratamento de efluentes, tratamento de açúcar e galvanoplastia.

A resina Purolite C100, segundo Hamdaoui (2008), tem uma capacidade de troca iônica de 2.5 meq.g^{-1} , valor mais elevado que o mesmo de resinas para a mesma finalidade. Além disso, o autor provou em seu experimento que a utilização da Purolite C100 no tratamento de água contaminada mostrou um alto rendimento, levando um tempo considerável para exaustão. Esta resina é uma resina catiônica fortemente ácida de granulometria no intervalo de 300 a 1200 μm , na forma gel poliestirênica sulfonada, desenvolvida especialmente para equipamentos de tratamento de água industrial. Segundo a fabricante (PUROLITE, 2012), a resina C100 remove os íons positivos, por exemplo cálcio e magnésio, substituindo-os por íons de sódio (no abrandamento) ou hidrogênio (na desmineralização). Quando o leito de resina é saturado, de modo que a concentração dos íons positivos começa a aumentar significativamente no efluente, a capacidade é restabelecida através da regeneração. A capacidade obtida depende em grande parte da quantidade de regenerante utilizado. Além disso, o fabricante afirma que a resina Purolite C100 também é capaz de remover, da mesma maneira, ferro dissolvido, manganês, entre outros íons dependendo do ciclo em que foi ativada.

4. MATERIAIS E METÓDOS

4.1. AFLUENTE AO SISTEMA

A eficiência do sistema na remoção de dureza foi avaliada com água subterrânea e água com dureza variável preparada em laboratório. Para a operação do sistema com água subterrânea, foi necessária a seleção da região da qual foram retiradas amostras. Uma vez que a variável em questão é a dureza total, o afluente de água subterrânea escolhida deveria conter a maior dureza possível e o mínimo de interferência de outros elementos, tais como ferro ou sódio, pois estes íons poderiam ser removidos no tratamento, alterando o resultado final.

A escolha do ponto de coleta foi realizada através de parceria com a empresa concessionária do serviço de saneamento do estado de Goiás, a SANEAGO. Para tanto, o ponto de coleta escolhido foi o poço PGD 19 de abastecimento público no distrito de Colinaçu, pertencente ao município de Campinorte, no norte do estado de Goiás.

O poço em questão foi perfurado em aquífero confinado, possui 88 metros de profundidade e um diâmetro útil de 6 polegadas, sendo jorrante. O poço é considerado adequado para o abastecimento do município, porém sua água pode ser classificada como dura, com $186 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, e, portanto, ainda não está em operação. A concessionária forneceu 20 litros de água bruta oriunda do poço PGD 19, cujo a caracterização será apresentada posteriormente.

Além do afluente de água subterrânea, fornecida pela concessionária, foram produzidas afluentes sintéticos de água dura. Para tanto, foi necessário diluir carbonato de cálcio (CaCO_3) sólido em água destilada, na proporção de 5 g do carbonato para um litro de água destilada. Essa diluição permitiu a produção de uma solução padrão com $5.000 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. Dessa forma, foram diluídos determinados volumes da solução em 2 litros de água destilada, gerando 5 amostras com variação de dureza específicas, como demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2: Identificação dos afluentes sintéticos e valores de dureza Total.

Identificação	Volume utilizado Solução CaCO ₃ (mL)	Dureza Titulada (ml EDTA)	Dureza Total Inicial (mg/L)
100	20	2.5	50
200	40	8	160
300	60	14.5	290
400	80	17.7	354
500	100	24.8	496

O procedimento de titulação para determinação da dureza total foi realizado de acordo com as instruções presentes no Manual de Análises de Águas de Abastecimento e Águas Residuárias, Standard Methods (2005), capítulo 22.1, disponível no Laboratório de Saneamento da Universidade Federal de Goiás.

O objetivo era obter volumes de água sintética com dureza total de 500, 400, 300, 200 e 100 mg CaCO₃.L⁻¹, contudo, os resultados obtidos apresentaram um valor inferior ao esperado, essa diferença se dá devido a precipitação do carbonato de cálcio, devido a baixa solubilidade, de forma que, mesmo após a agitação para homogeneização, os valores obtidos são ligeiramente menores que o esperado.

4.2. REATOR DE LEITO FLUIDIFICADO

O reator operava em bateladas e foi construído a partir de um tubo acrílico com 40 cm de comprimento livre para a fluidificação do leito e 50 mm de diâmetro interno. A entrada do afluente no reator era efetuada por um espigão de 20 mm de diâmetro interno, conectado a um tarugo lateral de 7 cm de comprimento no módulo inferior do tubo, que possui 10 cm de comprimento. A saída de água se dava por uma mangueira lateral, localizada na porção superior do reator, na redução de 50 para 75 mm. A fim de evitar a passagem de resina do módulo superior para o inferior optou-se por utilizar como material suporte uma membrana de tecido permeável permitindo a passagem do afluente, com um incremento na perda de carga, mas impedindo que a resina entrasse no tarugo lateral e, conseqüentemente na bomba. O reservatório de circulação do afluente possuía 100 mm de diâmetro e 12 cm de altura, a Figura 2 demonstra o esquema.

Figura 1: Esquema de um Reator de Leito Fluidificado.

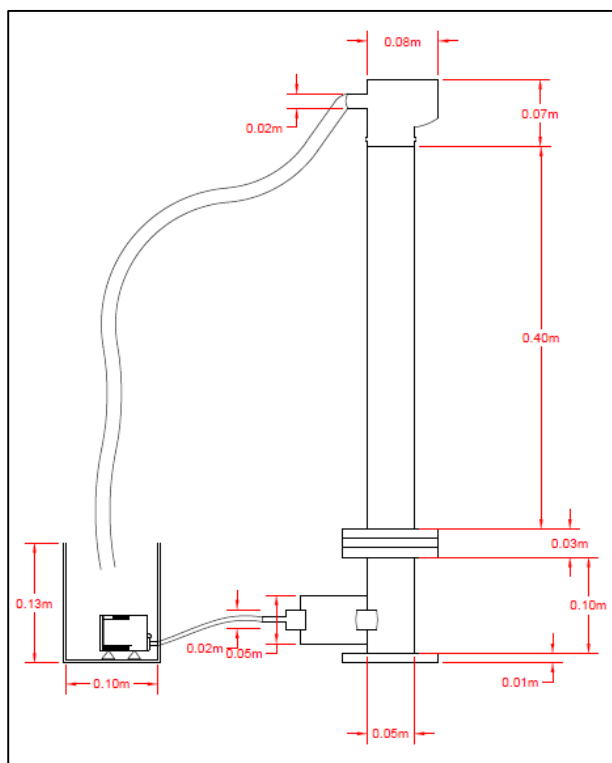


Figura 2: Reator em Operação



De forma a manter a vazão constante e superar a perda de carga envolvida, utilizou-se uma bomba submersível modelo Sarlo Better 1000a, com vazão regulável e capacidade de pressão de 2 m.c.a. A vazão utilizada foi de $0,016 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$. Uma vez que o sistema foi projetado de forma a operar em batelada a bomba foi instalada em um recipiente de recirculação, mantendo apenas o volume necessário para que a bomba permanecesse submersa, de forma que o volume total do sistema foi de 1,7 L. Destes, cerca de 1 L corresponde ao volume do reator e 700 ml ao do reservatório de recirculação.

Foi realizado um teste para verificar a quantidade de resina a ser utilizada durante a operação. Para tanto, foram utilizados 3, 5 e 10 g de resina em erlenmeyers com água com dureza conhecida, em média $50 \text{ mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$. Foram tomadas aferições de dureza ao longo do tempo, de forma a verificar a eficiência, portanto, adotou-se o valor de 5 min para cada concentração de resina, admitindo como remoção mínima nesse intervalo de tempo 50 % da dureza total. Sendo assim, num volume de 50 mL foi utilizado 3,007 gramas de resina para redução da dureza total em 50 % num período de 5 min. Esse teste foi realizado utilizando agitação magnética da amostra de água em um erlenmeyer de 300 mL, simulando a agitação da resina que obtida em um reator. Visto que o resultado encontrado foi aceitável, definiu-se a proporção de resina a ser utilizada para o volume total de água utilizado no reator, portanto, verificou-se que seriam necessários 90 g de resina para a operação do reator, utilizada em todo tempo que o reator estava sendo utilizado.

4.3. RESINA DE TROCA CATIÔNICA

A especificação técnica da Resina Purolite C100, conforme a ficha técnica do produto, destaca que a capacidade de troca iônica da resina é de $2.0 \text{ eq}\cdot\text{L}^{-1}$ (na forma Na^+), e um peso específico de 800 à $840 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. A resina possui uma capacidade de troca de $1.54 \text{ Kg}\cdot\text{L}^{-1}$ (valor convertido da unidade de medida presente na especificação técnica do produto, $43,7 \text{ Kg}\cdot\text{ft}^3^{-1}$). A Figura 1 apresenta a resina utilizada no experimento em erlenmeyers.

Figura 3: Amostras de Resina Purolite C100 em erlenmeyers.



4.4. MONITORAMENTO DO SISTEMA

Foram realizadas análises de Dureza e pH, todas seguindo a metodologia do Manual de Análises de Águas de Abastecimento e Águas Residuárias, Standard Methods (2005). Tais análises, foram realizadas no laboratório de Saneamento da Escola de Engenharia Civil e Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Goiás, localizado no Setor Universitário na cidade de Goiânia, Goiás.

Durante a operação do reator as análises se deram de forma a contemplar o período de tempo estimado para o tratamento de cada afluente. Dessa forma, adotou-se os intervalos de 3, 10, 20, 30, 40 e 60 min. O primeiro intervalo foi definido em 3 min devido a vazão utilizada no reator, esse tempo diz respeito a uma circulação do efluente. Portanto, o primeiro intervalo tem o intuito de aferir a dureza antes de ser realizada a recirculação do afluente.

Após cada passagem de tempo foi retirada uma amostra de 50 ml, usando a mangueira de entrada no recipiente de recirculação, sem que houvesse a reposição do volume. Cada uma das amostras foi submetida a medição de pH, utilizando o Peagâmetro, modelo Tecnal - pH meter Tec-2 (conforme a Figura 4) e medição de dureza total, por meio da titulação de CaCO_3 . Dessa forma, no total foram aferidas 36 amostras, 6 para cada uma das faixas de dureza dos afluentes sintéticos e mais 6 para a água do poço PGD 19.

Figura 4: Peagametro utilizado no experimento de aferição de pH das amostras.



As análises de Dureza Total foram realizadas utilizando o método titulométrico do EDTA, tendo como reagente titulador o Ácido Etilenodiaminatetracético EDTA 0,01M; como solução Tampão o de Hidróxido de Amônio; e como indicador o M. preto de eriocromo. Esse método de análise está contido no Manual de Análises de Águas de Abastecimento e Águas Residuárias, Standard Methods (2005).

Além da análise no reator, foi necessário realizar o teste de exaustão da resina, para considerar o tempo de operação a que a resina estaria sujeita antes que fosse necessária a regeneração de sua capacidade de troca iônica. Para tanto, foram preparados 2 L de afluentes sintéticos com $516 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ de dureza e utilizados 6 litros do afluente de água subterrânea com $168 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ de dureza. Foram realizadas análises com 10 min. de intervalo por 2 horas com o afluente de água subterrânea, porém não era alcançado a exaustão da resina, sempre atingindo 100 % de remoção de dureza. Então, iniciou-se um novo teste de exaustão, utilizando a mesma resina, e tendo como afluente nas 2 primeiras horas o afluente sintético com $516 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de dureza. A Tabela 3 demonstra o valor inicial encontrado de dureza total para cada afluente.

Tabela 3: Valor de dureza total para simulação da saturação de resina.

Identificação	Resina (g)	Dureza titulada (ml EDTA)	Dureza Total inicial (mgCaCO ₃ /L)
1	90	25.8	516.00
2	90	25.8	516.00
3	90	8.4	168.00
4	90	8.4	168.00
5	90	8.4	168.00

Uma vez que o reator já havia operado por 2 horas, substituiu-se os afluentes de 516mg.L^{-1} de Dureza pelos afluentes de água coletada em campo. Para esses novos afluentes, foram analisadas também a dureza total em períodos de tempo iguais, de 10 min utilizando a mesma resina.

A cada hora de atividade do reator o afluente foi trocado, a fim de expor a resina ao maior contato com dureza, para alcançar sua exaustão. A exaustão da resina aconteceu quando a dureza total não variou nas amostras ao longo do tempo. Isso se deu no tempo 2 horas e 40 min utilizando o afluente com 168 mg/L^{-1} .

4.5. EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO

A eficiência total do sistema foi verificada mediante o cálculo da proporção de remoção de carbonato de cálcio da água subterrânea. Uma vez que foram realizadas análises de qualidade da água antes e depois do tratamento, os resultados puderam ser comparados, obtendo assim um parâmetro para o cálculo da eficiência, conforme a Equação 3.

$$e = \left\{ 1 - \frac{\text{dureza inicial}}{\text{dureza final}} \right\} * 100 \quad (3)$$

A titulometria das concentrações dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} expressam a dureza em mg.L^{-1} , portando a dureza inicial é a concentração dos íons na água bruta, a dureza final é a concentração dos íons na água tratada e “e” representada a eficiência do sistema na remoção de dureza. O resultado obtido será em porcentagem, indicando a proporção de remoção de dureza total da amostra.

A eficiência será um parâmetro preponderante para a verificação de viabilidade técnica. Proporcionalmente, valores baixos de eficiência indicarão inviabilidade econômica, enquanto valores elevados de eficiência serão indicativos de viabilidade do processo como um todo. A partir dos resultados finais de eficiências, serão, ainda, levantadas as vantagens e desvantagens, da utilização do sistema quanto a remoção ou redução da dureza total na amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As primeiras análises foram realizadas em afluentes que ainda não havia sido realizado o tratamento proposto. Portanto, foram realizadas análises de Dureza Total e pH, de forma que os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Caracterização inicial dos afluentes.

Nº	Afluente	Resina (g)	Diferença de altura (m)	pH (inicial)	Dureza titulada (ml EDTA)	Dureza Total (inicial mg CaCO ₃ /L)
BR	Branco	90.0	1.10	8.60	0.50	10.00
1	Sintética	90.0	1.10	8.83	2.50	50.00
2	Sintética	90.0	1.10	8.62	8.00	160.00
3	Sintética	90.0	1.10	8.22	14.50	290.00
4	Sintética	90.0	1.10	8.22	17.70	354.00
5	Sintética	90.0	1.10	8.41	24.80	496.00
PGD 19* (1)	Colinaçu - Campinorte	90.0	1.10	7.89	8.00	180.00
PGD 19* (2)	Colinaçu - Campinorte	90.0	1.10	7.85	8.40	168.00

* PGD 19 é a denominação do poço do qual foram retiradas os afluentes de água subterrânea.

Com os resultados acima expostos, é possível inferir que a Dureza Total Inicial da maior parte dos afluentes sintéticos ficou abaixo da esperada, principalmente o valor do afluente 1, cujo valor na primeira aferição manteve-se em cerca de metade do valor esperado para Dureza Inicial, de 100 mg CaCO₃.L⁻¹. Destaca-se ainda que o pH inicial de todas os afluentes tende para um valor mais básico, de fato, conforme apontado por Celligoi (1999), se tratando de águas subterrâneas, o carbonato de cálcio é um dos agentes causadores de alcalinidade.

Em seguida as águas foram tratadas pela resina de troca catiônica no reator por um período de 60 min, conforme estabelecido na metodologia. Dessa forma, foram coletadas amostras de 50 mL nos intervalos de tempo predeterminados, tendo o pH e a dureza analisados

imediatamente, evitando que ocorresse a precipitação da fase sólida da solução. Os testes seguiram a ordem da amostra de número 5 até a amostra 1, e por último o afluente PGD 19, realizando a lavagem do reator com água destilada, do recipiente de recirculação e da bomba entre cada execução para maior eficiência.

Os gráficos 1 ao 6, a seguir, demonstram os resultados de remoção obtidos, bem como a eficiência de remoção ao longo do período de operação do reator. Nos gráficos a linha em preto representa a curva de ajuste exponencial dos pontos ao lado a equação dessa curva com os respectivos R^2 e em vermelho representa a eficiência em porcentagem de remoção de Dureza Total, a partir do tempo.

Gráfico 1: Representação do afluente sintético nº 1

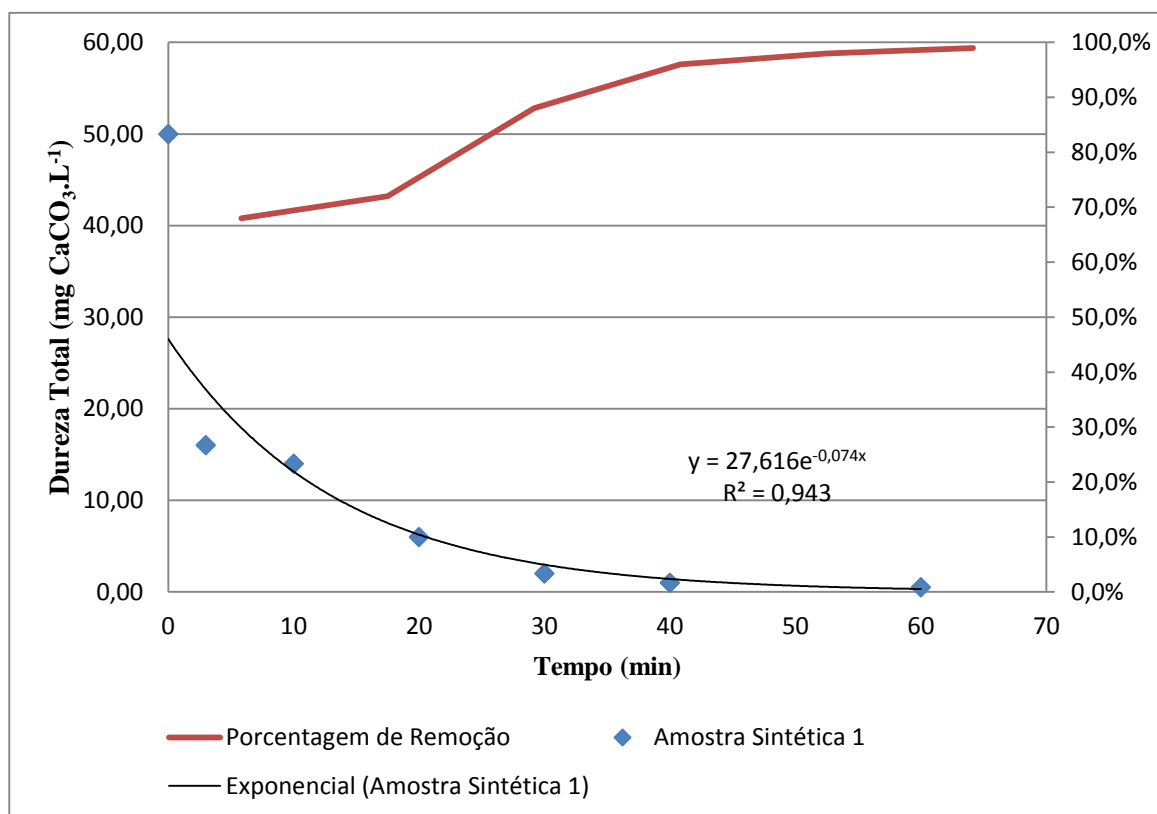


Gráfico 2: Representação do afluente sintético nº 2.

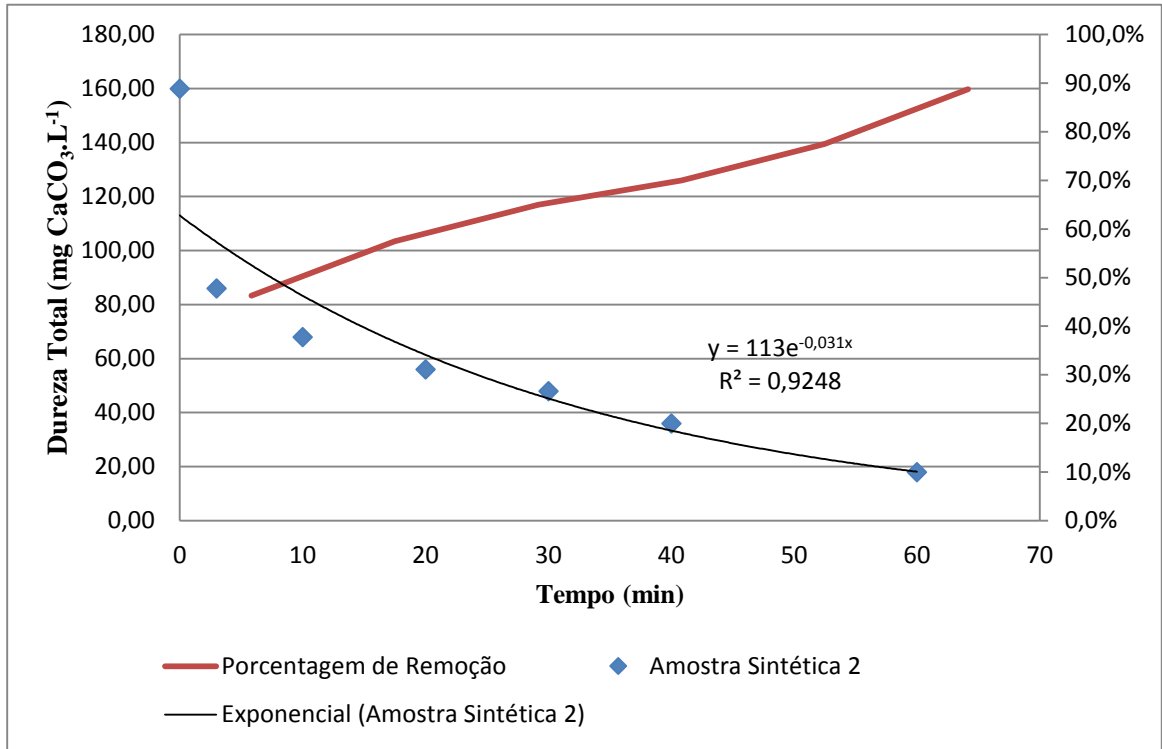


Gráfico 3: Representação do afluente sintético nº3.

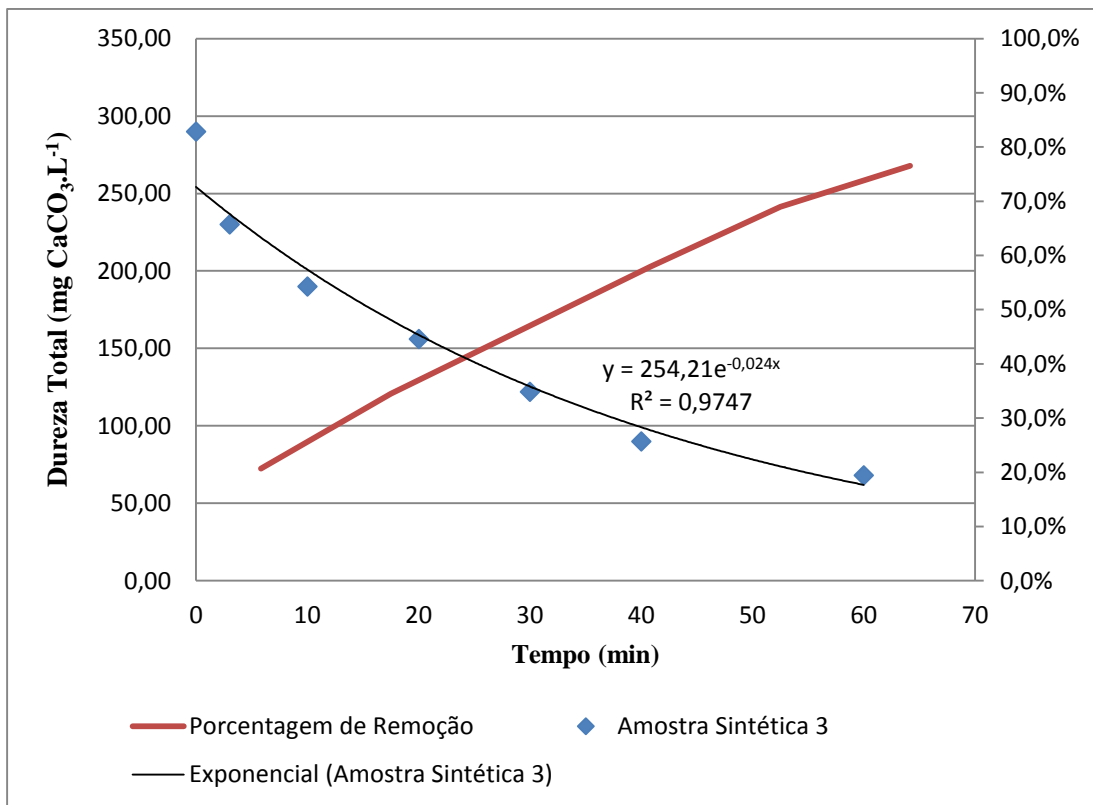


Gráfico 4: Representação do afluente sintético n°4.

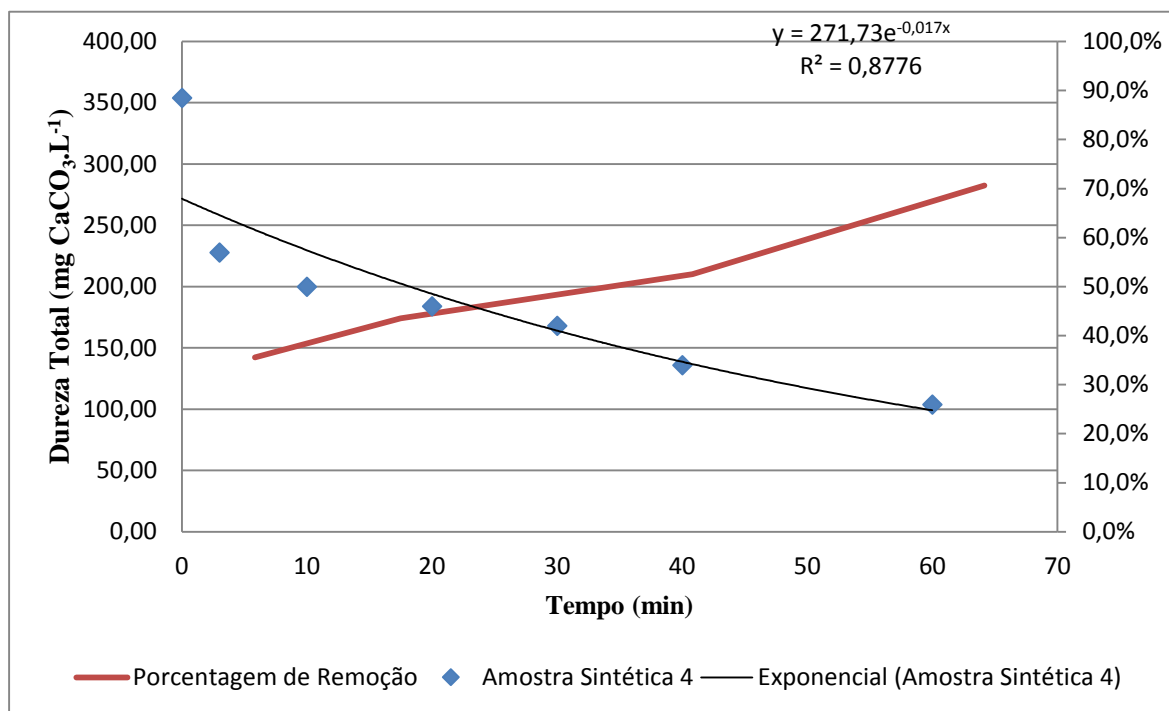


Gráfico 5: Representação do afluente sintético n°5.

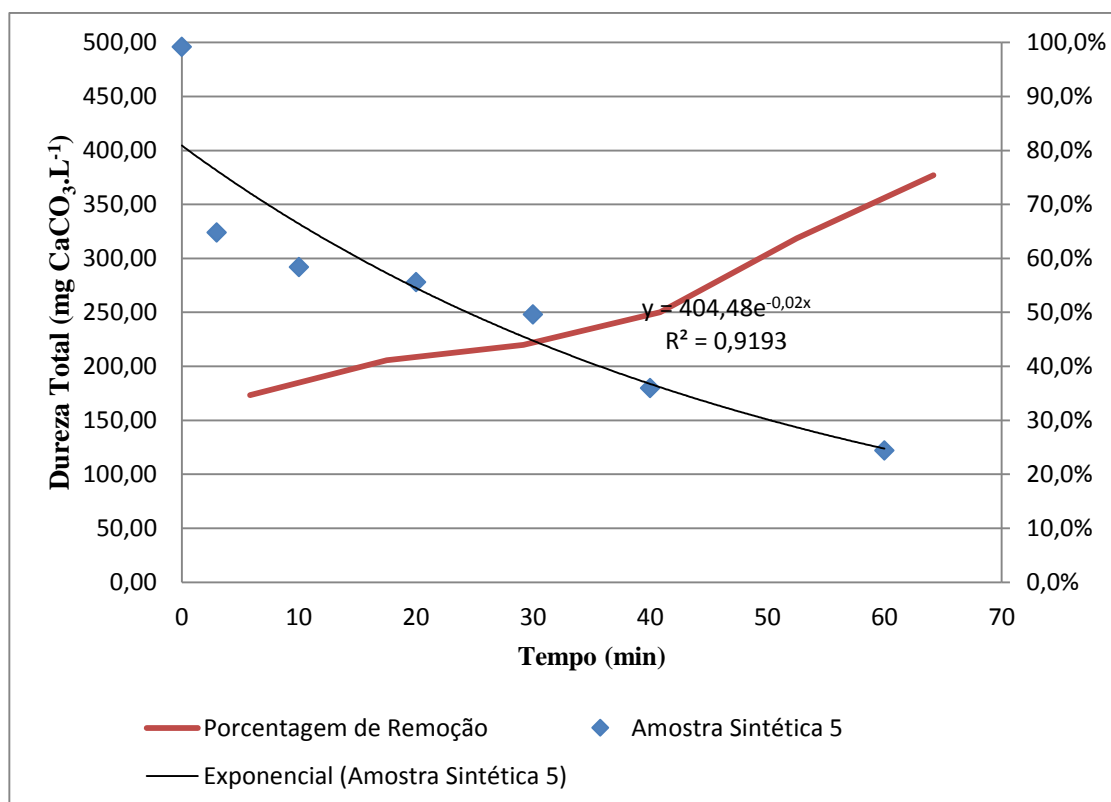
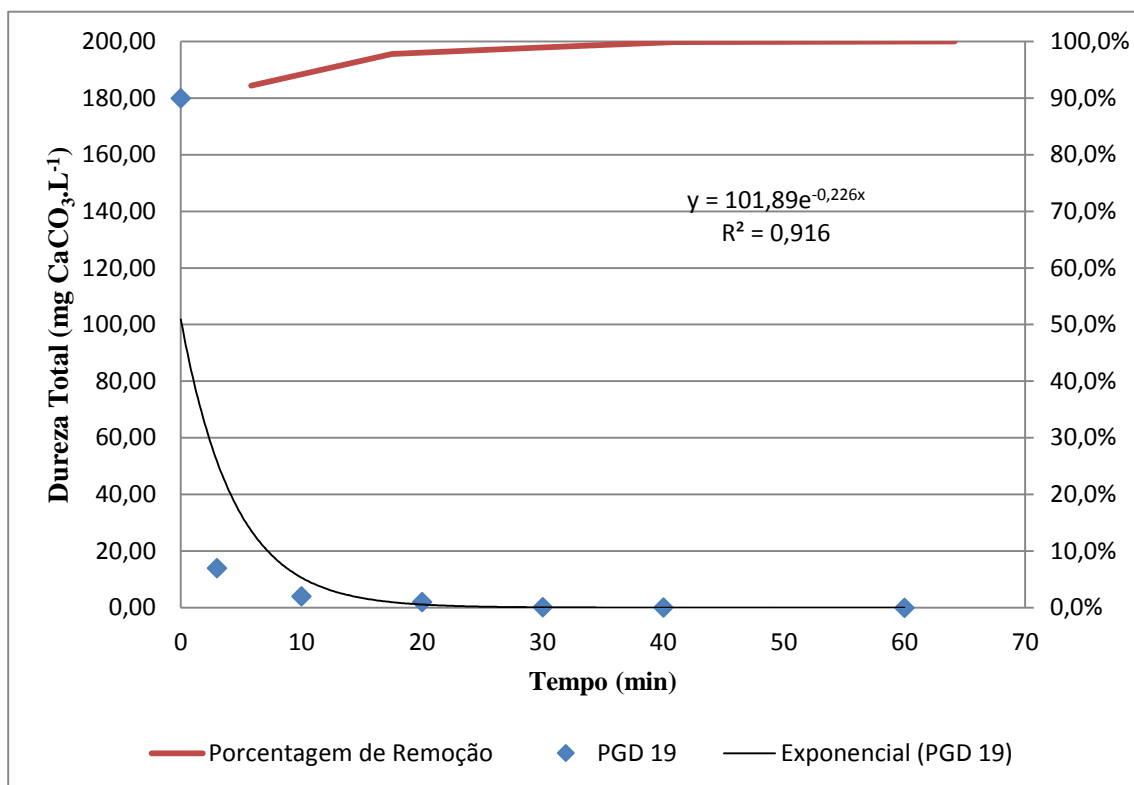


Gráfico 6: Representação do afluente PGD 19 (1).



Observa-se que, em independente da dureza inicial utilizada, o intervalo de tempo de 3 min, tempo aproximado em que acontece a primeira circulação da amostra no leito fluidificado, foi em que houve a queda mais acentuada na curva de remoção, indicando a maior eficiência. Em todos os testes, após esse período inicial a inclinação da curva é menos acentuada nos intervalos subsequentes. Essa queda brusca nos primeiros 3 min pode ter explicação devido ao fato de que o início do teste se dá de forma estática e, portanto, enquanto o leito está entrando em fluidificação, há uma maior perda de carga, mantendo uma menor velocidade de escoamento antes de se estabilizar a velocidade de fluidificação, por isso, a amostra passa por um maior tempo de contato com a resina semi-fluidificada quando em comparação com a recirculação com o leito já fluidificado, podendo ser evidenciado em todos os gráficos. Além disso, uma das vantagens do leito fluidificado é o maior contato com a resina e gradientes.

Quando observamos a remoção das amostras sintéticas, é visível que o reator foi mais eficiente nas faixas de menor dureza, como era esperado, visto que foi mantida a mesma proporção de resina. Pode-se notar que os afluentes números 3, 4 e 5 (Gráfico 3, Gráfico 4 e Gráfico 5) levaram 60 min para remover um valor superior a 70 % da dureza inicial, sendo que este índice foi atingido pelo afluente nº 2 (Gráfico 2) que atingiu este patamar de remoção

na metade do tempo, e o afluente nº 1 (Gráfico 1), tratando 50 de dureza, chegou a esse valor com apenas 10 min. Vale ressaltar que a dureza total deste afluente já estava bem próximo a esse valor na primeira circulação no leito fluidificado, sendo que foram 68,0 % de remoção em apenas no 3 primeiros min de operação. A tabela 5 tem como objetivo facilitar a observação dos valores, sem o comportamento do gráfico.

Tabela 5: Decaimento da Dureza Total dos Afluentes ao longo do tempo.

Coleta	Dureza Total (inicial mg CaCO ₃ /L)	Dureza total (mg CaCo3)	Dureza total (mg CaCo3)	Dureza total (mg CaCo3)	Dureza total (mg CaCo3)	Dureza total (mg CaCo3)	Dureza total (mg CaCo3)
Nº	Inicial	3 min	10 min	20 min	30 min	40 min	60 min
BR	10.00	0	0	0	0	0	0
1	50.00	16	14	6	2	1	0.5
2	160.00	86	68	56	48	36	18
3	290.00	230	190	156	122	90	68
4	354.00	228	200	184	168	136	104
5	496.00	324	292	278	248	180	122
PDG 19-1	180.00	14	4	2	0.2	0.14	0.00002

Nota-se de um certo grau de similaridade dos afluentes de número 1 a 5 e por isso é interessante notar que a curva foi mais acentuada para o afluente PGD 19-1, obtendo inclusive o melhor resultado dentre as amostras analisadas. Com efeito, esperava-se um comportamento diferente visto não se tratar de um afluente sintético e possuir, visivelmente, menor cor e turbidez, que poderiam interferir no resultado. Entretanto, uma queda tão elevada foi surpreendente já que o afluente em questão apresentou dureza inicial superior às das amostras números 1 e 2.

A Tabela 6 demonstra as equações exponenciais obtidas nas análises de dureza total das amostras. A função exponencial tem como forma base a equação 4, demonstrando que para se conhecer o valor de y , que no caso é o valor da dureza total, é necessário um número representado por a multiplicado por exponencial de uma constante, k , versus o tempo. O elemento mais importante de tais equações é o valor de k , de fato, nota-se que o valor do afluente PGD 19 possui um k bastante diferente dos outros afluentes, destacando também, que

o valor de k aumenta, em modulo, do afluyente com maior para o de menor dureza total, com exceção da afluyente 4. A constante representa o decaimento da curva, ou seja, quanto maior for o valor de k , em modulo, maior será a possibilidade de reduzir a dureza total. Por conseguinte, demonstrando que a PGD 19 possui alta curva de decaimento, fazendo com que a resina tenha maior eficiência nesse afluyente, o que já foi evidenciado pelos gráficos e tabelas anteriores.

$$y = a * e^{(kt)} \quad (4)$$

Tabela 6: Equações exponenciais obtidas nos gráficos de remoção de dureza total

Amostra	Equação
1	$y=27.616*e^{(-0.074t)}$
2	$y=113*e^{(-0.031t)}$
3	$y=254.21*e^{(-0.024*t)}$
4	$y=271.73*e^{(-0.017*t)}$
5	$y=404.48*e^{(-0.02*t)}$
PGD 19	$y=101.89*e^{(-0.226*t)}$

Um aspecto a se considerar foi a elevação do pH, provocada pelo tratamento. A

Tabela 7 demonstra a variação de pH ao longo do tempo em cada uma das amostras. Destaca-se o fato de que as amostras já iniciam o experimento com um pH básico, característica comum às águas duras, devido a presença do carbonato de cálcio. Após o tratamento o comportamento foi de aumento do pH, tornando cada amostra mais alcalina conforme a variação do tempo.

Tabela 7: Variação do pH ao longo do tempo.

Nº	pH (inicial)	pH (final) 3 min	pH (final) 10 min	pH (final) 20 min	pH (final) 30 min	pH (final) 40 min	pH (final) 60 min
1	8.83	9.54	9.58	9.72	9.84	9.83	9.8
2	8.62	9.58	9.8	10.06	10.15	10.28	10.36
3	8.22	9.71	9.98	10.16	10.21	10.53	10.42
4	8.22	9.74	10.01	10.14	10.21	10.33	10.47
5	8.41	9.06	9.57	9.87	10.27	10.29	10.42

PDG 19	7.89	7.76	7.69	7.71	7.7	8.1	8.3
-------------------	------	------	------	------	-----	-----	-----

A variação apresentada pode causar estranheza, pois, uma vez que a resina provoca a remoção do cálcio, haveria de se supor que ocorresse a minimização do pH, tornando cada amostra mais ácida. Entretanto, ao analisar a estequiometria da equação 4 notamos que a resina promove a remoção do cálcio ao liberar $2H^+$, se ligando ao Ca^{+2} , porém, como resultado da mistura, há a formação de bicarbonatos de sódio, que elevam o pH da amostra.



Quanto a exaustão da resina, observou-se que ocorreu uma grande diferença entre a amostra sintética e amostra PGD 19-3. Os gráficos 7 e 8, representam, respectivamente, a análise com a mesma resina, duas vezes com 516 de dureza total (sintética) e duas vezes com 168 de dureza total (do PGD 19-3). No gráfico 7 a curva é menos acentuada que a curva do gráfico 8, verificado nas curvas exponenciais. O gráfico 7 demonstra que ocorre uma certa diferença entre as durezas a partir do tempo, na curva em azul mostra que encontrou-se um valor de dureza inferior nos tempos utilizados, mostrando que em 60 min ocorreu uma certa diferença na capacidade da resina.

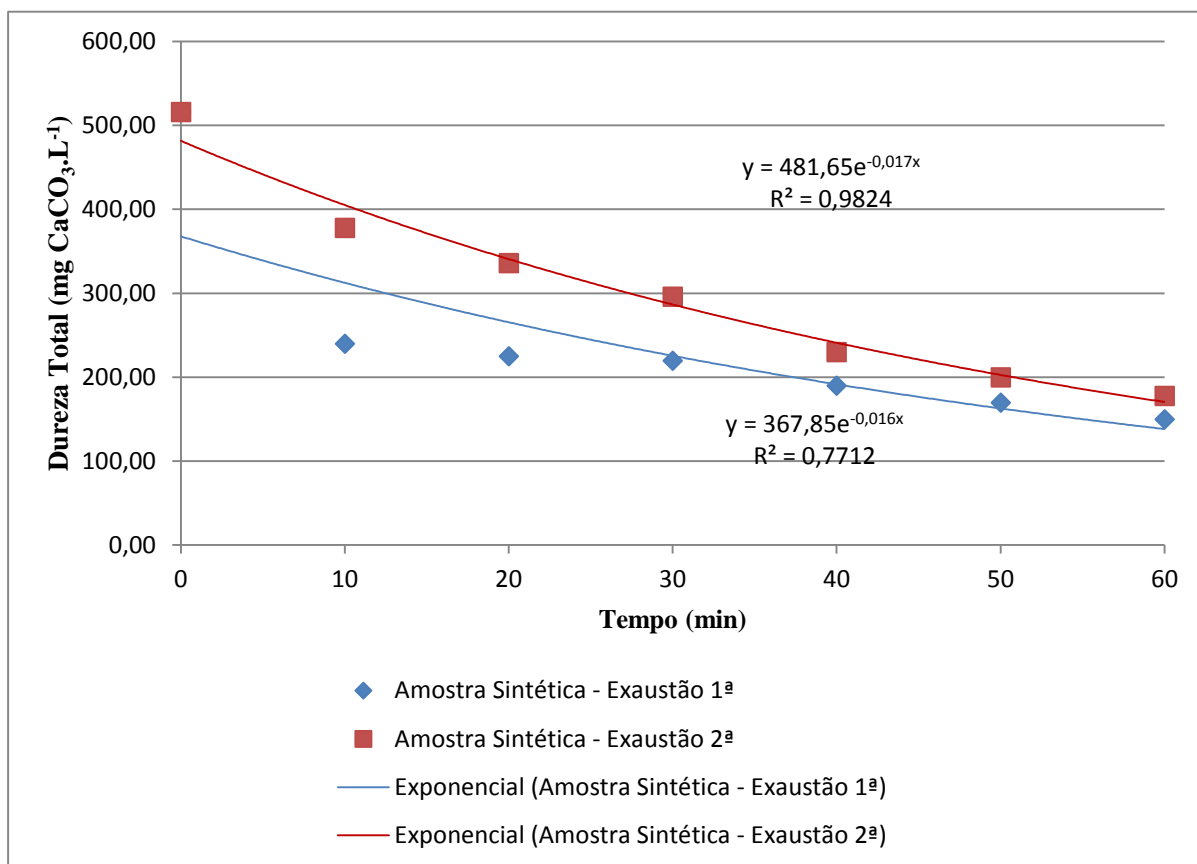
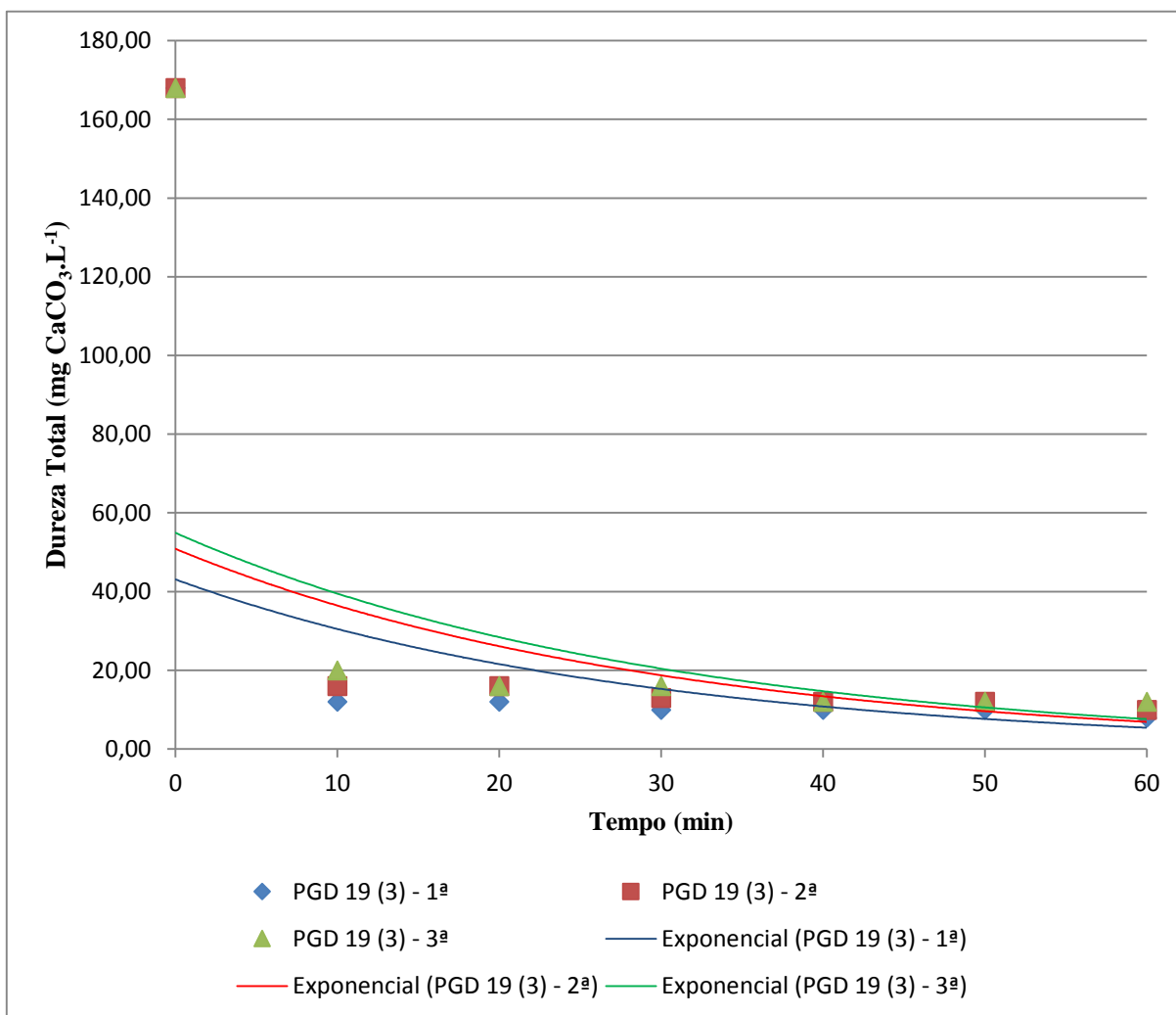
Gráfico 7: Teste de exaustão da resina com amostras sintéticas de Dureza Total inicial de 516 mg CaCO₃.L⁻¹.

Gráfico 8: Teste de exaustão da resina com amostras PGD19-2 de Dureza Total inicial de 168 mg CaCO₃.L⁻¹.

E por fim, nota-se o gráfico 9 que mostra o teste de saturação realizado com a mesma resina, porem tratando a amostra PGD 19 (3). As amostras finais possuem a mesma quantidade de EDTA utilizado na titulação, ressaltando que a resina saturou e não foi capaz de reduzir a concentração de carbonato de cálcio como anteriormente, por isso destacou-se os valores das durezas nos tempos utilizados. Desta forma, destaca-se que a partir de 4 horas e 40 min. de teste, sendo 2 horas de teste realizado com dureza inicial de 516 mg CaCO₃.L⁻¹ 2 horas e 40 min. realizado com dureza inicial de 168 mg CaCO₃.L⁻¹, a resina foi saturada, perdendo a capacidade de tratamento, sendo necessário regenerar a mesma para continuar o tratamento. O gráfico 9 mostra o momento de saturação da resina, que se deu na 3ª amostra PDG 19, onde a partir de 40 min. a dureza total de todas as amostras coletas foi a mesma, afirmando o momento em que a resina perdeu sua capacidade de remoção, fenômeno chamado exaustão.

6. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em posse das análises e após realizadas as implicações, destaca-se de forma positiva a eficiência alcançada, principalmente quando considerada amostra de campo, visto que se trata de uma solução do modo como é encontrada in-natura. Para essa amostra a operação foi satisfatória, tendo sua dureza virtualmente zerada em menor tempo do que o previsto, foram necessários menos de 30 min para tratar o 1,5 litros de água com dureza inicial de $180 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. Os resultados mostraram-se bastante satisfatórios também nas amostras sintéticas, que simulam uma dureza mais elevada, como esperado foi necessário um tempo maior de operação, contudo, com cerca de 20 min de operação, a amostra com maior dureza já apresentou remoção superior a 40 % de dureza.

Além da capacidade de tratamento da resina, há de se considerar o resíduo gerado durante a operação. A resina, carregada com Na^+ , quando em contato com a água dura, gera bicarbonato de sódio, conforme demonstrado na equação estequiométrica anteriormente, sendo necessário observar este fator quando da implementação desse tratamento aliado a outros, como a desinfecção por cloro, por exemplo, devido aos sais formados na mistura. Outro aspecto relevante é a capacidade de tratamento após a recarga da resina, contudo, devido a ausência dos reagentes necessários para a realização do procedimento, não houve a recarga da resina, bem como a consequente análise de eficiência após a regeneração.

Afim de contribuir para a continuidade do estudo, destaca-se a necessidade de avaliar o comportamento da resina quando em contato com outros íons, ou mesmo quando ocorre a presença de mais de um deles, em águas que apresentem altas concentrações de cálcio e ferro, por exemplo. Para o presente trabalho foi possível obter uma amostra de água que apresenta dureza elevada, mas sem a interferência de outros íons, fator que simplifica o tratamento e análise da amostra. Visto que a resina não é absolutamente restritiva, ela poderia se ligar a outros íons, afetando diretamente sua eficiência conforme a variação da concentração de íons presentes na amostra.

Chama-se atenção ainda para estudos quanto ao comportamento do sistema na presença de outras características físicas, por exemplo uma turbidez elevada e, nesse sentido, utilizar o reator com outro método de tratamento aliado, constatando a viabilidade da utilização do reator como parte integrada a um sistema de tratamento de água.

O trabalho proposto apresenta-se como uma alternativa para o tratamento de água subterrâneas que apresentam dureza elevada, através da remoção de íons por troca catiônica, ocupando um espaço importante dentro das novas tecnologias de tratamento de água, visto que o tratamento convencional ainda não é capaz de solucionar estes problemas de forma tecnicamente viável.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDALLA, K. V. P.; BARBIERI, R.; CAVALCANTE, P. R. S.; NETO, M. C. M. **Avaliação da dureza e das concentrações de cálcio e magnésio em águas subterrâneas da zona urbana e rural do município de Rosário-ma.** XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços, Maranhão, 2010.
- American public health association; american water works association; water environment federation. **Standard Methods For the examination of water and wastewater.** 21. Ed., 2005. Washington, D.C, USA.
- ARAUJO, D. M., YOSHIDA, M. I., STAPELFELDT, F., CARVALHO, C. F., DONNICI, C. L., KASTNER, G. F. **Estudos comparativos entre carvão ativado e resina de troca iônica para adsorção de ouro, cobre e ferro.** Ouro Preto , v. 62, n. 4, p. 463-468, Dec. 2009.
- BRASIL, Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 396.** 2008.
- BRASIL, Fundação Nacional de Saúde. **Manual prático de análise de água. 3ª ed.** rev. - Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2009. 144 p.
- BRASIL, Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.914 em 12 de dezembro de 2011.** Normas e Padrão de potabilidade de água destinada ao consumo humano.
- CELLIGOI, A. Considerações sobre análises químicas de águas subterrâneas. **Geografia,** Londrina, V. 8, n. 1, p. 91-97, jan./ jun. 1999
- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos;** Organizadores: Carlos Jesus Brandão ... [et al.]. -- São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.
- CUNHA, J. P.; SANTOS, A. R.; BERTOSI, A. P.; NEVES, M. A. **Correlação entre uso da terra e qualidade da água.** Revista Eng Sanit Ambient v.19 n.2 abr/jun 2014
- CUNHA, I., SILVA, P. **Determinação de Dureza de Água através de Titulação complexométrica com EDTA.** Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 13 p. 2014
- Da Silva, R. C.; Araújo, T. M.; apud Foster 1993, Qualidade da água do manancial subterrâneo em áreas urbanas de Feira de Santana (Bahia). *Ciencia e Saúde Coletiva*, 8 (1):1019 1028, 2003.
- Dias, C. L., Barbour, E. D. A., Toffoli, F. F., Acini, R., Lemos, M. G., Silva, C. M., & Casarini, D. P. **O monitoramento da qualidade das águas subterrâneas do estado de São Paulo (período 2004 a 2006),** 2007.
- EPA. Environmental Protection Agency. **River Water Monitoring - Description of Parameters. Appendix 7: Information on Water Quality Parameters.** 9p. 2010.
- Ferreira, C. S., Herder, I., Costa, M. L., & Ferreira, A. D. Monitorização da qualidade da água subterrânea na Escola Superior Agrária de Coimbra. 2009
- GREENLEAF, J. E.; LIN, J. C.; SENGUPTA, A. K. **Two Novel Applications of Ion Exchange Fibers: Arsenic Removal and Chemical-Free Softening of Hard Water.** Department of Civil and Environmental Engineering, Lehigh University, Bethlehem, PA. 2006

Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos / Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; Organizadores: Carlos Jesus Brandão [et al.]. - São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

GUIMARÃES, S. M. **Investigação da ocorrência de fluorese associada ao consumo de água subterrânea na região nordeste do Estado de Goiás utilizando sistema de informações geográficas**. 2006.80 f. Monografia (Tecnologia em Geoprocessamento) - CEFET - GO. 2006

HAMDAOUI, O. **Removal of copper(II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling**. Department of Process Engineering, Faculty of Engineering, University of Annaba, Algeria. *Journal of Hazardous Materials*, p 737-746, 2008.

KREMER, T. O. **Resinas de Troca Iônica. Manual de escolha de resina**. Kurita – Soluções de Engenharia para Tratamento de Águas Industriais, São Paulo, 3 p. 2007.

KUNII, D., LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering**, 2a ed., Stoneham, Butterworth-Heinemann, 1991.

MOURÃO, M. A. A. **Projeto: Implantação de Rede Integrada de Monitoramento das Águas Subterrâneas**. Recursos Hídricos. Programa de Aceleração ao Crescimento – PAC. 2009.

NARCISO, M. G., GOMES, L.P. Qualidade da água subterrânea para abastecimento público na Serra das Areias, Aparecida de Goiania - GO. **Sanare. Revista Técnica da Sanepar**, Curitiba, v.21, n.21, p. 4-18, jan./jun. 2004

OMS, Organização Mundial da Saúde. **Guidelines for drinking-water quality**. 4 ed. 2011. Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq4rev/

PAIM, A., OLIVEIRA, M. P DE. Aplicação do carvão ativado vegetal no abrandamento da dureza na água de alimentação de caldeira. In: XIX Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Pelotas, 2010, Pelotas, RS.

PENA, R. F. A., **Águas Subterrâneas**. Mundo Educação. Disponível em: <http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/geografia/Aguas-subterraneas.htm>. 2015. Acesso em: 15/02/2016.

PERES, V. N.; COELHO, L. M.; FERREIRA, I. M. Avaliação da qualidade da água superficial da microbacia do córrego fundo - Catalão (GO). **Revista de Ciências Ambientais**, Canoas, v.3, n.2, p. 67 a 85, 2009 / ISSN 1981-8858.

Purolite. **Ficha Técnica do Produto. Purolite C100**. EUA, 1p. 2012.

QUEIROS, Y. G. C.; CLARISSE, M. D.; OLIVEIRA, R. S.; REIS, B. D.; LUCAS, E. F. Materiais Poliméricos para Tratamento de Água Oleosa: Utilização, Saturação e Regeneração. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, n° 3, p. 224-229, 2006

SAKAI, S. **Resinas trocadoras de íons, soluções a favor do tratamento de água e efluentes**. Revista TAE, Especializada em tratamento de águas e efluentes, São Paulo, ed. 09, novembro 2012. Disponível em: <http://www.revistatae.com.br/noticiaInt.asp?id=4915>, acesso em 12/01/2016.

SANEAMENTO DE GOIÁS S/A (SANEAGO). **Manual de Operação de Estação de Tratamento de Água**. Goiânia. 2006. 150 p.

- SILVA, B. M.; SILVA, K. G; MACEDO, N. R.; PINHEIRO, R. S.; ROCHA, E. P. A. Modelagem do abrandamento da água por precipitação dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} e flotação por ar dissolvido. In: X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica, 2013, Vassouras, RJ. Blucher Chemical Engineering Proceedings 2014, Vol 1, Nº 1.
- SILVA, F. J. A. da ; ARAÚJO, A. L. de ; SOUZA, R. O. de. **Águas subterrâneas no Ceará : poços instalados e salinidade**. Revista Tecnológica (UNIFOR), Fortaleza, v. 28, n. 2, p. 136-159, dez. 2007.
- SILVA, K. D. F. N. L., da Silva, C. T. S., & de CARVALHO, C. M. Caracterização bacteriológica, hidroquímica e físicoquímica das águas subterrâneas das comunidades de km 60 e sucupira na chapada do apodi limoeiro do Norte–Ceará. *Águas Subterrâneas*, 2011.
- SILVA, M. L. DA, BONOTTO, D. M. Hidroquímica elementar e dos isotopos de urânio em águas subterrâneas da formação alter do chão, Manaus (AM). **Revista Brasileira de Geociências**. 36 (3): 437-448, setembro de 2006
- SILVA, R. C. A. DA.; ARAUJO, T. M. DE. Qualidade da água do manancial subterrâneo em áreas urbanas de Feira de Santana (BA). **Ciência e Saúde Coletiva**, 8 (4): 1019 -1028, 2003.
- TAVARES, G. A.; BENDASSOLLI, J. A.; SOUZA, G.; NOLASCO, F. R. Implementação de uma estação de produção de água desionizada para uso nos laboratórios do CENA/USP empregando resinas de troca-ionica. **Revista Analytica**, No 10, Abril-Maio, 2004.
- TEXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Resinas Poliméricas para separação e pré-concentração de chumbo. **Quim. Nova**, Vol. 27, No. 5, 754-762, 2004.
- TEUNOU E., PONCELET D. **Batch and continuous fluid bed coating – review and state of the art**. Journal of Food Engineering 53p, 2002.
- WEBBER, M.I. **Avaliação da Eficiência de um Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado para o Tratamento de Resíduos Líquidos da Indústria de Refrigerantes**. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 184p. 2006