



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE - UFCG
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE - CES
UNIDADE ACADÊMICA DE EDUCAÇÃO - UAE
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

**OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA UTILIZANDO RESINA DE
TROCA IÔNICA PARA ABRANDAMENTO DE ÁGUA DO “POÇO 1” QUE
ABASTECE A CIDADE DE NOVA FLORESTA-PB**

CUITÉ - PB
2011

CLARISSA DAYANNE MEDEIROS DA FONSECA

**OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA UTILIZANDO RESINA DE
TROCA IÔNICA PARA ABRANDAMENTO DE ÁGUA DO “POÇO 1” QUE
ABASTECE A CIDADE DE NOVA FLORESTA - PB**

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Química da Unidade Acadêmica de Educação (UAE) do Centro de Educação e Saúde (CES) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) como um dos requisitos para a obtenção de título de Licenciada em Química.

Orientador (a): Prof.^a Dr.^a Denise Domingos da Silva

**CUITÉ - PB
2011**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE
Responsabilidade Msc. Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

F676o Fonseca, Clarissa Dayanne Medeiros da.

Otimização de metodologia analítica utilizando resina de troca iônica para abrandamento de água do “poço 1” que abastece a cidade de Nova Floresta - PB. / Clarissa Dayanne Medeiros da Fonseca. – Cuité: CES, 2011.

74 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2011.

Orientadora: Denise Domingos da Silva.

1. Água. 2. Água - abrandamento. 3. Água - troca
iônica. I. Título.

Biblioteca do CES - UFCG

CDU 556

FICHA CATALOGRÁFICA

A ser elaborada pela Biblioteca do Centro de Educação e Saúde (CES), *Campus Cuité*.

CLARISSA DAYANNE MEDEIROS DA FONSECA

**OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA UTILIZANDO RESINA DE
TROCA IÔNICA PARA ABRANDAMENTO DE ÁGUA DO “POÇO 1” QUE
ABASTECE A CIDADE DE NOVA FLORESTA - PB**

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Química do Centro de Educação e Saúde (CES) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), como requisito parcial para obtenção de título de licenciada em Química.

Aprovada e apresentada em 22 de novembro de 2011.

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª Dr^ª Denise Domingos da Silva - Orientadora

Prof^ª Dr^ª Gleba Coelli Luna da Silveira - UFPB

Prof^ª Dr^ª Cláudia Patrícia Fernandes dos Santos - UFCG

**CUITÉ - PB
2011**

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Cleonice e Takashi, por não medirem esforços ao me apoiarem em todos esses anos em que estivemos distantes.

Ao meu irmão, Erick.

Às Professoras Marina e Silvana, duas grandes referências de educadoras na minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Dr^a Denise Domingos da Silva, pela orientação atenta, disponibilidade e incentivo.

À Universidade Federal de Campina Grande por viabilizar a realização deste trabalho.

À Mislene Pereira Lins e Maria Jucilene de Macêdo Melo, pela atenção e apoio técnico.

A todos os professores que contribuíram para o meu conhecimento e foram imprescindíveis para a conclusão do meu curso.

Aos colegas de curso dos quais sempre tive incentivo.

"Não sei o que possa parecer aos olhos do mundo, mas aos meus pareço apenas ter sido como um menino brincando à beira-mar, divertindo-me com o fato de encontrar de vez em quando um seixo mais liso ou uma concha mais bonita que o normal, enquanto o grande oceano da verdade permanece completamente por descobrir à minha frente."

Issac Newton

RESUMO

Este trabalho teve como principal objetivo otimizar metodologia analítica no abrandamento por cromatografia de troca iônica de água do poço, identificado, por conveniência, como “Poço 1”, realizando um estudo através da avaliação das propriedades físico-químicas da amostra (pH, condutividade e dureza) e do desempenho da regeneração da resina, recheio da coluna cromatográfica, em seu tratamento. Para as medidas de pH, utilizou-se um potenciômetro digital, pH METER MODEL e a condutância foi analisada por um condutivímetro digital Mca 150. Na determinação da dureza total da amostra, utilizou-se a Volumetria de Complexação, com solução de EDTA como titulante complexométrico. Antes de passar pela resina de troca iônica, os resultados obtidos para as medidas de pH (5,56), que indicam uma considerável acidez da amostra, apontaram para a não conformidade com os padrões estabelecidos pela resolução 357/2005 do CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE), que determina que as águas destinadas ao abastecimento e ao consumo humano, devem possuir pH na escala de 6,0 a 9,0. A condutividade da amostra foi de 181,85 mS. Em relação à dureza, a amostra se classifica como uma amostra de dureza média, com 70,063 mg de CaCO_3/L . Após passar pela resina de troca iônica, regenerada com solução alcalina, o pH da amostra apresenta caráter alcalino, acompanhado de uma diminuição da condutividade e um eficiente abrandamento da água, a qual passou a apresentar uma dureza, proveniente de íons carbonato próxima a zero.

PALAVRAS-CHAVE: água de abastecimento, pH, condutividade, abrandamento, resina de troca-iônica

ABSTRACT

This work aimed to optimize the analytical methodology slowdown by ion exchange chromatography of water from the well named, for convenience, as "Well 1", conducting a study through the evaluation of physicochemical properties of the sample (pH, conductivity and hardness) and the performance of the regeneration of the resin filling the chromatographic column, in its treatment. For pH measurements, we used a digital potentiometer, pH METER MODEL and the conductance was analyzed by a digital conductivity Mca 150. In determining the total hardness of the sample, we used the volumetric complexation with EDTA solution and complexometric titration. Before passing through the ion exchange resin, the results obtained for the measurement of pH (5.56), indicating a considerable acidity of the samples, indicates non-compliance with the standards established by CONAMA Resolution 357/2005 (NATIONAL COUNCIL THE ENVIRONMENT), which states that water intended for human consumption and supply, should have pH in the range 6.0 to 9.0. The conductivity of the sample was 181.85 mS. In relation to the hardness, the sample is classified as a sample of medium hardness, with 70, 063 mg CaCO₃ / L. After passing through the ion exchange resin, regenerated with alkaline solution, the pH of the sample has an alkaline character, accompanied by a decrease in conductivity and an effective slowing down of water, which began to show a hardness, carbonate ions from close to zero.

Keywords: water supply, pH, conductivity, relaxation, ion-exchange resin

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do EDTA.....	28
Figura 2 - Estrutura de um complexo metal/EDTA.....	30
Figura 3 - Funcionamento de trocadores iônicos.....	33
Figura 4 - Resina mista, regenerada com NaCl sólido.....	39
Figura 5 - Resina transferida para um sistema de filtração simples.....	40
Figura 6 - Lavagem da resina com água destilada (filtração simples).....	40
Figura 7 - Preparação da resina.....	41
Figura 8 - Empacotamento da resina.....	42
Figura 9 - Lavagem da resina de troca iônica com a amostra de água do abastecimento.....	43
Figura 10 - Esquema da Titulação com EDTA, para determinação da dureza.....	44
Figura 11 - Análise de condutividade.....	45
Figura 12 - Intervalos de medição de condutividade.....	61
Figura 13 - Formação de complexo cálcio – EDTA.....	63
Figura 14 - Solução de H ₂ O + NaOH + indicador (antes) e Ponto final da Complexação (Ponto de viragem).....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos da água do “Poço 1”	58
--	-----------

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Temperaturas de fusão, ebulição e calor de vaporização e alguns solventes comuns.....	22
Quadro 2 - Propriedades físicas de alguns hidretos simples.....	23
Quadro 3 - Classificação da dureza das águas.....	67

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Ionização da água.....	23
Equação 2 - Reação genérica de reagentes e produtos.....	23
Equação 3 - Constante de equilíbrio em termos de concentração de reagentes e produtos.....	23
Equação 4 - Expressão de atividade das moléculas não-ionizadas.....	23
Equação 5 - Produto iônico da água.....	24
Equação 6 - Definição pH.....	24
Equação 7 - Formação de ácido carbônico a partir de CO_2	24
Equação 8 - Formação de íon bicarbonato a partir de H_2CO_3	24
Equação 9 - Formação de íon carbonato a partir de CaCO_3	25
Equação 10 - Formação de íon bicarbonato e sódio pela dissolução de CO_3^{2-}	25
Equação 11 - Desagregação de aluminossilicatos de solos submersos e rochas expostas a dióxido de carbono atmosférico.....	25
Equação 12 - Formação de sais insolúveis a partir de íons cálcio e magnésio.....	26
Equação 13 - Precipitação de CaCO_3	27
Equação 14 - Formação de complexo de cálcio na titulação de íons cálcio com EDTA.....	27
Equação 15 - Complexo magnésio-EDTA (MgY^{2-}) adicionado à solução tampão.....	27
Equação 16 - Complexação de íons cálcio.....	27
Equação 17 - Íons magnésio livres combinados com EDTA.....	27
Equação 18 - Alcalinidade total, em termos de CaCO_3	28
Equação 19 - Formação de íon bicarbonato, HCO_3^- a partir de íon carbonato, na presença de H^+	29
Equação 20 - Formação de ácido carbônico, H_2CO_3 a partir de íon bicarbonato, HCO_3^- , na presença de um H^+	29
Equação 21 - Reação geral de complexação com um íon metálico.....	29
Equação 22 - Troca de cátion entre resina, contendo o grupo ácido sulfônico e um cátion da solução.....	34
Equação 23 - Equilíbrio entre um trocador de ânion de base forte e um ânion A^x	34
Equação 24 - Coeficiente de seletividade na competição por sítios na resina catiônica R^-	35

Equação 25 - Seletividade de absorção de íons a baixas concentrações.....	35
Equação 26 - Seletividade de absorção de íons para íons de carga unitária.....	35
Equação 27 - Seletividade de absorção de íons de carga dupla.....	36
Equação 28 - Formação do complexo Ca-murexida.....	64
Equação 29 - Formação de complexos para o íon magnésio na titulação de íons cálcio.....	64
Equação 30 - Cálculo da dureza total	66

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Comparativo do comportamento do pH da água destilada antes e após passar pela resina de troca iônica.....	47
Gráfico 2 - Comparativo do comportamento da condutividade da água destilada antes e após passar pela resina de troca iônica.....	48
Gráfico 3 - pH da água destilada a cada 10,0 mL após passar pela coluna de troca iônica, regenerada com NaOH a 5%.....	50
Gráfico 4 - Condutividade da água destilada a cada 10,0 mL após passar pela coluna de troca iônica, regenerada com NaOH a 5%.....	50
Gráfico 5 - pH da água destilada a cada 10,0 mL após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 1%.....	51
Gráfico 6 - pH da água destilada a cada 10,0 mL após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 2%.....	52
Gráfico 7 - pH da água destilada a cada 10,0 mL após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 3%.....	53
Gráfico 8 - pH da água destilada a cada 10,0 mL após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 4%.....	54
Gráfico 9 - Condutividade da água destilada a cada 10,0 mL após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição solução de NaOH a 1%.....	55
Gráfico 10 - Condutividade da água destilada a cada 10,0 mL após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição solução de NaOH a 2%.....	56
Gráfico 11 - Condutividade da água destilada a cada 10,0 mL após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 3%.....	56
Gráfico 12 - Condutividade da água destilada a cada 10,0 mL após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 4%.....	57
Gráfico 13 - pH da água (amostra real) após passar por coluna de troca iônica regenerada pela adição de solução de NaOH a 1%.....	58
Gráfico 14 - pH da água (amostra real) após passar por coluna de troca iônica, regenerada pela adição de NaOH a 2%.....	59
Gráfico 15 - pH da água (amostra real) após passar por coluna de troca iônica, regenerada pela adição de NaOH a 3%.....	59

Gráfico 16 - pH da água (amostra real) após passar por coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 4%.....	60
Gráfico 17 - Condutividade da amostra real após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 1%.....	61
Gráfico 18 - Condutividade da amostra real após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 2%.....	62
Gráfico 19 - Condutividade da amostra real após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 3%.....	62
Gráfico 20 - Condutividade da amostra real após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 4%.....	63
Gráfico 21 - Volume de EDTA gasto na Volumetria de Complexação para determinação da dureza da amostra.....	65
Gráfico 22 - Comparativo dos volumes gastos na Volumetria de Complexação.....	66
Gráfico 23 - Dureza média da amostra de água, após passar por colunas com diferentes concentrações de hidróxido de sódio.....	67
Gráfico 24 - Comparativo do parâmetro da dureza da amostra antes e após passar pelas colunas cromatográficas regeneradas por hidróxido de sódio a diferentes concentrações.....	68

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo geral.....	20
2.2 Objetivos específicos.....	20
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1 Água	21
3.1.1 Água: um breve histórico e propriedades comuns.....	21
3.1.2 Reações mais comuns na química da água.....	24
3.1.3 Concentração de íons em águas naturais e potáveis.....	25
3.1.4 Dureza em águas naturais.....	26
3.1.5 Alcalinidade em águas naturais.....	28
3.2 Reações e Titulação de Complexação	29
3.2.1 Indicadores para íons metálicos.....	31
3.3 Troca iônica	31
3.3.1 Cromatografia de troca iônica.....	31
3.3.2 O fenômeno da troca iônica.....	32
3.3.3 Resina de troca iônica.....	33
3.3.4 Seletividade de Troca iônica.....	35
3.3.5 Capacidade de troca iônica.....	36
4 MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 Coleta de amostras	37
4.2 Preparo e Padronização de soluções	37
4.2.1 Preparo da solução padrão de Sulfato de zinco ($ZnSO_4$) 0,01 M.....	37
4.2.2 Preparo e padronização da solução de EDTA 0,01 M.....	38
4.2.3 Preparo da solução de hidróxido de sódio a diferentes concentrações.....	38

4.3 Preparo da coluna de troca iônica com resina mista.....	39
4.3.1 Regeneração com NaCl.....	39
4.3.2 Lavagem e filtração da resina.....	39
4.3.3 Montagem da coluna cromatográfica.....	41
4.4 Regeneração da resina com solução de hidróxido de sódio.....	42
4.5 Titulação das amostras de água.....	43
4.6 Análise de pH.....	44
4.7 Análise condutométrica.....	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1 Parâmetros físico-químicos.....	46
5.1.2 Estudo 1: Análises com água destilada.....	47
5.1.2.1 Análises de pH e condutividade antes e após passar pela resina de troca iônica, antes da regeneração.....	47
5.1.2.2 Valores de pH e condutividade após regeneração com solução de NaOH a 5%.....	48
5.1.2.3 Análises de pH e condutividade em diferentes colunas, regeneradas com soluções de NaOH a diferentes concentrações (1%, 2%, 3% e 4%).....	51
5.1.3 Estudo 2: Análises com amostra real.....	57
5.1.3.1 Análises de pH e condutividade em diferentes colunas, regeneradas com soluções de NaOH a diferentes concentrações (1%, 2%, 3% e 4%).....	57
5.1.4 Estudo da dureza da água do “Poço 1” (amostra real).....	63
6 CONCLUSÕES.....	69
REFERÊNCIAS.....	71

1 INTRODUÇÃO

A existência e manutenção da vida como a conhecemos, se faz possível graças à água. A escassez deste recurso para a produção de alimentos, desenvolvimento econômico e a manutenção dos ecossistemas naturais e seu possível esgotamento, discutidos nos dias atuais, caracterizam este recurso natural como um fator estratégico de desenvolvimento, sendo muitas vezes citado como o “petróleo do século XXI”, com a previsão de uma crise comparável a do petróleo, em 1973. Embora um grande volume, estimado em 1,4 bilhão de km³ esteja presente em cerca de 71% da superfície da Terra, muitos locais ainda sofrem com o pouco aproveitamento de recursos hídricos, tornando-se difícil o acesso à quantidade de água potável com características adequadas ao consumo, com o agravante de que apenas 0,4% da água doce está disponível na atmosfera e na superfície terrestre. Nos últimos quinze anos, a oferta de água limpa, para cada habitante do planeta diminuiu aproximadamente 14%. Outro grande problema, de fator econômico e geográfico, que contribui para a potencialização das consequências advindas da escassez da água decorre de sua distribuição desproporcional. O Brasil, que detém cerca de 12% da água doce disponível no mundo, possui 80% da água superficial concentrada na região amazônica e os 20% restantes são destinados ao abastecimento de 95% da população brasileira. Em países desenvolvidos, como no caso dos Estados Unidos, o habitante consome 600 L por dia, enquanto em países africanos, o uso de água *per capita* chega a 10 L por dia (GRASSI apud NEBEL & WRIGHT, 2001).

A deterioração da qualidade da água deve-se, em grande parte, a um processo da atividade humana, recorrente desde o término da Segunda Guerra Mundial, período em que se intensificaram os processos de urbanização e industrialização. As outras causas são devidas a fatores naturais, como a ocupação do solo em uma bacia hidrográfica.

As questões em torno dos problemas ambientais têm despertado em diversos segmentos da sociedade e organizações governamentais e não governamentais a delimitação de estratégias de prevenção e recuperação, que minimizem as consequências envolvidas em uma crise ambiental, a fim de garantir condições de usos atuais e futuros, para diversos fins. Apesar de se tratar de um alerta antigo, atualmente, existe uma maior atenção para a urgência dessas questões, surgindo relevantes pesquisas dentro das diferentes áreas da ciência e por parte das indústrias, adaptação de processos para sistemas ambientalmente seguros e limpos.

Da degradação dos ecossistemas, os aquáticos são comumente afetados por uma grande quantidade de poluentes, originados da má qualidade do ar, solo, assim como daqueles

lançados diretamente nos corpos de água. A concentração de um determinado agente químico no ambiente determina o risco que este pode apresentar.

Com todos os problemas decorrentes de questões ambientais e da saúde da população, tem sido constante a necessidade em caracterizar quimicamente as águas, levando a grandes contribuições de estudo e pesquisa pela comunidade científica, proporcionando assim o desenvolvimento e otimização de técnicas analíticas adequadas. É importante entender os tipos de processos químicos que ocorrem em águas naturais e como a ciência e o uso da química podem ser empregados para purificar a água destinada ao consumo humano. (BAIRD, 2002)

Um dos mais sérios problemas relacionados à água de abastecimento industrial e doméstico, sob o ponto de vista químico, diz respeito à dureza, propriedade relacionada com a concentração de íons de certos minerais, especialmente os íons metálicos Ca^{2+} e Mg^{2+} ; em menor grau Sr^{2+} , Fe^{2+} e Mn^{2+} . Para a água potável, são admitidos valores de dureza máximos relativamente altos, característicos de águas duras ou muito duras, mas que não implicam em problemas fisiológicos. No Brasil, este valor é de 500 mg de CaCO_3/L , conforme estabelecido pelo Ministério da Saúde (2004).

Íons inorgânicos podem ser eficientemente removidos da água por meio da troca iônica, através de uma coluna constituída por sólidos poliméricos com sítios receptores de íons relativamente fracos, tornando possível que um tipo de íon, em contato com o sólido, possa ser trocado por outro de mesma carga. Resinas de troca iônica são condicionadas para possuir sítios catiônicos, ocupados por íons H^+ e aniônicos, ocupados por íons OH^- . Ambas funcionam da forma descrita anteriormente. Esta técnica é amplamente utilizada na remoção de sais e metais pesados em água residuais. (BAIRD, 2002).

A cromatografia de íons, desenvolvida por Small e Stevens, em 1975, é uma técnica analítica versátil, amplamente utilizada em análises em diversas áreas (clínica, alimentícia, farmacêutica e ambiental), sobretudo, quando se pretende realizar a análise de íons presentes em baixa concentração, combinando a capacidade de separação da cromatografia da troca iônica com a detecção condutométrica.

O objetivo do presente trabalho foi o de levantar um estudo dos recursos hídricos e de caracterização das águas de abastecimento da cidade de Nova Floresta-PB, visando à melhoria de metodologias analíticas anteriormente propostas no abrandamento de águas, utilizando a cromatografia por troca iônica, um trabalho desenvolvido no Laboratório de Química Analítica do Centro de Educação e Saúde da Universidade Federal de Campina Grande. Como proposto por trabalhos realizados anteriormente, buscou-se, em objetivos mais

específicos, estudos mais aprofundados sobre o melhor desempenho da regeneração da resina de troca iônica, assim como a diminuição da acidez da água.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver metodologia para otimizar o método de abrandamento por meio de resina de troca iônica

2.2 Objetivos Específicos

- Preparar soluções específicas para ao processo de abrandamento
- Regenerar a resina e preparar colunas com ativação em proporções de NaOH
- Avaliar o teor de abrandamento das amostras de água do “Poço 1” em diferentes colunas preparadas com proporções de NaOH
- Levantar o estudo das condições da água do “Poço 1”, tendo em vista os parâmetros físico-químicos e de dureza

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ÁGUA

3.1.1 Água: Um breve histórico e propriedades comuns

Sob o ponto de vista físico-químico, a água é a única substância que se apresenta nos três estados da matéria: líquido (água líquida), sólido (gelo) e gasoso (vapor). Esta particularidade atribui à água a característica de solvente universal, a tornando responsável por fermentar a vida no planeta. Refutando a visão aristotélica, que definia um elemento como qualquer substância que não pudesse ser decomposta por métodos químicos, Lavoisier anuncia, em 1783, que a água era composta de hidrogênio e oxigênio. A teoria atômica de John Dalton, proposta em 1803, propôs que cada elemento constituía-se por uma única espécie de átomos e que estes, por sua vez, se combinariam formando moléculas, a menor unidade da substância composta e sendo assim, a molécula de água teria a fórmula HO. Orientado pelos trabalhos de Cavendish e Priestley, Gay-Lussac observa que a água era formada pela combinação de dois volumes de hidrogênio com um volume de oxigênio, e partindo deste pressuposto Berzelius sugeriu, em 1808, a fórmula H_2O para a água (MORTIMER, 2004).

A característica de ser um solvente muito mais poderoso do que qualquer outro líquido está relacionada à polaridade da molécula de água, que possui um ângulo de $104,5^\circ$ entre as ligações O-H. Em consequência deste ângulo, o átomo de oxigênio, mais eletronegativo, atrai os elétrons da ligação mais intensamente para si, gerando uma carga parcial negativa (δ^-), enquanto os hidrogênios possuem cargas positivas (δ^+). Neste mecanismo, os átomos de oxigênio atraem átomos de hidrogênio parcialmente positivos da molécula vizinha, formando ligações de hidrogênio. Diversas propriedades da água podem ser explicadas em decorrência da forte atração entre suas moléculas, atribuída a esta ligação, como o fato de ser líquida à temperatura ambiente. Uma maior densidade do gelo em relação à água líquida, por sua vez, se explica pelo fato de que no estado sólido, a cada molécula de água forma no máximo 3,4 ligações com suas moléculas vizinhas, que possuem vida média de 10^{-9} segundos cada uma, um tempo suficiente para que a água não se torne viscosa. Por outro lado, no gelo, a rede é

bastante regular, na qual cada molécula de água é fixa em um espaço e forma ligações de hidrogênio com outras moléculas de água. Faz-se necessária, portanto, uma grande quantidade de energia térmica para romper a ligação e desestabilizar esta rede cristalina, o que explica os altos pontos de fusão da água (LEHNINGER, 2001; MORTIMER, 2004).

Dentre outras particularidades da água, destaca-se também sua capacidade em conduzir e estocar o calor (condutividade térmica e capacidade calorífica). A coesão interna, garantida pelas ligações de hidrogênio, também confere à água pontos de fusão, pontos de ebulição e calor de vaporização elevados, quando comparada a outros solventes comuns e hidretos, uma condição extremamente favorável à existência da vida na Terra, vista a predominância da forma líquida como estado físico predominante (GRASSI apud BUNCE, 1993; LEHNINGER, 2001).

Quadro 1 - Temperaturas de fusão, ebulição e calor de vaporização de alguns solventes comuns

	Ponto de fusão	Ponto de ebulição	Calor de vaporização
	(°C)	(°C)	(J/g) *
Água (H₂O)	0	100	2.260
Metanol (CH₃OH)	-98	65	1.100
Etanol (CH₃CH₂OH)	-117	78	854
Propanol (CH₃CH₂CH₂OH)	-127	97	687
Butanol (CH₃(CH₂)₂CH₂OH)	-90	117	590
Acetona (CH₃COCH₃)	-95	56	523
Hexano(CH₃ (CH₂)₄CH₃)	-98	69	423
Benzeno (C₆H₆)	6	80	394
Butano (CH₃ (CH₂)₂CH₃)	-135	-0,5	381
Clorofórmio (CHCl₃)	-63	61	247

**Energia calorífica necessária para converter em vapor 1,0 g do líquido, estando ambos na sua temperatura de ebulição e sob pressão atmosférica normal. O calor de vaporização é uma medida direta da energia necessária para romper as forças de atração entre as moléculas na fase líquida.*

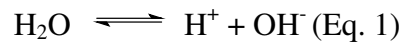
Fonte - Lehninger, 2001.

Quadro 2 - Propriedades físicas de alguns hidretos simples

Substância	CH₄	NH₃	H₂O	HF	H₂S
Ponto de fusão (°C)	-182	-78	0	-83	-86
Ponto de ebulição (°C)	-164	-33	+100	+19	-61

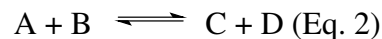
Fonte - Lehninger, 2001.

Ao tratar da solubilidade da água, além dos aspectos relacionados à sua fórmula molecular, deve-se levar em conta o pequeno grau de ionização da água em íons hidrogênio e hidroxila. Kohlrausch e Heydweiller, em 1984, propuseram que até a água mais pura possui uma ligeira condutividade (VOGEL, 2002). Esta ionização ocorre reversivelmente e produz um íon hidrogênio (próton) e um íon hidroxila, por meio de equilíbrio:



Mede-se a ionização da água através de sua condutividade elétrica, sendo a mobilidade elétrica dos íons hidrônio e hidróxido extremamente rápida, implicando em reações ácido-base igualmente rápidas.

Tendo uma reação genérica:



A constante de equilíbrio será definida em termos de concentração de reagentes e produtos:

$$K = [\text{C}] [\text{D}] / [\text{A}] [\text{B}] \text{ (Eq. 3)}$$

Em uma água fracamente ionizada, as concentrações de íons são muito pequenas e os coeficientes de atividade podem ser tomados como sendo iguais a um (VOGEL, 2002).

Desta forma, a expressão é reescrita como:

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}] = \text{uma constante} \text{ (Eq. 4)}$$

Considerando a concentração da água não ionizada como constante, temos, por fim:

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = k_w \text{ (Eq. 5)}$$

Conhecendo o produto iônico, k_w , da água, podemos tirar conclusões a respeito da escala logarítmica do pH, que designa a concentração de H^+ e OH^- em qualquer solução aquosa entre H^+ 1,0 M e OH^- 1,0M.

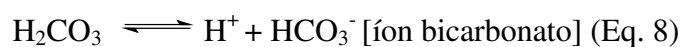
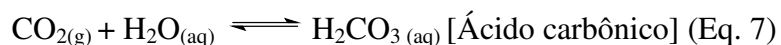
Por definição:

$$\text{pH} = \log 1/ [\text{H}^+] = -\log [\text{H}^+] \text{ (Eq. 6)}$$

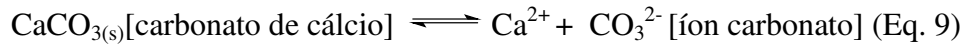
As águas naturais, foco deste estudo, possuem quantidades significativas de dióxido de carbono dissolvido e de seus ânions derivados, além de cátions de cálcio e magnésio. O pH destas águas raramente é igual a 7, como esperado para a água pura (BAIRD, 2001).

3.1.2 Reações mais comuns na química da água

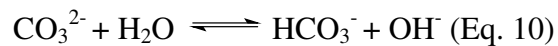
As reações ácido-base em águas naturais ocorrem entre o íon carbonato, CO_3^{2-} , uma base moderadamente forte e o ácido carbônico, H_2CO_3 , um ácido fraco. Este ácido resulta da dissolução da água no dióxido de carbono, CO_2 (ar atmosférico) e da decomposição de matéria orgânica na água e há, normalmente, equilíbrio entre o ácido aquoso e o gás (Equação 7). Outro equilíbrio ocorre entre o ácido carbônico em meio aquoso com o íon bicarbonato, HCO_3^- , proveniente das rochas calcárias, constituídas por carbonato de cálcio, CaCO_3 e o íon hidrogênio (Equação 8):



Uma pequena quantidade do sal CaCO_3 , se dissolve em contato com a água, da forma como se vê nesta reação:



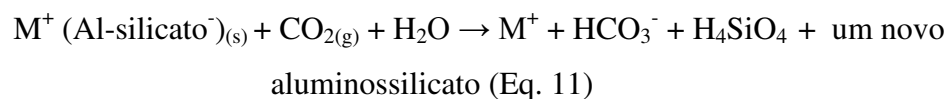
Ao se dissolver em água, o CO_3^{2-} , atua como base e produz íons bicarbonato e hidróxido.



3.1.3 Concentrações de íons em águas naturais e potáveis

Águas calcárias, aquelas expostas ao calcário, não-poluídas, contêm íons cálcio, Ca^{2+} , bicarbonato, HCO_3^- e magnésio, Mg^{2+} , formado da dissolução do MgCO_3 . Em pequenas quantidades encontram-se ainda os íons sulfato, SO_4^{2-} ; cloreto, Cl^- e sódio, Na^+ .

Em águas doces, aquelas ausentes de sais de carbonato, são encontradas grandes concentrações de íons Na^+ e K^+ e, em menores quantidades, íons Ca^{2+} , HCO_3^- e Mg^{2+} . A presença de íon bicarbonato em áreas não expostas ao solo calcário é justificada pela desagregação de aluminossilicatos de solos submersos e de rochas expostas a dióxido de carbono atmosférico, conforme ilustra a reação:



O íon fluoreto, F^- , também em concentrações que variam substancialmente está presente nas águas dos rios. Em lugares onde há uma maior concentração deste íon (concentração maior do que 1 ppm), a população é afetada por problemas dentários, como aparecimento de manchas.

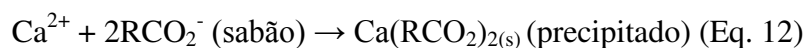
Em concentrações muito diminutas nas águas naturais, na ordem de 10^{-6} mol/L, são encontrados íons alumínio. Esta magnitude de concentração se deve à baixa solubilidade deste íon nas rochas e solo em contato com a água, ocasionada pela faixa de pH entre 6 e 9, comum a essas águas.

3.1.4 Dureza em águas naturais

A dureza de uma água, por muito tempo, foi definida em termos da capacidade dos cátions em deslocar íons sódio e potássio em sabões, levando à formação de produtos pouco solúveis que produziam resíduos indesejáveis aderentes às pias e banheiras. A concentração de íons cálcio e magnésio, em geral, excede a de outros íons metálicos, em águas naturais, portanto, atualmente, a dureza da água é convenientemente expressa em termos da concentração de carbonato de cálcio, CaCO_3 por litro. Assim, se $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 1 \text{ mM}$, diz-se que a dureza da água é 100 mg de CaCO_3 por litro, pois 100 mg de $\text{CaCO}_3 = 1 \text{ mmol}$ de CaCO_3 . Uma água cuja dureza é menor que 60 mg de CaCO_3 por litro é considerada mole; uma dureza acima de 270 mg/L implica em uma água considerada dura. A dureza total leva em consideração a dureza individual, a qual se refere à concentração individual de cada íon alcalino-terroso. Desta forma, é definida como “a soma das durezas individuais atribuídas à presença de íons cálcio e magnésio” (BACCAN, 2001; BAIRD, 2002, HARRIS, 2001; SKOOG, 2006).

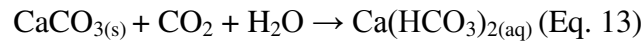
O cálcio, presente na forma de calcário, surge através do CaCO_3 e também pode ser formado por meio de depósitos de minerais de CaSO_4 , enquanto o magnésio tem como fonte o calcário “dolomítico”, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Além de servir como parâmetro, a dureza é uma importante característica das águas de abastecimento, sob o ponto de vista químico, pois os íons cálcio e magnésio presentes formam sais/coágulos insolúveis com os ânions do sabão (Equação 12).



Na presença de uma água dura, o sabão consome os íons Ca^{2+} e Na^+ , tornando-se pouco eficaz para a limpeza.

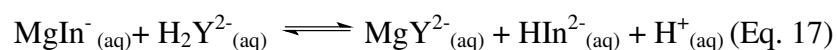
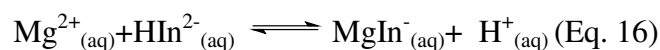
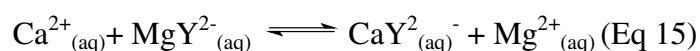
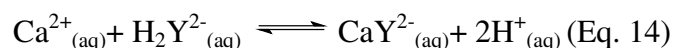
A evaporação deste tipo de água leva à formação de depósitos sólidos em tubulações conhecidos como crostas. Nesta reação (Equação 13), carbonatos insolúveis são convertidos em bicarbonatos solúveis, devido ao excesso de dióxido de carbono. O aquecimento converte bicarbonato em carbonato, pela eliminação de CO_2 , causando a precipitação do CaCO_3 .



A fração de dureza causada pelo $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_{2(aq)}$ é chamada dureza temporária, uma vez que através da precipitação do CaCO_3 , elimina a presença de cálcio. Por outro lado, outros sais não são removidos pelo aquecimento, a exemplo do CaSO_4 dissolvido, presente em maior proporção, resultando em uma dureza permanente.

Embora a presença dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} seja fundamental na caracterização da dureza, deve-se levar em consideração que outros cátions estão associados aos dois, como o ferro, alumínio, cobre e zinco, os quais são previamente precipitados ou mascarados antes das análises adotadas para a determinação da dureza.

As variações de dureza de águas dependem, especialmente, de sua procedência. Solos com ausência ou quantidade de íon carbonato insuficiente para se dissolver e reagir com CO_2 para formar bicarbonatos - solos basálticos, areníferos e graníticos - são característicos de ambientes nos quais se encontram águas moles ou brandas, com pH mais próximo a 7, comparadas às águas duras, em decorrência de poucos ânions básicos. Uma causa adversa é a observação de uma alcalinidade elevada em águas moles, no caso de regiões com baixo teor de cálcio e magnésio dissolvidos, porém, com concentrações relativamente altas de Na_2CO_3 . Conforme o uso a que se destina, é necessário um controle prévio da dureza, a qual é analisada nas titulações das amostras de água com ácido etilenodiaminotetracético, EDTA (Figura 1), substância que forma complexos estáveis com íons metálicos, exceto metais alcalinos, extraindo e solubilizando estes íons. As reações envolvidas neste processo são as seguintes:



A etilenodiamina, também abreviada como “em”, possui dois átomos de nitrogênio com pares de elétrons não compartilhados, suficientemente separados, permitindo que o ligante se envolva ao redor do metal em posições adjacentes. Diz-se que a etilenodiamina é um ligante bidentado porque pode ocupar dois sítios de coordenação.

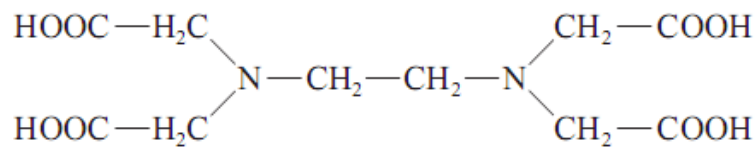


Figura 1 - Estrutura Química do EDTA
Fonte - SKOOG, 2008.

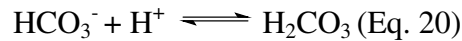
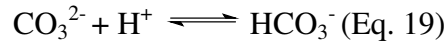
3.1.5 Alcalinidade das águas naturais

A alcalinidade de uma amostra proporciona, em análises de água, a concentração real de ânions básicos, funcionando como a medida de capacidade de uma amostra em se comportar como base em reações com prótons. O conhecimento desta proporção da concentração de ânions e cátions em uma amostra real de água é rigorosamente requerido, uma vez que estas concentrações não devem ser equivalentes aos valores teóricos considerados para cálcio, carbonato e bicarbonato, visto que a água não pode estar em equilíbrio com o carbonato de cálcio sólido ou com o CO_2 atmosférico e, além disso, deve ser considerada possível a presença de outros ácidos e bases. Na química analítica, a alcalinidade é expressa pelo número de mols de H^+ requeridos na titulação de um litro de amostra de água até a obtenção do ponto final ou, em outras palavras, a capacidade da água natural de reagir com o H^+ para atingir o pH 4,5, o segundo ponto de equivalência na titulação do carbonato (CO_3^{2-}) pelo H^+ . É expressa em milimoles de H^+ necessários para fazer com que 1 L de água atinja pH 4,5 (BAIRD, 2004; HARRIS, 2001).

Para uma solução de íons carbonato e bicarbonato, bem como íons OH^- e H^+ , têm-se:

$$\text{Alcalinidade (total)} = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (\text{Eq. 18})$$

A concentração do íon carbonato é apresentada em função em função do fator dois, porque em presença de H^+ este é convertido inicialmente, em íon bicarbonato (Equação 19), que, por sua vez, é convertido em ácido carbônico por um outro íon hidrogênio (BAIRD, 2004) (Equação 20):



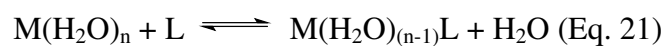
Em uma água cujo pH é maior do que 4,5, titulada com ácido até atingir o valor de pH 4,5, todos os íons OH^- , CO_3^{2-} e HCO_3^- terão reagido, além de outras espécies básicas, as quais reagem nestas condições. Porém, a alcalinidade da água é atribuída principalmente à presença de íons OH^- , CO_3^{2-} e HCO_3^- .

Quando acompanhada de excesso de íons Mg^{2+} e Ca^{2+} , a alcalinidade é chamada de “carbonato de sódio residual”.

Nas titulações realizadas na determinação da alcalinidade, é convenientemente utilizado como indicador o alaranjado de metila, o qual não muda a coloração até que o íon carbonato seja convertido a bicarbonato e o íon bicarbonato em ácido carbônico, condições estas que caracterizam a solução como levemente ácida, com pH próximo a 4.

3.2 Reações e Titulação de complexação

Em uma reação de complexação com um íon metálico (Equação 21), uma ou mais moléculas de um solvente são substituídas por grupos nucleofílicos.



Na reação da Equação 21, o ligante L, grupo ligado ao íon central, pode ser uma molécula ou íon. Sucessivas substituições destes ligantes por moléculas de água ocorrem até a formação do complexo ML_n , onde n é o número de coordenação do íon metálico, correspondente ao número máximo de ligantes monodentados que podem se ligar ao íon central. Uma das estruturas comuns do complexo metal/EDTA é apresentada na Figura 2. O

número de ligações que os ligantes são capazes de fazer com os íons metálicos estabelece suas classificações.

Um ligante monodentado, por definição, é todo tipo de ligante que se coordena com o íon metálico, doando apenas um par de elétrons. Dois átomos com pares de elétrons livres que se coordenam com o mesmo íon metálico caracterizam um ligante bidentado. Todo ligante com mais de dois pontos de coordenação por molécula/íon é chamado multidentado.

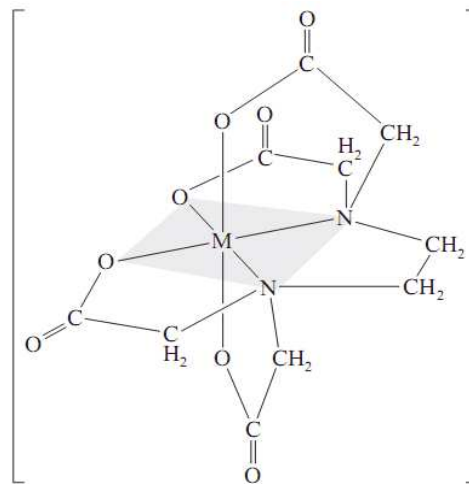


Figura 2 - Estrutura de um complexo metal/EDTA. O EDTA se comporta como um ligante hexadentado em que seis átomos doadores estão envolvidos nas ligações com o cátion metálico bivalente.

Fonte - SKOOG, 2008.

As reações de complexação utilizando EDTA, um ligante multidentado, como agente de complexação, são amplamente aplicadas na titrimetria, para a determinação de cátions em misturas. Em titulações ácido-base com EDTA, deve-se escolher um indicador sensível ao íon metálico, conhecido como indicador metálico ou indicador de íons de metal, de modo a detectar mudanças de pM (antilogaritmo decimal da concentração do íon metálico “livre”, ou $pM = -\log [M^{n+}]$). A mudança na cor, no ponto de equivalência, ocorre pela formação de complexos pelos íons metálicos e indicadores.

Os quelatos formados pelo EDTA com cátions são suficientemente estáveis para o emprego em titulações. Esta estabilidade se faz possível devido aos vários sítios complexantes da molécula que dão origem a uma estrutura semelhante a uma gaiola, na qual o cátion possui um efetivo isolamento das moléculas do solvente.

A utilização do EDTA como agente complexante se deu início após a Segunda Guerra Mundial. A particularidade da ampla utilização deste composto está na formação de complexos estáveis de estequiometria 1:1, com um grande número de íons metálicos em

soluções aquosas. É obtido com grande grau de pureza e alto peso molecular nas formas de ácido ou de sal dissódico, mais solúvel em água (HARRIS, 2001).

3.2.1 Indicadores para íons metálicos

Em titulações com EDTA, é imprescindível a escolha de um indicador para íons metálicos, compostos que mudam de cor quando ligados a um íon metálico. O indicador utilizado deve se ligar ao metal mais fracamente do que o EDTA, para que funcione da maneira adequada e deve ter como requisito capacidade de liberar seu íon metálico para que seja complexado pelo EDTA (SKOOG, 2008).

3.3 Troca iônica

3.3.1 Cromatografia de troca iônica

Um meio sensível de detecção de íons carregados em amostras ambientais envolve a condutividade iônica. Trata-se de um método cromatográfico, conhecido como cromatografia de íons com detecção de condutividade iônica, extremamente útil na detecção de cátions e ânions e de grande destaque, frente a uma ampla gama de detectores ultravioleta, utilizados na cromatografia líquida de alta eficiência, para os mesmos fins.

O cromatógrafo de íons constitui-se de uma coluna curta, na qual se concentram armazenadas partículas de pequeno diâmetro, chamadas resinas de troca iônica, que podem ser feitas por polímeros estireno/divinilbenzeno ou de micropartículas de sílica, revestidas com compostos que contêm um grupo funcional catiônico, a exemplo de uma amina quaternária ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$) ou uma amina primária, ($-\text{NH}_3^+\text{OH}^-$). Para o emprego na separação de cátions, são utilizadas resinas de troca iônica com grupos funcionais sulfonato, ($-\text{SO}_3^-\text{H}^+$), ou carboxilato, ($-\text{COO}^-\text{H}^+$).

A separação cromatográfica ocorre após a injeção da amostra na coluna. A mistura complexa de íons da fase móvel interage com os analitos iônicos e com os grupos funcionais

da superfície da coluna cromatográfica. Estes íons competem pelos sítios cromatográficos do material do recheio da coluna (grupos funcionais) e alguns ficam mais tempo retidos do que outros. (BAIRD, 2004).

A instrumentação para a cromatografia de íons com coluna única é bastante acessível, pois não requer a utilização de equipamentos especiais para supressão, embora seja um método pouco menos sensível na determinação de ânions, em comparação aos métodos que empregam colunas supressoras (SKOOG, 2002).

3.3.2 O fenômeno da troca-iônica

O reconhecimento do fenômeno de troca iônica é geralmente atribuído aos químicos agrícolas ingleses, H. S. Thompson e J. T. Way, em 1850, pelo estudo das propriedades do solo. As inúmeras citações sobre a purificação de água do mar, usando solos e argilas, remontam aos tempos de Aristóteles, quatro séculos A.C. São conhecidos há muito tempo, materiais inorgânicos e orgânicos, tanto naturais como sintéticos, com a capacidade de trocar íons (KUYA et al, 2003).

A troca iônica é entendida como “a troca de íons de carga de mesmo sinal entre uma solução e um material insolúvel em contato com ela”. Neste processo, os íons presos em um sólido poroso e essencialmente insolúvel são trocados por íons presentes em uma solução que entra em contato com o sólido. Certas argilas, substâncias orgânicas, possuem grande capacidade de troca iônica, porém, são recomendados, para fins analíticos, trocadores de íons orgânicos sintéticos, os quais possuem, como propriedades comuns, significativa insolubilidade em água e em solventes orgânicos e a existência de íons ativos (ou contra-íons) capazes de troca reversível com outros íons em solução, sem implicar em uma modificação física apreciável no material. O sólido trocador de íons é constituído de um polímero complexo, com carga elétrica neutralizada pelas cargas dos contra-íons, os quais podem ser cátions, em trocadores de cátions (grupos positivos ligados quimicamente) ou ânions, em trocadores de ânions (íons negativos ligados quimicamente) e possui uma estrutura molecular aberta e permeável, a fim de permitir que íons e moléculas do solvente circulem livremente por sua estrutura (VOGEL, 2001).

De um modo geral, o funcionamento dos trocadores iônicos, com vista em suas áreas ativas pode ser esquematizado como na Figura 3, tendo como exemplo, a competição entre íons Na^+ e Ca^{2+} .

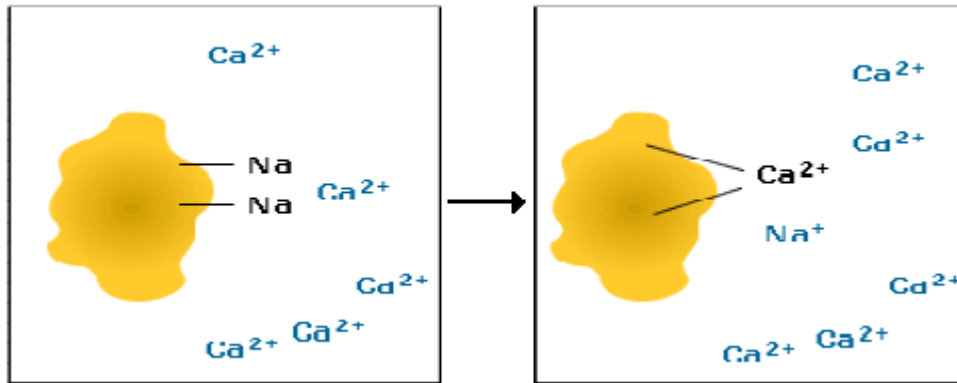


Figura 3 - Funcionamento de trocadores iônicos
 Fonte - Dados pessoais

3.3.3 Resina de troca iônica

Em 1935, foram produzidas as primeiras resinas sintéticas trocadoras de íons, destinadas a diversas aplicações, tais como o amolecimento e deionização de água, purificação de soluções e separação de íons (SKOOG, 2002).

Resinas são partículas amorfas (não cristalinas), de material orgânico, com alta capacidade de complexação e alta velocidade de troca, para compensar a inserção de mais uma etapa no processo analítico. As resinas de poliestireno, utilizadas para troca iônica, são obtidas pela copolimerização do divinilbenzeno, com teor de 1 a 16%, a fim de aumentar a extensão de ligações cruzadas do polímero hidrocarbônico insolúvel. São estas ligações que sustentam a rigidez do esqueleto polimérico estrutural e determinam as propriedades físicas da resina trocadora de íons. Um alto grau de ligações cruzadas é característico de resinas mais quebradiças, duras e menos porosas. Por outro lado, poucas ligações cruzadas permitem um rápido equilíbrio do soluto entre o interior e o exterior de suas partículas. Porém, resinas com este pequeno grau de ligações cruzadas incham na água, diminuindo a densidade dos sítios de troca iônica e sua seletividade a íons.

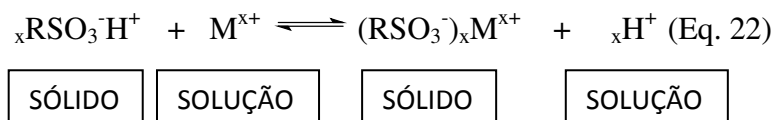
Os requisitos fundamentais de uma resina, sob o aspecto de sua utilidade são um grau suficiente de ligações cruzadas, que garantam sua solubilidade desprezível; caráter hidrofílico,

a fim de permitir a difusão de íons pela estrutura em uma velocidade finita e razoável na prática; um número suficiente de grupos trocadores iônicos acessíveis e quimicamente estáveis e densidade maior do que a água, quando hidratadas.

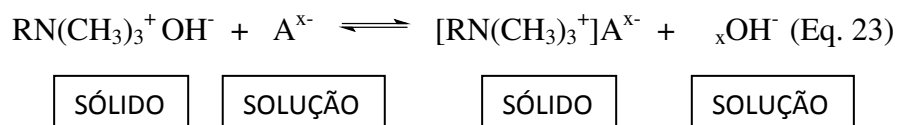
Os anéis benzênicos podem ser modificados para produzir uma resina de troca catiônica, contendo grupos sulfonato, nos quais sítios catiônicos são ocupados por íons H^+ ($-SO_3^+H^+$), ligados à matriz polimérica ou de troca aniônica, com sítios ocupados por íons OH^- [$-N(CH_3)_3^+ OH^-$].

Tendo em vista sua capacidade de troca, os trocadores iônicos são classificados como fortemente ou fracamente ácidos ou básicos. Os grupos sulfonato, ($-SO_3^-$), de resinas fortemente ácidas, permanecem ionizados mesmo em soluções muito ácidas. Os grupos carboxila ($-CO_2^-$), em resinas fracamente ácidas, são protonados a pH 4, perdendo sua capacidade de troca catiônica. Trocadores de ácidos fracos, constituídos por ácido carboxílico ($-COOH$) possuem aplicação menos ampla. Grupos amino quaternários, fortemente básicos, com sítios ocupados por íons OH^- ($-N(CH_3)_3^+OH^-$), permanecem catiônicos em todos os valores de pH e trocadores aniônicos de amônio terciário ($-CH_2^-NHR_2^-$), fracamente básicos, são desprotonados em solução moderadamente básica e perdem sua capacidade de se ligar a ânions. (VOGEL, 2002; SKOOG, 2006).

A troca de cátion, que ocorre entre a parte da molécula da resina, contendo o grupo ácido sulfônico e um cátion metálico M^{x+} da solução é mostrada no equilíbrio da Equação 22.



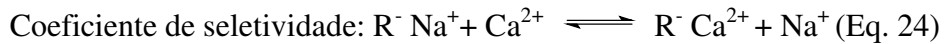
De forma análoga, o equilíbrio entre um trocador de ânion de base forte e um ânion A^{x-} é:



3.3.4 Seletividade de Troca iônica

O processo de troca iônica, o qual se aplica às resinas trocadoras de cátions e ânions, é reversível e ocorre entre íons móveis da resina por íons de mesma carga, presentes na solução.

Apesar de as resinas serem insolúveis em água, os grupos ativos são hidrófilos e possuem vários graus de afinidade para solutos iônicos (EWING, 2008). Em uma competição por sítios na resina de troca catiônica R^- , os íons Na^+ e Ca^{2+} , em uma solução diluída contendo íons cálcio que passa através de uma coluna recheada com resina ácida sulfônica têm o seguinte coeficiente de seletividade:

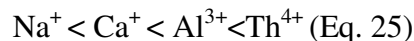


$$K = [R^- Ca^{2+}] [Na^+] / [R^- Na^+] [Ca^{2+}]$$

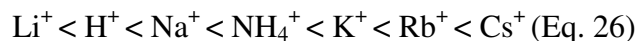
O coeficiente de seletividade, K , neste caso, descreve a seletividade da resina catiônica para os íons Na^+ e Ca^{2+} . A seletividade das resinas tende a aumentar com o grau de ligações cruzadas, uma vez que quanto mais extensas estas ligações, menores os poros desta resina. (VOGEL, 2002).

A importância de se conhecer a absorção preferencial da resina por um determinado íon sobre outro está no entendimento do desempenho da resina sob o ponto de vista da separação de duas ou mais substâncias que formam íons com a mesma carga, assim como da remoção de íons da resina, em um processo de regeneração. Em casos gerais, a absorção de íons pela resina pode ser entendida desta forma:

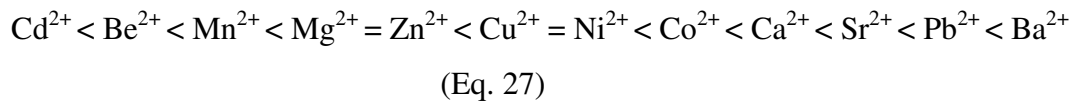
- Em baixas concentrações em água e temperatura normal, a extensão da troca aumenta com a carga do íon que está sendo trocado:



- Em condições semelhantes e mesma carga, para íons de carga unitária, a extensão da troca aumenta com o tamanho do cátion hidratado:



- Por outro lado, para íons de carga dupla, deve-se levar em conta a dissociação completa de sais:



- Para resinas trocadoras de ânions fortemente básicas, a extensão da troca iônica de carga unitária varia com o tamanho do íon hidratado, como ocorre com os cátions. Em soluções diluídas, ânions polivalentes são absorvidos preferencialmente.
- Na troca de um cátion em solução por outro íon de carga diferente, a afinidade relativa do íon de maior carga cresce na razão direta da diluição.

Em geral, na resina, a troca de um íon móvel de carga elevada por outro íon de carga menor, presente na solução é favorecida pelo aumento da concentração, porém, se o íon de carga menor estiver na resina trocadora e o íon de carga maior estiver em solução, a troca é favorecida pela diluição.

A natureza dos grupos funcionais na resina é outro fator que afeta a absorção de íons: se o grau de reticulação é maior, as resinas tornam-se mais seletivas para íons de tamanhos diferentes e o íon hidratado de menor volume tem maior preferência na absorção.

3.3.5.1 Capacidade de troca iônica

A capacidade de troca iônica de uma resina depende do número total de grupos com íons ativos por unidade de peso do material: quanto maior o número de íons, maior será a capacidade. Resinas trocadoras de íons fracamente ácidas ou básicas possuem capacidade em função do pH. A capacidade de uma resina trocadora de cátions pode ser medida em laboratório, a partir da determinação do número de milimoles de íons sódio absorvidos por 1 g da resina seca na forma protonada, enquanto a capacidade de uma resina trocadora de ânions fortemente básica é determinada pela quantidade de íons cloreto retida por 1 g da resina seca na forma de hidróxido. Íons de raios hidratados grandes podem não ser absorvidos por resinas que não possuem um alto grau de ligações cruzadas, diminuindo assim a capacidade efetiva de troca iônica, sendo necessária, neste caso, a escolha de uma resina com poros maiores.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Coleta de amostras

As amostras de água foram coletadas de apenas um ponto, ao qual por conveniência, denominou-se chamar de “Poço 1”.

Por não se tratar de uma água de fornecimento usual, mas de uma água comprada, geralmente em garrações, não foi adotado o procedimento para coleta em residências, como sugerido pela CETESB.

Coletou-se aproximadamente 600 mL da amostra em cada frasco de polietileno, o qual foi devidamente tampado e identificado com nome da matriz e data da coleta. Ao chegar no laboratório, as amostras foram imediatamente acondicionadas em geladeira.

As análises desta amostra, realizadas no laboratório de Química Analítica da Universidade Federal de Campina Grande, Campus Cuité, foram compreendidas entre os meses de agosto e novembro de 2011.

4.2 Preparo de padronização de soluções

4.2.1 Preparo da solução padrão de sulfato de zinco ($ZnSO_4$) 0,01M

Pesou-se 0,807 g de sulfato de zinco ($ZnSO_4$), previamente seco em estufa à 110°C, entre 1 a 2 horas. Dissolveu-se em água destilada, transferindo para um balão volumétrico, completando o volume até a marca dos 500 mL.

4.2.2 Preparo e padronização da solução de EDTA 0,01 M

Foram pesados, em um béquer, 3,7224 g do sal de EDTA, para preparo de 1 L de solução 0,01 mol/L. Adicionou-se água destilada para a dissolução da massa de EDTA e, em seguida, transferiu-se para um balão volumétrico de 1000 mL, o qual foi preenchido com água destilada até o menisco.

Na padronização do EDTA, utilizou-se 10 mL da solução de sulfato de zinco (ZnSO_4), a qual foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL, adicionando, em seguida, solução tampão de pH = 10 e cristais do indicador eriocromo T. Em triplicata, a solução foi titulada com o EDTA, até a mudança de cor de vermelha para azul. Padronizou-se o EDTA contra uma solução de sulfato de zinco (ZnSO_4), da seguinte forma:

Mediu-se 10 mL da solução de sulfato de zinco, transferiu-se para um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 10 mL de tampão de pH = 10 e alguns cristais do indicador eriocromo T. Titulou-se com o EDTA até a mudança de cor vermelha para azul. O cálculo da concentração de EDTA foi obtido em função dos volumes gastos em cada alíquota de 10 mL da solução de ZnSO_4 .

4.2.3 Preparo da solução de hidróxido de sódio, NaOH a diferentes concentrações

As soluções de hidróxido de sódio foram preparadas pesando, em um béquer, 1 g de NaOH sólido, em balança analítica, para solução de NaOH a 1%. Dissolveu-se o NaOH em menor volume possível de água destilada e, em seguida, transferiu-se o conteúdo para um balão volumétrico de 100 mL. Lavou-se o béquer no qual foi pesado o NaOH com água destilada por pelo menos três vezes, transferindo a água da lavagem para o balão volumétrico, o qual foi completado com água destilada até o menisco.

O preparo das soluções de NaOH a 2%, 3% e 4% realizaram-se de forma semelhante, pesando, respectivamente 2g, 3g e 4g de NaOH.

4.3 Preparo da Coluna de troca iônica com resina mista

4.3.1 Regeneração da resina com NaCl

A resina mista foi previamente regenerada com NaCl sólido (Figura 4), deixando a mistura em repouso por, no mínimo, 24 horas, em recipiente plástico, coberto por papel filme.



Figura 4 - Resina mista, regenerada com NaCl sólido
Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

4.3.2 Lavagem e filtração da resina

Com o auxílio de um bastão de vidro, foi retirada certa quantidade da resina, separada em porções, as quais foram posteriormente submetidas a uma filtração simples (Figura 5), utilizando um sistema com erlenmeyer, funil e papel de filtro.



Figura 5 - Resina transferida para um sistema de filtração simples
Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

Com o objetivo de solubilizar o NaCl presente, lavou-se a resina, com água destilada (Figura 6), por aproximadamente oito vezes, dando um intervalo suficiente para que a resina secasse, entre cada lavagem. Realizadas as lavagens, deixou-se este mesmo sistema em repouso, por pelo menos dois dias ou até que a resina estivesse totalmente seca.



Figura 6 - Lavagem da resina com água destilada (filtração simples)
Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

4.3.3 Montagem da coluna cromatográfica

Com a resina seca, transferiu-se todo o filtrado para um béquer, ao qual adicionou-se uma pequena quantidade de água destilada, suficiente para que a resina assumisse um formato de pasta (Figura 7) e transferiu-se rapidamente para a bureta, na qual, antes, havia se colocado um chumaço de algodão no fundo utilizando-se de uma vareta, a fim de formar uma barreira, impedindo assim o vazamento da resina.



Figura 7 - Preparação da resina
Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

O efluente foi adicionado ao alto da bureta, até o total preenchimento da coluna, adicionando água destilada em seguida e tomando o cuidado de não deixar que a resina secasse, de modo a não perturbar a camada da resina e formar lacunas, obtendo, assim uma coluna uniforme (Figura 8).

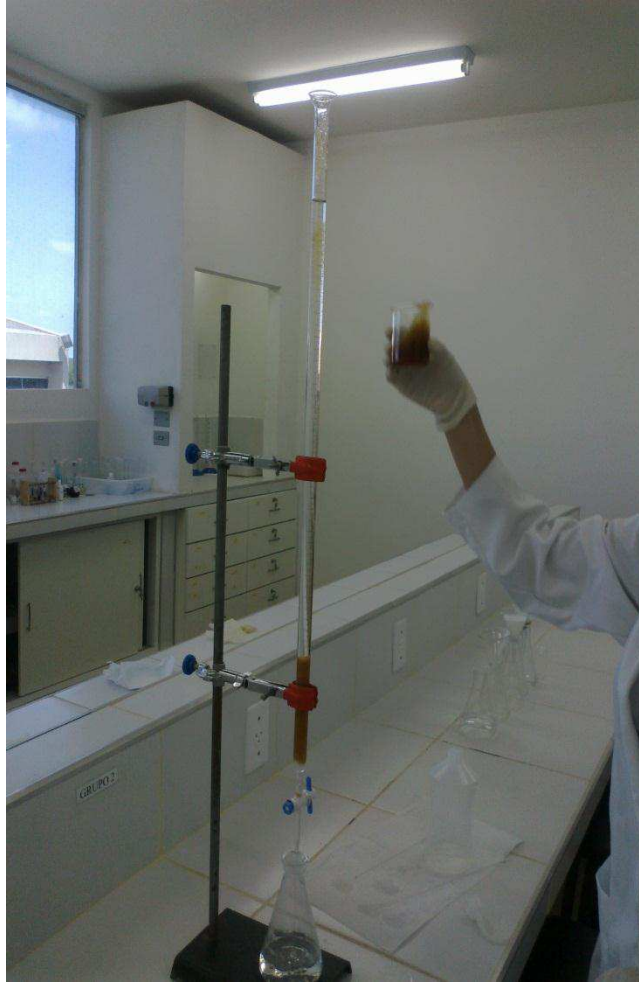


Figura 8 - Empacotamento da resina
Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

Para o empacotamento da coluna, foram utilizadas buretas de 50 mL e 25 mL, respectivamente.

4.4 Regeneração da resina com solução de NaOH

A regeneração da resina foi realizada com soluções de NaOH a 1%, 2%, 3%, 4% e 5%, em um total de cinco colunas. Inicialmente, o estudo da regeneração da resina com NaOH a 5%, em uma coluna maior, utilizando uma bureta de 50 mL, teve como objetivo a construção de um método. Para efeito de praticidade e viabilidade, os estudos posteriores foram realizados em quatro colunas menores, utilizando buretas de 25 mL e regenerando a resina com NaOH a 1%, 2%, 3%, 4%, permitindo analisar a diferença no comportamento de

parâmetros físico-químicos (pH, condutividade e dureza) e os efeitos da regeneração de diferentes colunas.

O procedimento da regeneração consistiu em adicionar ao topo da coluna, 20 mL da solução de NaOH, medidos em uma proveta e em seguida, 10 mL de água destilada, posteriormente transferidos a um tubo de ensaio. A adição de 10 mL da água destilada foi repetida por dez vezes, até um total de 100 mL, que da mesma forma, foram transferidos a tubos de ensaio e então submetidos a análises de pH e condutividade.

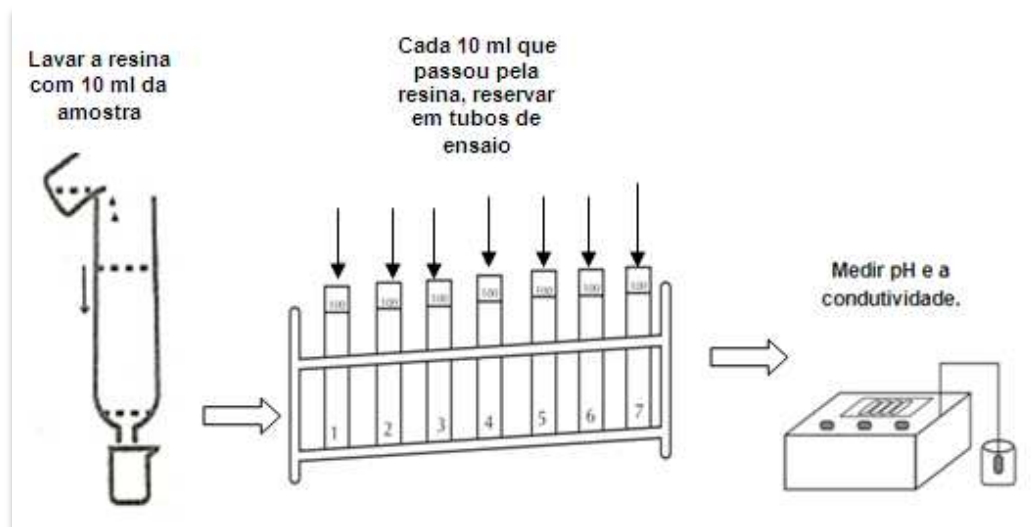


Figura 9 - Lavagem da resina de troca iônica com a amostra de água do abastecimento
Fonte - MELO, 2011.

Este procedimento de regeneração descrito foi realizado para as demais colunas cromatográficas, com regenerações utilizando hidróxido de sódio, NaOH, a diferentes concentrações e da mesma forma, para a coleta da amostra real.

4.5 Titulação das amostras de água

Em uma proveta, mediram-se 100 mL da amostra, coletados da coluna cromatográfica, após a regeneração e, em seguida, transferiu-se para um erlenmeyer de 250 mL. Na capela, mediu-se, com o auxílio de uma pipeta, 6 mL da solução tampão de NaOH, transferidos para

o erlenmeyer contendo a amostra de água e adicionou-se uma diminuta quantidade de cristais de murexida, tomando o cuidado de homogeneizar a solução, antes de iniciar a titulação com o EDTA (Figura 10). Este procedimento foi realizado em triplicata para todas as amostras coletadas das quatro colunas cromatográficas, regeneradas com hidróxido de sódio a diferentes concentrações, com o intuito de minimizar erros e aumentar a precisão requerida na análise.

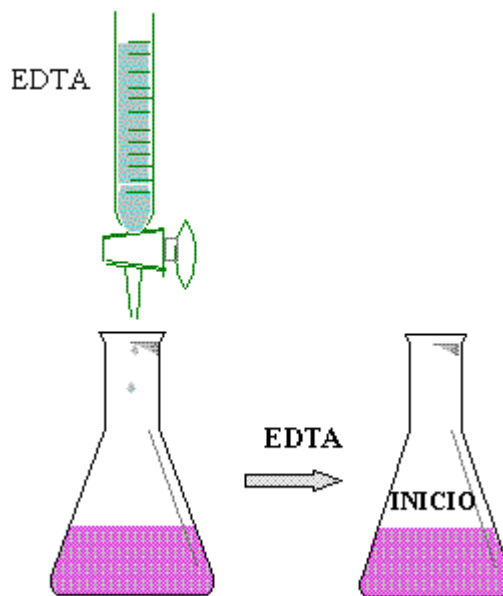


Figura 10 - Esquema da Titulação com EDTA, para determinação da dureza
Fonte - <http://www.quimica.urv.es>.

4.6 Análise de pH

As análises de pH foram realizadas, inicialmente, para a água destilada, na construção do método, antes e após passar pela coluna cromatográfica, a fim de adotar um procedimento adequado à regeneração da resina e em um segundo momento, após a regeneração com NaOH nas quatro colunas, para a água destilada e amostra real, permitindo um estudo da influência da cromatografia de troca iônica sobre este parâmetro. Para este estudo, utilizou-se um potenciômetro, (pHmetro) digital, pH METER MODEL, da marca PHTEK, modelo PHS-3B.

O aparelho foi ligado por um período de quinze minutos, até que a corrente elétrica se estabilizasse e, em seguida, os eletrodos foram lavados com água destilada e secos com papel absorvente. Iniciou-se o processo de calibração do aparelho, inserindo os eletrodos em tubos

de ensaio contendo soluções tampão de pH 5,0 e 8,0, esperando a leitura estabilizar. Após a calibração, os eletrodos foram lavados e secos novamente, antes de iniciar as análises das amostras. O procedimento de análise de pH foi realizado de forma similar ao processo de calibração, inserindo os eletrodos nos tubos de ensaio contendo a amostra, tomando o cuidado de lavá-los com água destilada e secá-los antes de inseri-los em cada tubo de ensaio.

4.7 Análise Condutométrica

As análises de condutividade das amostras foram realizadas por um Condutivímetro digital, modelo Mca 150 (Figura 11). Para a calibração do aparelho, utilizou-se uma solução padrão de condutividade conhecida ($146,9 \mu\text{S}/\text{cm}$), medidas em tubos de ensaio, ao inserir a célula e o sensor e depois, seguiu-se as instruções dadas pelo aparelho. Após a confirmação da calibração do aparelho, lavou-se os eletrodos antes de iniciar as análises das amostras. A cada leitura realizada, lavou-se os eletrodos antes de inseri-los em outro tubo de ensaio.



Figura 11 - Análise de condutividade
Fonte - Dados pessoas da pesquisa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Parâmetros físico químicos

A determinação de parâmetros físico-químicos se faz necessária na representação de alterações ou determinação de padrões de qualidade, a partir dos quais são sugeridos outros tipos de estudos.

O conceito de pH foi introduzido por Sørensen, em 1909, com intuito de quantificar os valores de acidez e basicidade de uma solução e representa a alcalinidade, acidez ou neutralidade de uma solução líquida. Segundo PEIXOTO (2007), o pH ou potencial hidrogeniônico, que mede a atividade do íon hidrogênio, ainda pode ser definido como a relação numérica que expressa o equilíbrio entre os íons H^+ e OH^- , em uma escala que varia de 0 a 14, na qual um valor 7 representa neutralidade, valores maiores do que 7 representam alcalinidade e menores do que 7, a acidez da amostra. A resolução do CONAMA, nº 357, de 17 de março de 2005, sessão II, artigo 14, inciso I, alínea m, determina que o padrão de qualidade de águas doces classes I e II e III estão em tons de 6,0 e 9,0. O método utilizado nessa determinação foi a utilização de um pHmetro digital.

A condutividade eletrolítica mede a mobilidade de íons em solução em função de sua concentração. Os íons responsáveis pela condutividade em águas são o cálcio, magnésio, potássio, sódio, carbonatos, carbonetos, sulfatos e cloretos. Esta propriedade foi medida através de um condutivímetro digital, o qual opera em unidade de trabalho derivada do SI em Micro Siemens por centímetro, $\mu S.cm^{-1}$ e em Mili Siemens por centímetro, $mS.cm^{-1}$.

5.1.2 Estudo 1: Análises com água destilada

5.1.2.1 Análises de pH e Condutividade antes e após passar pela resina de troca iônica, antes da regeneração

Com o objetivo de estabelecer um método para a regeneração da resina, foi desenvolvido, inicialmente, um estudo com a água destilada. De acordo com os dados do Gráfico 1, o pH da água destilada, medido em 5,74 não se apresenta ideal, uma vez que espera-se que o mesmo esteja próximo de 7,0. Após passar pela resina de troca iônica, o pH tem uma diminuição para 1,78, indicando um aumento da acidez. Isso se deve à ocorrência de liberação de íons H^+ pelo eluato, combinados com os íons Cl^- presentes na água.

A medição de pH é um procedimento comum de rotina em laboratórios e neste estudo, contribuiu fornecendo dados importantes a respeito da regeneração da resina.

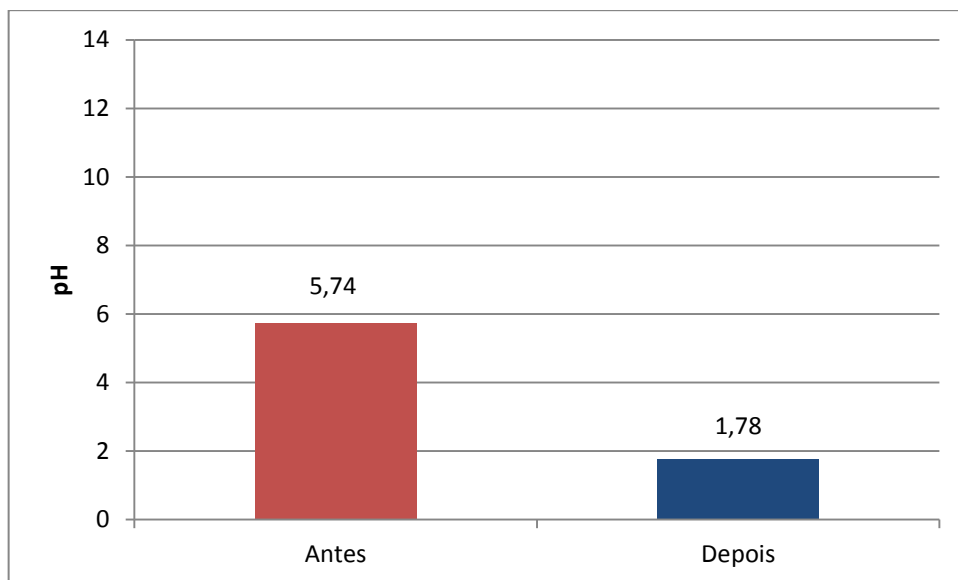


Gráfico 1 - Comparativo do comportamento do pH da água destilada antes e após passar pela resina de troca iônica

Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

Observa-se um aumento da condutividade, que passou de $25,286 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $533,56 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ após passar pela resina, um aumento bastante significativo (Gráfico 2). A análise destes dois dados indica que a resina mista possui um caráter mais ácido (catiônico), com predominância de grupos sulfonato, nos quais sítios catiônicos são ocupados por íons H^+ ($-\text{SO}^3\text{H}^+$), o que explica o aumento da acidez e condutividade.

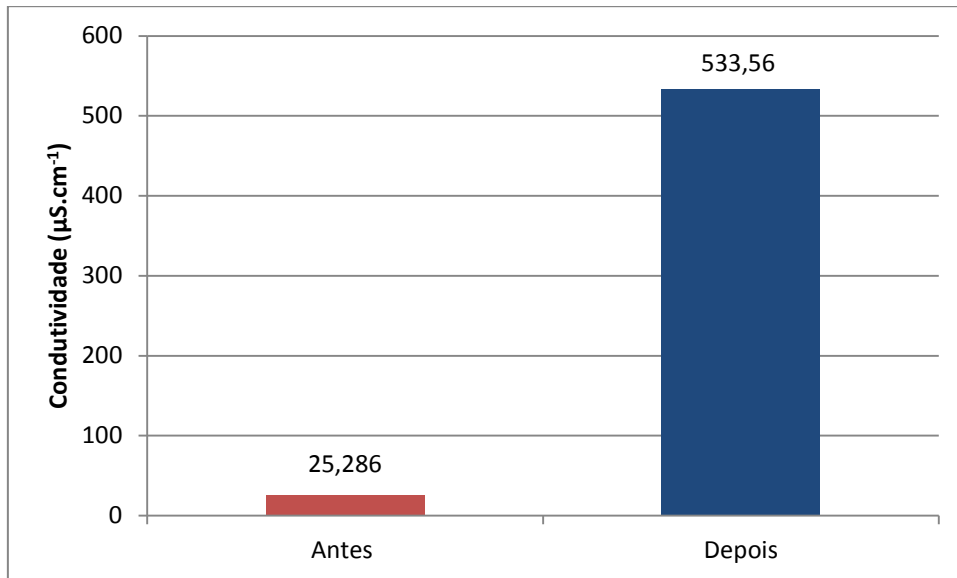


Gráfico 2 - Comparativo do comportamento da condutividade da água destilada antes e após passar pela resina de troca iônica

Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

5.1.2.2 Valores de pH e condutividade após regeneração com solução de NaOH a 5%

Em decorrência da acidez apresentada pela água destilada após passar pela resina de troca iônica, a qual levou esta resina a ser caracterizada como predominantemente ácida, a resina foi regenerada pela adição de 20 mL da solução de hidróxido de sódio, NaOH, a 5%. A escolha da concentração desta solução, neste estudo, teve como objetivo uma análise do efeito básico na resina de troca iônica.

Em seguida à lavagem, coletou-se 10 mL da água destilada que passava pela coluna, até a coleta de 100 mL. Para cada coleta de 10 mL, mediu-se o pH e a condutividade, a fim de observar os efeitos destes parâmetros sob efeito da troca iônica neste intervalo, após a regeneração da resina com solução básica.

Observou-se, pelo Gráfico 3, que no intervalo dos primeiros 20 mL coletados, a água manteve um pH praticamente constante, de aproximadamente 1,6. Comparado ao pH da água destilada passando pela resina não regenerada com solução básica, que era de 1,78, o pH, neste intervalo, se apresenta ligeiramente mais ácido, o que pode ser explicado pelo aumento de interação da água com a resina na passagem desta porção de 20 mL coletados. A partir dos 30 mL, o pH aumenta consideravelmente para 11,22, passando a um caráter altamente básico. A diferença de pH apresentada nesta coleta em relação aos primeiros 20 mL se deve ao fato de que durante a passagem dos 30 mL, a água destilada passou através de toda a coluna de troca iônica, havendo uma maior interação com a mesma. Este comportamento era esperado, pois, após o processo de eluição do NaOH pela resina de troca iônica, ocorre a retirada de íons retidos, deixando íons OH^- em seu lugar, evidenciando o caráter básico da resina, após o processo de regeneração com solução básica.

O pH manteve-se básico, aumentando até a coleta dos 40 mL e estabilizando-se em 50 mL. Nos 50 mL restantes, o pH diminuiu gradativamente, devido ao efeito de saturação da resina.

A condutividade da água destilada, que era de $533,56 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ antes da regeneração da resina, teve um crescente aumento até a coleta dos 50 mL, diminuindo gradativamente e a partir dos 70 mL, ponto a partir do qual torna-se praticamente estável.

Na coleta dos 100 mL, pode ser detectado um erro da análise, que pode ser atribuído à contaminação do tubo do ensaio contendo a amostra ou do eletrodo, com no qual foi realizada a análise, pois se observou um aumento não esperado da condutividade (Gráfico 4).

Em uma análise semelhante aos resultados do pH obtidos para este estudo, a diminuição da condutividade é atribuída à diminuição da concentração de sais, os quais são retidos pela resina à medida que se passa a amostra pela coluna.

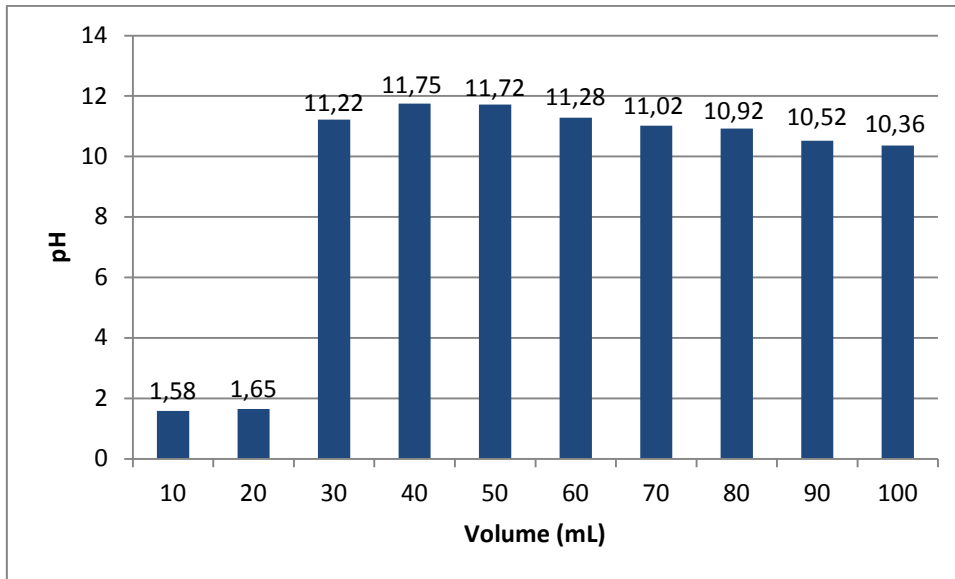


Gráfico 3 - pH da água destilada a cada 10 mL após passar pela coluna de troca iônica, regenerada com NaOH a 5%

Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

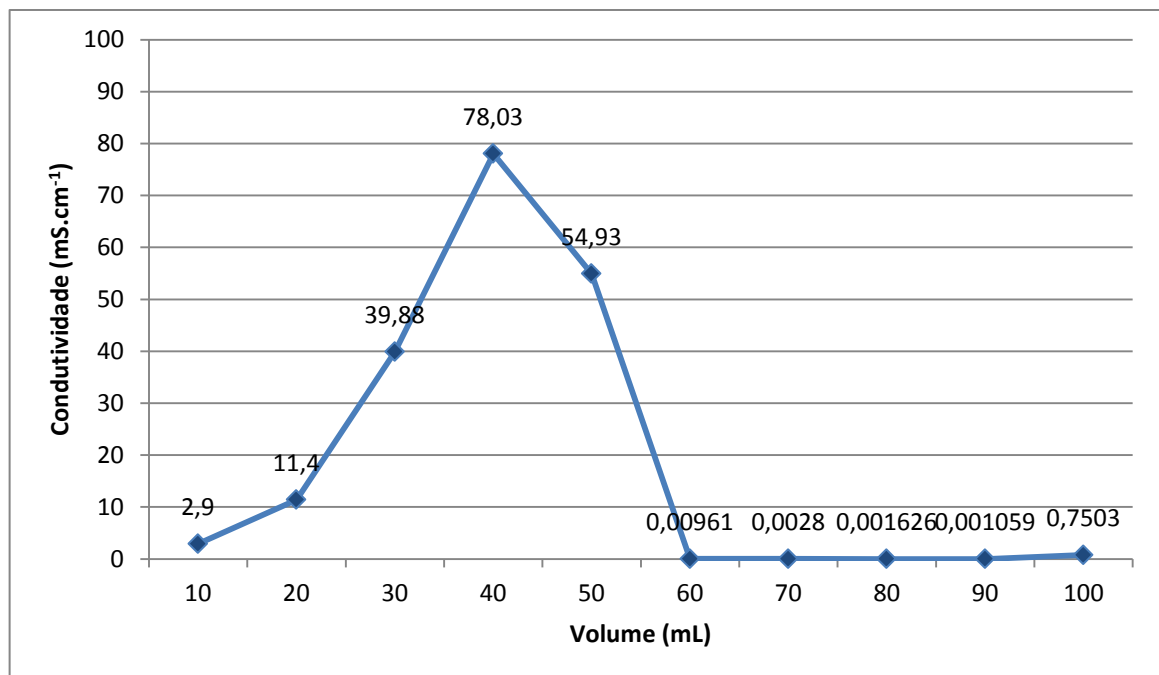


Gráfico 4 - Condutividade da água destilada a cada 10 mL após passar pela coluna de troca iônica, regenerada com NaOH a 5%

Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

5.1.2.3 Análises de pH e Condutividade em diferentes colunas, regeneradas com soluções de NaOH a diferentes concentrações (1%, 2%, 3% e 4%)

Os testes em quatro colunas cromatográficas, regeneradas pela adição de 20 mL de solução de hidróxido de sódio, NaOH, a diferentes concentrações buscaram averiguar qual seria o melhor desempenho da capacidade de troca iônica no abrandamento da amostra.

Para cada coluna cromatográfica, após a regeneração com solução básica, realizou-se o mesmo processo de coleta descrito anteriormente, que consistia em coletar porções de 10 mL da amostra, até o volume de 100 mL, para posteriores análises de pH e condutividade, possibilitando um estudo do comportamento destes parâmetros nestes intervalos de medição.

Os resultados para os testes na coluna cromatográfica, na qual a resina foi regenerada com solução básica a 1%, o pH apresentou-se bastante básico desde a coleta dos 10 mL até os 100 mL (Gráfico 5). A maior variação encontrou-se entre 10 mL e 30 mL e nos intervalos seguintes, a variação foi menos significativa, embora em 80 mL, o pH medido tenha se apresentando um pouco abaixo dos demais valores, o que pode ser justificado a algum erro indeterminado, operacional ou do próprio aparelho. Em 100 mL, o pH medido foi de 11,61, mesmo valor medido nos 30 mL, logo, concluiu-se que houve uma pequena variação neste intervalo e a resina encontrava-se saturada.

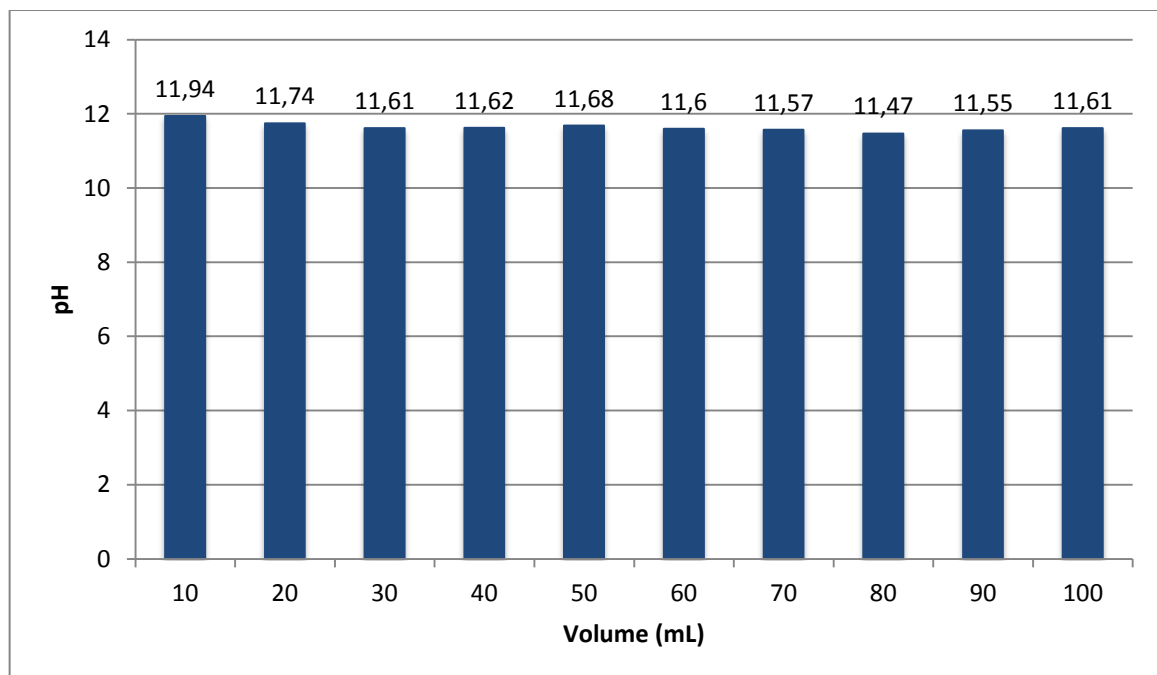


Gráfico 5 - pH da água destilada a cada 10,0 mL após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 1%

Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

Na regeneração com solução básica a 2% (Gráfico 6), observou-se valores bem mais distintos uns dos outros, comparados aos valores obtidos do gráfico anterior.

Nos primeiros 10 mL, a água se apresentou bastante básica, com pH 13,57, ocorrendo um significativo decaimento até os 50 mL, seguido de valores mais definidos até os 100 mL, com uma pequena variação.

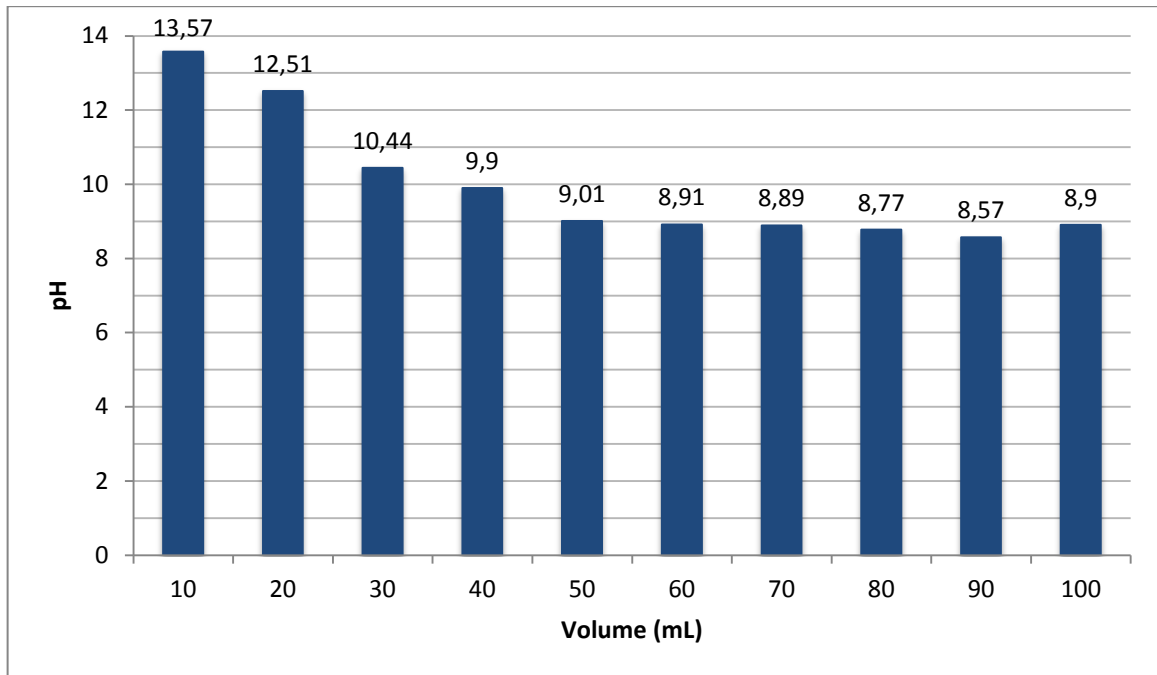


Gráfico 6 - pH da água destilada a cada 10 mL após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 2%

Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

Da adição de NaOH a 3% (Gráfico 7), a porção coletada nos primeiros 10 mL apresenta um pH bem próximo ao observado na mesma porção do gráfico anterior. Na regeneração utilizando NaOH a 2%, por outro lado, este parâmetro diminui de forma menos representativa até os 60 mL, ponto a partir do qual o decaimento passa a ser menos significativo. Entre 90 mL e 100 mL, o pH apresenta-se estabilizado.

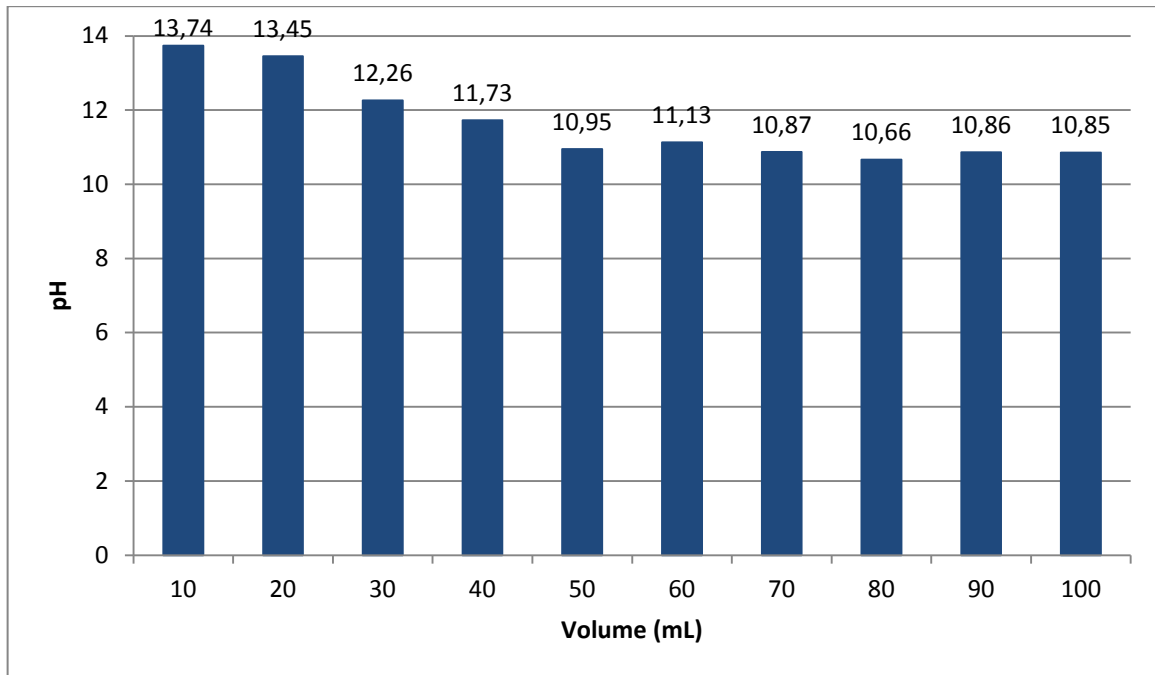


Gráfico 7 - pH da água destilada a cada 10 mL após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 3%

Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

O pH apresentou-se mais básico na regeneração da resina com solução de NaOH a 4% (Gráfico 8) e, como era de se esperar, tendo em vista o comportamento deste parâmetro nos testes com as demais colunas, o mesmo diminui menos bruscamente ao longo dos 100 mL coletados, apresentando-se mais estável entre 90 mL e 100 mL.

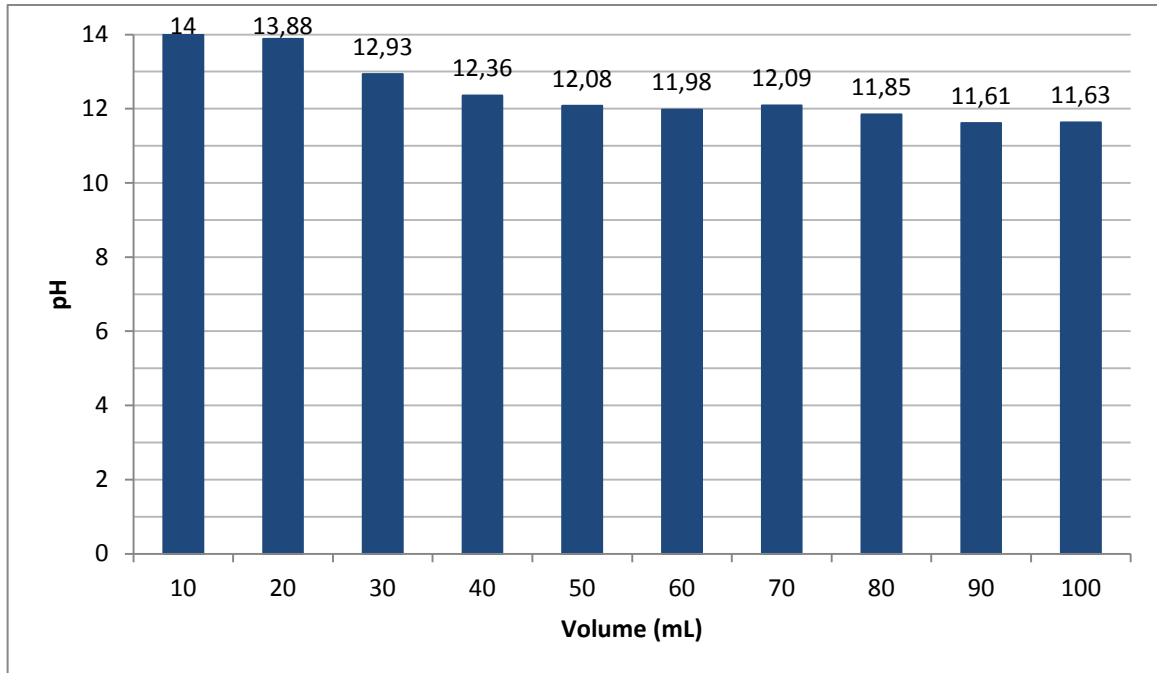


Gráfico 8 - pH da água destilada a cada 10 mL após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 4%

Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

Este estudo permitiu observar, de forma geral, que o pH costuma apresentar uma maior diferença nos primeiros 50 mL coletados, tendendo a diminuir de forma pouco significativa ou ficando próximo a se estabilizar a partir deste ponto, fato que pode ser explicado em termos da saturação da resina. À medida que a solução passa por toda a coluna, a troca iônica que ocorre entre o sólido polimérico e a solução passa a ser mais eficiente.

Outra observação é que quanto maior a concentração da solução básica utilizada na regeneração, mais saturada apresenta-se a resina, resultando em valores mais estáveis de pH. Apenas a coluna cromatográfica regenerada pela adição de NaOH a 1% apresentou comportamento atípico às demais, com valores de pH bastante altos e pouco variáveis durante todo o intervalo de coleta.

Para fins de potabilidade, a regeneração da coluna utilizando hidróxido de sódio, NaOH a 2% seria a mais adequada, resultando em valores de pH mais próximos ao estabelecido para o consumo humano.

O comportamento da condutividade obedeceu uma certa linearidade, observada para todas as regenerações. Para todos os testes, a condutividade medida pelo aparelho se encontrava na unidade de $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ até os 30,0 mL, decaindo para unidades de $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ nos 70 mL seguintes, intervalo no qual a condutividade chega próximo a zero e, em seguida, se estabiliza. Foi necessária a realização de conversões para a mesma unidade, a fim de facilitar a análise dos valores obtidos. Notou-se também que as diminuições menos e mais significativas no intervalo dos primeiros 30 mL ocorreram nas regenerações utilizando solução básica a 1% e 4%, respectivamente. A condutividade apresentou-se mais alta nos testes da regeneração na qual se utilizou solução básica a 4% e mais baixa nos testes da regeneração na qual se utilizou solução básica a 3%, embora, em todos os testes, este parâmetro tenha se estabilizado em valores muito próximos a zero, na ordem de $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

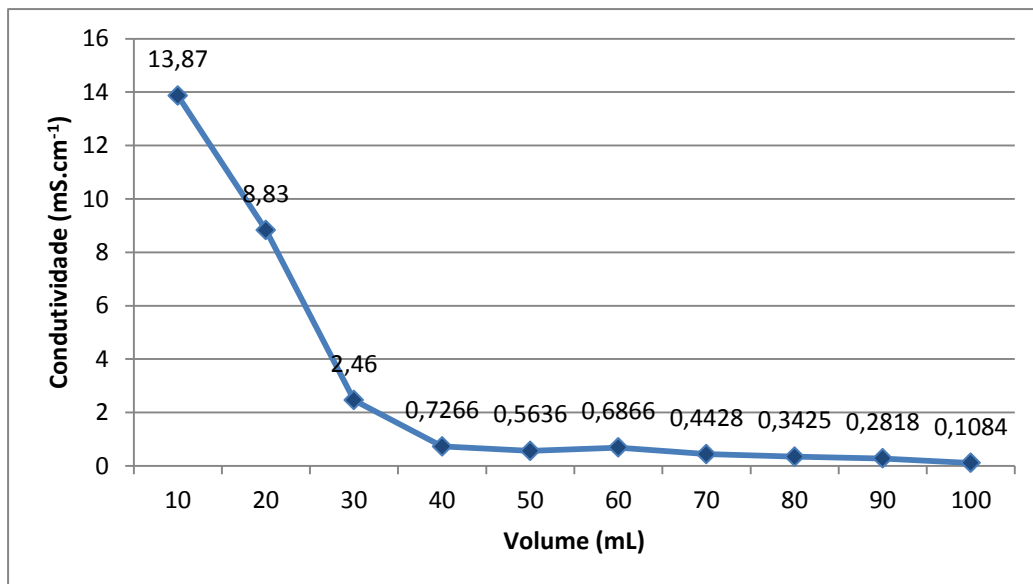


Gráfico 9 - Condutividade da água destilada a cada 10 mL após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 1%

Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

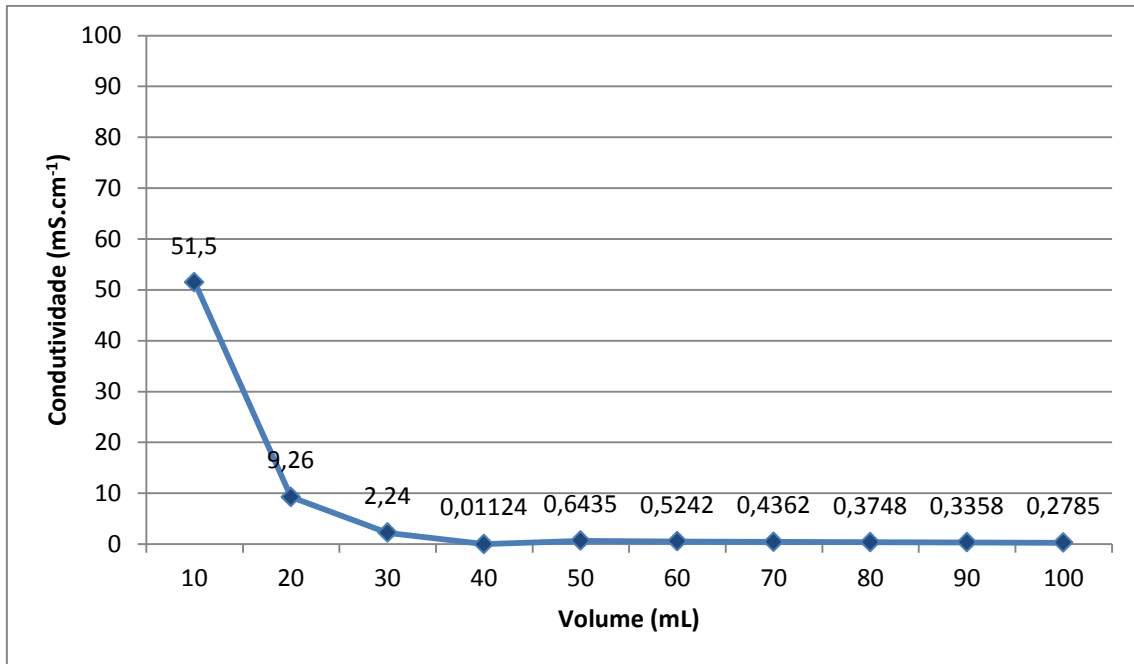


Gráfico 10 - Condutividade da água destilada a cada 10 mL após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 2%

Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

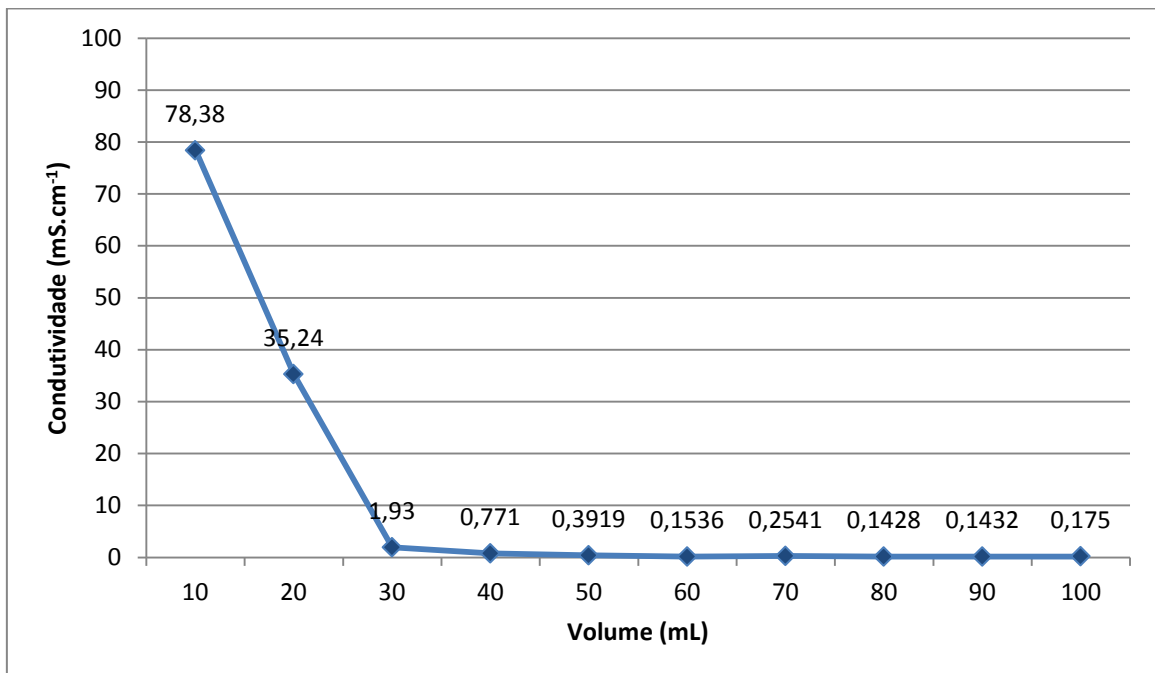


Gráfico 11 - Condutividade da água destilada a cada 10 mL após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 3%

Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

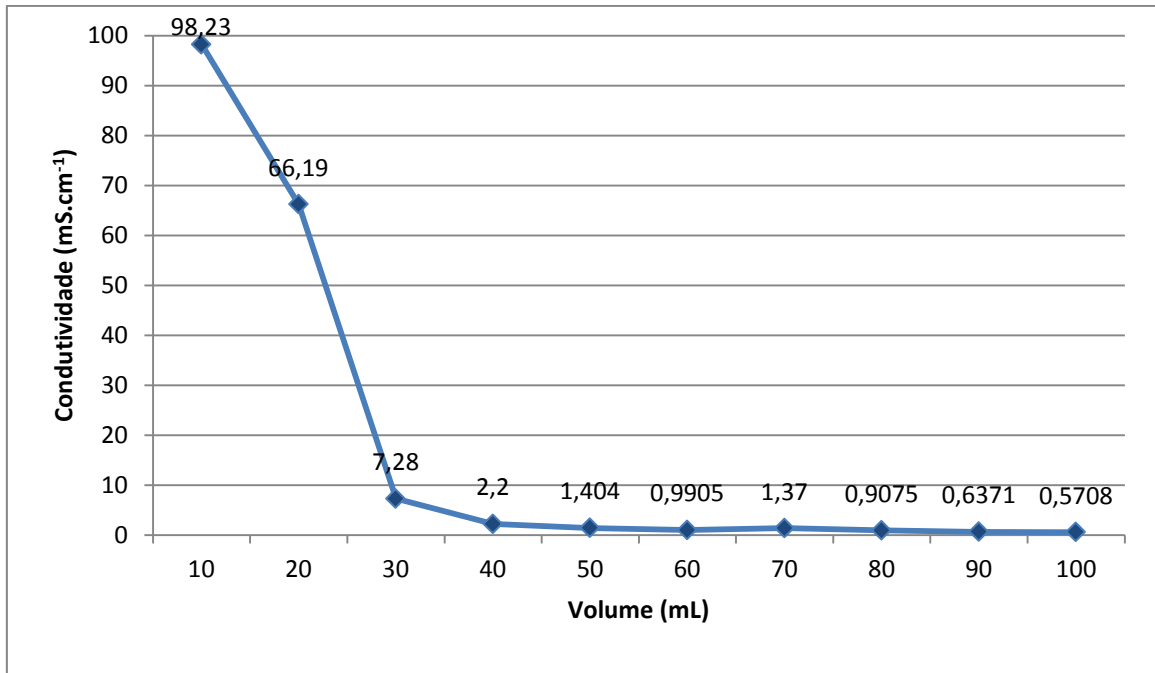


Gráfico 12 - Condutividade da água destilada a cada 10 mL após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 4%

Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

5.1.3 Estudo 2: Análises com amostra real

5.1.3.1 Análises de pH e Condutividade em diferentes colunas, regeneradas com soluções de NaOH a diferentes concentrações (1%, 2%, 3% e 4%)

Tendo estabelecido um método analítico, através de testes com água destilada, reproduziu-se os mesmos testes para a amostra real.

Para a amostra em questão, foram medidos os mesmos parâmetros físico-químicos, antes da passagem pela coluna de troca iônica, os quais apresentaram um valor de pH = 5,56 e condutividade 181,85 mS.cm⁻¹, não sendo necessários testes que comparassem estes parâmetros antes e após a passagem pela coluna cromatográfica, uma vez que já havia sido estabelecido o caráter ácido da resina e a necessidade de ser regenerada com solução de hidróxido de sódio, NaOH.

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos da água do “Poço 1”

pH	Condutividade (mS.cm ⁻¹)
5.56	181.85

Fonte - Dados pessoais da pesquisa

Para todos os testes de regeneração, os valores de pH medidos se apresentaram bastante estáveis (Gráficos 13 a 16), com pouca variância entre um intervalo e outro. Este resultado deve-se, provavelmente, a uma saturação dos grupos ativos da resina, causada pela regeneração com NaOH, causando, desta forma uma diminuição dos grupos sulfonato ativos.

Devido ao caráter altíssimo de alcalinidade alcançado pela água neste teste, pôde-se concluir que não se apresenta ideal para o consumo humano e que o melhor resultado, neste sentido, foi obtido na regeneração com NaOH a 1% (Gráfico 13).

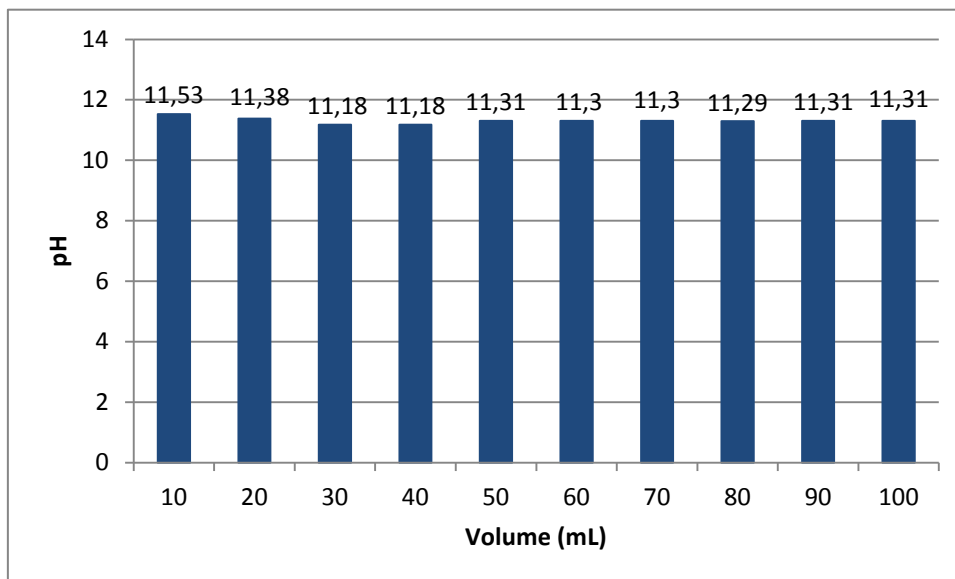


Gráfico 13 - pH da água (amostra real) após passar por coluna de troca iônica regenerada pela adição de solução de NaOH a 1%

Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

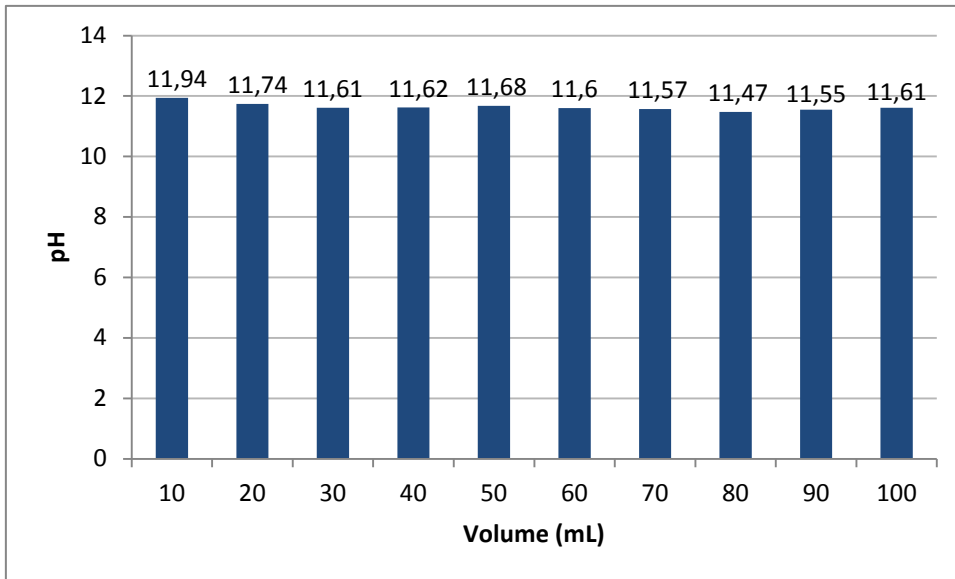


Gráfico 14 - pH da água (amostra real) após passar por coluna de troca iônica, regenerada pela adição de NaOH a 2%

Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

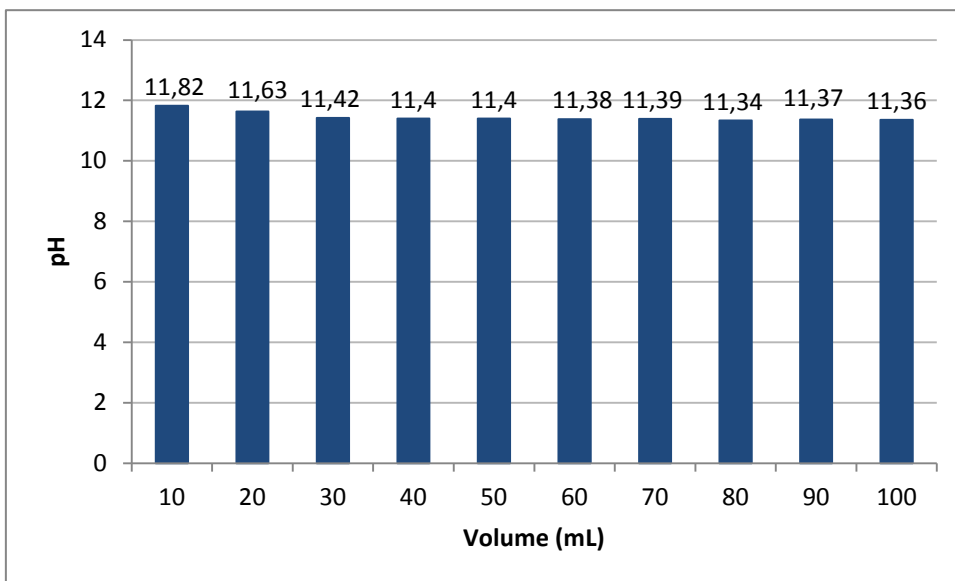


Gráfico 15 - pH da água (amostra real) após passar por coluna de troca iônica, regenerada pela adição de NaOH a 3%

Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

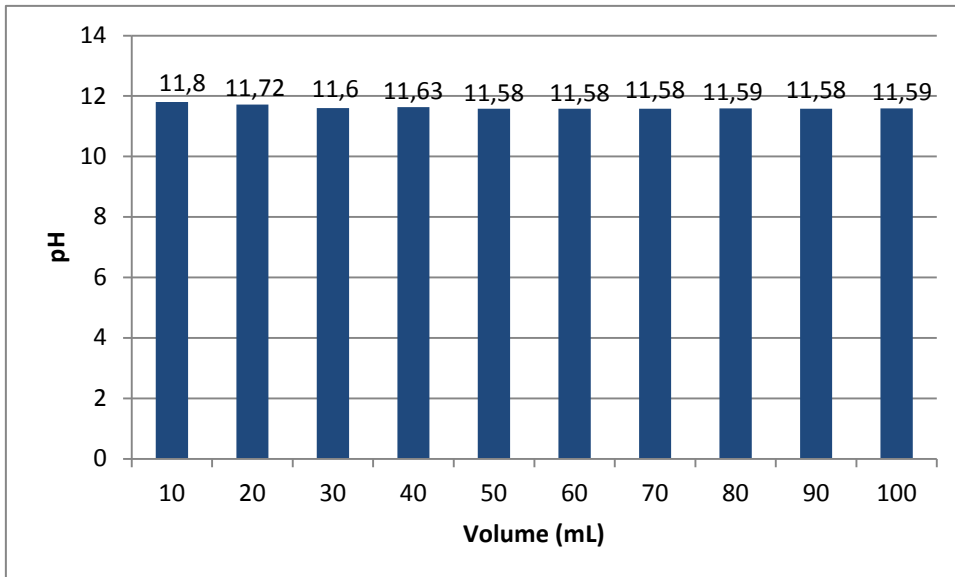


Gráfico 16 - pH da água (amostra real) após passar por coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 4%

Fonte - Dados pessoais da pesquisa

As condutividades também se encontraram bastante baixas, em ambas as colunas regeneradas (Gráficos 17 a 20). Nas regenerações com NaOH a 2% e 3%, foi possível observar essa diminuição mais eficientemente, uma vez que a medição dos primeiros 10 mL indicava uma condutividade ligeiramente mais alta, comparada aos resultados subsequentes, os quais decaíram. Não existe na legislação o estabelecimento do valor máximo permitido para a condutividade, mas, sabe-se que esta propriedade é uma expressão numérica da capacidade de uma água conduzir corrente elétrica e depende da concentração e natureza de várias espécies iônicas presentes em solução (CETESB, 2007). A condutividade é utilizada também como indicador de poluição, pois mede a concentração de íons dissolvidos, funcionando como parâmetro para avaliar o grau de euforização e poluentes da água (PÁDUA, 1998).

Na Figura 12 apresentam-se intervalos de medição da condutividade da água, os quais indicam uma faixa de $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para a água potável, adequada para o consumo humano. Valores de condutividade maiores do que este são característicos de águas provenientes de ambientes geralmente impactados.



Figura12 - Intervalos de medição de condutividade

Fonte - <http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/palestras/PauloP.pdf>.

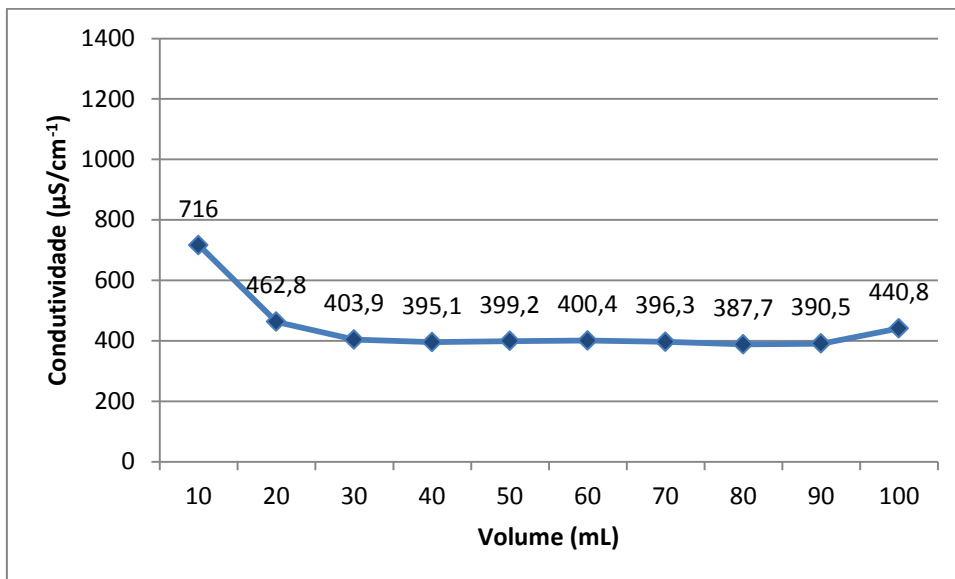


Gráfico 17 - Condutividade da amostra real após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 1%

Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

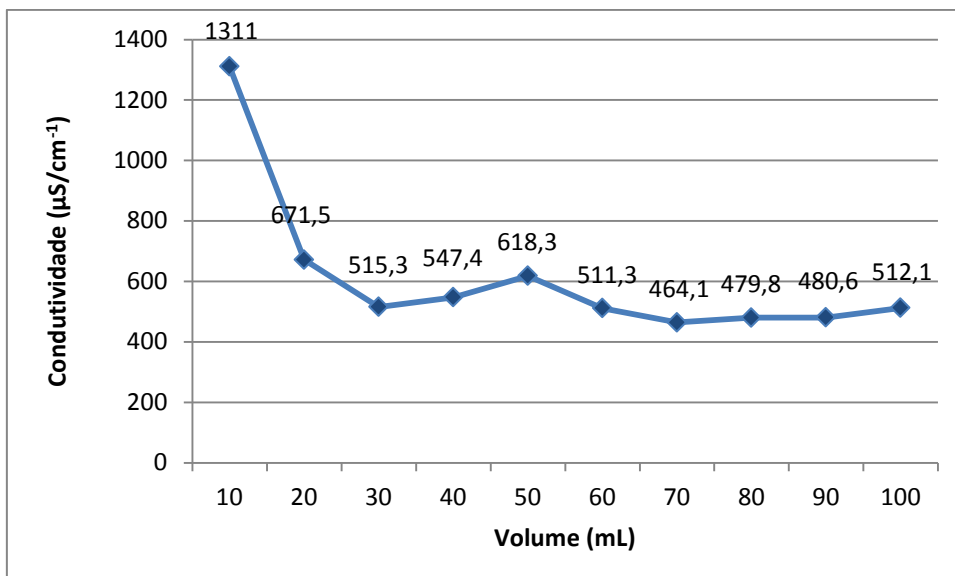


Gráfico 18 - Condutividade da amostra real após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 2%

Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

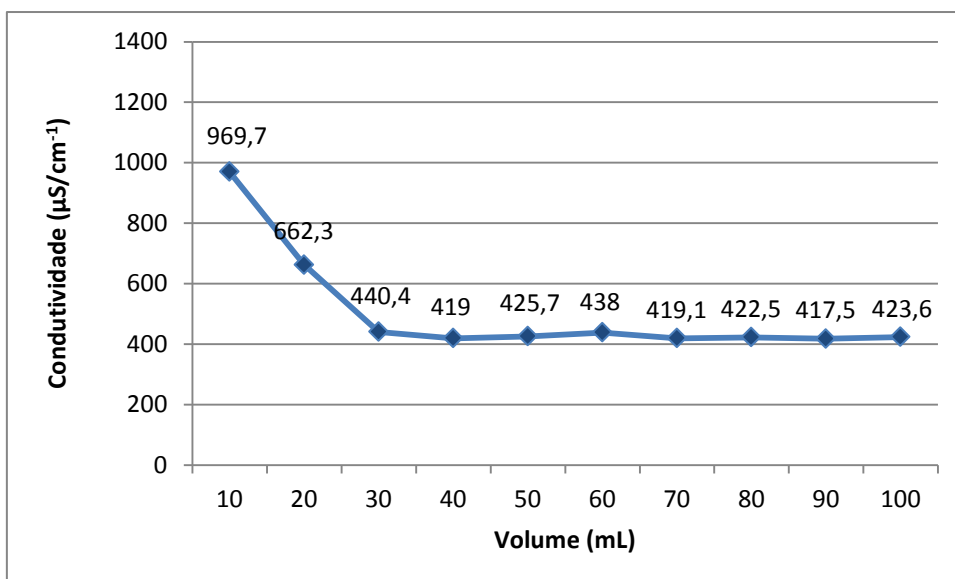


Gráfico 19 - Condutividade da amostra real após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 3%

Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

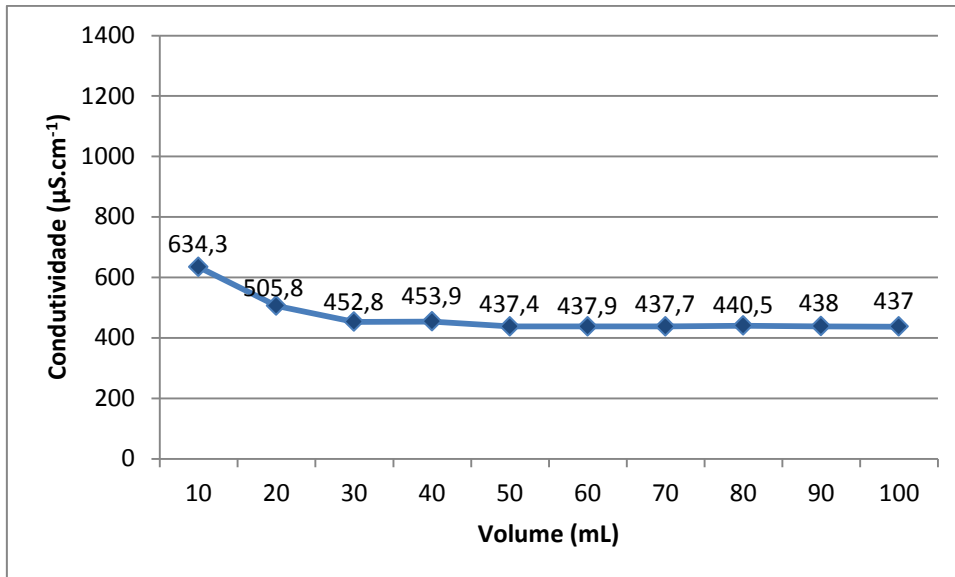


Gráfico 20 - Condutividade da amostra real após passar pela coluna de troca iônica, regenerada pela adição de solução de NaOH a 4%

Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

5.1.4 Estudo da dureza da água do “Poço 1”

A água dura contém uma grande quantidade de sais cálcio, magnésio e ferro. Cátions da água dura e ânions dos ácidos graxos do sabão combinam-se, formando sais insolúveis, espécies de crostas de sabão, os quais, em águas que apresentam elevadas durezas, podem se apresentar ainda como anéis cinza ao redor de pias e banheiras.

Este parâmetro foi determinado a partir da Volumetria de Complexação, escolhendo o murexida como indicador de íon metálico e adicionando 6 mL de NaOH a 4% aos 200 mL de água coletados após passar pela coluna cromatográfica.

A coloração rosa que resulta da adição da solução alcalina e do indicador murexida, é atribuída à formação do complexo cálcio murexida, ilustrada na Figura 13.

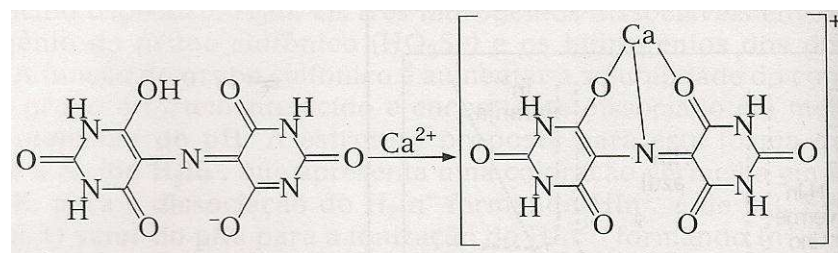
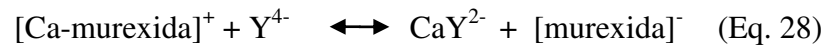


Figura 13 - Formação de complexo cálcio -EDTA

Fonte - BACCAN, et al, 2001



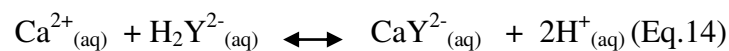
Na titulação da solução alcalina com EDTA, os íons de cátions livres são primeiramente complexados e no ponto de viragem, o cálcio é removido do complexo Ca-murexida, no momento em que pode ser observada a mudança da coloração rosa para a violeta (Figura 14).



Figura14 - Solução de H₂O + NaOH + indicador (antes) e Ponto final da Complexação (Ponto de viragem)

Fonte - Dados pessoais da pesquisa

Na titulação de íons cálcio (Eq. 14) formam-se complexos relativamente estáveis e menos estáveis para íons magnésio (Eq. 29):



Na titulação de solução contendo íons Mg²⁺ e Ca²⁺, na presença de um indicador de íon metálico, como o murexida, o complexante reage primeiro com os íons cálcio livres, depois com os íons magnésio livres e por fim, com o complexo magnésio-indicador, o qual é mais estável.

O complexo magnésio-EDTA (MgY^{2-}) e a solução que contém os íons cálcio tem a reação apresentada na Equação 15.



Os volumes médios de EDTA gastos para a determinação da dureza de cada alíquota de água coletada nas quatro colunas estão explicitados no Gráfico 21. Para os 200 mL de água coletados da resina regenerada com NaOH a 1%, foram gastos 0,733 mL de EDTA. Este volume tende a diminuir tendo em vista o aumento da concentração de NaOH utilizado na regeneração da resina, chegando a ser gastos apenas 0,1 mL de EDTA para titular os 200 mL de água coletados da resina regenerada com NaOH a 4%.

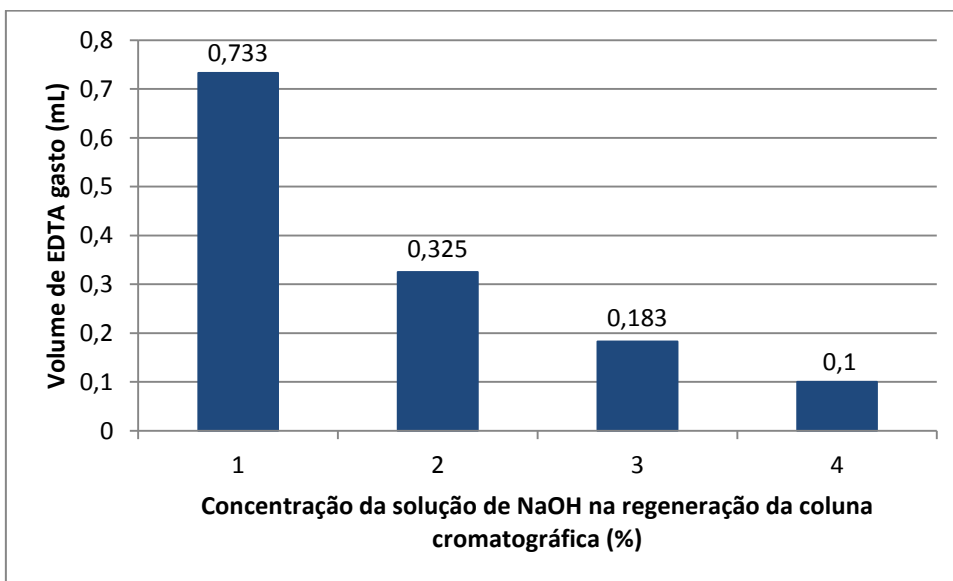


Gráfico 21 - Volume de EDTA gasto na Volumetria de Complexação para determinação da dureza da amostra
Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

Para a determinação da dureza da amostra antes do tratamento pela resina de troca iônica, o volume de EDTA gasto na titulação foi de 7 mL. Comparado aos volumes de EDTA gastos (Gráfico 22) para titular a amostra, notou-se que são necessários volumes bastantes inferiores para titular a mesma amostra que passou pela coluna cromatográfica após regeneração com solução alcalina.

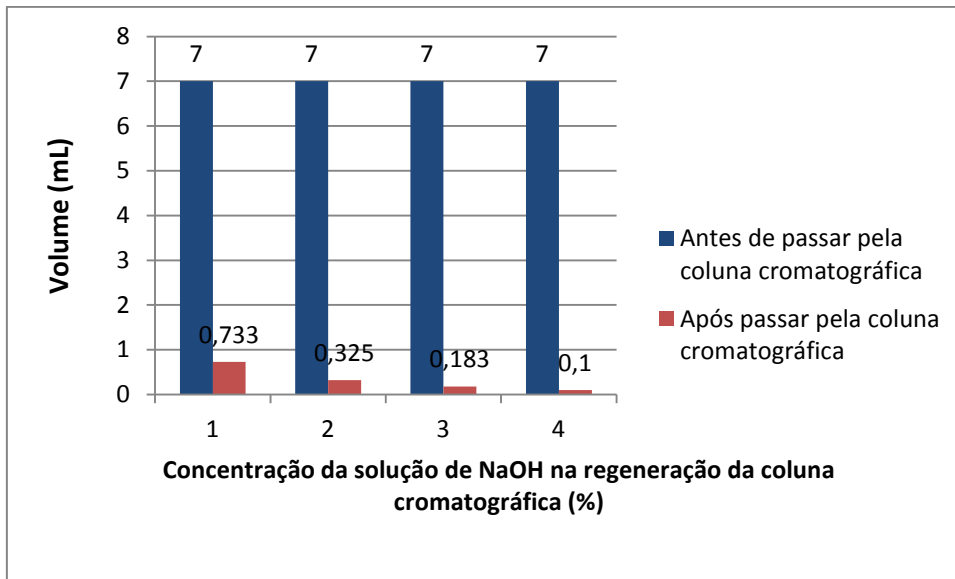


Gráfico 22 - Comparativo dos volumes gastos na Volumetria de Complexação
Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

A dureza foi calculada em termos da dureza total, expressa por:

$$D = \frac{[C_{EDTA} \times V_{EDTA} \times MM_{CaCO_3}]}{V_{\text{água}}} \times 1000 \quad (\text{Eq.30})$$

Neste cálculo, a dureza deve ser considerada em termos de íons Ca^{2+} , formados a partir da dissolução do $CaCO_3$ e é expressa em mg por litro (mg/L).

Antes de passar pela resina regenerada, a dureza calculada para a amostra foi de 70,063 mg de $CaCO_3/L$.

Os resultados obtidos para as regenerações com NaOH a 1%, 2%, 3% e 4%, expressos no Gráfico 23, explicitam uma crescente diminuição da dureza neste intervalo.

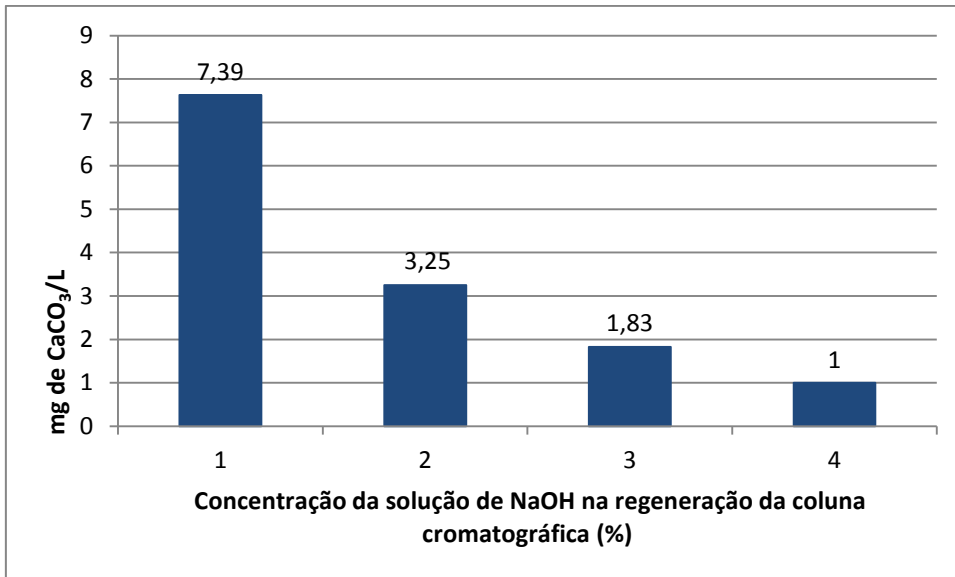


Gráfico 23 - Dureza média da amostra de água, após passar por colunas com diferentes concentrações de hidróxido de sódio

Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

Comparados aos valores de dureza desta amostra antes de passar pelas colunas com a resina regenerada, evidencia-se a enorme eficácia da cromatografia iônica no processo de abrandamento.

De acordo com a classificação da dureza das águas, chegou-se à conclusão de que a água, que antes obtinha uma dureza considerada média, passou a ser uma água classificada como muito mole, após ser tratada com a resina regenerada, no processo de troca iônica.

Quadro 3: Classificação da dureza das águas

Dureza (ppm CaCO ₃)	Classificação
< 15	Água muito mole
15 - 50	Água mole
50 - 100	Água de dureza média
100 - 200	Água dura
> 200	Água muito dura

Fonte: EATON, 1995

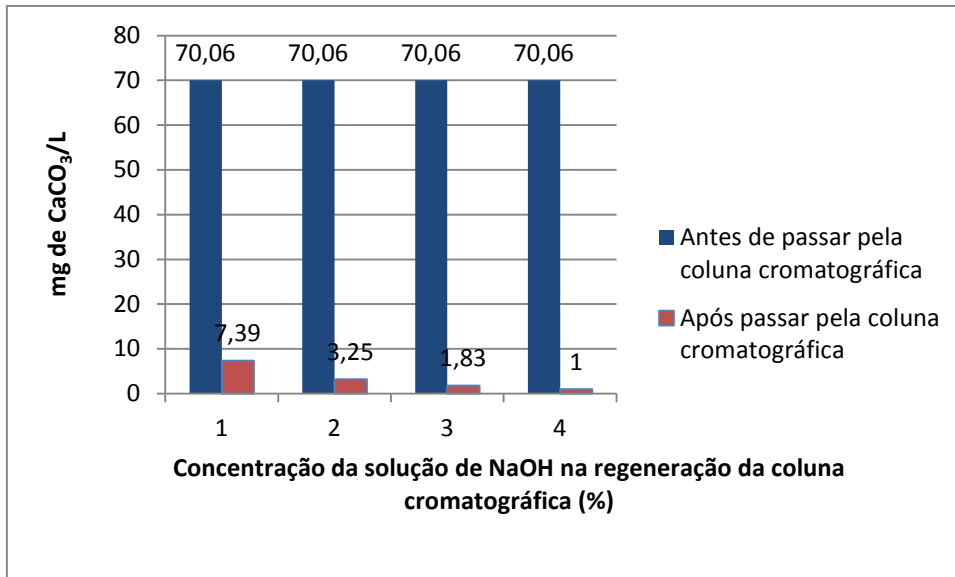


Gráfico 24 - Comparativo do parâmetro da dureza da amostra antes e após passar pelas colunas cromatográficas regeneradas por hidróxido de sódio a diferentes concentrações

Fonte - Dados pessoais da pesquisa.

Conclui-se que o aumento da concentração de hidróxido de sódio, NaOH, na regeneração da resina, contribui para um amplo abrandamento, resultando em uma água praticamente ausente de íons Mg^{2+} e Ca^{2+} .

É importante considerar que a referida amostra possuía uma dureza considerada média, a qual se encontra adequada aos valores permitidos na legislação. A troca iônica mostra-se, portanto, bastante eficiente, visto que a resina é capaz de abrandar águas, mesmo aquelas com uma diminuta presença de íons carbonato.

A utilização da troca iônica neste problema permite que íons de cálcio, magnésio e ferro sejam trocados por íons de sódio, que, por sua vez, formarão sais solúveis com ácidos graxos. A água, contendo uma determinada concentração de sal presente, percorre a coluna cromatográfica, de modo que os sítios da resina são ocupados por íons Na^+ , tornando a água amolecida. O desempenho dos sabões na água mole torna-se, assim, mais efetivo, uma vez que se mantém dispersos, ao invés de precipitarem. A presença de íons Na^+ na resina é devida à prévia regeneração da resina com NaCl, que tem como objetivo a obtenção de uma resina limpa e com capacidade de abrandamento.

6 CONCLUSÕES

Os estudos foram divididos em duas etapas, nas quais foram realizados, inicialmente, testes com água destilada, a fim de estabelecer um método analítico para a regeneração da resina.

Com bases nos dados deste primeiro teste, notou-se que a resina mista possui um caráter ácido, característico de resinas constituídas por grupos sulfonato, fornecendo indicativos do aumento da acidez e condutividade da amostra. O tratamento da resina através da regeneração com hidróxido de sódio, NaOH, a 5% mostrou-se como uma alternativa à diminuição da acidez e condutividade da água. Para uma análise do comportamento dos parâmetros físico-químicos deste estudo, foram realizadas medidas de pH e condutividade, de 100 mL da amostra, em um intervalo de 10 mL, para se levantar análises referentes ao processo de permutação iônica após a regeneração da resina com solução alcalina.

A montagem de quatro colunas de troca de íons, para testes de regeneração com NaOH a 1%, 2%, 3% e 4% constituiu a construção de uma metodologia que possibilitou um estudo mais detalhado da capacidade de troca iônica, o qual foi aplicado à água destilada e à amostra real. Tendo em vista os padrões de potabilidade estabelecidos pela legislação, observou-se que a regeneração com NaOH a 2% tem um melhor desempenho frente às outras regenerações, uma vez que a amostra conseguiu ter seu pH praticamente estabilizado em 8,9 (Gráfico 6), um valor mais próximo do intervalo requerido para o consumo humano, que está compreendido entre 6,0 e 9,0. As condutividades diminuiram significativamente, da ordem de Mili Siemens por centímetro ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) para Micro Siemens por centímetro ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

A amostra real, submetida aos mesmos testes, apresentou um nível de basicidade bastante elevado, acima do permitido para o consumo humano e, neste sentido, o melhor resultado foi obtido na regeneração com NaOH a 1%, na qual o pH se estabilizou em 11,31. Em relação à condutividade, os valores obtidos encontraram-se compreendidos entre $300\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $500\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

A cromatografia de troca iônica mostra-se uma excelente técnica no abrandamento de águas e a resina mista obteve uma excelente capacidade de adsorção, retendo íons responsáveis pela dureza de águas de dureza média, como no caso da referida matriz. Nota-se que o aumento da concentração de hidróxido de sódio, NaOH, na regeneração da resina, contribui para um amplo abrandamento, resultando em uma água praticamente ausente de íons

Mg^{2+} e Ca^{2+} , com valores de dureza menores do que 15 mg de $CaCO_3/L$, característicos de águas muito moles.

Como proposta de estudos futuros, a pesquisa aponta para a necessidade de ampliar a caracterização desta amostra e diminuir o pH, que adquiriu um caráter bastante básico, devido ao processo de regeneração adotado no estudo.

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P.; LORETTA, J. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 2ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2001
- BACCAN, et al. .; **Química Analítica Quantitativa Elementar**, 3ª edição, Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo - SP, 2001
- BAIRD, C. **Química ambiental**, 2ª edição, Porto Alegre: Bookman, 2002
- BRASIL, Ministério da Saúde. **Portaria n.º518, de 25 de março de 2004**. Dispõe sobre normas de potabilidade de água para o consumo humano. Brasília: SVS, 2004.
- BRASIL, Fundação Nacional de Saúde. **Manual Prático de Análise de Água**. Brasília: Funasa, 2006.
- CARMO, M.S.; BOAVENTURA, G.R.; OLIVEIRA E.C. **Geoquímica das águas da bacia hidrográfica do rio Descoberto, Brasília/DF – Brasil**. *Química Nova*, v.28, n.4, p.565-574, 2005.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**, Campinas, Editora Unicamp, 2006
- EWING, G.W. **Métodos Instrumentais de Análise Química** vol.1 - Editora Edgard Blücher, 2002
- EWING, G.W. **Métodos Instrumentais de Análise Química** vol.2 - Editora Edgard Blücher, 2002
- FIORUCCI, A.R.; SOARES, M.H.F.B.; CAVALHEIRO, E.T.G. **O conceito de Solução Tampão**. Disponível em <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc13/v13a04.pdf>, acessado em 22/10/11
- GRASSI, M. T. **As águas do planeta Terra**. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/01/água.pdf>. Acessado em 18/08/11
- HARRIS, C. D. **Análise Química Quantitativa**. Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2001
- KUYA, A.S et al. **Um experimento-charada usando data-show e resinas de troca iônica**, *Química Nova*, Vol. 26, No. 6, 960-965, 2003
- LEITE, F. **Práticas de Química Analítica**. 3ª ed. Campinas: Editora Átoma e Alínea, 2008
- LEHNINGER, Albert Lester. **Lehninger. Princípios de Bioquímica**; coordenação da tradução Arnaldo Antônio Simões, Wilson Roberto Navega Lodi. 4ª ed. São Paulo: Sarvier, 2006

MARQUES, M.N. **Cromatografia de íons aplicada na especiação de cromo hexavalente em amostras de interesse ambiental**. Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 1999

MELO, S.J.; SANTOS, A.N.S.; SILVA, D.D. **Estudo Analítico de Propriedades Físico-Químicas da Água de Abastecimento do Município de Cuité-PB**. Anais da 62^a Reunião Anual da SBPC. Natal, 2010

MORTIMER, E. F; **Química para o ensino médio**, 1^a Ed., São Paulo: Scipione, 2002

PÁDUA, D. M. C; et al. **Efeito da densidade de lotação e renovação da água no desenvolvimento do pacu, *Piaractus Mesopotamicus***. 28. Goiânia: CERGRAF, 1998

SILVA, J. I. S et al, **Regeneração de resinas trocadoras de íons utilizando ácido sulfúrico e hidróxido de sódio**. 2^o Encontro Nacional de Tecnologia Química – ETEQUIN, 2009

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de química analítica**, 8^a Ed., São Paulo: Cengage Learning, 2008

SKOOG, D. A.; HOLLER, F.J; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental**, 5^a ed. São Paulo: Bookman, 2002

VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**, 6^o Ed., São Paulo: Mestre Jou, 2002