

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**ANA CARLA SOUZA ARAUJO  
CRISTINA DE SOUZA BOTELHO**

**REMOÇÃO DE DUREZA CÁLCICA UTILIZANDO PROCESSO DE TROCA IÔNICA**

**MEDIANEIRA**

**2022**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**ANA CARLA SOUZA ARAUJO**  
**CRISTINA DE SOUZA BOTELHO**

## **REMOÇÃO DE DUREZA CÁLCICA UTILIZANDO PROCESSO DE TROCA IÔNICA**

### **REMOVAL OF CYLCIC HARDNESS USING ION EXCHANGE PROCESS**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental do Curso da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Prof. Dr. Eduardo Borges Lied.

**MEDIANEIRA**

**2022**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**ANA CARLA SOUZA ARAUJO  
CRISTINA DE SOUZA BOTELHO**

## **REMOÇÃO DE DUREZA CÁLCICA UTILIZANDO PROCESSO DE TROCA IÔNICA**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental do Curso da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de Aprovação: 25 de agosto de 2022

---

Fábio Orssatto  
Professor Doutor em Engenharia Agrícola - Recursos Hídricos e Saneamento  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Ismael Laurindo Costa Junior  
Professor Doutor em Química  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**MEDIANEIRA  
2022**

Dedicamos este trabalho à família, pelos momentos  
de ausência.

## AGRADECIMENTO

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo Borges Lied, pelos ensinamentos em sala de aula, em laboratório pela iniciação científica, pela orientação não somente aqui no Trabalho de Conclusão de Curso, mas também em toda a minha trajetória inicial profissional. Seus conselhos e atitudes, me trouxeram inspirações para ser uma profissional e uma pessoa cada vez melhor.

Agradeço à minha família e amigos que me incentivaram a estudar desde o início. Principalmente à minha mãe, Luciene, que não está mais presente em vida e a minha madrinha, Enezia, que assumiu o papel da minha mãe a partir disso. Ao meu namorado, Lucas, por todo apoio e compartilhamento de vida comigo.

Aos meus amigos da faculdade que estavam do meu lado na hora de estudar, para descontrair e para desabafar sobre as situações da vida. Principalmente, a minha dupla, Cristina, que esteve presente desde o início dessa trajetória acadêmica.

À cada professor e servidor da UTFPR-Medianeira que passou pela minha vida que me ajudou e me fez crescer profissional e pessoalmente.

E, ao meu gatinho Maurício, que me acompanhou com os seus miados e ronronados, me trazendo paz e forças para continuar.

A todos que contribuíram de alguma forma nessa trajetória, meus agradecimentos eternos.

Com amor a todos, Ana Carla Souza Araujo.

## AGRADECIMENTO

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo Borges Lied, pela disponibilidade em me orientar, por suas contribuições teóricas, contribuindo para o meu desenvolvimento e conhecimento profissional.

Agradeço ao meu esposo, Rafael, pelo apoio, pois é de grande importância essa conquista. E aos meus familiares que sempre me apoiaram e me motivaram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos da faculdade, pelas conversas, conselhos e ajudas em tantos momentos. E a minha dupla, Ana Carla, que sempre teve uma energia incrível em realizar esse trabalho desde o início até a conclusão, e por todo apoio durante a minha trajetória acadêmica.

A UTFPR-MD por disponibilizar os laboratórios para realização dos testes e análises, e a UNILA que auxiliaram com as análises de MEV, EDS, FTIR, Fisissorção de Nitrogênio e Granulometria a Laser. Aos professores que também são responsáveis por minha formação.

Por fim, agradeço a todos que, de qualquer maneira, estiveram envolvidos neste trabalho e torceram pelo sucesso dele.

Cristina de Souza Botelho.

“Ninguém caminha sem aprender a caminhar,  
sem aprender a fazer o caminho caminhando,  
refazendo e retocando o sonho pelo qual se pôs a  
caminhar.”

(FREIRE, Paulo. *Pedagogia da Esperança*, 1997)

## RESUMO

Neste trabalho foi estudada a adsorção de Cálcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ) em resina catiônica da marca Amberlite IR- 120. Experimentos de equilíbrio e cinética foram realizados para determinar o efeito da massa de resina (10 a 200 mg), agitação (100 a 230 RPM), concentração inicial (50 a 250  $\text{mg L}^{-1}$ ) e temperatura (15 a 45°C) na eficiência de remoção. Para os estudos de equilíbrio e cinética de adsorção, modelos não lineares combinados com funções de erro, como coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e soma quadrática dos resíduos (SQR) foram usados para avaliar a compatibilidade entre os modelos cinéticos (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich) e equações de adsorção de isoterma (Langmuir e Freundlich). A resina IR-120 foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV-EDS), granulometria a laser, isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (BET) e espectroscopia no infravermelho com reflexão total atenuada (ATR-FTIR). Por meio do modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção  $\text{Ca}^{+2}$  foi calculada em 150  $\text{mg g}^{-1}$ . De acordo com os valores de  $R^2$  dos modelos cinéticos, pode-se concluir que o modelo de pseudo-primeira ordem mostrou o melhor ajuste para todos os dados experimentais. Os ensaios indicaram as melhores condições como sendo: temperatura de 25°C, massa de 0,12 g de resina e agitação de 230 RPM. Os resultados sugerem que IR-120 pode ser um adsorvente promissor para a remoção de  $\text{Ca}^{+2}$ .

**Palavras-chave:** Dureza da água. Resina catiônica. Abrandamento.



## ABSTRACT

In this work, the adsorption of Calcium ( $\text{Ca}^{+2}$ ) in cationic resin of the brand Amberlite IR-120 was studied. Equilibrium and kinetics experiments were carried out to determine the effect of resin mass (10 to 200 mg), agitation (100 to RPM), initial concentration (50 to 250 mg L<sup>-1</sup>) and temperature (15 to 45°C) on the removal efficiency. For the studies of equilibrium and adsorption kinetics, non-linear models combined with error functions, such as coefficient of determination ( $R^2$ ) and squared sum of residues (SQR) were used to evaluate compatibility between kinetic models (pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich) and isothermal adsorption equations (Langmuir and Freundlich). The IR-120 resin was characterized by scanning electron microscopy with X-ray energy dispersion spectroscopy (SEM-EDS), laser granulometry, nitrogen adsorption-desorption isotherms (BET) and infrared spectroscopy with attenuated total reflection (ATR-FTIR). Using the Langmuir model, the maximum  $\text{Ca}^{+2}$  adsorption capacity was calculated at 150 mg g<sup>-1</sup>. According to the  $R^2$  values of the kinetic models, it can be concluded that the pseudo-first order model showed the best fit for all experimental data. The tests indicated the best conditions as: temperature of 25°C, mass of 0.12 g of resin and agitation of 230 RPM. The results suggest that IR-120 can be a promising adsorbent for  $\text{Ca}^{+2}$  removal.

**Keywords:** Water hardness. Cationic resin. Softening.

## LISTA DE FIGURA

Figura 1 - Estrutura de uma Resina em Gel e uma Resina Macroporosa.	22
Figura 2 - Estrutura de uma Resina de Troca iônica Porosa Ampliada.	22
Figura 3 - Reação de Copolimerização do Estireno com Divinilbenzeno.	24
Figura 4 - Fórmula estrutural do sal amônio quaternário com a hidroxila OH- retida.	25
Figura 5 - Fórmula estrutural dos Radicais de Resinas Aniônicas de Base Forte do Tipo 1 e 2.	25
Figura 6 - Mecanismo de remoção de $Ca^{+2}$ da resina catiônica na forma sódica.	26
Figura 7 - Fórmula química da Resina Catiônica Amberlite IR-120.	28
Figura 8 - Resina Catiônica Amberlite IR-120.	29
Figura 9 - (a) Resina catiônica Amberlite IR-120 e (b) Ensaio contendo a solução diluída e a resina catiônica na incubadora shaker.	34
Figura 10 - Imagens obtidas por Microscopia Óptica da Resina Catiônica Amberlite IR-120.	39
Figura 11 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da resina Amberlite IR-120 com níveis de ampliação de: (a) 100 $\times$ , (b) 300 $\times$ .	40
Figura 12 - Identificação elementar obtida por espectro EDS para amostras de IR-120 nos ensaios de remoção de $Ca^{+2}$ nos tempos de 1 e 150 min: (a) todos os elementos, (b) Na, (c) S e (d) Ca.	41
Figura 13 - Imagens de EDS que representam a distribuição do Cálcio (cor verde) ao longo do tempo de reação sobre resina catiônica Amberlite IR-120.	42
Figura 14 - Imagens de EDS que representam a distribuição do Sódio (cor vermelha) ao longo do tempo de reação sobre resina catiônica Amberlite IR-120.	43
Figura 15 - Espectroscopia de transmitância no infravermelho da amostra de resina IR-120.	44
Figura 16 - Fisissorção de $N_2$ a temperatura de 77 K da amostra de resina IR-120.	45
Figura 17 - Perfis de distribuição de (a) frequência e (b) frequência acumulada do diâmetro das partículas da resina Amberlite IR-120.	46
Figura 18 - Ajuste do modelo cinético de (a) pseudo-primeira ordem, (b) pseudo-segunda ordem, e (c) Elovich para diferentes condições de agitação. Condições fixadas: $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $T = 25^\circ\text{C}$ , $m = 0,12 \text{ g}$ .	52
Figura 19 - Ajuste do modelo cinético de (a) pseudo-primeira ordem, (b) pseudo-segunda ordem, e (c) Elovich para diferentes condições de temperatura. Condições fixadas: $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ Agitação = 230 rpm, $m = 0,12 \text{ g}$ .	54
Figura 20 - Ajuste do modelo cinético de (a) pseudo-primeira ordem, (b) pseudo-segunda ordem, e (c) Elovich para diferentes condições de concentração. Condições fixadas: $T = 25^\circ\text{C}$ , Agitação = 230 rpm, $m = 0,12 \text{ g}$ .	57
Figura 21 - Ajuste do modelo de isoterma de Langmuir e Freundlich para temperaturas de (a) $25^\circ\text{C}$ , e (b) $50^\circ\text{C}$ . Condições fixadas: Agitação = 230 rpm, $m = 0,12 \text{ g}$ .	58

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Classificação em Termos de Grau de Dureza da Água.	17
Tabela 2 - Classificação do Tamanho dos Poros, segundo a IUPAC.	23
Tabela 3 - Tipos de resinas e a faixa de pH em que atuam.	24
Tabela 4 - Propriedades da Resina Catiônica Amberlite IR-120.	28
Tabela 5 - Exemplos de uso da Resina Catiônica Amberlite IR-120 para remoção de cálcio e outros elementos.	30
Tabela 6 - Metodologias analíticas de caracterização da resina catiônica utilizada.	32
Tabela 7 - Resumo das Condições Experimentais dos Ensaios de Remoção de Ca <sup>2+</sup> .	36
Tabela 8 - Descrição sumária dos modelos isotérmicos não lineares.	37
Tabela 9 - Descrição sumária de equações cinéticas não lineares.	37
Tabela 10 - Teor percentual (% m/m) de elementos presentes na resina IR-120 nos diferentes tempos de reação de troca iônica.	42
Tabela 11 - Posições da banda de FTIR e atribuição sugerida.	44
Tabela 12 - Efeito da massa de adsorvente na eficiência de remoção de Ca <sup>2+</sup> para tempo de reação de 30 min.	48
Tabela 13 - Análise de Variância da remoção de Ca <sup>2+</sup> em função do efeito da massa para tempo de 30 min de reação.	49
Tabela 14 - Efeito da massa de adsorvente na eficiência de remoção de Ca <sup>2+</sup> para tempo de reação de 90 min.	49
Tabela 15 - Análise de Variância da remoção de Ca <sup>2+</sup> em função do efeito da massa para tempo de 90 min de reação.	49
Tabela 16 - Ensaio da Agitação para 100, 150 e 230 rpm.	50
Tabela 17 - Parâmetros cinéticos para adsorção de Ca <sup>2+</sup> na resina catiônica IR-120 em diferentes valores de agitação.	51
Tabela 18 - Resultados dos ensaios do efeito da temperatura.	53
Tabela 19 - Parâmetros cinéticos para adsorção de Ca <sup>2+</sup> na resina catiônica IR-120 em diferentes valores de temperatura.	54
Tabela 20 - Resultados dos ensaios do efeito da concentração inicial.	56
Tabela 21 - Parâmetros cinéticos para adsorção de Ca <sup>2+</sup> na resina catiônica IR-120 em diferentes valores de temperatura.	58
Tabela 22 - Isotermas calculadas e parâmetros de regressão.	59

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>17</b>
<b>3.1 Dureza da Água</b>	<b>17</b>
<b>3.2 Tecnologias para Remoção da Dureza na Água</b>	<b>19</b>
3.2.1 Filtração por Membranas	19
3.2.2 Precipitação Química	20
3.2.3 Carvão Ativado	21
<b>3.3 Processo por Troca Iônica</b>	<b>21</b>
<b>3.4 Resina Catiônica Amberlite IR-120</b>	<b>27</b>
<b>3.5 Exemplos de Estudos Utilizando Processo Por Troca Iônica</b>	<b>29</b>
<b>4 METODOLOGIA</b>	<b>31</b>
<b>4.1 Características Físico-Químicas da Resina Catiônica Amberlite IR-120</b>	<b>31</b>
4.1.1 Microscopia Óptica	31
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	31
4.1.3 Sedimentometria de Raios-X	31
4.1.4 Fisissorção de Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	32
4.1.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	32
4.1.6 Resumo das Análises de Caracterização da Resina IR-120	32
<b>4.2 Estudo do Efeito dos Parâmetros Sobre a Eficiência na Remoção do Íon Ca<sup>+2</sup></b>	<b>33</b>
4.2.1 Solução padrão de Cálcio e Determinações Analíticas	33
4.2.2 Ensaio em Batelada	33
4.2.3 Ensaio do Efeito da Massa de Resina	34
4.2.4 Ensaio do Efeito da Agitação	35
4.2.5 Ensaio do Efeito da Temperatura	35
4.2.6 Ensaio do Efeito da Concentração Inicial de Cálcio	35
4.2.7 Resumo das Condições de Ensaio Experimentais de Troca Iônica	36
<b>4.3 Modelagem Matemática</b>	<b>36</b>
4.3.1 Estudo de Equilíbrio (Isoterma de Adsorção)	36
4.3.2 Estudo Cinético	37
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>39</b>
<b>5.1 Características Físico-Químicas da Resina Amberlite IR-120</b>	<b>39</b>

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
5.1.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)	40
5.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	44
5.1.4 Fisissorção de N <sub>2</sub>	45
5.1.5 Sedimentometria de Raios-X	46
<b>5.2 Efeitos dos Parâmetros na Remoção do Íon Ca<sup>+2</sup></b>	<b>48</b>
5.2.1 Efeito da Massa	48
5.2.2 Efeito da Agitação	50
5.2.3 Efeito da Temperatura	53
5.2.4 Efeito da Concentração Inicial	55
5.2.5 Isoterma de Adsorção	58
<b>6 CONCLUSÃO</b>	<b>61</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>62</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural imprescindível ao processo evolutivo do ser humano. Seu protagonismo vai desde às necessidades fisiológicas até a exploração da mesma como um insumo para produtos finais, seja no setor energético, agrícola, industrial e entre outros. Contudo, o seu aproveitamento é proporcional à poluição causada, impactando em problemas ambientais e sendo necessária a busca de novos meios para captar água para a subsistência humana como, por exemplo, a exploração de águas subterrâneas, na qual contém um nível elevado de minerais, podendo ser chamada de dureza da água.

A dureza da água tem sua origem natural devido ao contato com o solo, onde a presença do Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ) dissolvido na água provoca a solução de sais pouco solúveis ou ainda, em depósitos subterrâneos, a água pode entrar em contato com o Calcário ( $\text{CaCO}_3$ ) ou a dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), passando a existir uma quantidade excessiva de íons  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . De forma artificial, pode ser desenvolvida no decurso das Estações de Tratamento de Água, através de correções de pH da água.

No entanto, esta dureza na água pode causar desde irritações na pele até provocar possíveis doenças renais, de acordo com estudos recentes. Além de poder acarretar acidentes industriais como corrosão e incrustação em tubulações ou explosão devido à presença desses minerais em caldeiras.

Em consonância desta problemática, legislações, normas e diretrizes ambientais estão cada vez mais sendo discutidas e implementadas para a melhor utilização deste recurso com segurança. A utilização da Portaria nº 888, de 4 de maio de 2021, pelo Ministério da Saúde é um exemplo, na qual estabelece padrão de potabilidade da água para o consumo humano. Já para a área industrial, a Norma Regulamentadora NR-13 regulamenta todas as operações que envolvam caldeiras e vasos de pressão que possam provocar acidentes.

Para a remoção parcial ou total dessa dureza na água, podem ser aplicadas tecnologias como a precipitação química, processos eletroquímicos, membranas de filtração, adsorção ou a troca iônica, sendo este último objeto de estudo do presente trabalho.

A troca iônica apresenta inúmeras vantagens devido à sua remoção total da dureza, até mesmo em baixas concentrações. Além da sua fácil operação, apresenta alta capacidade de regeneração das resinas, podendo contribuir para a economia do tratamento e, principalmente, pela não geração de subprodutos que possam causar impactos secundários ao meio ambiente.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar a remoção do íon Cálcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ) em solução aquosa utilizando resina catiônica da marca Amberlite IR-120.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Avaliar o efeito da concentração inicial de  $\text{Ca}^{+2}$ , temperatura, agitação, massa de adsorvente sobre o processo de remoção de  $\text{Ca}^{+2}$ ;
- Analisar as características químicas e físicas da resina de troca iônica;
- Analisar a cinética e o equilíbrio de adsorção na troca iônica estudada.



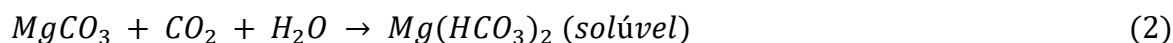
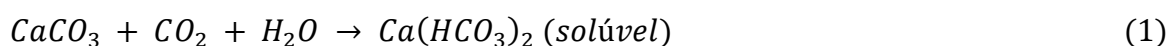
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Dureza da Água

Um dos parâmetros utilizados pelo Ministério da Saúde para a avaliação da água potável é a dureza total. A dureza total de uma amostra refere-se à concentração total de íons alcalino-terrosos na água, e é calculada através da soma do teor de íons cálcio e magnésio presentes na água, sendo expressa como número de equivalente de miligramas por litro ( $\text{mg L}^{-1}$ ); e pode apresentar características de ser temporária (dureza de carbonatos) ou permanente (dureza de não carbonatos). A dureza temporária pode ser muito reduzida pelo aquecimento; a permanente exige o uso de agentes químicos para o abrandamento da água. A dureza temporária é provocada pelos bicarbonatos de cálcio e de magnésio; a permanente é devida a sulfatos e cloretos de cálcio e de magnésio. Além da dureza, a água pode conter diferentes quantidades de sais de sódio, sílica, alumina, ferro ou manganês. O teor de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  em termos de  $\text{CaCO}_3$  representa o valor máximo permitido para água potável.

A principal fonte de dureza presente em águas subterrâneas, por exemplo, é através de sua passagem no solo, por meio da dissolução de rochas calcárias e pela reação do gás carbônico proveniente da atmosfera ou da decomposição de matéria orgânica com a água (VON SPERLING, 1996).

Blumberg e Netto (1956), apresentam, ainda, que o Magnésio pode ser encontrado em águas naturais em concentrações de 5 a 20% sobre o teor de Cálcio. Bem como as reações explicadas por Von Sperling (1996), através das equações 1 e 2 abaixo.



Segundo Richter e Netto (1991), a água pode ser classificada em termos do grau de dureza, como é representado na Tabela 1.

**Tabela 1 - Classificação em Termos de Grau de Dureza da Água.**

Classificação da Dureza da Água	$\text{mg L}^{-1}$ em $\text{CaCO}_3$
---------------------------------	---------------------------------------

Mole	< 50
Dureza Moderada	50 a 150
Dura	150 a 300
Muito Dura	> 300

**Fonte: Adaptado de Richter e Netto (1991)**

Ainda, segundo Piveli (2001) e Von Sperling (1996), a dureza é classificada quanto aos cátions e ânions associados. Enquanto o cátion associado é classificado em relação ao Cálcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ) e ao Magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), o ânion associado é classificado como temporário/carbonatada ou permanente/não carbonatada. Onde a dureza temporária é aquela que se associa a carbonatos ou bicarbonatos e são aquelas incrustadas em chuveiros, destiladores e outros equipamentos que envolvam água quente. Já a dureza permanente, ocorre quando associadas a sulfatos. Além dessas, há a dureza total, na qual é a soma das durezas temporárias e permanentes.

Blumberg e Netto (1956) afirmam que a dureza temporária pode facilmente ser removida por um simples processo de ebulição, enquanto a dureza permanente só poderá ser removida por um processo de tratamento adequado.

O Ministério da Saúde, através da Portaria nº 888, de 4 de maio de 2021, apresenta que a dureza total máxima permitida aos padrões de potabilidade exigidos é de  $500 \text{ mg L}^{-1}$ . O que, considerando a Tabela 1 adaptada por Richter e Netto (1991), é muito dura e, dependendo da utilização, pode provocar acidentes.

De acordo com Von Sperling (1996), a dureza é um parâmetro importante no controle do tratamento de água, estando relacionado com a coagulação, prevenção de corrosão e incrustação em tubulações e equipamentos. Quanto à saúde humana, há estudos pela comunidade científica da área onde buscam uma relação entre a “água mole” e a incidência de litíase renal (popularmente chamada de cálculo renal), conforme Agreste, Schor e Heilberg (2001).

Moraes (2021) explica que quando o pH da água se encontra acima de 9,4, pode associar a alcalinidade a hidróxidos e carbonatos, quando o pH está entre 8,3 e 9,4, está associado a carbonatos e bicarbonatos e se o pH está entre 4,5 e 8,3, está associado apenas a bicarbonatos. E que estas podem ser determinadas por titulação com ácidos fortes. Onde a alcalinidade parcial (AP) mede hidróxidos e alguns carbonatos através da presença de fenolftaleína e a alcalinidade total (AT) mede

hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos presentes na água através da presença de alaranjado de metila.

### 3.2 Tecnologias para Remoção da Dureza na Água

O abrandamento da água pode ser realizado por métodos variados, nos quais as técnicas mais citadas pela literatura são a filtração por membranas, precipitação química, carvão ativado e troca iônica, por exemplo. No entanto, há processos recentes no mercado visando não somente a eficácia, mas também o custo-benefício, como a adição da semente de *Moringa oleífera* como coagulante.

#### 3.2.1 Filtração por Membranas

A filtração por membrana, por exemplo, permite eliminar as impurezas indesejáveis através de um meio filtrante que pode ser as membranas de Microfiltração (MF), Nanofiltração (NF), Ultrafiltração (UF) e Osmose Reversa (OR). Estas classificações são determinadas pela sua porosidade ou pela diferença dos coeficientes de solubilidade. Porém, podem ser divididas em dois grandes grupos: As membranas densas ou não porosas, fazendo parte a Osmose Reversa e a Nanofiltração, e as porosas, fazendo parte a Microfiltração e a Ultrafiltração (AQUINO, 2011).

De acordo com o autor, as membranas porosas separam as partículas por tamanho, podendo seus poros variarem de 50 nanômetros de diâmetro para as de Microfiltração ou de 2 a 50 nanômetros para as de Ultrafiltração. Já para as membranas densas, a separação varia na diferença dos coeficientes de solubilidade e difusão entre o solvente e o soluto, nas quais estas são sugeridas para a remoção de íons responsáveis pela dureza na água.

Na osmose reversa uma pressão é exercida sobre a água salina, bombeando através da membrana uma água pura livre de sólidos dissolvidos, coloides, sólidos suspensos, bactérias, vírus e matéria orgânica. Neste processo, as membranas geram dois fluxos, um de permeado com os íons de dureza removidos e outro de concentrado com rejeito, que pode ser utilizado para fins menos nobres (MORAES, 2021).

Assim como realizado no trabalho de Nóbrega (2016), no qual foi verificada a eficiência do uso das membranas de nanofiltração e osmose inversa no pós-tratamento de esgoto doméstico, bem como avaliar a possibilidade de reuso do permeado no ramo da indústria. Para isso o efluente, antes já tratado em sistema de decanto-digestor e filtros biológicos, foi filtrado em uma membrana de ultrafiltração, cujo permeado alimentou as membranas de NF e OR. Os permeados de cada filtração eram coletados e enviados ao laboratório. Considerando que o cálcio permeado é compatível com reuso para caldeiras e torres de resfriamento. Sendo que atinge o padrão exigido somente para sistemas de baixa pressão.

### 3.2.2 Precipitação Química

O processo de abrandamento por precipitação química ocorre pela adição de Óxido de Cálcio (CaO), popularmente conhecida como cal, ou pelo Carbonato de Cálcio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) que fornece íons necessários para a eliminação da dureza permanente (MORAES, 2021). A autora explica que, durante a precipitação química, o cálcio é removido da água na forma de precipitado de  $\text{CaCO}_3$  e o Magnésio é removido como precipitado de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Enquanto a dureza carbonato é removida pela adição de íons hidróxidos e apresenta um aumento no pH, o cálcio restante é removido pela adição externa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . No entanto, estudos demonstram que o método de adição de cal, não é o bastante para remover completamente a dureza da água. Além disso, também exige uma estabilização no pH, devido à sua elevação ao final do tratamento pela presença de hidróxido de cálcio em excesso. De acordo com o trabalho de Souza (2007) foram realizados experimentos para compreender o comportamento do efluente em função do pH e para desenvolver métodos de remoção de cálcio da água branca, objetivando o reuso da água e a recuperação de cálcio. Os métodos de remoção de cálcio consistiram em coprecipitação/adsorção com hidróxidos de ferro (III), alumínio e de manganês (IV), na ausência/presença de ácido húmico (extraído de húmus) e de argila fosfatada (extraída de latossolo perférico e modificada com fosfato dibásico de sódio), além da precipitação na presença de oxalato de sódio. Os resultados apontaram que em relação à precipitação de  $\text{Ca}^{+2}$  na presença de oxalato, observou-se a possibilidade de remoção de porcentagens

satisfatórias (75% a 87%), mantendo-se o efluente com condutividade e pH praticamente inalterados.

### 3.2.3 Carvão Ativado

Claudino (2003) explica que carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada de acordo com o tamanho em macro, meso e microporosidade.

Os materiais mais utilizados para ativação são: casca de coco, arroz, nozes, carvões minerais, madeira, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de frutas entre outros materiais que possuem um alto teor de carbono. Nos quais possuem um certo grau de porosidade, com área superficial variando entre 10 a 15  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .

No decorrer da ativação, a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono, e após isso, o carvão pode apresentar uma nova área superficial de até 800  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (MACÊDO, 2018).

Conforme Jaguaribe e colaboradores (2006), foram utilizados carvões ativados para o abrandamento da dureza devido à presença dos íons cálcio e magnésio, obtidos do bagaço de cana-de-açúcar (ativado fisicamente) e endocarpo de coco ativado quimicamente. Os carvões mostraram um grau considerável de adsorção destes íons, destacando-se o carvão ativado quimicamente uma redução de até 74% na dureza total.

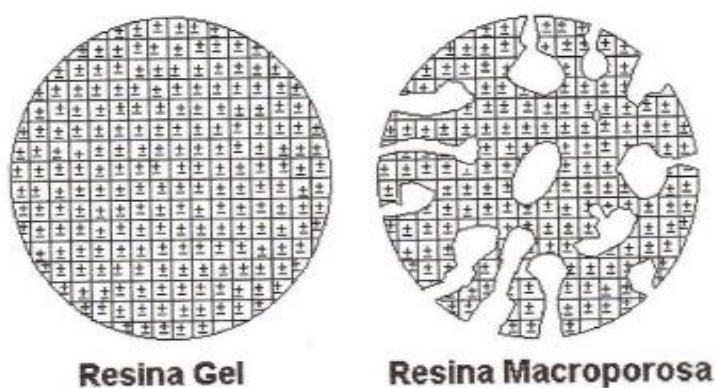
## 3.3 Processo por Troca Iônica

De acordo com Almeida (1999), um trocador iônico é composto por um material poroso ou gel, inerte, natural ou sintético, praticamente insolúvel em água e em solventes orgânicos que apresenta cargas elétricas em sua estrutura, equilibradas por

íons de carga oposta devido a adsorção dos íons trocáveis envolvendo interações eletrostáticas de atração das cargas.

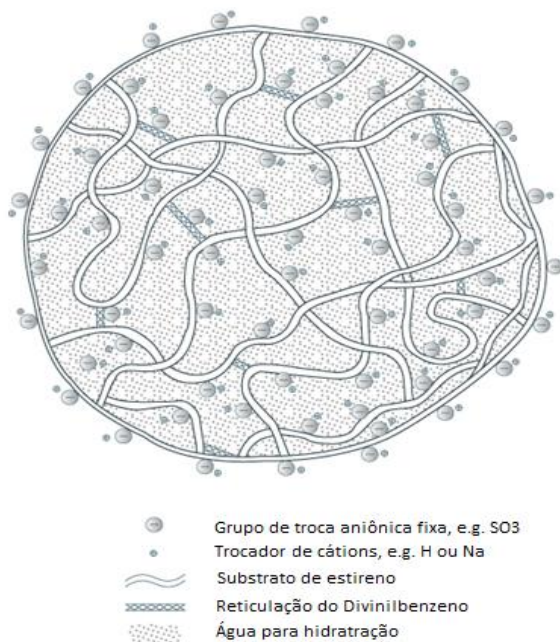
A finalidade da porosidade é explicada por Vogel (1981), onde a estrutura molecular necessita apresentar certa permeabilidade para que os íons e as moléculas do solvente possam se mover livremente para dentro e para fora, como pode ser observada na Figura 1 e 2, onde a primeira apresenta a diferença entre uma estrutura de resina em gel e uma porosa e a segunda apresenta a estrutura de uma resina porosa com mais detalhes.

**Figura 1 - Estrutura de uma Resina em Gel e uma Resina Macroporosa.**



Fonte: Simplício (2008)

**Figura 2 - Estrutura de uma Resina de Troca iônica Porosa Ampliada.**



Fonte: Adaptado de Vijay e Chauhan (2014)

O tamanho dos poros é um fator importante devido ao seu comportamento de bom ou mau solvente. Onde bons solventes produzem estruturas com poros pequenos e maus solventes produzem estruturas com poros grandes e até mesmo estruturas com tamanhos de poros intermediários podem ser classificadas como bons e maus solventes, de acordo com Simplício (2008). Conforme recomendação da IUPAC, a faixa de tamanho de poros pode ser classificada como:

**Tabela 2 - Classificação do Tamanho dos Poros, segundo a IUPAC.**

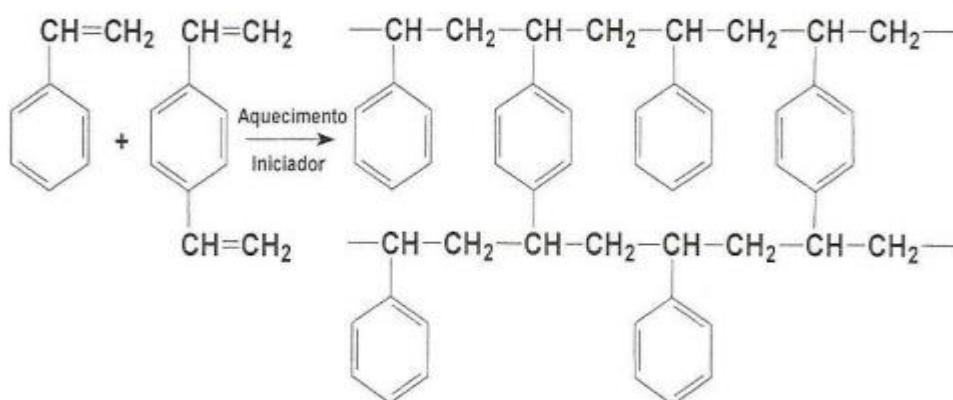
Classificação	Diâmetro (Å)
Microporos	< 20
Mesoporos	20 - 500
Macroporos	> 500

Fonte: Simplício (2008)

Seu material de origem natural pode ser constituído de argila, alumino silicatos, feldspato e outros. Enquanto os sintéticos, podem ser provenientes de Óxido de Titânio hidratado, zeólitas sintéticas que, em sua maioria, compõem-se por copolímeros de estireno-divinilbenzeno (D.V.B.), seguida da sulfonação (MELO,

2011). Na Figura 3 pode ser observada reação de copolimerização do estireno com divinilbenzeno, obtido por meio de reação de polimerização em suspensão (obtenção de pérolas poliméricas) com a formação de ligações cruzadas, segundo Simplício (2008). Ainda, a autora menciona que esses materiais estão entre os mais utilizados devido à sua estrutura reticulada e à facilidade de modificação química dos anéis benzênicos ligados às cadeias poliméricas.

**Figura 3 - Reação de Copolimerização do Estireno com Divinilbenzeno.**



Fonte: Collins et al. (2006)

Almeida (1999) explica que a resina de troca iônica pode ser classificada como aniônica ou catiônica dependendo, respectivamente, do caráter básico ou ácido dos grupos iônicos existentes nas suas estruturas. E podem ser classificadas em trocadores de íons fortes e fracos, dependendo do grau de dissociação, completo ou incompleto. Essa classificação é condicionada a faixa de pH em que a resina atua, como pode ser apresentada na Tabela 3.

**Tabela 3 - Tipos de resinas e a faixa de pH em que atuam.**

Resina	Tipo	Grupos Terminais	Faixa de pH
Catiônica	Ácido Fraco	-COOH	5 - 14
	Ácido Forte	-SO <sub>3</sub> H ou -CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	0 - 14
Aniônica	Base Fraca	-NHR	0 - 9
	Base Forte	-N-OH	0 - 14

Fonte: Almeida (1999)



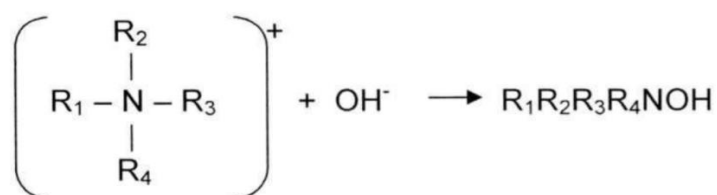
Cada classificação apresenta uma vantagem e desvantagem. Conforme explicado por Melo (2011), a resina catiônica de ácido fraco exibe alta eficiência e não requer uma quantidade elevada de regenerantes. Porém, tem uma menor capacidade de troca iônica devido à variação na velocidade do fluxo e a baixas temperaturas.

Já a resina catiônica de ácido forte separa todos os sais e é mais escolhida para ser aplicada em processos de abrandamento em águas devido a sua alta capacidade de troca iônica e ser resistente à oxidação do Cloro em temperaturas altas. No entanto, necessita de uma quantidade alta de regenerantes.

As resinas aniônicas de base fraca, podem ser aplicadas na adsorção de ácidos fortes com boa capacidade, mas a sua cinética é lenta. Ainda, estas resinas podem ser utilizadas em conjunto com as resinas catiônicas para desmineralizar águas quando necessita de águas livres de sílica (SANTOS FILHO, 1981).

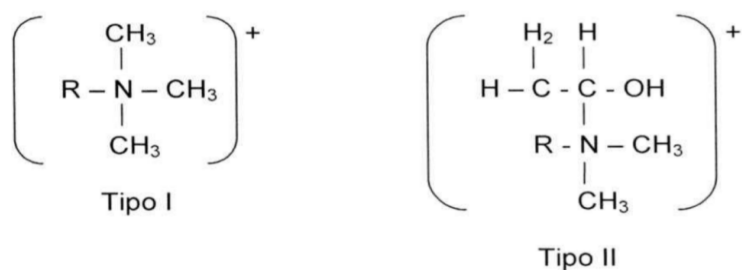
Melo (2011) descreve que para as resinas aniônicas de base forte, podem apresentar duas classes, Tipo 1 e 2, onde a primeira salienta três radicais de grupo metil e apresentam características mais básicas e menor capacidade de troca iônica em comparação com a Tipo 2. A segunda, dois radicais de grupo metil e um etanol, apresentando mais complexidade. Uma vez que, essas resinas são provenientes da reação de estireno-divinilbenzeno (D.V.B.) com aminas terciárias, onde o grupo funcional é um sal amônio quaternário que retém o íon  $\text{OH}^-$ . Estas sendo explicitadas na Figura 4 e 5, respectivamente.

**Figura 4 - Fórmula estrutural do sal amônio quaternário com a hidroxila  $\text{OH}^-$  retida.**



Fonte: Melo (2011)

**Figura 5 - Fórmula estrutural dos Radicais de Resinas Aniônicas de Base Forte do Tipo 1 e 2.**



Fonte: Melo (2011)

Basicamente, o mecanismo da resina catiônica ocorre através da permuta entre os íons indesejáveis, nos quais são adsorvidos entre os poros da resina e são liberados cátions de Na ou H para um determinado meio. Para o caso do presente estudo, tem-se o  $\text{Ca}^{+2}$  no meio aquoso, no qual é retido pelos poros da resina catiônica que libera cátions  $\text{Na}^+$ , como é observado na Figura 6.

Figura 6 - Mecanismo de remoção de  $\text{Ca}^{+2}$  da resina catiônica na forma sódica.



Fonte: Naturaltec (2011)

Este mecanismo da troca iônica ocorre devido ao fenômeno de sorção, onde são caracterizados como mecanismos não somente de superfície, mas podendo ocorrer também no interior do material. Podendo ser classificado como: dessorção, no qual se retira de uma superfície do material; absorção, quando ocorre a retenção de um material adsorvido em um meio líquido, por exemplo ou adsorção, quando se retém um líquido ou um gás na superfície do material ou em seus poros (SIMPLÍCIO, 2008). Sendo este último o processo utilizado pelo presente estudo. Na qual este pode

interagir entre o adsorvente-adsorvato de forma física (fisissorção) ou química (quimissorção).

A autora ainda explica que no processo de adsorção, o aumento na cinética de reação pode ser obtido com estruturas de poros pequenos ou estruturas abertas e que alta capacidade de adsorção pode ser atingidas usando resinas com alta porosidade e pequeno diâmetro de poros.

No quesito aplicação, as resinas de troca iônica podem ser utilizadas em várias áreas como, no tratamento de águas, efluentes de modo geral, indústria farmacêutica e outras. Na área de tratamento de águas, geralmente, empregadas em processos de abrandamento e desmineralização, removendo total ou parcialmente o Cálcio e Magnésio presente, reduzindo a concentração de sais causadores da dureza da água. Este processo pode ser considerado altamente eficiente e econômico, no entanto, complexo. Onde os resultados de separação, podem ser influenciados pela variação do pH, do solvente, temperatura, natureza da resina utilizada, tamanho da partícula e etc.

Conforme descrito no trabalho de Levindo, Silva e Marinho (2016) foi utilizado resina catiônica para a remoção dos íons  $\text{Ca}^{+2}$  em águas oriundas de poços profundos para abastecimento público que possuem elevada dureza. Construiu-se um reator de leito fluidificado operado por batelada no qual a resina tem maior superfície de contato com a amostra e pode operar em maior eficiência na remoção dos íons  $\text{Ca}^{+2}$  da água com dureza total elevada. Após a análise dos resultados obtidos das amostras tratadas pela resina concluiu-se que o reator construído é eficiente, uma vez que foi verificado remoção de dureza total da água coletada e sintetizada em valores de 75 a 99%.

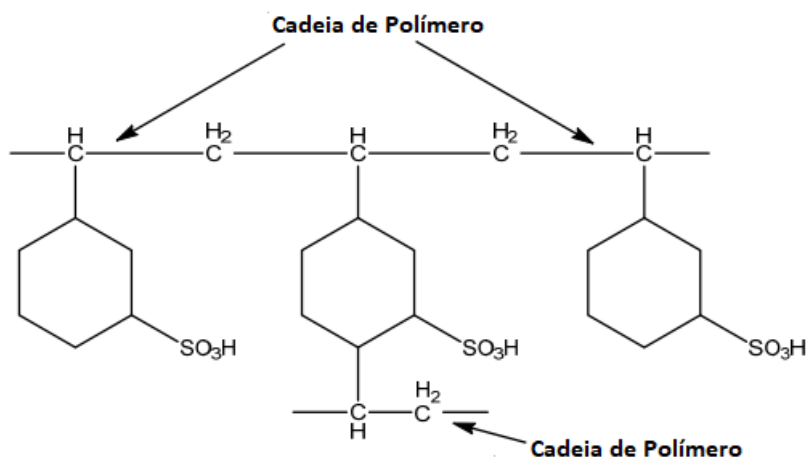
### **3.4 Resina Catiônica Amberlite IR-120**

É uma excelente resina de troca catiônica que pode ser usada para uma ampla variedade de desmineralização da água e aplicações. É um tipo de gel de troca catiônica fortemente ácida do tipo poliestireno sulfonada, onde sua fórmula química pode ser apresentada na Figura 7.

Simplício (2008) explica que, devido a sua tipologia em gel, apresentam estruturas contínuas homogêneas reticuladas, onde os poros são determinados pelo grau de reticulação e pela distância entre as cadeias poliméricas. A autora ainda menciona que a resina do tipo gel apresenta uma fase só, o que permite a passagem de luz através de sua estrutura polimérica e, conseqüentemente, confere transparência ao material.

Apresenta uma excelente capacidade de regeneração, alta estabilidade física, química e térmica, bem como uma alta capacidade de troca iônica.

**Figura 7 - Fórmula química da Resina Catiônica Amberlite IR-120.**



Fonte: Jumadilov et al., 2021

Algumas propriedades são apresentadas na Tabela 4, informações essas fornecidas pelo fabricante.

**Tabela 4 - Propriedades da Resina Catiônica Amberlite IR-120.**

Forma física	Amarelo âmbar e esférico
Matriz	Coopolímero de divinilbenzeno de estireno
Grupo funcional	Sulfonato
Capacidade total de troca iônica	> 1,80 eq/L
Capacidade de retenção de umidade	53 a 58%
Tamanho da partícula	1,8

Tamanho médio harmônico	0,620 a 0,830mm
Temperatura máxima de operação	135 °C
Regenerante	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e HCl
Nível	50 a 150 g/L e 60 a 240 g/L

**Fonte: Autoria própria (2022)**

Com a Figura 8 é possível observar a resina catiônica Amberlite IR-120 em sua forma visual a olho nu na placa de Pétri e, sendo ampliada com auxílio de um microscópio na mesma imagem. A sua forma esférica e a coloração em âmbar a identifica como uma resina catiônica.

**Figura 8 - Resina Catiônica Amberlite IR-120.**



**Fonte: Autoria própria (2011)**

### 3.5 Exemplos de Estudos Utilizando Processo Por Troca Iônica

O processo por troca iônica para a remoção de materiais indesejáveis na água é um método muito utilizado, devido à sua baixa complexidade, fácil acesso no mercado e sua eficiência. Portanto, há muitos estudos na literatura abordando este tema, como pode ser observado na Tabela 5.

**Tabela 5 - Exemplos de uso da Resina Catiônica Amberlite IR-120 para remoção de cálcio e outros elementos.**

O que foi feito?	Condições dos ensaios	Resultados	Referências
Foi realizada uma combinação com um biossorvente (escamas de peixe), um mineral (dolomita) e a resina catiônica para a remoção de Fe, Zn e Pb em efluentes.	450 mg/L Fe; 60 mg/L Zn; 22 mg/L Pb; pH = 1-5;	Remoção de 99, 73 e 100% para Fe, Zn e Pb, respectivamente	Ribeiro (2018)
Para o tratamento de águas subterrâneas foi utilizada a resina catiônica Amberlite IR-120	724 mg/L de DT; pH = 6,08	Remoção de 97,2%	Ramos (2017)
A resina catiônica Amberlite IR-120 foi utilizada para remover Ca. Foram investigadas variáveis do pH, razão resina-solução, temperatura e tempo de contato	pH = 1,5 $m_{\text{resina}} = 3,087\text{g}$ T = 273 - 323 K Agitação = 400 rpm $t_{\text{contato}} = 20\text{min}$	Remoção de 99%	Özmetim et al., (2009)
A resina catiônica Amberlite IR-120 foi utilizada para remover Ca em uma coluna de vidro	pH = 4-8 $m_{\text{resina}} = 5\text{g}$	Remoção de 30% de Cálcio, além da remoção de 20% de Magnésio	Samim (2022)

**Fonte: Autoria Própria (2022)**

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Características Físico-Químicas da Resina Catiônica Amberlite IR-120

#### 4.1.1 Microscopia Óptica

A resina foi disposta em uma lâmina de vidro, aplicado um óleo de dispersão nas pérolas para melhorar a potência de resolução das lentes e finalizada com uma lamínula por cima para fixar a amostra sobre a lâmina no microscópio Olympus BX41® com ampliação de 4×.

#### 4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A morfologia e a composição química elementar da resina Amberlite IR-120 foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Zeiss, Modelo EVO-MA10), juntamente com a análise por espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS) com detector de raios X da fabricante Oxford. As imagens das superfícies captadas pelo MEV foram obtidas com magnificação entre 100 a 300×.

#### 4.1.3 Sedimentometria de Raios-X

O objetivo desta análise é compreender sobre a distribuição granulométrica das partículas da resina catiônica Amberlite IR-120 e determinação do tamanho das mesmas. A amostra da resina foi analisada no equipamento Analisador de Tamanho de Partículas por Difração à Laser e disposta em meio úmido, utilizando a água destilada como dispersante.

Com a utilização dos perfis granulométricos, calculou-se o coeficiente de uniformidade, de acordo com a equação 3 abaixo.

$$CU = \frac{D_{60}}{D_{10}} \quad (3)$$

Onde  $D_{60}$  e  $D_{10}$  correspondem a 60% e 10% dos diâmetros mais finos da amostra, respectivamente.

#### 4.1.4 Fisissorção de Nitrogênio ( $N_2$ )

As propriedades texturais das amostras da resina catiônica Amberlite IR-120 foram avaliadas por isothermas de fisissorção de  $N_2$ , as quais foram medidas na faixa de pressão relativa de  $10^{-6}$  a 1, à temperatura de 77 K (Estação Nova C, Quantachrome). A desgaseificação das amostras foi realizada a 250°C por um período de 12 h. A área superficial foi determinada pela técnica multiponto BET, o volume total de poros pelo método de ponto único em  $P/P_0 = 0,99$ , o diâmetro médio dos poros de Barrett-Joyner-Halenda (1951) e área específica e volume de microporos pelo método de Dubinin-Radushkevich (1960).

#### 4.1.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de intensidade de transmissão do infravermelho (FTIR-ATR) foram obtidos por um analisador infravermelho Perkin Elmer Frontier™ na faixa de comprimento de onda de 550 a 4000  $cm^{-1}$ .

#### 4.1.6 Resumo das Análises de Caracterização da Resina IR-120

A seguir na Tabela 6 estão resumidas as informações relacionadas às análises de caracterização física e química da resina IR-120.

**Tabela 6 - Metodologias analíticas de caracterização da resina catiônica utilizada.**

<b>Características</b>	<b>Método</b>
Propriedades texturais	Fisissorção de $N_2$
Granulometria	Sedimentometria de raios X
Análise molecular de superfície	Espectroscopia com Reflectância Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR-ATR
Composição química elementar	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X – EDS



Aparência física	Microscopia óptica
Morfologia da superfície	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Fonte: Autoria própria (2022)

## 4.2 Estudo do Efeito dos Parâmetros Sobre a Eficiência na Remoção do Íon $\text{Ca}^{+2}$

### 4.2.1 Solução padrão de Cálcio e Determinações Analíticas

Para o preparo da solução estoque, foi utilizado 1,0 g de Carbonato de Cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) P.A BIOTEC®, dissolvido em 1 L de água destilada em meio ácido (HCl), resultando numa solução com pH 2 e concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$  ou  $400 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Ca}^{+2}$ . Optou-se por manter esse valor de pH para as soluções usadas nos ensaios subsequentes. De acordo com informações do fabricante, a resina Amberlite IR-120 é do tipo catiônica fortemente ácida, portanto, o pH não exerce influência relevante na performance do processo de troca iônica.

Para a determinação do cálcio, foi utilizado o método titulométrico por complexação, baseado no uso do ácido etileno-diamino-tetraacético (EDTA) na concentração de  $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ . Esse método segue os procedimentos descritos na NBR 13799 (ABNT, 1997).

### 4.2.2 Ensaios em Batelada

Os dados de equilíbrio experimental foram obtidos em sistema fechado e descontínuo, utilizando incubadora resfriada com agitação orbital. Para isso, foi adicionado aos frascos Erlenmeyer de 250 mL um volume fixo de solução de  $\text{Ca}^{+2}$  (100 mL) nas concentrações iniciais de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$  e massa de 0,01 a 0,20 g de resina. As suspensões foram mantidas sob temperaturas controladas (15 a  $45^\circ\text{C}$ ) e diferentes velocidades de agitação (100 a 230 rpm) por um período de 2,5 h (cinética) e 6 h (isoterma de adsorção). A concentração de cálcio na resina foi determinada a partir do balanço de massa, representado pela equação (4).

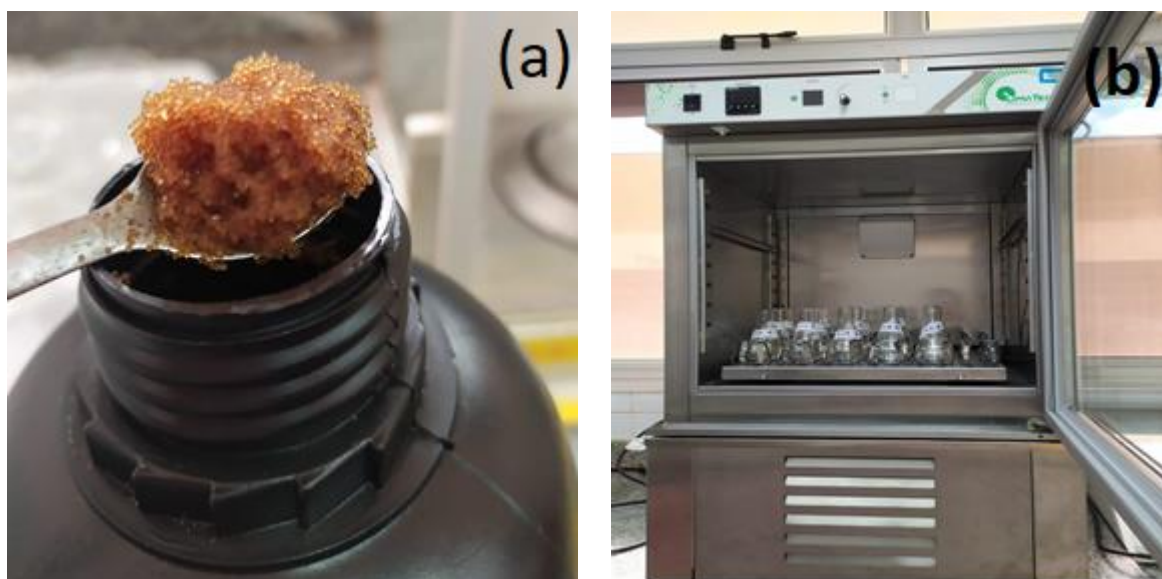
$$q_e = \frac{V(C_o - C_{eq})}{m} \quad (4)$$

Onde,  $q_e$  é a concentração de  $\text{Ca}^{+2}$  na resina no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $V$  o volume da solução (L);  $C_o$  a concentração inicial de  $\text{Ca}^{+2}$  na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_{eq}$  a concentração de  $\text{Ca}^{+2}$  na solução no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ); e  $m$  a massa de resina (g).

#### 4.2.3 Ensaio do Efeito da Massa de Resina

Para este ensaio, foram separados diferentes valores de massa da resina Amberlite IR-120 (Figura 9a), conforme segue: 0,01; 0,02; 0,05; 0,08; 0,10; 0,12; 0,15; 0,18 e 0,20 g.

**Figura 9 - (a) Resina catiônica Amberlite IR-120 e (b) Ensaio contendo a solução diluída e a resina catiônica na incubadora shaker.**



Fonte: Autoria própria (2022)

Após separação das amostras, as mesmas foram transferidas para frascos erlenmeyers contendo 100 mL de solução de  $\text{Ca}^{+2}$  (em termos de  $\text{CaCO}_3$ ). Após isso, os frascos foram dispostos na incubadora shaker LT 600 LimaTec® para os ensaios de 30 e 90 minutos de duração, à temperatura de  $25^\circ\text{C}$  e agitação de 230 rpm.

Após o tempo de agitação, foram realizados procedimentos de filtração de cada solução para separação da resina. Em seguida, as soluções filtradas passaram pela titulação para determinar o teor de Cálcio, expresso em  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ .

Os resultados de eficiência da remoção de  $\text{Ca}^{+2}$  foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as diferenças entre as médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste de Tukey ( $\alpha = 5\%$ ). Os demais ensaios terão os valores de massa de resina fixados a partir dos melhores resultados considerados significativos estatisticamente.

#### **4.2.4 Ensaio do Efeito da Agitação**

Os experimentos para avaliação do efeito da agitação foram estabelecidos variando a agitação em 100, 150 e 230 rpm, em temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Os frascos de soluções de  $\text{Ca}^{+2}$  ( $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ ) contendo valores fixos de massa de resina (0,12 g) foram carregados no shaker a fim de se obter um perfil de eficiência de remoção de  $\text{Ca}^{+2}$  para os tempos de 1, 2, 3, 5, 10, 15, 30, 40, 60, 90, 120 e 150 minutos. Os testes foram realizados em triplicata.

#### **4.2.5 Ensaio do Efeito da Temperatura**

Os experimentos para avaliação do efeito da temperatura foram estabelecidos variando a temperatura em 15, 25 e  $45^\circ\text{C}$ , em agitação de 230 rpm. Os frascos de soluções de  $\text{Ca}^{+2}$  ( $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ ) contendo valores fixos de massa de resina (0,12 g) foram carregados no shaker a fim de se obter um perfil de eficiência de remoção de  $\text{Ca}^{+2}$  para os tempos de 1, 2, 3, 5, 10, 15, 30, 40, 60, 90, 120 e 150 minutos. Os testes foram realizados em triplicata.

#### **4.2.6 Ensaio do Efeito da Concentração Inicial de Cálcio**

Os experimentos para avaliação do efeito da concentração inicial foram estabelecidos variando a concentração de  $\text{Ca}^{+2}$  em 50, 150 e  $250 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ , em

temperatura de 25°C e agitação de 230 rpm. Os frascos de soluções de  $\text{Ca}^{+2}$  contendo valores fixos de massa de resina (0,12 g) foram carregados no shaker a fim de se obter um perfil de eficiência de remoção de  $\text{Ca}^{+2}$  para os tempos de 1, 2, 3, 5, 10, 15, 30, 40, 60, 90, 120 e 150 minutos. Os testes foram realizados em triplicata.

#### 4.2.7 Resumo das Condições de Ensaios Experimentais de Troca Iônica

A seguir na Tabela 7 estão resumidas as informações relacionadas aos ensaios experimentais de adsorção de  $\text{Ca}^{+2}$  utilizando resina IR120.

**Tabela 7 - Resumo das Condições Experimentais dos Ensaios de Remoção de  $\text{Ca}^{+2}$ .**

Efeito	Condições experimentais					
	Massa (g)	Agitação (rpm)	pH	[ $\text{Ca}^{+2}$ ], em mg/L $\text{CaCO}_3$	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Massa	0,01 a 0,2	230	2	100	25	30 e 90
Agitação	0,12	100, 150 e 230	2	100	25	150
Concentração inicial	0,12	230	2	50, 150 e 250	25	150
Temperatura	0,12	230	2	100 L	15, 25 e 45	150

Fonte: Autoria própria (2022)

### 4.3 Modelagem Matemática

#### 4.3.1 Estudo de Equilíbrio (Isoterma de Adsorção)

Para descrever os dados de equilíbrio do sistema  $\text{Ca}^{+2}$ -resina, o modelo de isoterma de adsorção de Langmuir foi usado. Este modelo, representado pela equação (5), baseia-se nas seguintes hipóteses: (i) as moléculas são adsorvidas em sítios ativos específicos; (ii) cada local adsorve apenas uma molécula, isto é, a adsorção ocorre apenas em monocamada; (iii) todos os sítios são energeticamente equivalentes; e (iv) não há interações entre moléculas adsorvidas em locais vizinhos.

Além disso, os dados de equilíbrio foram descritos pelo modelo de Freundlich, o qual assume que a quantidade adsorvida tende para infinito, correspondendo à formação de multicamadas de moléculas adsorvidas e a equação é representada pela equação (6).

**Tabela 8 - Descrição sumária dos modelos isotérmicos não lineares.**

Isoterma	Equação	Eq.	Parâmetros	Unidade
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}}$	(5)	$q_{max}$ $b$	$mg\ g^{-1}$ $L\ mg^{-1}$
Freundlich	$q_e = K_F C_{eq}^{1/n}$	(6)	$K_F$ $1/n$	$(mg\ g^{-1})(L\ mg^{-1})^{1/n}$

Onde  $q_{max}$  é a capacidade máxima de retenção do  $Ca^{+2}$  pela resina ( $mg\ g^{-1}$ ); e  $b$  a afinidade entre o  $Ca^{+2}$  e a resina ( $L\ mg^{-1}$ ).

**Fonte: Aatoria própria (2022)**

Os ensaios foram realizados optando-se por variar a concentração inicial de  $Ca^{2+}$  (10, 30, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400  $mg\ L^{-1}$  de  $CaCO_3$ ), utilizando massa de 0,08 g de adsorvente, mantendo agitação constante (230 rpm) por um período de 6 horas. As concentrações de Cálcio no adsorvente no equilíbrio foram calculadas pela Equação 4.

#### 4.3.2 Estudo Cinético

A cinética de adsorção foi avaliada aplicando os modelos de pseudo-primeira (Eq. 7) e pseudo-segunda (Eq. 8) ordem para estimar a ordem de reação. O modelo de Elovich (Eq. 9), que descreve o processo de adsorção como uma reação química, também foi aplicado aos dados cinéticos.

**Tabela 9 - Descrição sumária de equações cinéticas não lineares.**

Cinética	Equação	Eq.	Parâmetros	Unidade
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t})$	(7)	$k_1$ $q_e$	$min^{-1}$ $mg\ g^{-1}$
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t}$	(8)	$k_2$ $q_e$	$g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ $mg\ g^{-1}$
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln \ln (1 + \alpha \beta t)$	(9)	$\alpha$ $\beta$	$mg\ g^{-1} \cdot min^{-1}$ $g\ mg^{-1}$

Legenda:  $q_t$  é a quantidade de  $\text{Ca}^{+2}$  adsorvido no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_e$  é o valor de equilíbrio;  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes de velocidade para os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente;  $\alpha$  é a constante relacionada à taxa de adsorção inicial; e  $\beta$  é a constante que relaciona a cobertura da superfície e a energia de ativação envolvida no mecanismo de quimissorção.

**Fonte: Autoria própria (2022)**

Os parâmetros isotérmicos e cinéticos foram estimados através do ajuste do modelo aos dados experimentais. Para isso, através do programa MS Excel, foi utilizado o algoritmo de gradiente reduzido generalizado (GRG) na busca pelo mínimo do equilíbrio da função objetivo ( $F_{OBJ}^{eq}$ ) representada pela equação (10).

$$F_{OBJ}^{eq} = \sum_{i=1}^n (q_{eq,i}^{mod} - q_{eq,i}^{exp})^2 \quad (10)$$

Onde  $q_{eq}^{exp}$  e  $q_{eq}^{mod}$  são as concentrações de  $\text{Ca}^{+2}$  na fase sólida (resina) no equilíbrio obtido experimentalmente e calculado pelo modelo, respectivamente; e  $n$  é o número de dados experimentais.

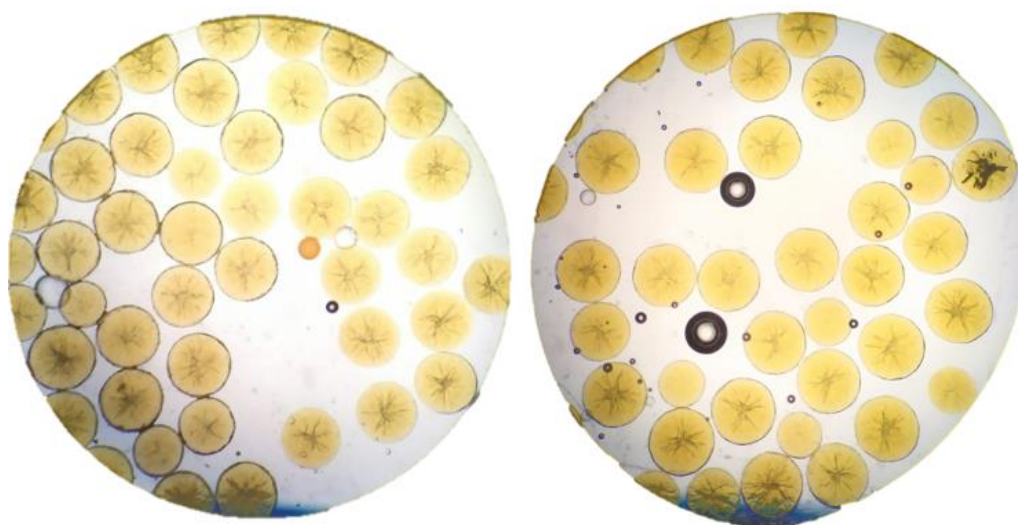
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Características Físico-Químicas da Resina Amberlite IR-120

#### 5.1.1 Microscopia Óptica

A partir da microscopia óptica, foi possível visualizar de maneira ampliada alguns aspectos morfológicos e estruturais da resina Amberlite IR-120, conforme apresentado na Figura 10.

**Figura 10 - Imagens obtidas por Microscopia Óptica da Resina Catiônica Amberlite IR-120.**



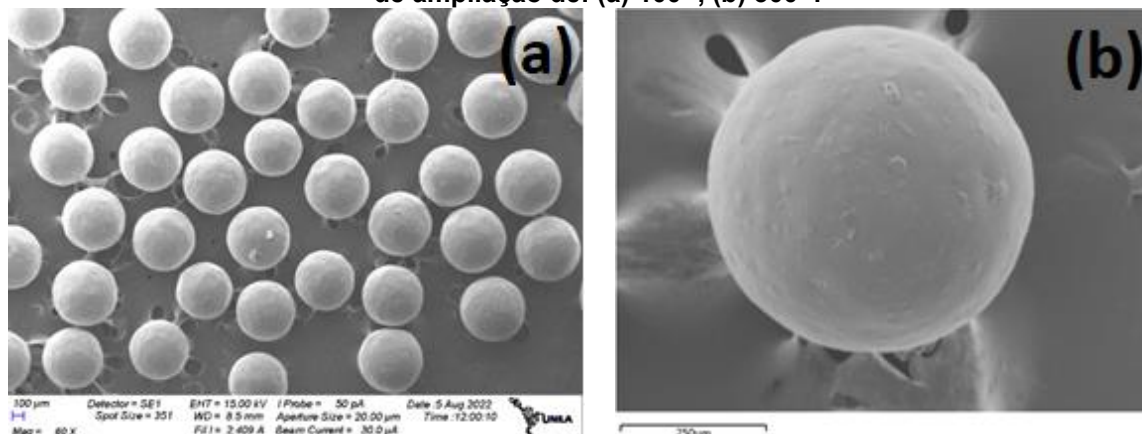
**Fonte: Autoria própria (2022)**

A imagem da Figura 10 permite caracterizar alguns aspectos morfológicos da resina, como é o caso da forma esférica das partículas, aparência translúcida e sua coloração âmbar mais evidente. Outra verificação bem perceptível do ponto de vista qualitativo está relacionada aos tamanhos das partículas da resina, que se mostram relativamente uniformes.

#### 5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura das amostras de resina catiônica são apresentadas na Figura 11.

**Figura 11 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da resina Amberlite IR-120 com níveis de ampliação de: (a) 100×, (b) 300×.**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

Inicialmente, analisando as imagens de MEV, é possível visualizar a forma esférica típica da resina. Além disso, foi observado o aspecto uniforme da superfície da resina IR-120, nas quais não foi possível visualizar a presença de poros. Este fato está de acordo com os resultados da fisissorção de  $N_2$ , onde foi observado um volume de poros muito baixo.

Com a pesquisa realizada por Ribeiro e colaboradores (2019), foram apresentados resultados semelhantes ao presente estudo, utilizando a mesma resina catiônica Amberlite IR-120.

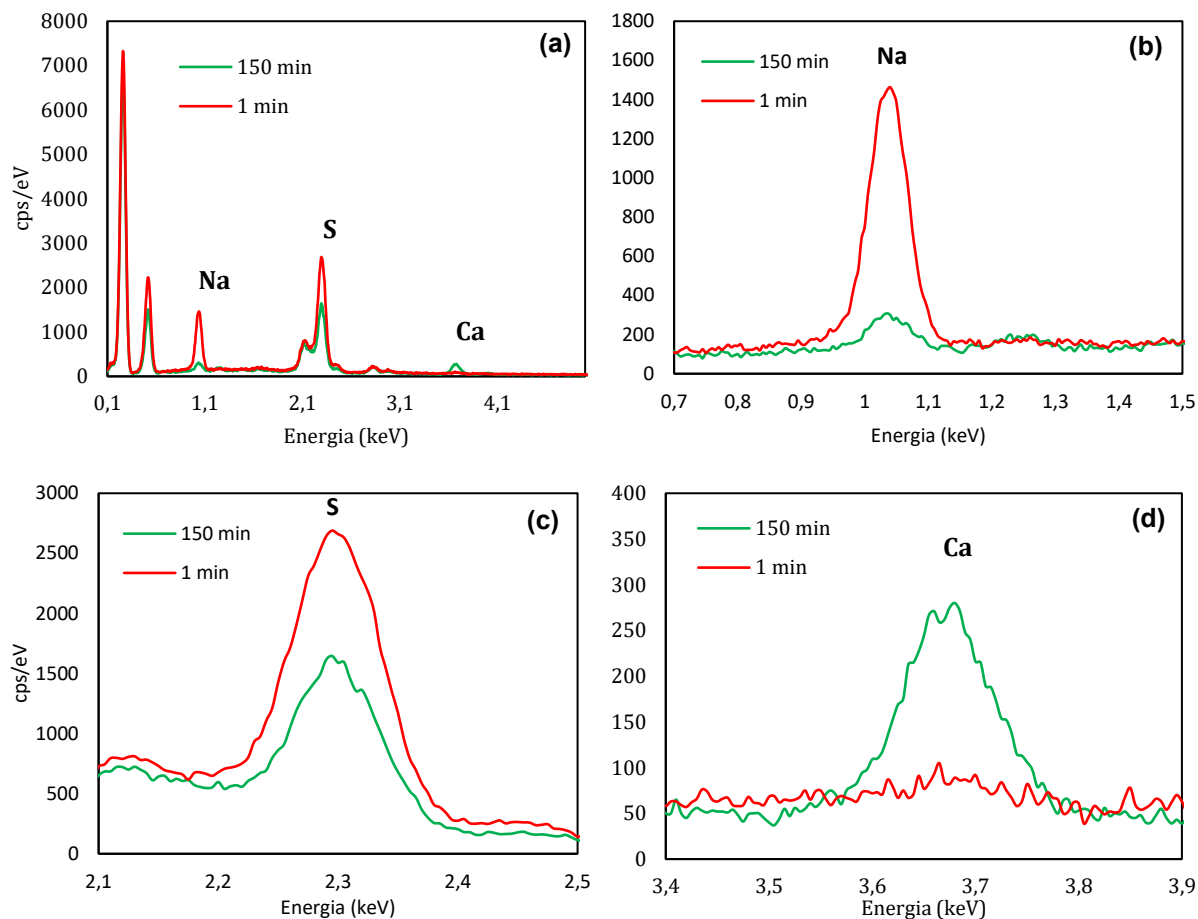
### **5.1.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)**

O material comercial avaliado neste estudo foi a resina catiônica Amberlite IR-120, fabricada pela *Dow Chemical*, que é uma resina catiônica, constituída por uma matriz de copolímero de estireno-divinilbenzeno, com ácidos sulfônicos como grupos funcionais ( $R-SO_3^-$ ), com  $Na^+$  como íon permutador. Portanto, o processo de remoção de  $Ca^{+2}$  ocorre pela liberação gradual do íon  $Na^+$  presente no grupo funcional, conforme estão apresentados nos resultados adiante.

Na Figura 12 podem ser verificados pelos sinais de EDS a mudança de proporção de Na e Ca na superfície da resina no intervalo de 1 a 150 minutos de reação.



**Figura 12 - Identificação elemental obtida por espectro EDS para amostras de IR-120 nos ensaios de remoção de  $\text{Ca}^{+2}$  nos tempos de 1 e 150 min: (a) todos os elementos, (b) Na, (c) S e (d) Ca.**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

Ao se analisar as Figuras 12 (a-d) é possível concluir que ao longo do tempo (1 a 150 min de reação) o íon  $\text{Na}^+$  é liberado da resina para que o  $\text{Ca}^{+2}$  venha a ser aprisionado junto ao grupo funcional ( $\text{R-SO}_3^-$ ). Os sinais de EDS que no tempo 1 min a proporção de  $\text{Na}^+$  é superior ao  $\text{Ca}^{+2}$ , no entanto após transcorridos 150 min a proporção é invertida, ou seja, a presença de  $\text{Ca}^{+2}$  é mais predominante do que o  $\text{Na}^+$ .

Através de estudos semelhantes, ainda é possível complementar informações dos gráficos da Figura 12, sobre as composições químicas encontradas na resina catiônica Amberlite IR-120 através do EDS. Ribeiro et al. (2019) identificaram que IR-120 contém 9,7% m/m para Na e 16% m/m para S, antes de qualquer tratamento.

A composição química elementar da resina IR-120 também foi estudada no presente trabalho, a Tabela 10 apresenta os dados coletados.

**Tabela 10 - Teor percentual (% m/m) de elementos presentes na resina IR-120 nos diferentes tempos de reação de troca iônica.**

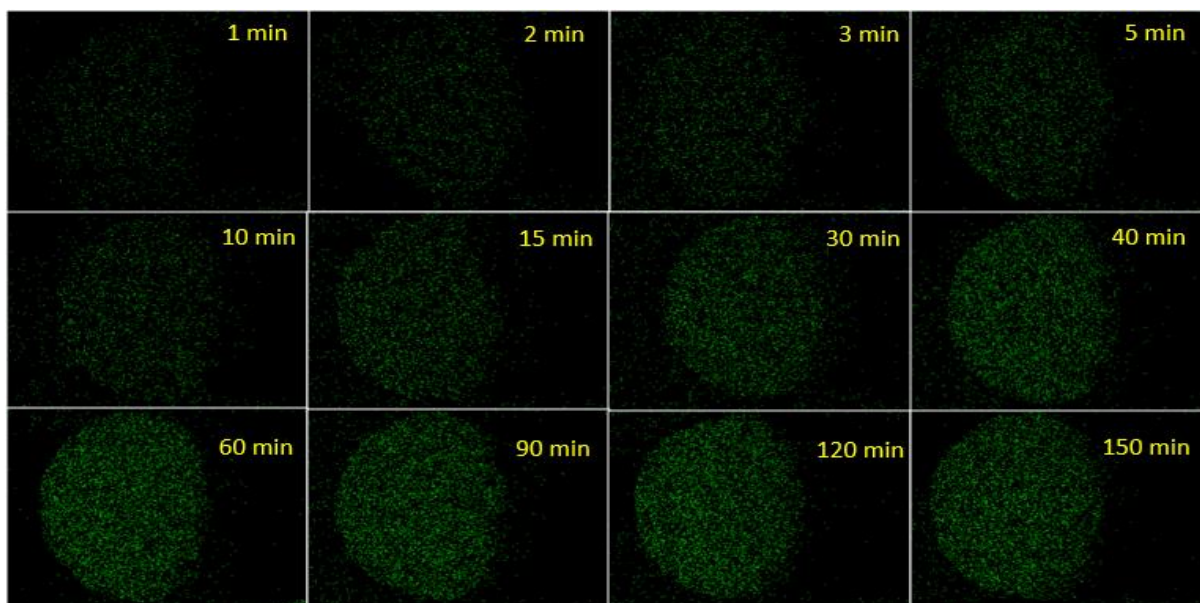
Elemento	Tempo (min)										
	1	2	3	5	15	30	40	60	90	120	150
C	71,1	73	72,8	71,3	73,5	75,6	73,4	68,9	71,9	74,1	74,1
O	20,7	20,4	20,5	20,2	20,4	19,1	19,7	21,7	20,3	20	19,4
Na	2,8	2	1,9	2,1	1,2	0,9	1,1	1,1	0,8	0,6	0,6
Ca	0	0,2	0,2	0,4	0,6	0,7	0,9	1,7	1,5	1,1	1,2
S	5,4	4,4	4,6	6	4,3	3,7	4,9	6,6	5,5	4,2	4,7
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

**Fonte: Autoria própria (2022)**

A análise EDS da resina IR-120 revelou a presença de C, O, Na e S para a amostra sem contato com a solução de  $\text{Ca}^{+2}$ . A Tabela 10 indica que para o tempo de 1 min, não há sinal de Ca, pois assume-se que houve tempo suficiente de adsorção de Ca para detecção. Pode-se concluir que o aumento da quantidade de Ca sobre IR-120 resulta em um aumento no sinal de Ca. Por exemplo, na amostra de 150 min, o aumento na proporção de Ca (1,2% m/m) se deve à formação da camada de Ca em detrimento da redução de Na (0,6% m/m).

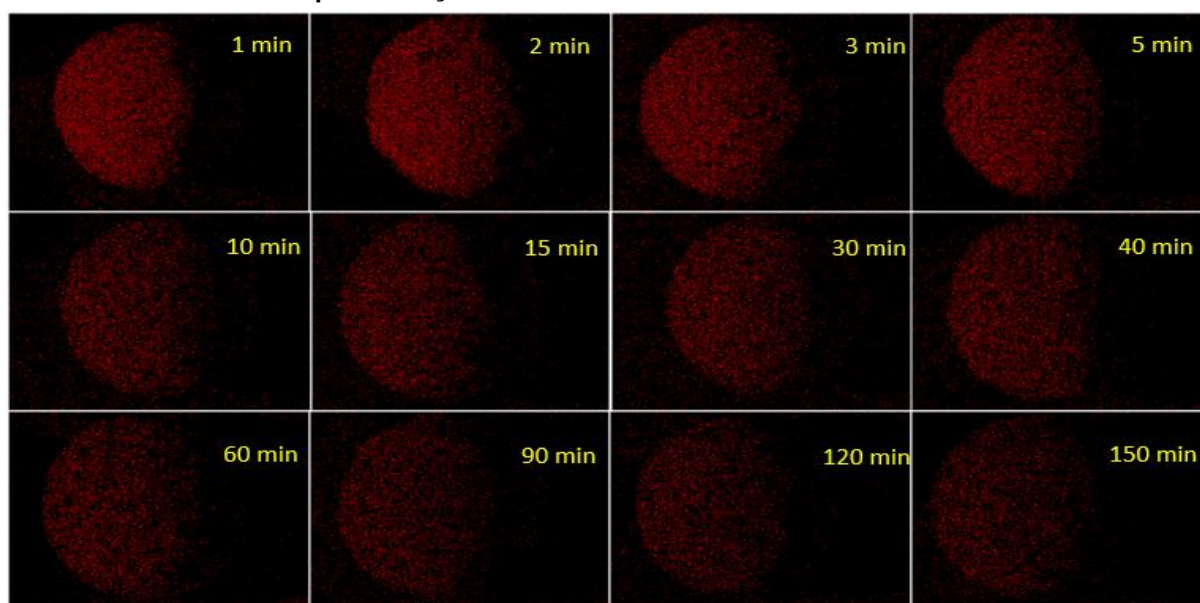
Além disso, as Figuras 13 e 14 apresentam o mapeamento químico obtido por EDS da superfície das amostras onde é possível verificar a distribuição do Na e Ca ao longo do tempo de reação.

**Figura 13 - Imagens de EDS que representam a distribuição do Cálcio (cor verde) ao longo do tempo de reação sobre resina catiônica Amberlite IR-120.**



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 14 - Imagens de EDS que representam a distribuição do Sódio (cor vermelha) ao longo do tempo de reação sobre resina catiônica Amberlite IR-120.



Fonte: Autoria própria (2022)

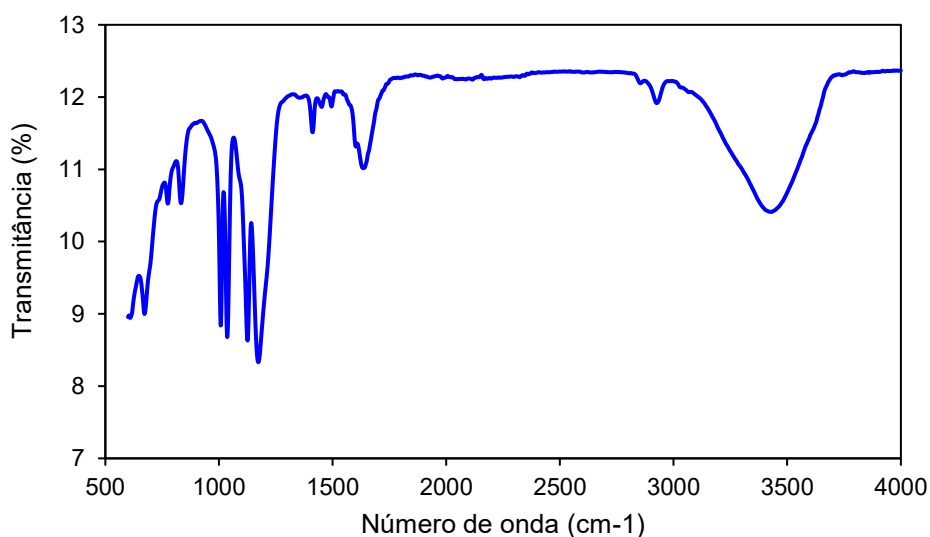
O mapeamento EDS (Figuras 13 e 14) mostra que os elementos Ca e Na seguem uma distribuição ao longo do tempo em que se evidencia a correlação negativa. Isso quer dizer que o aumento de Ca foi acompanhado da diminuição da presença de Na. De fato, esses resultados estão coerentes com o fenômeno da troca

iônica, onde o íon permutador ( $\text{Na}^+$ ) é substituído pelo íon  $\text{Ca}^{+2}$  ao longo do tempo e, coerentes também, com estudos que afirmam a evidência de redução do Na após o troca iônica do cátion  $\text{Na}^+$  pelos íons metálicos em solução (RIBEIRO et al., 2019).

### 5.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro FTIR da resina catiônica Amberlite IR-120 é mostrado na Figura 15. As posições da banda e suas atribuições correspondentes estão listadas na Tabela 11.

**Figura 15 - Espectroscopia de transmitância no infravermelho da amostra de resina IR-120.**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

**Tabela 11 - Posições da banda de FTIR e atribuição sugerida.**

Resina IR-120	Banda espectral	Referência
3394	Deformação axial O–H	
1199, 1134 e 1122	Deformação axial simétrica $\text{S}(=\text{O})_2$	Aversa et al. (2014)
1031 e 1004	Deformação axial assimétrica $\text{S}(=\text{O})_2$	

**Fonte: Autoria própria (2022)**

No espectro da resina IR-120, observa-se, segundo Aversa et al. (2014), uma banda larga em  $3394 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída à deformação axial da ligação O–H dos grupos sulfônicos. As bandas em  $1199$ ,  $1134$  e  $1122 \text{ cm}^{-1}$  correspondem à deformação axial

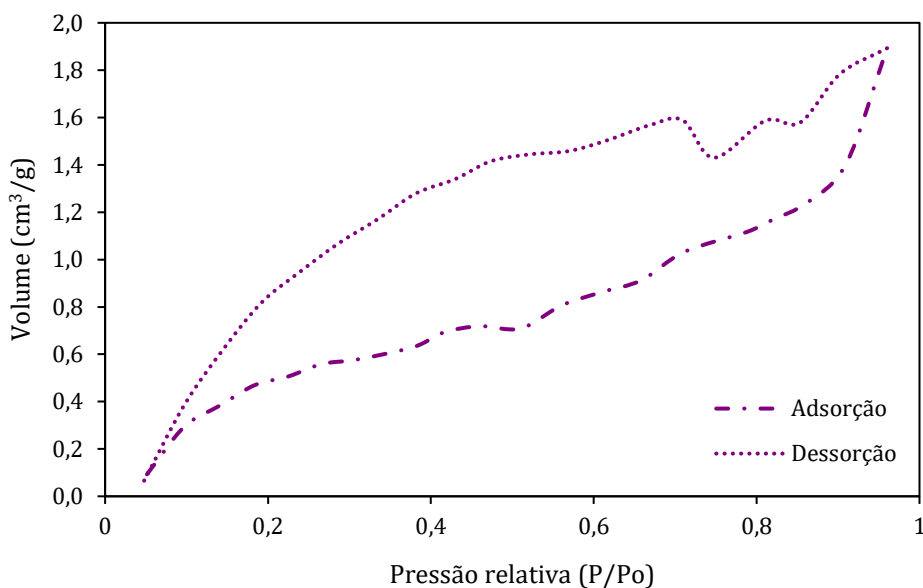
simétrica do grupo  $S(=O)_2$ , enquanto as bandas em  $1031$  e  $1004\text{ cm}^{-1}$ , correspondem à deformação axial assimétrica deste grupo.

Ribeiro e colaboradores (2019), mencionam em seu estudo que, antes da resina sofrer alterações, foi possível identificar a presença dos grupos sulfonados devido as bandas em  $1172$  e  $671\text{ cm}^{-1}$  com a devida ligação C-S, juntamente com  $1126$  e  $1412\text{ cm}^{-1}$  relacionados à vibração assimétrica e simétrica de S=O e em  $1350\text{ cm}^{-1}$  a vibração axial de S-O.

#### 5.1.4 Fisissorção de $N_2$

A isoterma de adsorção/dessorção de  $N_2$  da amostra de resina catiônica está apresentada na Figura 16, em que  $P/P_0$  representa a pressão relativa do vapor, e  $V$  o volume de  $N_2$  adsorvido/dessorvido.

**Figura 16 - Fisissorção de  $N_2$  a temperatura de 77 K da amostra de resina IR-120.**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

Os parâmetros texturais estimados para a resina foram: área superficial específica ( $S_{BET}$ ) de  $3,07\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , volume total de poros ( $VP$ ) de  $2,93 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ,

tamanho médio de poro ( $dp$ ) de 19,7 Å, área de superfície de microporos ( $S_{mic}$ ) de  $1,29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e volume de microporos ( $V_{mic}$ ) de  $6,28 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .

Com base nesses valores, pode-se notar que a resina catiônica Amberlite IR-120 apresenta baixos valores de área superficial específica e volume de poros. De fato, com base nos parâmetros de textura juntamente com os resultados do MEV (Fig. 10), a resina Amberlite IR-120 pode ser considerada um material de porosidade muito baixa. No entanto, apesar da baixa porosidade do material, analisando a isoterma de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ , a isoterma do tipo IV é a mais próxima da observada para este material, que está associada a materiais mesoporosos, e com uma histerese classificada como tipo H3.

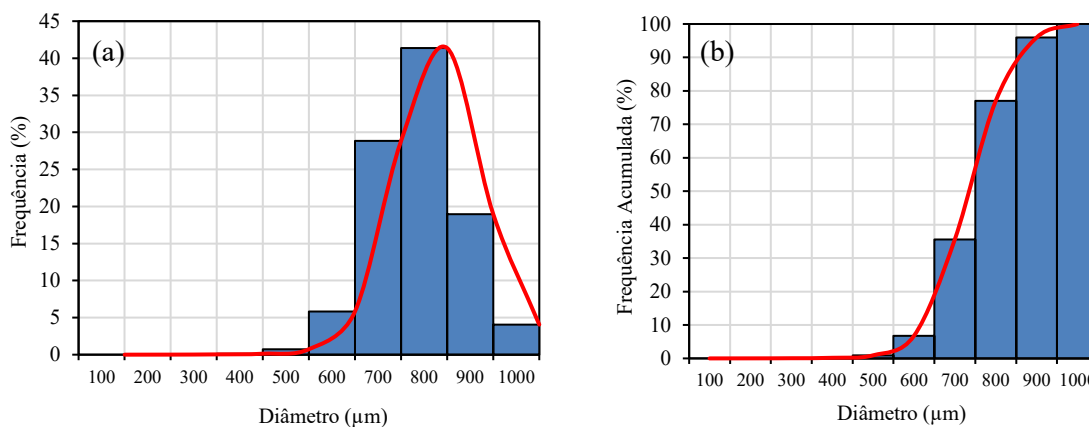
No entanto, a histerese de baixa pressão ( $P/P_0 < 0,1$ ) é um indicativo de que o material também apresenta microporos associados a mesoporos em sua estrutura. Esses resultados estão de acordo com os parâmetros texturais observados, onde também foi observada a incidência de microporos ( $V_{mic} = 6,28 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). Além disso, o valor da constante C do modelo BET, foi maior que 1 ( $C = 3,965$ ) o que ratifica a isoterma como tipo IV.

O estudo de Simplício (2008), ao sintetizar resinas sulfonadas magnéticas utilizando como matriz o copolímero de estireno-divinilbenzeno, apresentou características de poros menores, do tipo gel (ou seja, com características próximas a resina catiônica Amberlite IR-120). Os resultados apontaram para os seguintes valores de parâmetros texturais: área específica de  $1,48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , volume total de poros em  $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e diâmetro médio 3,3 nm.

### 5.1.5 Sedimentometria de Raios-X

A Figura 17 mostra a distribuição de tamanho de partícula da resina IR-120, que foi determinada usando a técnica de sedimentometria de raios-X.

**Figura 17 - Perfis de distribuição de (a) frequência e (b) frequência acumulada do diâmetro das partículas da resina Amberlite IR-120.**



Fonte: Autoria própria (2022)

É possível identificar na Fig. 17a uma região com distribuição aproximadamente normal localizada na faixa de 600 a 1000 µm. Na região onde as partículas apresentam diâmetro variando entre 800 e 1000 µm observou-se maior concentração (> 75%).

Analisando-se a frequência acumulada granulométrica (Fig. 17b), calculou-se a partir da função acumulada de Gompertz ( $Freq. = 38,5 \cdot \exp \{-\exp [(0,16 \cdot 2,718) / 38,5 (702 - D) + 1]\}$ ) o diâmetro médio das partículas (D50), que corresponde a 728 µm, corroborando com o especificado pelo fabricante (600 a 800 µm). Já o coeficiente de uniformidade (CU), dado pela razão entre o D60 = 752 µm e o D10 = 629 µm, equivale a 1,2, demonstrando que os tamanhos das partículas são relativamente uniformes. Para que as partículas possam ser consideradas altamente uniformes, os valores do CU devem ser < 1,1.

Do ponto de vista dos efeitos práticos, para as resinas não uniformes, o preenchimento dos sítios ativos ocorre de maneira menos homogênea. Tecnicamente, isso pode se refletir em um pior desempenho cinético para a resina de troca iônica.

Isso pode ocorrer, pois primeiramente, o  $Ca^{+2}$ -presente na água deverá se transferir para a resina e atingir os sítios de troca iônica contendo os íons  $Na^{+}$ . Esse processo recebe o nome de difusão, um mecanismo de transferência de massa. A troca iônica ocorrerá apenas quando o  $Ca^{+2}$  atingir os sítios. Quanto maior o diâmetro da esfera de resina, maior será o caminho que o  $Ca^{+2}$  deverá percorrer para atingir os sítios internos da estrutura da resina. Este fato é de extrema importância, uma vez

que parcela dos sítios ativos da resina estão no seu interior. Se o caminho de difusão for maior, o  $\text{Ca}^{+2}$  levará mais tempo para atingir o seu objetivo.

As resinas uniformes oferecem condições operacionais mais eficientes. Uma maior capacidade operacional de troca iônica significa que mais água poderá ser tratada utilizando o mesmo volume de resina. Observa-se também que o decréscimo no valor da capacidade operacional de acordo com a velocidade é mais severo para resinas não-uniformes, e isso é justificado devido à sua pior condição de transferência de massa.

## 5.2 Efeitos dos Parâmetros na Remoção do Íon $\text{Ca}^{+2}$

### 5.2.1 Efeito da Massa

O efeito da massa de IR-120 na eficiência de remoção de  $\text{Ca}^{+2}$  foi investigado usando intervalo de 0,01 a 0,2 g, conforme resultados apresentados nas Tabelas 12 e 14. Os resultados foram divididos de acordo com os intervalos de tempo utilizados (30 e 90 min).

**Tabela 12 - Efeito da massa de adsorvente na eficiência de remoção de  $\text{Ca}^{+2}$  para tempo de reação de 30 min.**

Ensaio	Massa (g)								
	0,01	0,02	0,05	0,08	0,1	0,12	0,15	0,18	0,2
Repetição 1	5%	5%	17%	23%	13%	40%	49%	58%	67%
Repetição 2	4%	4%	14%	18%	28%	46%	54%	55%	64%
Repetição 3	5%	5%	17%	23%	32%	47%	52%	53%	65%
<b>Média</b>	5% <sup>a</sup>	5% <sup>a</sup>	16% <sup>b</sup>	21% <sup>b</sup>	24% <sup>b</sup>	44% <sup>c</sup>	52% <sup>cd</sup>	55% <sup>de</sup>	65% <sup>e</sup>

\* Condições fixadas:  $\text{Co} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ , Agitação = 230 rpm, Tempo = 30 min.

\*\* Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

**Fonte: Autoria própria (2022)**

Os resultados apresentados na Tabela 12 revelam que o aumento da massa influencia no aumento dos níveis de eficiência de remoção de  $\text{Ca}^{+2}$  o que era esperado. No entanto, as diferenças para alguns intervalos de massa são relativamente pequenas, de modo que é fundamental analisar se essas diferenças são significativas ou não com o objetivo de identificar as faixas ótimas.



Portanto, através da ANOVA e do teste de Tukey, foi possível determinar que os resultados (Tabela 13) para análise do efeito da massa apresentaram diferenças significativas (dms = 11%;  $p \leq 0,05$ ).

**Tabela 13 - Análise de Variância da remoção de Ca<sup>2+</sup> em função do efeito da massa para tempo de 30 min de reação.**

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	p-valor	F crítico
Tratamento	1,2332	8	0,15415	97,98823	2,99E-13	2,510158
Resíduo	0,028317	18	0,001573			
Total	1,261517	26				

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática

**Fonte: Autoria própria (2022)**

**Tabela 14 - Efeito da massa de adsorvente na eficiência de remoção de Ca<sup>2+</sup> para tempo de reação de 90 min.**

Ensaio	Massa (g)								
	0,01	0,02	0,05	0,08	0,1	0,12	0,15	0,18	0,2
Repetição 1	3%	19%	58%	74%	83%	92%	94%	95%	97%
Repetição 2	4%	23%	64%	74%	85%	94%	91%	95%	97%
Repetição 3	4%	19%	60%	76%	83%	91%	93%	96%	96%
Média	4% <sup>a</sup>	20% <sup>b</sup>	61% <sup>c</sup>	75% <sup>d</sup>	84% <sup>e</sup>	92% <sup>f</sup>	93% <sup>f</sup>	95% <sup>f</sup>	97% <sup>f</sup>

\* Condições fixadas: Co = 100 mg L<sup>-1</sup>; T = 25°C, Agitação = 230 rpm, Tempo = 90 min.

\*\* Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

**Fonte: Autoria própria (2022)**

Novamente, pela ANOVA e o teste de Tukey, entende-se que os resultados para avaliação do efeito da massa para tempo de 90 min apresentaram diferenças significativas (dms = 5%;  $p \leq 0,05$ ).

**Tabela 15 - Análise de Variância da remoção de Ca<sup>2+</sup> em função do efeito da massa para tempo de 90 min de reação.**

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	p-valor	F crítico
Tratamento	2,859224	8	0,357403	1408,742	1,46E-23	2,510158
Resíduo	0,004567	18	0,000254			
Total	2,863791	26				

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática

Fonte: Aatoria própria (2022)

Como mostrado nos resultados das Tabelas 12 e 14, os resultados indicam que a taxa de remoção de  $\text{Ca}^{+2}$  aumentou de forma intensa com o aumento da massa de adsorvente (de 0,01 a 0,1 g) e, então, aumentou de forma pouco significativa de 0,1 para 0,2 g. Este resultado pode ser explicado devido ao aumento do número de locais de adsorção quando a quantidade de adsorvente aumenta.

Estudos semelhantes, segundo Özmetin et al. (2008), afirmam que para uma remoção de cálcio elevada, é necessária uma elevação de resina em relação a solução, devido a uma tendência esperada pelo aumento no volume total de poros ou sítios ativos que afetam a remoção de íons de cálcio.

A pesquisa em torno de uma quantidade ótima de massa de adsorvente é fator essencial para avaliar a viabilidade de implantação de processos de adsorção, pois quantidades em excesso não ocasionam em aumentos substanciais das reações, evitando custos adicionais. Desta forma, com base nos resultados apresentados nas Tabelas 9 e 11, a massa de 0,12 g do adsorvente foi usado em experimentos subsequentes.

### 5.2.2 Efeito da Agitação

Na Tabela 16 é apresentado o efeito da agitação em função do tempo para a remoção de  $\text{Ca}^{+2}$ .

Tabela 16 - Ensaio da Agitação para 100, 150 e 230 rpm.

Tempo (min)	Agitação					
	100 rpm		150 rpm		230 rpm	
	Concentração (mg/L de $\text{CaCO}_3$ )	Remoção (%)	Concentração (mg/L de $\text{CaCO}_3$ )	Remoção (%)	Concentração (mg/L de $\text{CaCO}_3$ )	Remoção (%)
0	80,67	0	85,72	0	85,72	0
1	82,19	0	83,7	2	79,16	8
2	79,66	1	79,66	7	76,64	11
3	76,64	5	79,16	8	71,6	16
5	78,15	3	82,19	4	69,08	19
10	77,14	4	75,63	12	66,56	22

15	75,13	7	74,62	13	50,92	41
30	76,64	5	72,61	15	32,77	62
40	79,66	1	65,04	24	22,69	74
60	78,66	3	62,52	27	17,65	79
90	78,15	3	55,97	35	10,08	88
120	79,66	1	43,87	49	9,58	89
150	80,67	0	42,35	51	6,55	92

Fonte: Autoria própria (2022)

A agitação é um importante parâmetro no processo de troca iônica em sistema batelada, pois influencia a distribuição da espécie no seio da solução e a formação do filme externo. Geralmente, segundo Antonelli et al. (2020), há um aumento da taxa de remoção com o grau de agitação, pois este reduz à resistência a transferência de massa no filme externo e aumenta a mobilidade dos íons no sistema.

Os resultados da cinética de adsorção sob diferentes agitações são mostrados na Tabela 17.

**Tabela 17 - Parâmetros cinéticos para adsorção de Ca<sup>2+</sup> na resina catiônica IR-120 em diferentes valores de agitação.**

Agitação (rpm)	1ª ordem			2ª ordem			Elovich		
	k1 (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	k2	q <sub>e</sub>	r <sup>2</sup>	α	β	r <sup>2</sup>
100	9,4.10 <sup>-3</sup>	14,7	0,72	0,034	1,152	0,80	3,66	0,715	0,6
150	0,011	44,1	0,97	1,817	0,134	0,96	0,63	0,047	0,98
230	0,038	64,8	0,99	2,5157	0,190	0,78	4,72	0,051	0,98

q: concentração de Ca<sup>2+</sup> na fase sólida (mg g<sup>-1</sup>); q<sub>e</sub>: equilíbrio q para adsorção; r<sup>2</sup>: coeficiente de correlação. Condições fixadas: C<sub>0</sub> = 100 mg L<sup>-1</sup>; T = 25°C, pH = 2,0, t = 150min.

Fonte: Autoria própria (2022)

Com base nos resultados da Tabela 17, compreende-se que o aumento da velocidade de agitação foi capaz de promover o contato adequado entre a IR-120 e o íon cálcio, minimizando o efeito de resistência à transferência de massa e proporcionando a remoção efetiva do Ca<sup>2+</sup>

Na Tabela 17 podem ser observados os coeficientes de determinação (r<sup>2</sup>) e os parâmetros dos ajustes cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Com os ensaios cinéticos realizados, pode-se constatar que o modelo

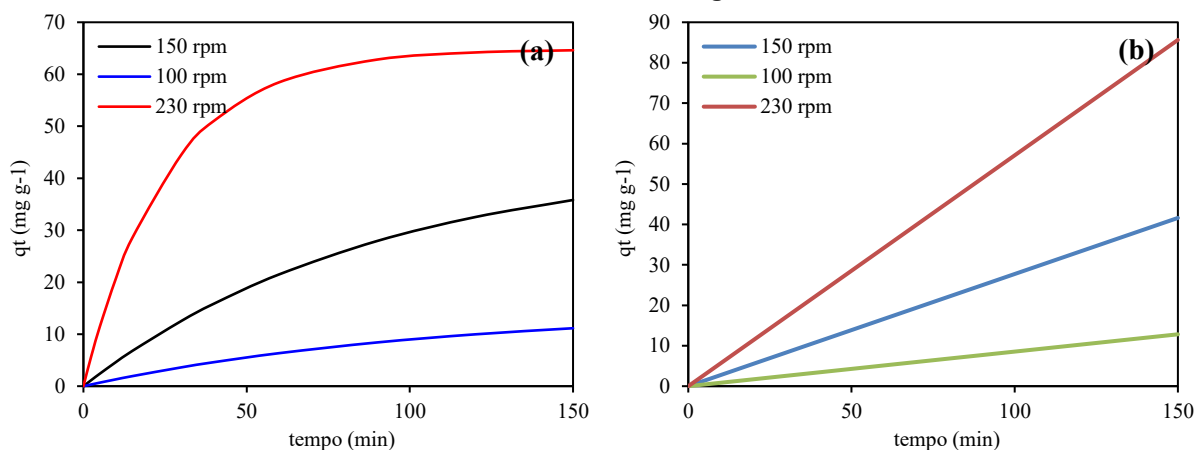
cinético de pseudo-primeira ordem e Elovich foram os que melhores se ajustaram aos dados experimentais.

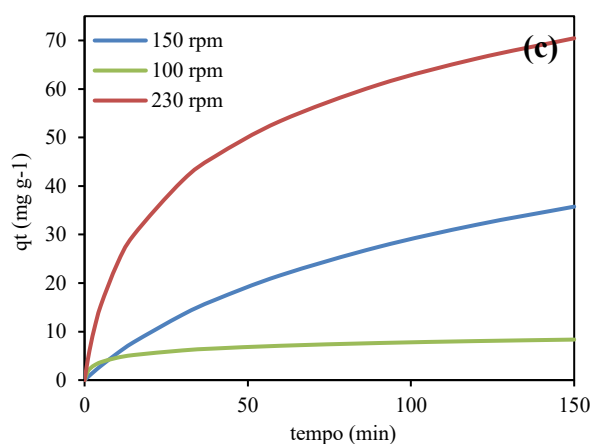
A maior velocidade de reação foi obtida no ensaio da condição de 230 rpm ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, com  $k_1$  igual a  $0,038 \text{ min}^{-1}$ . Por outro lado, a menor velocidade de reação, ocorreu para o ensaio de 100 rpm ( $k_1 = 9,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ).

A forma linear do modelo de pseudo-primeira ordem pode ser definida como: onde  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades sorvidas ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente, e a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem é dada por  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ). O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser escrito na sua forma linear onde  $k_2$  é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ).

O modelo de Elovich representa os parâmetros  $a$  e  $b$  são a taxa de sorção inicial ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) e a constante de dessorção ( $\text{g mg}^{-1}$ ).

**Figura 18 - Ajuste do modelo cinético de (a) pseudo-primeira ordem, (b) pseudo-segunda ordem, e (c) Elovich para diferentes condições de agitação. Condições fixadas:  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $m = 0,12 \text{ g}$ .**





Fonte: Autoria própria (2022)

Através dos gráficos da Figura 18 (a-c), pode-se confirmar os resultados obtidos e discutidos anteriormente, nos quais apresentam um comportamento curvilíneo com características de reação atuante.

### 5.2.3 Efeito da Temperatura

O efeito da temperatura na remoção de  $\text{Ca}^{+2}$  é demonstrado na Tabela 18.

**Tabela 18 - Resultados dos ensaios do efeito da temperatura.**

Tempo (min)	Temperatura					
	15°C		25°C		45°C	
	mg/L $\text{CaCO}_3$	Remoção (%)	mg/L $\text{CaCO}_3$	Remoção (%)	mg/L $\text{CaCO}_3$	Remoção (%)
0	99,96	0,00	85,72	0,00	85,72	0,00
1	98,80	1,16	79,16	7,65	77,14	10,00
2	91,24	8,72	76,64	10,59	75,13	12,35
3	83,69	16,28	71,60	16,47	75,13	12,35
5	80,20	19,77	69,08	19,41	67,56	21,18
10	69,16	30,81	66,56	22,35	57,98	32,35
15	60,44	39,53	50,92	40,59	48,91	42,94
30	43,59	56,40	32,77	61,76	29,75	65,29
40	35,45	64,53	22,69	73,53	22,19	74,12
60	22,08	77,91	17,65	79,41	14,62	82,94
90	12,20	87,79	10,08	88,24	7,06	91,76
120	7,56	92,44	9,58	88,82	6,05	92,94
150	5,81	94,19	6,55	92,35	5,55	93,53

Fonte: Autoria própria (2022)

Temperaturas de 15 a 45°C foram testadas e a remoção de íons cálcio permaneceu quase estável para a faixa de temperatura estudada. Uma vez que, as formas ácidas e salinas da resina catiônica Amberlite IR-120 são estáveis em temperaturas de até 120°C, conforme estudos de Özmetin et al., 2008. Para os valores de temperatura estudados, a eficiência de remoção foi alta e se manteve próxima a 92~94%.

**Tabela 19 - Parâmetros cinéticos para adsorção de Ca<sup>2+</sup> na resina catiônica IR-120 em diferentes valores de temperatura.**

Temperatura	1ª ordem			2ª ordem			Elovich		
	k1 (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	k2	Q <sub>e</sub>	r <sup>2</sup>	α	β	r <sup>2</sup>
15°C	0,034	76,69	0,99	0,02	4,86	0,82	4,91	0,042	0,99
25°C	0,038	64,81	0,99	0,06	2,55	0,78	4,72	0,051	0,98
45°C	0,042	66,18	0,99	0,06	2,68	0,76	5,60	0,052	0,98

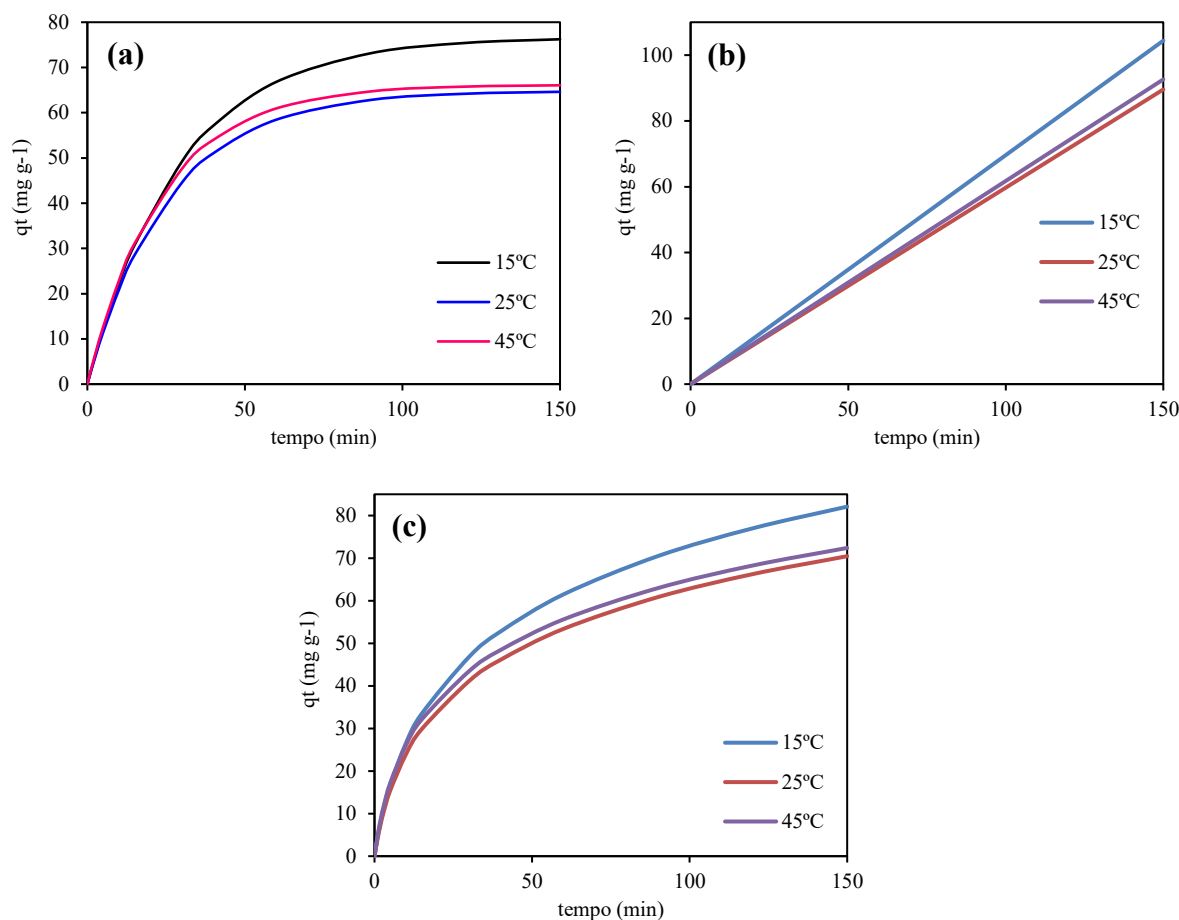
Onde q: concentração de Ca<sup>2+</sup> na fase sólida (mg g<sup>-1</sup>); q<sub>e</sub>: equilíbrio q para adsorção; r<sup>2</sup>: coeficiente de correlação. Condições fixadas: Co = 100 mg L<sup>-1</sup>; T = 25°C, pH = 2,0.

**Fonte: Autoria Própria (2022)**

Ao analisar os valores de r<sup>2</sup> dos modelos de adsorção cinética (Tabela 19), pode-se ver que o modelo cinético de adsorção de pseudo-primeira ordem mostrou o melhor ajuste para todos os dados experimentais.

Além disso, ainda com base nos resultados apresentados na Tabela 16, verifica-se que ao aumentar a temperatura ocorre uma diminuição na capacidade de retenção de Ca<sup>2+</sup> na fase sólida. Em contrapartida, o aumento de temperatura faz com que a velocidade de reação sofra um aumento representado pelo coeficiente k<sub>1</sub>.

**Figura 19 - Ajuste do modelo cinético de (a) pseudo-primeira ordem, (b) pseudo-segunda ordem, e (c) Elovich para diferentes condições de temperatura. Condições fixadas: Co = 100 mg L<sup>-1</sup> Agitação = 230 rpm, m = 0,12 g.**



Fonte: Autoria própria (2022)

De acordo com os modelos cinéticos apresentados na Figura 19, é possível concluir que em temperaturas mais altas (25-45°C), a capacidade de adsorção na fase sólida dos íons cálcio foi significativamente diminuída em comparação com a temperatura de 15°C, possivelmente devido à natureza exotérmica da adsorção. Nesse caso, a reação reduz ou segue a direção inversa se a reação estiver em equilíbrio.

No entanto, pode-se afirmar que a remoção de íons cálcio em temperatura ambiente (próximo de 25°C) é considerada eficiente, sem a necessidade de um sistema de controle de temperatura que poderia aumentar o custo do processo.

#### 5.2.4 Efeito da Concentração Inicial

Através da Tabela 20 é demonstrado o efeito da concentração inicial na remoção de  $\text{Ca}^{+2}$ .

**Tabela 20 - Resultados dos ensaios do efeito da concentração inicial.**

Tempo (min)	Concentração inicial					
	50 mg/L		150 mg/L		250 mg/L	
	mg/L $\text{CaCO}_3$	Remoção (%)	mg/L $\text{CaCO}_3$	Remoção (%)	mg/L $\text{CaCO}_3$	Remoção (%)
0	52,54	0,00	117,07	0,00	198,20	0,00
1	49,78	5,26	76,51	34,65	197,27	0,47
2	43,33	17,54	64,07	45,28	197,27	0,47
3	42,40	19,30	81,12	30,71	188,29	5,00
5	39,64	24,56	82,97	29,13	179,30	9,53
10	36,87	29,82	72,83	37,80	161,78	18,37
15	32,73	37,72	68,22	41,73	147,03	25,81
30	19,82	62,28	51,62	55,91	100,48	49,30
40	18,44	64,91	47,47	59,45	83,43	57,91
60	11,52	78,07	28,12	75,98	72,83	63,26
90	8,30	84,21	17,05	85,43	73,75	62,79
120	5,99	88,60	8,76	92,52	74,21	62,56
150	3,69	92,98	6,91	94,09	69,14	65,12

Fonte: Autoria própria (2022)

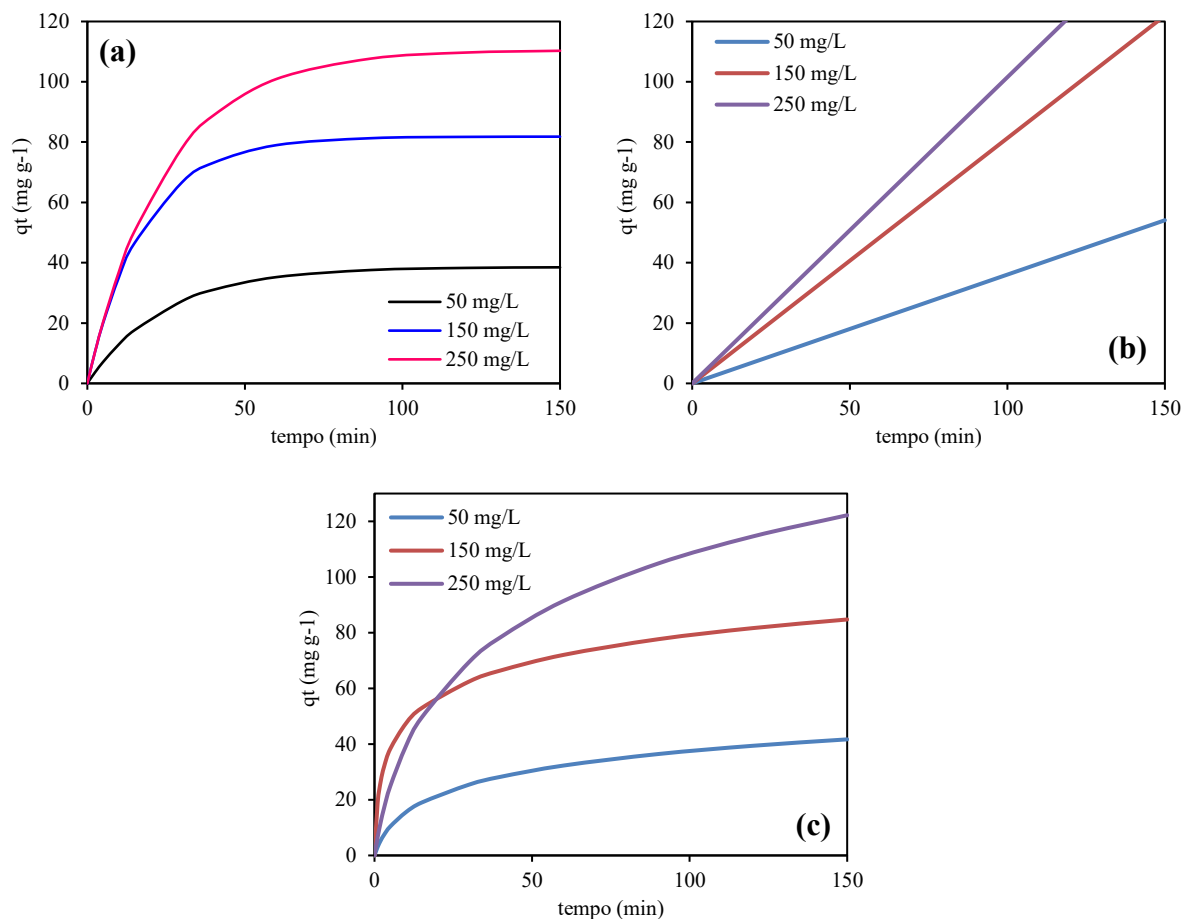
Com a Tabela 20, pode-se observar que a capacidade de remoção de  $\text{Ca}^{+2}$  está negativamente correlacionada com o aumento da concentração de  $\text{Ca}^{+2}$ . Para as concentrações mínimas analisadas (50-150 mg L<sup>-1</sup>) foram alcançadas remoções de 93~94%. E, ao considerar a concentração máxima estudada (250 mg L<sup>-1</sup>), a eficiência de remoção foi reduzida ao nível de 65%.

De acordo com os resultados anteriores, a resina catiônica Amberlite IR-120 pode ser explorada como um adsorvente ou trocador de íons  $\text{Ca}^{+2}$ , podendo tratar amostras de água moderadas ou duras, logo, contendo concentrações de 50 a 250 mg L<sup>-1</sup> de  $\text{CaCO}_3$ .

Em caldeiras necessitam de cuidados específicos por representarem alto potencial de risco para as plantas de operação. Visto que em caldeiras de alta pressão a dureza deve ser 0, então para a maior concentração, a eficiência é considerada baixa. A Figura 20 mostra o efeito do tempo de equilíbrio na eficiência de adsorção do  $\text{Ca}^{+2}$  para três concentrações (50, 150 e 250 mg L<sup>-1</sup>).



**Figura 20 - Ajuste do modelo cinético de (a) pseudo-primeira ordem, (b) pseudo-segunda ordem, e (c) Elovich para diferentes condições de concentração. Condições fixadas: T = 25°C, Agitação = 230 rpm, m = 0,12 g.**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

A considerar os modelos de pseudo-primeira ordem e Elovich, as curvas de adsorção parecem ser suaves e progressivas, não havendo anormalidade na capacidade de adsorção. Essas tendências fornecem as evidências da formação de um tipo de cobertura de monocamada para Ca<sup>2+</sup>. Além disso, os íons Ca<sup>2+</sup> adsorveram rapidamente na superfície da resina catiônica Amberlite IR-120 durante 50 minutos iniciais e, em seguida, esse processo tornou-se mais saturado e atingiu o equilíbrio em 90 minutos para todas as concentrações ao se analisar o modelo de pseudo-primeira ordem.

**Tabela 21 - Parâmetros cinéticos para adsorção de Ca<sup>2+</sup> na resina catiônica IR-120 em diferentes valores de temperatura.**

Concentração (mg/L)	1ª ordem			2ª ordem			Elovich		
	k1 (min <sup>-1</sup> )	qe (mg g <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	k2	qe	r <sup>2</sup>	$\alpha$	$\beta$	r <sup>2</sup>
50	0,040	38,57	0,98	0,020	3,72	0,80	3,53	0,094	0,98
150	0,056	81,82	0,80	0,071	2,92	0,81	40,65	0,071	0,87
250	0,041	110,53	0,99	0,071	3,31	0,70	7,21	0,028	0,95

Onde q: concentração de Ca<sup>2+</sup> na fase sólida (mg g<sup>-1</sup>); qe: equilíbrio q para adsorção; r<sup>2</sup>: coeficiente de correlação. Condições fixadas: Co = 100 mg L<sup>-1</sup>; T = 25°C, pH = 2,0.

**Fonte: Autoria própria (2022)**

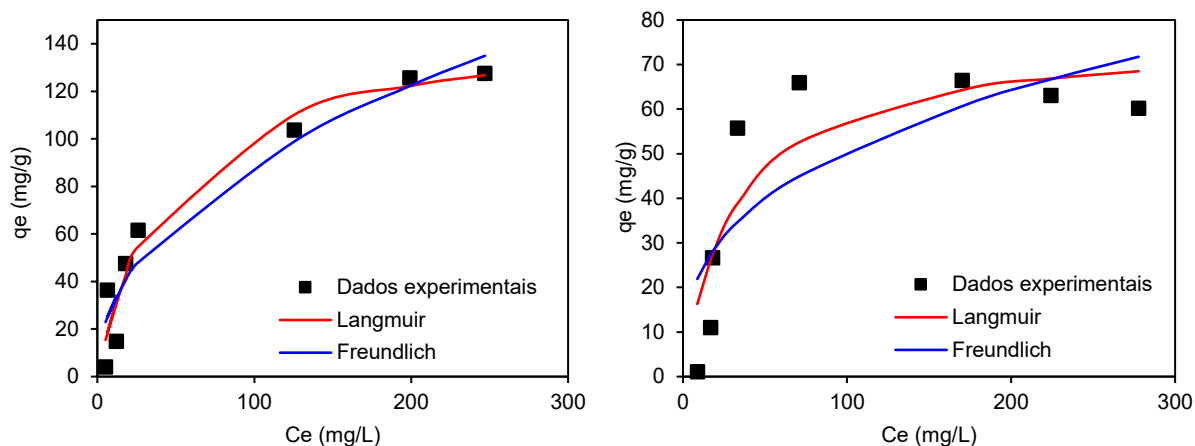
Logo, para os experimentos cinéticos, foram observados resultados mais adequados para o efeito da massa de resina catiônica Amberlite IR-120, com massa de adsorvente de 0,12 g para 90 minutos de reação. Para o efeito da agitação, o melhor resultado foi de 230 rpm, confirmado através dos cálculos realizados pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem e Elovich. Assim como para o efeito da temperatura e concentração inicial de Ca<sup>2+</sup>, com condições de 25°C e 150 mg L<sup>-1</sup> (em termos de CaCO<sub>3</sub>), nos quais obtiveram resultados de melhores ajustes para os mesmos modelos cinéticos apresentados no efeito da agitação.

Portanto, foi possível prosseguir para a próxima etapa de experimentação com as condições mais adequadas destes ensaios.

### 5.2.5 Isoterma de Adsorção

Os dados de equilíbrio experimental e simulado pelas isotermas de Langmuir e Freundlich são mostrados na Figura 21, em que a isoterma de adsorção para o sistema Ca<sup>2+</sup>-resina catiônica Amberlite IR-120 mostrou um comportamento extremamente favorável.

**Figura 21 - Ajuste do modelo de isoterma de Langmuir e Freundlich para temperaturas de (a) 25°C, e (b) 50°C. Condições fixadas: Agitação = 230 rpm, m = 0,12 g.**



Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 22 - Isothermas calculadas e parâmetros de regressão.

Modelo	Parâmetro	Unidade	Temperatura	
			25° C	50° C
Langmuir	$q_{max}$	mg g <sup>-1</sup>	150	93
	$b$	L mg <sup>-1</sup>	0,02	0,02
	$R_L$		0,10-0,85	0,10-0,85
	$R^2$ adj		0,94	0,78
	SQR		860	801
Freundlich	$K_F$	(mg g <sup>-1</sup> )(L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	10,7	10,4
	$1/n$		0,46	0,47
	$R^2$ adj		0,92	0,63
	SQR		1166	1284

Fonte: Autoria própria (2022)

A forma isotérmica pode ser usada para prever se um sistema de adsorção é 'favorável' ou 'desfavorável'. As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de uma constante adimensional,  $R_L$ , conforme apresentado na Eq. (6).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (6)$$

onde,  $R_L$  é o fator de separação ou parâmetro de equilíbrio, que é uma função direta da constante  $b$  de Langmuir. Os valores de  $R_L$  indicam a forma da isoterma:  $R_L > 1$  (desfavorável),  $R_L = 1$  (linear),  $1 > R_L > 0$  (favorável) e  $R_L = 0$  (irreversível). Como mostrado na Tabela 22, os valores de  $R_L$  estão na faixa de 0,10–0,85 para o

adsorvente, indicando assim 'adsorção favorável' e forte ligação entre o  $\text{Ca}^{+2}$  e o adsorvente.

Os valores de  $R^2$  parecem mais satisfatórios para a isoterma de Langmuir do que para a isoterma de Freundlich (Tabela 22). Como a isoterma de adsorção de Langmuir é baseada na cobertura de monocamada do adsorbato nos sítios ativos da superfície do adsorvente, a adsorção de  $\text{Ca}^{+2}$  sobre a resina catiônica Amberlite IR-120 parece gerar a formação de monocamada.

## 6 CONCLUSÃO

Neste presente estudo, o processo de adsorção de  $\text{Ca}^{+2}$  em resina catiônica Amberlite IR-120 foi investigado e as conclusões que podem ser destacadas são:

- A adsorção do  $\text{Ca}^{+2}$  foi estudada em um sistema batelada. Durante os experimentos cinéticos de adsorção, foi encontrado um tempo de equilíbrio de aproximadamente 90 min, com capacidade de adsorção em torno de  $150 \text{ mg g}^{-1}$  para temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Os dados experimentais de equilíbrio foram melhor ajustados pela isoterma de Langmuir.
- Os dados cinéticos foram bem descritos por modelos de pseudo-primeira ordem e de Elovich;
- A avaliação das condições de reação indicou que as variáveis de massa do adsorvente e agitação têm uma relação direta com a eficiência de adsorção, enquanto a concentração inicial de  $\text{Ca}^{+2}$  tem um efeito negativo na eficiência de remoção do sistema de adsorção;
- Para as características físico-químicas, os resultados de maior destaque foram da análise da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Fisissorção de Nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), nas quais foram possíveis comprovar que a resina catiônica Amberlite IR-120 apresenta baixos valores de poros. Bem como para a Sedimentometria de Raios-X, onde foi possível definir uma uniformidade das pérolas da resina próxima ao valor determinado pelo coeficiente de uniformidade, o que foi observado pelo Microscópio Óptico;
- Ainda, para as características da resina catiônica Amberlite IR-120, foi comprovado quantitativa e qualitativamente, o comportamento inversamente proporcional da troca iônica entre os íons de  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Na}^+$ , através das análises realizadas pela Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS);
- Os resultados obtidos neste estudo sugeriram que a resina catiônica Amberlite IR-120 provou ser um adsorvente eficaz para a remoção  $\text{Ca}^{+2}$  em solução aquosa e, portanto, poderia ser usado para tratar águas com teores de dureza.

## REFERÊNCIAS

AGRESTE, Sávio Ananias; SCHOR, Nestor; HEILBERG, Ita P. Atualização em nefrologia clínica: papel da constituição físico-química da água potável na litogênese renal. **J Bras Nefrol**, v. 23, n. 1, p. 45-8, 2001.

ALMEIDA, Alex Magalhães de. A resina de troca iônica como extrator multielementar em análise de solos para fins de fertilidade. Unicamp, **IQ**, Campinas, 1999.

ANTONELLI, Raissa et al. Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, p. 104553, 2020.

AVERSA, Thiago Muza et al. Síntese e sulfonação de resinas poliméricas macroporosas e avaliação na remoção de petróleo e de anilina em água. **Polímeros**, v. 24, p. 45-51, 2014.

AQUINO, A. As Diferenças Entre Nanofiltração, Ultrafiltração, Microfiltração E Osmose. **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS (São Paulo)**. Águas Subterrâneas: O que são?. [S. l.], 16 jun. 2020.

BLUMBERG, E.; AZEVEDO NETTO, J. M. Alcalinidade e dureza das águas naturais: processos de redução da Dureza. **Departamento de Águas e Esgotos**. 28ª ed. 1956.  
CLAUDINO, Andréia et al. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003.

COLLINS, C. J.; BRYANT, R. W.; HODGE, K.-LV. A clinical evaluation of posterior composite resin restorations: 8-year findings. **Journal of dentistry**, v. 26, n. 4, p. 311-317, 1998.

DUBININ, MM. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. **Chem. Rev.** 60: 235-241. 1960.

JUMADILOV, Talkybek et al. Effective Sorption of Europium Ions by Interpolymer System Based on Industrial Ion-Exchanger Resins Amberlite IR120 and AB-17-8. **Materials**, v. 14, n. 14, p. 3837, 2021.

LEVINDO, Aquila Silva; DA SILVA, Guilherme Milhomem; MARINHO, Paulo Henrique Oliveira. Aplicação de resina de troca catiônica em um reator de leito fluidificado afim de remover dureza total de água de abastecimento. 2016.

MACÊDO, Alexandre Lopes de. Avaliação de um sistema compacto de tratamento de água por osmose inversa aplicado em um trocador de calor. 2018.

MELO, Maria Jucilene de Macedo et al. Estudo analítico da dureza e alcalinidade de águas de abastecimento visando abrandamento por meio de resina de troca iônica. 2011.

MORAES, Grazielle de et al. Métodos de Abrandamento de Água para Abastecimento: estudo de caso Habitasul-Jurerê Internacional. 2021.

NÓBREGA, Romerito. Eficiência de membranas filtrantes de nanofiltração e osmose inversa no pós-tratamento de esgoto doméstico. **Trabalho de Conclusão de Curso**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2016.

ÖZMETIN, Cengiz et al. An empirical kinetic model for calcium removal from calcium impurity-containing saturated boric acid solution by ion exchange technology using Amberlite IR-120 resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 2-3, p. 420-424, 2009.

RIBEIRO, Caroline et al. AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA RESINA AMBERLITE IR 120 NA REMOÇÃO DE ÍONS FE, ZN E PB DE UM EFLUENTE SIMULADO. 2019.

RICHTER, Carlos A.; DE AZEVEDO NETTO, José Martiniano. Tratamento de água: tecnologia atualizada. **Editora Blucher**, 1991.

SAMIN, John Paulo. Removal of calcium from industrial-grade magnesium sulfate solution. 2022.

SANTOS FILHO, Davino Francisco dos. Tecnologia de tratamento de água: água para indústria. In: **Tecnologia de tratamento de água: água para indústria**. p. 251-251. 1985.

SILVA, Renato Ribeiro da. Carvão ativado a partir do bagaço de cana de açúcar. 2014.

SIMPLICIO, Simone. Síntese, caracterização e avaliação de resinas sulfonadas magnéticas contendo partículas de Ni ou Co na remoção de fenol de soluções aquosas. 2008.

SOUSA, José Carlos Leandro de. Remoção de cálcio de efluente de máquina de papel por precipitação/coprecipitação. 2007.

VIJAY, Sharma et al. Ion exchange resins and their applications. **Journal of Drug Delivery & Therapeutics**, v. 4, n. 4, p. 115-123, 2014.

VON SPERLING, Marcos. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. **Editora UFMG**, 1996.