

SISTEMA DESMINERALIZADOR DE ÁGUA DE ALTA EFICIÊNCIA E BAIXO CUSTO, UTILIZANDO RESINAS TROCADORAS DE ÍONS

José Albertino Bendassolli e Paulo Cesar O. Trivelin

Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA/USP - CP 96 - 13400-970 - Piracicaba-SP

Francisco Carneiro Jr

Departamento de Física - Universidade Metodista de Piracicaba/UNIMEP - CP 68 - 13400-901 - Piracicaba - SP

Recebido em 5/5/95; aceito em 21/9/95

HIGH EFFICIENCY, LOW COST WATER DEIONIZATION PLANT USING ION-EXCHANGE RESIN. We present a project of a water deionization plant for a production of 35 L.h⁻¹ with a resistivity of 10 MΩ.cm. Cationic and anionic resins were used. In the deionization process it was evaluated the following parameters: a) input water quality; b) ionic composition to the input water; c) exchange resins capacity; d) rate of flow; e) concentration of the regeneration solutions (regenerant); f) type of regenerant; g) output water quality, and h) costs. The total hardness, express in Ca and Mg carbonates and the conductivity of the input water (regular tap water) in the deionization system was in average equal to 62 mg.dm⁻³ and 290 μS.cm⁻¹, respectively. The water effluent showed values of 0.6 mg.dm⁻³ and 0.1 μS.cm⁻¹. The hydrochloric acid (2 mol.dm⁻³) and sodium hydroxide (1 mol.dm⁻³) had the best results in the regeneration of the resins. The process showed economic feasibility, once the cost (system amortization and reagents) to produce 16,000 liters of water (resistivity of 10 MΩ.cm) was approximately US\$ 160.00. The system was valued at US\$ 1,000.00.

Keywords: water deionization; cationic and anionic resin; conventional deionization.

1. INTRODUÇÃO

Em laboratórios de análises químicas, água desmineralizada de alta pureza é de fundamental importância em muitos experimentos e trabalhos de pesquisa, sendo essencial no preparo de padrões analíticos e carregadores para análises em fluxo. A qualidade da água desmineralizada é importante em determinações de concentrações de elementos traço.

A troca iônica, utilizando de colunas de resina catiônica e aniônica (desmineralização convencional) vem sendo empregada no laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/USP no tratamento de 35 L.h⁻¹ de água proveniente da rede domiciliar. O campo de aplicação de trocadores iônicos é muito amplo¹⁻¹¹ e também é favorecido pela simplicidade da técnica, possibilidades de separações quantitativas, durabilidade das resinas, combinações com outras técnicas e versatilidade, entre outras.

Um sistema desmineralizador comercial de leito misto (50 L.h⁻¹) com capacidade de produção (até saturação) de aproximadamente 2.000 litros de água, com resistividade da ordem de 8-10 MΩ.cm, utilizando água da rede domiciliar, apresenta custo médio de US\$ 1500,00 (um mil e quinhentos dólares), além de custo adicional de US\$ 120,00 (cento e vinte dólares) a cada substituição da resina após a saturação. Um destilador de vidro com capacidade de produção de 5L.h⁻¹ de água com resistividade de 1,2 MΩ.cm, tem custo aproximado de US\$ 2000,00 (dois mil dólares) e gastos com energia elétrica. Uma outra possibilidade é a utilização de um sistema destilador-desmineralizador, de custo na faixa de US\$ 2000,00 (dois mil dólares). Nesse último sistema, a produção de água com resistividade em torno de 2-5 MΩ.cm é limitada pela vazão do destilador (2-10 L.h⁻¹).

Pelo exposto, é de grande utilidade dispor de um sistema desmineralizador para produção de água com resistividade da ordem de 8-10 MΩ.cm (condutividade de 0,125 - 0,1 μS), que seja de simples operação, baixo custo, com restauração rápida das resinas após a saturação e que utilize diretamente a água da rede domiciliar. O sistema dimensionado no presente trabalho

pode ser construído com custo aproximado de US\$ 1000,00 (Hum mil dólares), possuindo capacidade de produção de 2000 litros de água desmineralizada até a saturação. Cada regeneração das resinas pode ser feita no próprio laboratório, em aproximadamente 8 horas, ao custo de US\$ 20,00 (vinte dólares).

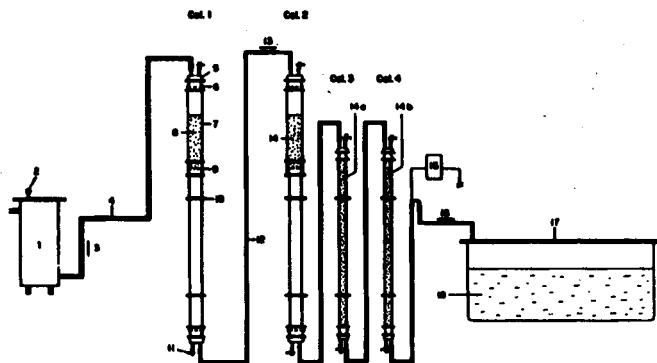
2. DESCRIÇÃO

2.1. Sistema desmineralizador

O sistema desmineralizador proposto no presente trabalho está esquematizado na figura 1. As duas primeiras colunas (Col. nº1 e 2) foram construídas com tubos de PVC rígido de 8,5 cm de diâmetro externo e 100 cm de comprimento, conectados por meio de luvas de PVC de 7,6 x 8,5 cm em tubo acrílico transparente (9,4x8,6 cm) com 50 cm de comprimento. A união do tubo de acrílico (9,4 cm) à luva de PVC (8,5 cm) foi feita aumentando-se o diâmetro interno da última. Nas extremidades dessas colunas foram conectados adaptadores curtos de PVC rígido de 7,6 x 8,5 cm (cola-rosca) com tampa, contendo dois orifícios de aproximadamente 1,0 cm de diâmetro, separados por 3 cm, onde foram adaptadas tubulações de PVC de 1,0 x 7,0 cm, para possibilitar o fluxo de soluções de regeneração e de água da rede domiciliar. Nas tampas da base das colunas foram ajustadas telas de aço inoxidável malha 50 e 300, pela ordem, sobre as quais colocou-se o anel de neuprene Parker nº 2-235, composto c 3000-7B, para vedação. A função das telas foi manter a resina no interior da coluna.

As duas últimas colunas do sistema (Col. nº3 e 4) foram construídas com tubo de acrílico transparente (6,0 x 5,4 cm) de 100 cm de comprimento, com adaptações nas extremidades, como as descritas para as duas primeiras colunas. Nas tubulações de PVC das tampas foram ajustados tubos de silicone (1,1 x 0,6 x 10,0 cm), onde o fluxo de soluções foi controlado com pinças de Hoffman de trinco móvel.

As colunas nº 1 e 4 continham, respectivamente, 5,5 e 2 litros de resina catiônica BAYER S-100 (tipo forte, malha



- | | |
|---|--|
| 1. Filtro | 11. Pinça de Hoffman |
| 2. Manômetro | 12. Tubo de polietileno de 0,1cm |
| 3. Água afluyente no sistema desmineralizador | 13. Água afluyente na primeira coluna aniônica |
| 4. Tubo de P. V. C. (1,27cm) | 14a. Tubo de acrílico com resina aniônica |
| 5. Tampa de P. V. C. (7,6 x 8,5cm) | 14b. Tubo de acrílico com resina catiônica |
| 6. Adaptador curto (7,6 x 8,5cm) | 15. Condutivímetro |
| 7. Acrílico transparente (9,4 x 8,6cm) | 16. Água efluente do sistema desmineralizador |
| 8. Resina catiônica | 17. Reservatório de água |
| 9. Luva de P. V. C. (8,5cm) | 18. Água desmineralizada final |
| 10. Suporte da coluna | |

Figura 1. Sistema desmineralizador completo.

50-100, capacidade de troca $1,7 \text{ mmol H}^+ \cdot \text{cm}^{-3}$) e as colunas nº 2 e 3, respectivamente, 5 e 2 litros de resina aniônica Amberlite IRA 410 (tipo forte, malha 20-50, capacidade de troca $1,4 \text{ mmol Cl}^- \cdot \text{cm}^{-3}$).

2.2. Parâmetros envolvidos no processo de desmineralização

No processo de desmineralização de água por troca iônica é de importância o conhecimento das variáveis envolvidas¹²: (a) qualidade da água afluyente, (b) composição iônica do afluyente, (c) taxa de fluxo, (d) temperatura, (e) granulometria da resina, (f) capacidade de troca das resinas, (g) concentração do regenerante, (h) tipo de regenerante.

Quando a água da rede domiciliar (água afluyente) é turva ou contém cloro livre e matéria orgânica, é desejável, inicialmente, proceder um pré-tratamento com material filtrante à base de quartzo, com granulometria calculada e filtro de carvão ativado. Esse procedimento prolonga o tempo até a saturação das resinas.

As resinas catiônica e aniônica podem ser usadas como recebidas do fabricante, apenas lavando-as com água para remover as partículas finas, ou com eletrólito para colocá-las na forma desejada. Para resina do tipo forte com 8-10% DVB, na maioria dos casos, são recomendadas¹ soluções 0,5 a 2,0 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. A ativação da resina aniônica foi procedida com soluções 1,0 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de NaCl e NaOH, alternadamente, por 3 ciclos. Na resina catiônica executou-se o mesmo procedimento, com soluções de NaCl e HCl, 1,0 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Em relação aos regenerantes, a opção foi o emprego de solução de ácido clorídrico para a resina catiônica, no lugar do ácido sulfúrico que não é adequado por possibilitar a formação de precipitado de CaSO_4 ¹². Com relação à resina aniônica tipo forte, para a qual recomenda-se regenerante de base forte¹², o hidróxido de sódio foi o escolhido, pela facilidade de aquisição e custo do produto comercial.

O tempo de contato ou de residência da solução regenerante com a resina determina a eficiência da eluição, sendo os ânions e cátions (água afluyente) adsorvidos nos sítios ativos das resinas deslocados pelos íons OH^- e H^+ , respectivamente. Analiticamente recomenda-se^{1,3} trabalhar com velocidade linear de fluxo da ordem de 0,1 a 3 $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$. Para o sistema desmineralizador proposto a velocidade linear de fluxo foi de 2 $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$.

2.3. Regeneração das resinas

A regeneração das resinas (restauração dos sítios ativos), realizada após a saturação parcial ou total de seus sítios ativos, é dependente do nível de pureza iônica da água desmineralizada que se deseja.

Nos experimentos com a coluna catiônica nº 1 foi utilizado 40 litros de ácido clorídrico, nas concentrações de 0,5; 1,0 e 2,0 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Na coluna aniônica (Col. nº 2) utilizou-se 45 litros de solução de hidróxido de sódio 1,0 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. A solução efluente das colunas catiônica e aniônica foi coletada a cada litro, sendo determinadas as concentrações de OH^- e H^+ por titulação com soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio (padrão tritol, 0,1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), respectivamente. A regeneração das resinas foi controlada pela razão das concentrações dos regenerantes (base ou ácido) efluente (C) e afluyente (Co). No efluente foi também determinado as concentrações dos ânions Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , SiO_4^{4-} , HCO_3^- , BO_3^{3-} , PO_4^{3-} (coluna aniônica) e cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} e Mn^{2+} (coluna catiônica) deslocados por ação dos regenerantes.

A etapa seguinte consistiu na eliminação do ácido clorídrico e hidróxido de sódio contido no volume entre os grânulos da resina catiônica e aniônica, respectivamente. Para essa finalidade utilizou-se água desmineralizada com fluxo de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e o ponto final foi determinado quando o pH do efluente da coluna catiônica e aniônica atingia aproximadamente os valores 4,0 e 9,0, respectivamente. Finalmente, as camadas de resinas foram descompactadas, utilizando-se fluxo de água desmineralizada em contracorrente, com o objetivo de torna-las uniformes.

2.4. Análises químicas

Foram feitas determinações de teores de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} pela técnica de espectrometria de absorção e emissão atômica¹³ (Ca^{2+} e Mg^{2+} , espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo 503; Na^+ e K^+ , espectrofotômetro de chama Micronal, modelo B 262), e de Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^- , usando métodos colorimétricos padrão¹⁴ (espectrofotômetro de absorção atômica, Micronal modelo B 342 II). Determinações de concentrações de bicarbonato foram feitas por micro-titulação de Gram¹⁵, sendo os demais íons (SiO_4^{4-} , BO_3^{3-} , PO_4^{3-} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} e Mn^{2+}) determinados com espectrômetro de plasma induzido Jarrel-Ash, modelo 975.

2.5. Análise da água desmineralizada

A determinação periódica da condutividade (μS) e da resistividade ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$) foi realizada com auxílio de um resistivímetro, instalado diretamente na linha de produção (final do processo). A saturação do sistema de resina foi considerada quando a resistividade da água alcançava aproximadamente 0,5 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ (condutividade de 2 μS). As mesmas leituras da qualidade final da água desmineralizada, foram realizadas com auxílio de um condutivímetro de campo (modelo Digimed CD-2P), com leitura em mS e μS .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Regeneração da coluna de resina catiônica base forte (Col. nº 1)

Em cada um dos experimentos (concentração de HCl regenerante de 0,5; 1,0 e 2,0 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) foi determinada a concentração dos cátions de interesse na água de suprimento e o volume de água afluyente no sistema. Os resultados de teores ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) e totais (mg) de Na, K, Ca e Mg, assim como, do volume total de água afluyente estão explicitados na tabela 1.

Pode-se verificar da tabela 1, que a quantidade total (mg) dos cátions afluyentes na coluna foi dada pela ordem:

Tabela 1. Concentração catiônica (mg.dm⁻³) e quantidade total (mg) dos principais cátions da água afluyente na coluna catiônica, determinada previamente aos experimentos com HCl regenerante (0,5; 1,0 e 2,0 mol.dm⁻³).

[HCl] (mol.dm ⁻³)	Vol. de água afluyente (litros)	Na ⁺		K ⁺		Ca ⁺²		Mg ⁺²	
		(mg.dm ⁻³) ^(a)	(mg) ^(b)	(mg.dm ⁻³) ^(a)	(mg) ^(b)	(mg.dm ⁻³) ^(a)	(mg) ^(b)	(mg.dm ⁻³) ^(a)	(mg) ^(b)
0,5	2240	25,9±0,9	58016±2.016	4,3±0,1	9632±224	20,0±0,4	44800±896	2,9±0,1	6496±224
1,0	2100	23,0±0,6	48300±1.260	4,3±0,1	9030±210	20,7±0,4	43470±840	3,2±0,1	6720±210
2,0	2260	20,7±0,7	46782±1.582	3,2±0,1	7232±226	21,3±0,4	48138±904	2,9±0,1	6554±131

(a) Concentração catiônica média do afluyente, com os respectivos desvios padrão da média (8 leituras);

(b) Quantidade total (mg) do cátion afluyente na coluna de resina catiônica (concentração do cátion x volume de água afluyente), com os respectivos desvios.

Na⁺>Ca⁺²>K⁺>Mg⁺². Foi considerado desprezível, para efeito de cálculos, a quantidade de cátions (Na⁺, K⁺, Ca⁺² e Mg⁺²) que não ficou retida na coluna de resina catiônica (nº 1). Os resultados das análises mostraram que esses valores foram inferiores ao limite de detecção analítico.

A tabela 2 relaciona a quantidade dos cátions efluentes da coluna catiônica (cátions deslocados por ação do regenerante) em cada experimento. Na mesma tabela encontram-se os valores em porcentagem de regeneração dos sítios ativos da resina catiônica na forma H⁺ (eliminação dos cátions provenientes da água de suprimento), resultados obtidos da relação efluente/afluyente (Tabelas 1 e 2), e o erro calculado pela teoria de propagação de erros¹⁶.

Os resultados da tabela 2, mostram que a regeneração da resina catiônica em estudo foi completa para os íons Na⁺ e K⁺, nas três concentrações de solução de ácido clorídrico. Para o íon Ca⁺² a porcentagem de remoção foi diretamente proporcional à concentração do ácido clorídrico, e para o íon Mg⁺² a retirada foi praticamente completada com a utilização de solução de ácido clorídrico 1,0 mol.dm⁻³. Os resultados da tabela 2 mostram a baixa regeneração da resina com relação aos cátions Ca⁺² e Mg⁺² com ácido clorídrico 0,5 mol.dm⁻³. Com solução de ácido clorídrico 1,0 mol.dm⁻³, os resultados indicaram a regeneração praticamente completa com relação ao cátion Mg⁺² (98,3±3,6%), entretanto, a eficiência para o cálcio foi de apenas 70,9±3,6%. Os resultados experimentais mostraram que seriam necessários 60 litros de ácido clorídrico 1,0 mol.dm⁻³ (60 mols) para se obter 99,1±3,0% de regeneração dos íons Ca⁺². Para o ácido clorídrico 2,0 mol.dm⁻³, os resultados da tabela 2 evidenciaram eliminação praticamente completa dos cátions considerados. Para Fe⁺², Zn⁺², Pb⁺² e Mn⁺² os resultados mostraram total eliminação, quando se utilizou de solução de ácido clorídrico 1,0 e 2,0 mol.dm⁻³.

Os resultados obtidos com ácido clorídrico 2,0 mol.dm⁻³ (Figura 2) mostraram que após utilização de aproximadamente 35 litros dessa solução (70 mols), a resina catiônica encontrava-se praticamente regenerada. Os resultados experimentais indicam, praticamente, o mesmo consumo de ácido clorídrico 1,0 e 2,0 mol.dm⁻³ (60 e 70 mols, respectivamente), para se atingir o mesmo nível de regeneração. Entretanto, como se utilizou a mesma velocidade linear de fluxo em todos os experimentos

(2 cm³.cm⁻².min⁻¹), o tempo necessário para completar tal procedimento foi de 10 e 6 horas, respectivamente, com as concentrações 1,0 mol.dm⁻³ e 2,0 mol.dm⁻³. Os resultados da figura 2 mostram que após admissão de 15 litros de solução eluente, os íons Mg⁺², Na⁺ e K⁺ estariam completamente eluídos, apenas sendo observado cálcio no efluente. Esses resultados mostram que o Ca⁺² apresenta uma maior afinidade pela resina catiônica, e por conseqüência, os mesmos são preferencialmente acumulados no topo da coluna de resina, no processo de desmineralização de água.

Soluções de ácido clorídrico com concentração acima de 2,0 mol.dm⁻³ não foram utilizadas, pois poderiam danificar a base das colunas e afetar o grupo funcional da resina catiônica.

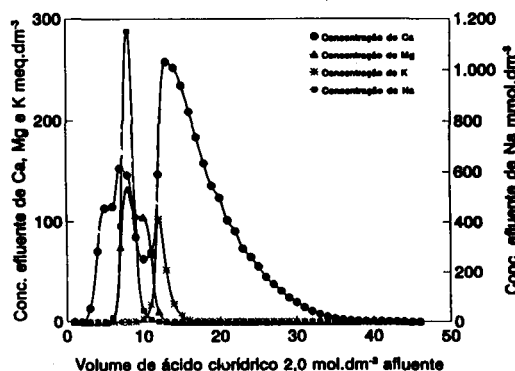


Figura 2. Curva de eluição de Ca⁺², Mg⁺², K⁺ e Na⁺ utilizando como eluente HCl 2,0 mol.dm⁻³.

3.2. Regeneração da coluna de resina aniônica base forte (Col. nº2)

A eficiência do processo de regeneração da resina aniônica foi determinada por titulação e análise química do efluente, utilizando-se solução regenerante de hidróxido de sódio 1,0 mol.dm⁻³. Com os resultados de titulação, determinou-se a concentração de íons OH⁻ efluente em função do volume de hidróxido de sódio afluyente, sendo elaborada a figura 3. Da

Tabela 2. Cátions efluente (mg) e porcentagem de regeneração da resina catiônica (Col. nº1), após utilização de 40 litros de solução de ácido clorídrico (0,5; 1,0 e 2,0 mol.dm⁻³), com fluxo de 100 cm³.min⁻¹.

[HCl] (mol.dm ⁻³)	Na ⁺ (mg) ^(a)	reg.(%) ^(b) ±σ ^(c)		K ⁺ (mg)	Ca ⁺²		Mg ⁺²		
		(%)	(%)		(mg)	(%)	(mg)	(%)	
0,5	57907±1.158	99,8±4,0		9851±197	102,3±3,1	8642± 17	19,3±0,5	202± 4	3,1±0,1
1,0	47495± 950	98,3±3,2		8921±178	98,8±3,0	30833± 617	70,9±3,6	6608±132	98,3±3,6
2,0	46726± 935	99,9±3,9		7364±147	101,8±3,8	49073±1001	101,9±2,8	6076±122	92,7±4,6

(a) quantidade efluente da coluna de resina catiônica (com desvio padrão de 2%, para todos os cátions analisados)

(b) regeneração (%) = (x/y). 100

(c) = [(x²/y⁴ . σy² + σx²/y²)]^{1/2} . 100, onde: x - quantidade efluente do cátion em estudo (tabela 2); y - quantidade afluyente do cátion em estudo (tabela 1); σ - desvio padrão.

figura pode-se observar o íon OH^- no efluente a partir da admissão de quatro litros da solução afluyente. A partir desse ponto a concentração de OH^- efluente (C) cresceu continuamente, aproximando-se da concentração de OH^- afluyente (C_0). Pode-se verificar ainda na figura 3, que após a admissão de 40 litros de hidróxido de sódio $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, a relação C/C_0 está bem próxima de 1,0, indicando a regeneração quase que completa da resina aniônica.

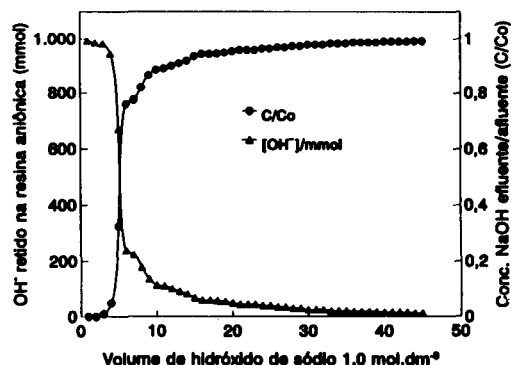


Figura 3. Regeneração, a forma OH^- , de uma coluna de resina Amberlit IRA 410, malha 20-50.

A figura 4 mostra a relação existente entre as duas variáveis (capacidade x consumo de NaOH), onde o coeficiente angular da curva fornece a quantidade de regenerante em função da capacidade útil da resina aniônica Amberlite IRA 410. A determinação do coeficiente angular ($\Delta Y/\Delta X$) em alguns pontos da curva foram calculados, e os resultados podem ser observados na tabela 3. Pode-se observar a porcentagem aproximada de regeneração da resina aniônica na forma OH^- , considerando-se que a resina equilibrada em água apresenta capacidade de $1,0 \text{ mol OH}^- \cdot \text{dm}^{-3}$ (valor obtido experimentalmente).

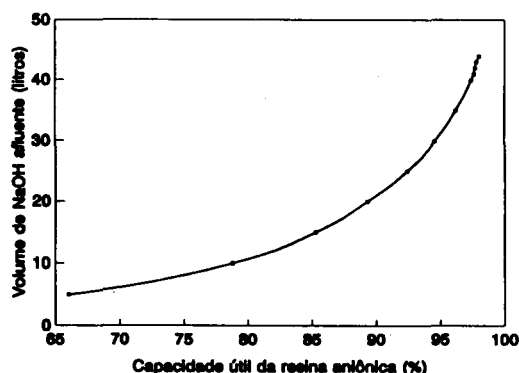


Figura 4. Capacidade útil da resina aniônica em função do volume de regenerante.

Da tabela 3 pode-se ainda observar que o coeficiente angular é diretamente proporcional ao volume afluyente de NaOH. Os resultados mostram que após admissão de 5 litros de solução regenerante (NaOH), seriam necessários apenas 0,12 litros dessa solução para recuperar mais 1% da capacidade útil da resina. Entretanto, com a utilização de 40 litros de NaOH 1 mol.dm^{-3} , o volume consumido para obter o mesmo acréscimo de 1% na capacidade dos sítios ativos da resina (forma OH^-) foi de 4,0 litros, e acima de 40 litros de NaOH afluyente o valor do coeficiente angular eleva-se rapidamente. Finalmente, os valores da tabela 3 mostram que com a utilização de 40 litros de regenerante, a recuperação dos sítios ativos da resina à forma OH^- (R-OH^-) foi consideravelmente elevada, atingindo 97,4%

Tabela 3. Consumo de NaOH (1 mol.dm^{-3}) em função do nível de regeneração à forma R-OH^- da resina aniônica.

Volume de NaOH afluyente (Litros)	Coefficiente angular ($\Delta Y/\Delta X$) ^(a)	Nível de regeneração à forma R-OH^- ^(b) (%)
5	0,12	66,0
10	0,60	78,8
20	1,45	89,3
30	2,44	94,6
35	3,02	96,2
40	4,04	97,4
41	7,38	97,6
42	16,18	97,7
43	21,38	97,8
44	32,42	98,0
45	45,10	98,1

(a) Consumo de NaOH (litros)/1% de regeneração dos sítios ativos da resina aniônica à forma R-OH^-

(b) Porcentagem de regeneração dos sítios ativos da coluna de resina aniônica à forma R-OH^-

nessas condições. Esses resultados evidenciam que não é econômico a regeneração total da resina, pois o consumo de regenerante (NaOH) a partir de 40 litros cresce mais depressa que o aumento da capacidade útil da coluna de resina aniônica.

As análises químicas do efluente da coluna aniônica, no processo de regeneração apresentaram resultados que complementaram os dados de titulação.

A água domiciliar afluyente no sistema de resina foi analisada diariamente durante a produção de água desmineralizada. O procedimento teve a finalidade de determinar a carga iônica total afluyente na coluna aniônica. A concentração dos principais ânions afluyente no sistema podem ser observados na tabela 4, e os resultados mostram a baixa alteração na composição aniônica da água afluyente durante os experimentos. Os ânions passaram pela primeira coluna de resina catiônica, formando seus respectivos ácidos (com H^+ liberado do sítio ativo da resina catiônica), os quais são divididos em ácidos fortes (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 e H_3PO_4) e ácidos fracos (H_4SiO_4 , H_2CO_3 , H_3BO_3). No primeiro trocador aniônico foram totalmente adsorvidos os ácidos fortes e parcialmente os ácidos fracos, sendo esses últimos retidos no segundo trocador aniônico.

Com a utilização de 40 litros de solução eluente (NaOH $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$), determinado anteriormente por titulometria, e com os resultados das análises químicas e de capacidade da resina aniônica, pode-se obter os resultados da tabela 5. Os resultados da tabela relacionam a quantidade total dos principais ânions afluentes na coluna aniônica durante o processo de desmineralização, o total dos mesmos no efluente durante a regeneração à forma R-OH^- e o nível de regeneração de cada ânion, com o erro calculado pela teoria de propagação¹⁶.

Os valores da tabela 5, mostram claramente que os ânions (Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^-), foram completamente adsorvidos pelo primeiro trocador aniônico (Col. nº2). Os resultados indicam que esses mesmos ânions foram totalmente deslocados no processo de regeneração, após fluir 40 litros de solução de hidróxido de sódio $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$. Com relação aos principais compostos que formaram os ácidos fracos (H_4SiO_4 , H_2CO_3 e H_3BO_3) os resultados da tabela 5 indicam que a resina aniônica foi capaz de adsorvê-los com alguma extensão, 43,9%, 72% e 36,3% de H_4SiO_4 , H_2CO_3 e H_3BO_3 , respectivamente. Entretanto, esses valores representam a regeneração praticamente completa da primeira coluna aniônica, pois as análises do efluente da coluna após fluxo de 20 litros de NaOH $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$, não indicaram a presença de H_4SiO_4 , H_2CO_3 ou H_3BO_3 . A quantidade restante dos ácidos fracos foram retidos no segundo trocador aniônico (Col. nº 3).

Tabela 4. Concentração (mg.dm⁻³) aniônica da água afluyente no sistema desmineralizador.

Amostra Nº	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	NO ₃ ⁻	Concentração (mg.dm ⁻³)			
				SiO ₄ ⁻⁴	HCO ₃ ⁻	BO ₃ ⁻³	PO ₄ ^{-3*}
01	21,7	35,4	4,9	18,7	23,8	0,16	<0,3
02	21,9	35,9	4,9	17,8	27,3	0,16	<0,3
03	22,9	35,7	4,4	17,5	23,2	0,14	<0,3
04	19,7	32,2	4,9	18,7	24,3	0,16	<0,3
05	18,5	30,9	4,9	18,1	25,1	0,16	<0,3
06	19,3	36,4	4,9	18,4	23,9	0,16	<0,3
07	21,3	36,7	4,9	18,7	24,5	0,16	<0,3
08	21,6	36,5	4,9	18,2	26,1	0,16	<0,3
média±se	20,9±0,5	35,0±0,8	4,8±0,1	18,3±0,2	24,8±0,5	0,16	<0,3

* Concentração abaixo do limite de detecção analítica

Tabela 5. Regeneração da coluna de resina aniônica IRA-410 (Col. nº2).

ânion	afluyente ^(a) (mg)	efluente ^(b) (mg)	regeneração (%) ^(c) ± σ ^(d)
Cl ⁻	43890±1124	44695± 894	101,8±3,3
SO ₄ ⁻²	73500±1617	74230±1485	101,0±3,0
NO ₃ ⁻	10080± 202	10065± 201	99,9±2,8
SiO ₄ ⁻⁴	38430± 334	16815± 336	43,8±1,2
HCO ₃ ⁻	52080±1042	37497± 750	72,0±2,0
BO ₃ ⁻³	336± 7	122± 2	36,3±1,0

(a) quantidade de ânions afluyente na coluna aniônica durante o processo de desmineralização de 2.100 litros (conc. média do ânion (Tabela 4) x 2.100 ± s/√n x 2.100);

(b) quantidade aniônica elufda pelos íons OH⁻ no processo de regeneração (somatório dos efluentes com ± 2% de desvio padrão);(c) regeneração (%) = (X/Y).100; (d) σ = [(X²/Y⁴ · σY² + σX²/Y²)^{1/2}]. 100;

X - quantidade do ânion efluente;

Y - quantidade de ânion afluyente; σ - desvio padrão.

A eliminação da solução de hidróxido de sódio da coluna de resina foi obtida com água desmineralizada, sendo necessário fluir aproximadamente 12 litros de água, com velocidade linear de fluxo de 2,5 cm³.cm⁻².min⁻¹.

3.3. Regeneração das demais colunas de resina do sistema (Col. nº3 e 4)

A coluna aniônica (Col. nº3) foi regenerada após a produção de cerca de 2.200 litros de água desmineralizada, juntamente com as colunas maiores (Col. nº1 e 2). A regeneração da coluna catiônica (Col. nº 4) foi realizada a cada dois ciclos de produção de água desmineralizada (4.200-4.600 litros). Foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio 1,0 mol.dm⁻³ e de ácido clorídrico 2,0 mol.dm⁻³ para as resinas aniônica e catiônica, respectivamente. Os resultados experimentais mostraram que para as Col. nº3 e 4, 10 litros de solução regenerante foram suficientes para a completa restauração dos sítios ativos das resinas à forma desejada.

3.4. Qualidade final da água desmineralizada

Com o sistema proposto pode-se produzir água desmineralizada com resistividade da ordem de 8-10 MΩ.cm (0,125 - 0,1 μS de condutividade), e com vazão média de 35 litros.h⁻¹. As análises químicas efetuadas pela Seção de Química Analítica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), mostraram que as concentrações dos elementos analisados estavam abaixo do limite de detecção. O produto final apresentou pH na faixa de 6,8 a 7,4 e dureza total de 0,6 mg.dm⁻³ expressa em MgCO₃ + CaCO₃.

4. CONCLUSÕES

Com o sistema proposto pode-se produzir água desmineralizada com as seguintes características: resistividade de 8 - 10 MΩ.cm, condutividade de 0,125 - 0,1 μS; dureza final de 0,6 mg.dm⁻³(MgCO₃ + CaCO₃); pH na faixa de 6,8 a 7,4 e concentração dos principais cátions (Na⁺, K⁺, Mg⁺², Ca⁺², Pb⁺², Si⁺⁴, Fe⁺², Zn⁺², Mn⁺²) e ânions (borato, nitrato, sulfato e cloreto) abaixo do limite de detecção analítico (técnicas analíticas especificadas no item 2.4). O sistema desmineralizador tem vazão de 35 litros.h⁻¹ e apresenta capacidade média de produção de 2.200 litros até saturação. A regeneração completa do sistema é realizada em aproximadamente 8 horas, com utilização de 35 litros de ácido clorídrico 2,0 mol.dm⁻³ (13 mol H⁺/ litro resina úmida) e 40 litros de hidróxido de sódio 1,0 mol.dm⁻³ (8 mol OH⁻ / litro resina úmida), respectivamente para as colunas de resina catiônica e aniônica. O custo para produção de 16000 litros de água desmineralizada (relativo a reagentes e amortização de materiais do sistema desmineralizador) é de US\$ 160,00 (cento e sessenta dólares).

REFERÊNCIAS

1. Abrão, A.; *Operações de troca iônica*, IAG, São Paulo, 1972.
2. Kunin, R.; *Application general consideration*. In: Ion exchange resins, John Wiley, New York, 1958.
3. Savidan, L.; *Resinas cambiadoras de íones*. Alhambra, Madri (1967).
4. Anon, L.; *Chem. Eng.* **1947**, *54*, 123.
5. Thompson, J.; Mcgarvey, F. X.; *Some Practical Aspects of deionization*. Paper presented before the 8th Annual water conference of the Engineering Society of Pa., 1947.
6. Santos Filha, M. M.; Reis, B. F.; Krug, F. J.; Collins, C. H.; Baccan, N.; *Talanta* **1993**, *40*, 1529.
7. Santos Filha, M. M.; Reis, B. F.; Bergamin Fo, H.; Baccan, N.; *Analytica Chimica Acta* **1992**, *261*, 339.
8. Reis, B. F.; Giné, M.F.; Santos Filha, M. M.; Baccan, N.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1992**, *3*, 80.
9. Reis, B. F.; Martelli, P. B.; Krug, F. J.; Tumang, C. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1992**, *3*, 38.
10. Carneiro Jr, F.; Bendassolli, J.A.; Mortatti, J.; Trivelin, P. C. O.; Victória, R. L.; *Quím. Nova* **1994**, *17*, 446.
11. Bendassolli, J. A.; Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 1994.
12. Kunin, R.; *The deionization of water*. In: Ion exchange resins, John Wiley, New York, 1958.
13. Krug, F. J.; Fernandes, E. A. N.; Rufini, I. A.; Pessenda, L. C. R.; Jacinto, A. O.; *Quím. Nova* **1987**, *10*, 165.
14. Mortatti, J.; Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 1986.
15. Edmond, J. M.; *Deep-Sea Res.* **1970**, *17*, 737.
16. Furtado, N. F.; *Sistemas de unidades: teoria dos erros*. In: Sears, F. W., Física, Livro Técnico, Rio de Janeiro, 1976.

Publicação financiada pela FAPESP