

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ  
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS  
E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

Camilla do Nascimento Bernardo

**ANÁLISE DA REMOÇÃO DOS ÍONS CÁLCIO E MAGNÉSIO DA ÁGUA POR  
RESINAS POLIMÉRICAS DVB E MMA-DVB QUIMICAMENTE MODIFICADAS  
USANDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL**

Rio de Janeiro

2017

CAMILLA DO NASCIMENTO BERNARDO

**ANÁLISE DA REMOÇÃO DOS ÍONS CÁLCIO E MAGNÉSIO DA ÁGUA POR  
RESINAS POLIMÉRICAS DVB E MMA-DVB QUIMICAMENTE MODIFICADAS  
USANDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL**

Dissertação submetida ao Instituto de  
Macromoléculas Eloisa Mano da Universidade  
Federal do Rio de Janeiro, como parte do grau de  
Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de  
Polímeros

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Elizabete Fernandes Lucas

Coorientadora: Dra. Carla Michele Frota da Silva

Rio de Janeiro

2017

### CIP - Catalogação na Publicação

B523a Bernardo , Camilla do Nascimento  
Análise da remoção dos íons cálcio e magnésio da água por resinas poliméricas DVB e MMA-DVB usando planejamento experimental / Camilla do Nascimento Bernardo . -- Rio de Janeiro, 2017.  
100 f.

Orientadora: Elizabete Fernandes Lucas.  
Coorientadora: Carla Michele Frota da Silva.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2017.

1. Água . 2. Resina. 3. Eficiência . 4. Remoção.  
5. Íons. I. Lucas, Elizabete Fernandes, orient. II. Silva, Carla Michele Frota da, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**ANÁLISE DA REMOÇÃO DOS ÍONS CÁLCIO E MAGNÉSIO DA ÁGUA POR  
RESINAS POLIMÉRICAS DVB E MMA-DVB QUIMICAMENTE MODIFICADAS  
USANDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL**

Dissertação submetida ao Instituto de  
Macromoléculas Eloisa Mano da Universidade  
Federal do Rio de Janeiro, como parte do grau de  
Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de  
Polímeros

Aprovada em: 22/03/2017

**BANCA EXAMINADORA**



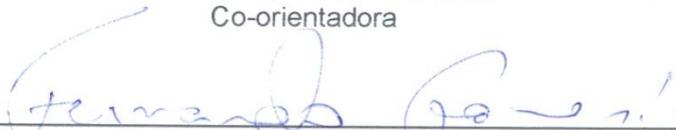
\_\_\_\_\_  
Professora Elizabete Fernandes Lucas, DSc  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ  
Orientadora/Presidente da Banca Examinadora



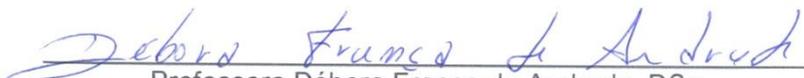
\_\_\_\_\_  
Carla Michele Frota da Silva, DSc  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ  
Co-orientadora



\_\_\_\_\_  
Professora Paula Fernandes de Aguiar, DSc  
Instituto de Química – IQ/UFRJ  
Co-orientadora



\_\_\_\_\_  
Professor Fernando Gomes de Souza Junior, DSc  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ



\_\_\_\_\_  
Professora Débora França de Andrade, DSc  
Instituto de Química – IQ/UFRJ



\_\_\_\_\_  
Professor Thiago Muza Aversa, DSc  
Instituto Federal do Rio de Janeiro – IFRJ

Dedico esta tese a minha mãe e ao meu avô, que de muitas formas me incentivaram e apoiaram para que fosse possível o alcance do título de mestre.

## **AGRADECIMENTOS**

A minha orientadora Elizabete Lucas, pessoa pelo qual tenho grande admiração, pela paciência, oportunidade e confiança depositadas em mim para que eu eu pudesse alcançar este título, de coração, muito obrigada.

A minha co-orientadora Michele Frota, pela paciência, credibilidade e críticas feitas para que eu pudesse amadurecer profissionalmente, muito obrigada.

A minha co-orientadora, Paula Aguiar, por ter aceito o convite de trabalhar novamente comigo, pela paciência demonstrada e conhecimento transmitido durante esta tese, de coração, fico imensamente grata.

A minha família, pela confiança e motivação.

Aos professores do IMA pela paciência e conhecimento transmitido durante as aulas.

Aos amigos que fiz no laboratório e no IMA que sempre me motivaram durante todo o mestrado.

Aos amigos Rita Nunes, Fabio Rosa, Lais Gomes, Rose, Juliana Verdan, Iamiris, Leidiane e Anna pela força em difíceis jornadas no laboratório e todo o mestrado.

Aos colegas e amigos da minha turma do mestrado, pois juntos trilhamos uma etapa importante de nossas vidas.

Aos técnicos do laboratório Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria do Petróleo (LMCP) pela paciência durante o ensino sobre como fazer reações ou usar os equipamentos do laboratório.

Aos amigos, que sempre me incentivaram a buscar meus objetivos e estiveram presentes me ajudando na concretização deste sonho.

A todos que, com boa intenção, colaboraram para a realização e finalização deste trabalho.

“A coisa mais bela que podemos vivenciar é o mistério. Ele é fonte de toda verdadeira arte e de toda ciência.”

– **Albert Einstein** –

## RESUMO

A extração de óleo e gás pode ser acompanhada pela produção de água contendo óleo, sais, metais pesados, entre outros. A presença de íons como o cálcio e magnésio, leva a água ter um elevado índice de dureza, podendo causar prejuízos para a indústria petrolífera. Entretanto, ainda se buscam métodos mais simples, mais eficientes e de custo relativamente baixo para o tratamento dessas águas. Nesta tese, o polímero divinilbenzeno (DVB) e o copolímero metacrilato de metil-divinilbenzeno (MMA-DVB) foram modificados quimicamente para a inserção de grupos sulfônicos, obtendo-se resinas com capacidade de troca iônica para remoção de íons cálcio e magnésio presentes na água. Essas resinas foram caracterizadas quanto a composição CHSO (análise elementar), a capacidade de troca iônica, densidade, estrutura (espectroscopia de infravermelho), morfologia (microscopia óptica), o tamanho de partícula e a porosidade. Fez-se a validação do método de quantificação dos íons cálcio e magnésio por cromatografia iônica. Posteriormente, aplicou-se o planejamento de Composição Central nos testes em batelada a fim de avaliar como o tempo de adsorção e massa de resina influenciam na eficiência de remoção dos íons. A Metodologia de Superfícies de Resposta (MSR) permitiu definir as melhores condições das variáveis estudadas na adsorção dos íons pela resina. A adsorção significativa dos íons cálcio e magnésio ocorreu em tempo de contato com a resina de apenas 10 minutos. Ocorreu competição dos íons pela resina sendo observada preferência de adsorção de cálcio em relação ao magnésio. O copolímero MMA-DVBS, um adsorvente de baixo custo em relação ao polímero DVBS, teve uma considerável eficiência de remoção de íons, mostrando-se um material de tratamento de água eficaz e barato.

Palavras-chave: água, resina, eficiência, remoção, íons.

## ABSTRACT

The extraction of oil and gas can be followed by the production of water containing oil, salts, heavy metals, and others elements. The presence of ions, such as calcium and magnesium, produces a high hardness index to the water, and can cause damage to the oil industry. However, simple, more efficient and relatively low cost methods are still being sought for the treatment of these waters. In this work, the divinylbenzene polymer (DVB) and the methyl-divinylbenzene methacrylate copolymer (MMA-DVB) – produced by our research group – were chemically modified for the insertion of sulphonic groups, obtaining ionic-exchange resins for the removal of calcium and magnesium ions present in the water. These resins were characterized as CHSO (elemental analysis) composition, ion exchange capacity, density, structure (infrared spectroscopy), morphology (optical microscopy), particle size and porosity. The method of quantification of the calcium and magnesium ions was validated by ion chromatography. Subsequently, the planning of Central Composition was applied to the batch testing in order to evaluate how the time adsorption and the resin mass influence the ion removal efficiency. The Response Surface Methodology (RSM) defined the best conditions of the variables studied in the adsorption of ions by the resin. The significant adsorption of calcium and magnesium ions occurred with just ten minutes in contact with the resin. There was a competition of ions for the resin, and it was observed calcium adsorption preference compared to magnesium. The MMA-DVBS copolymer, a low cost adsorbent in relation to the DVBS polymer, had considerable ions removal efficiency, proving to be an effective and inexpensive water treatment material.

Keywords: water, resin, efficiency, removal, ions.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Incrustação de carbonato de cálcio em uma coluna de produção. ....	21
Figura 2: Reações químicas usadas para funcionalização de polímeros básicos. ....	34
Figura 3: Planejamento de composição central para onde os símbolos na figura representam i) □ representa o ponto central, ii) ● representa os pontos no vértice do quadrado ou cubo e iii) ○ representa os pontos axiais ou estrela nos níveis $-\alpha$ e $+\alpha$ . A figura exibe o planejamento experimental de composição central para a) duas variáveis $X_1$ e $X_2$ (Figura 2a) e para b) três variáveis $X_1$ , $X_2$ e $X_3$ (Figura 2b). ....	39
Figura 4: Espectro de FTIR da resina DVBS total. ....	58
Figura 5: Espectro de FTIR da resina MMA-DVBS total. ....	59
Figura 6: Microscopia óptica da resina DVB. ....	60
Figura 7: Microscopia óptica da resina DVBS total. ....	61
Figura 8: Microscopia óptica da resina MMA-DVB. ....	62
Figura 9: Microscopia óptica da resina MMA-DVBS total. ....	63
Figura 10: Superfície de resposta em 3D da eficiência de remoção cálcio pela resina DVBS total no tempo de uma a quatro horas. ....	73
Figura 11: Superfície de resposta em 3D da eficiência de remoção cálcio pela resina DVBS total no tempo de uma a quatro horas. ....	74
Figura 12: Superfície de resposta em 2D da adsorção de magnésio pela resina DVBS total no tempo de uma a quatro horas. ....	75
Figura 13: Superfície de resposta em 2D da adsorção de magnésio pela resina DVBS total no tempo de uma a quatro horas. ....	75
Figura 14: Superfície de resposta em 3D da eficiência de remoção de cálcio pela resina DVBS total no tempo de dez a sessenta minutos. ....	75
Figura 15: Superfície de resposta em 3D da eficiência de remoção de magnésio pela resina DVBS total no tempo de dez a sessenta minutos. ....	76
Figura 16: Superfície de resposta em 2D da eficiência de remoção de cálcio pela resina DVBS total no tempo de dez a sessenta minutos. ....	77
Figura 17: Superfície de resposta em 2D da eficiência de remoção de magnésio pela resina DVBS total no tempo de dez a sessenta minutos. ....	77
Figura 18: Superfície de resposta em 3D da eficiência de remoção de cálcio pela resina MMA-DVBS total no tempo de uma a quatro horas. ....	78
Figura 19: Superfície de resposta em 3D da eficiência de remoção de magnésio pela resina MMA-DVBS total no tempo de uma a quatro horas. ....	78

Figura 20: Superfície de resposta em 2D da eficiência de remoção de cálcio pela resina MMA-DVBS total no tempo de uma a quatro horas.....	79
Figura 21: Superfície de resposta em 2D da eficiência de remoção de magnésio pela resina .....	79
Figura 22: Superfície de resposta em 3D da eficiência de remoção de cálcio pela resina MMA-DVBS total no tempo de dez a sessenta minutos. ....	80
Figura 23: Superfície de resposta em 3D da eficiência de remoção de cálcio pela resina MMA-DVBS total no tempo de dez a sessenta minutos. ....	80
Figura 24: Superfície de resposta em 2D da eficiência de remoção de cálcio pela resina MMA-DVBS total no tempo de dez a sessenta minutos. ....	81
Figura 25: Superfície de resposta em 2D da eficiência de remoção de magnésio pela resina MMA-DVBS total no tempo de dez a sessenta minutos. ....	81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores máximos em concentração (mg/L) dos parâmetros ou íons inorgânicos lançados por efluentes de qualquer fonte poluidora.....	25
Tabela 2: Descrição das matrizes de PS-DVB, indicando o grau de ligação cruzada (% DVB), o tamanho da partícula e o efeito da matriz na capacidade de sulfonação Q (mmol g <sup>-1</sup> ) das resinas sulfoaciladas. ....	35
Tabela 3: Comparação da modificação química entre os reagentes acetilsulfato e lauril sulfato, com os resultados da microanálise elementar e capacidade de troca. ....	36
Tabela 4: Matriz do planejamento de composição central com nove experimentos para duas variáveis X <sub>1</sub> e X <sub>2</sub> com os níveis - $\alpha$ , - , 0, + 1 e + $\alpha$ . ....	40
Tabela 5: Matriz com os experimentos para as duas variáveis estudadas (massa e tempo) e seus respectivos valores nominais.....	51
Tabela 6: Matriz de experimentos para duas variáveis e com os respectivos valores nominais das variáveis estudadas, massa e tempo. ....	52
Tabela 7: Resultado da análise elementar realizado em duplicata das resinas DVB-S e MMA-DVB-S. *Determinada por diferença. ....	54
Tabela 8: Tabela 8: Resultados da capacidade de troca (Q) em mmol/g das resinas DVB-S e MMA-DVBS. ....	56
Tabela 9: Resultados de volume da amostra, desvio padrão ( $\delta$ ) volume da amostra, densidade aparente e o desvio padrão ( $\delta$ ) da densidade aparente das resinas DVB, MMA-DVB, DVBS total e MMA-DVBS total.....	57
Tabela 10: Comprimento de onda e a absorvância de cada banda do espectro de FTIR da Figura 4. ....	58
Tabela 11: Comprimento de onda e a absorvância de cada banda do espectro de FTIR da Figura 4. ....	59
Tabela 12: Média da distribuição do tamanho de partículas das resinas DVBS e MMA-DVBS com a obscuração de cada análise.....	64
Tabela 13: Área superficial específica (SBET) (m <sup>2</sup> /g), volume de poro (cm <sup>3</sup> /g) e do tamanho médio dos poros (Å) das resinas DVB, DVBS total, MMA-DVB e MMA-DVBS total.....	64
Tabela 14: Critérios de desempenho avaliados para a validação do método de quantificação dos íons cálcio e magnésio. ....	65
Tabela 15: Área dos picos dos íons cálcio e magnésio nas soluções de 1 e 10 mg/L e a razão dessas áreas. ....	67

Tabela 16: Matriz dos experimentos com a eficiência de remoção dos íons cálcio e magnésio pela resina DVBS total no tempo entre uma e quatro horas. ....	67
Tabela 17: Matriz dos experimentos com a eficiência de remoção dos íons cálcio e magnésio pela resina DVBS total no tempo entre 10 e 60 minutos (1 hora). ....	68
Tabela 18: Matriz dos experimentos com a eficiência de remoção dos íons cálcio e magnésio pela resina MMA-DVBS total no tempo entre uma e quatro horas. ....	69
Tabela 19: Matriz dos experimentos com a eficiência de remoção dos íons cálcio e magnésio pela resina MMA-DVBS total no tempo entre 10 e 60 minutos (1 hora). ....	70
Tabela 20: Coeficientes do modelo dos planejamentos experimentais na análise de remoção dos íons cálcio e magnésio pela resina DVBS total no tempo de contato de uma a quatro horas e de dez a sessenta minutos, representados pelos planejamentos experimentais P1 e P2, respectivamente. ....	72
Tabela 21: Coeficientes do modelo dos planejamentos experimentais na análise de remoção dos íons cálcio e magnésio pela resina DVBS total no tempo de contato de uma a quatro horas e de dez a sessenta minutos, representados pelos planejamentos experimentais P1 e P2, respectivamente. ....	72
Tabela 22: Condições ótimas de trabalho e região comum da variável massa na remoção dos íons cálcio e magnésio pelas resinas DVBS total e MMA-DVBS total no tempo de contato de uma a quatro horas. ....	81
Tabela 23: Condições ótimas de trabalho e região comum da eficiência de remoção dos íons cálcio e magnésio pelas resinas DVBS total e MMA-DVBS total no tempo de contato de dez a sessenta minutos. ....	81
Tabela 24: Preço dos monômeros DVB e MMA por litro (L) e a razão do custo dos preços desses monômeros. ....	82
Tabela 25: Comparação do custo de produção das resinas DVBS e MMA-DVBS e eficiência de remoção dos íons cálcio e magnésio da resina MMA-DVBS em relação à resina DVBS. *Cálculo feito conforme os dados das Tabelas 17 e 19. ....	82

## LISTA DE SIGLAS

CCD – Cromatografia em Camada Delgada  
CG – Cromatografia Gasosa  
CG – EM - Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas  
CGL – Cromatografia Gás-Líquido  
CGS – Cromatografia Gás-Sólido  
CI – Cromatografia Iônica  
CL – Cromatografia Líquida  
CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência  
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio  
DVB – resina poli(divinilbenzeno)  
DVBS – resina poli(divinilbenzeno) sulfonada  
EAA – Espectrometria de Absorção Atômica  
EEA – Espectrometria de Absorção Atômica  
EEA-PAI – Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado  
EM – Espectrometria de Massas  
HPAs – Hidrocarbonetos Poliaromáticos  
IPA – Ionização da Pressão Atmosférica  
LMCP – Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria do Petróleo  
MMA-DVB – resina poli(metacrilato de metila-co-divinilbenzeno)  
MMA-DVBS – resina poli(metacrilato de metila-co-divinilbenzeno) sulfonada  
PAI – Plasma Acoplado Indutivamente  
Q – Troca iônica  
SR – Superfície de Resposta  
SST – Sólidos Suspensos Totais  
Sty-DVB – resina poli(estireno-co-divinilbenzeno)  
Sty-DVBS – resina poli(estireno-co-divinilbenzeno) sulfonada  
UV-VIS – Espectroscopia Ultravioleta Visível

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>3</b>	<b>REVISÃO BILIOGRÁFICA.....</b>	<b>20</b>
3.1	ÁGUA OLEOSA.....	20
3.2	CROMATOGRAFIA.....	27
<b>3.2.1</b>	<b>Cromatografia com fluido supercrítico.....</b>	<b>28</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Cromatografia gasosa.....</b>	<b>28</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Cromatografia líquida.....</b>	<b>29</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Cromatografia iônica.....</b>	<b>30</b>
3.2.4.1	Princípio da cromatografia iônica.....	30
3.2.4.2	Detectores usados na cromatografia iônica.....	31
3.2.4.3	Materiais usados como fase estacionária na cromatografia iônica .....	32
3.3	MODIFICAÇÃO QUÍMICA .....	33
3.4	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE COMPOSIÇÃO CENTRAL .....	37
3.5	VALIDAÇÃO DO MÉTODO .....	40
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>45</b>
4.1	PRODUTOS QUÍMICOS .....	45
4.2	EQUIPAMENTOS.....	45
4.3	METODOLOGIA.....	46
<b>4.3.1</b>	<b>Obtenção das resinas poliméricas funcionalizadas.....</b>	<b>46</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Caracterização das resinas poliméricas .....</b>	<b>46</b>
4.3.2.1	Infravermelho com Transformada de Fourier.....	47
4.3.2.2	Tamanho de partícula .....	47
4.3.2.3	Análise elementar .....	47
4.3.2.4	Aspecto morfológico.....	47
4.3.2.5	Capacidade de troca iônica.....	47
4.3.2.6	Densidade e volume .....	48
4.3.2.7	Porosidade.....	48
<b>4.3.3</b>	<b>Validação do método de quantificação.....</b>	<b>48</b>
4.3.3.1	Limite de detecção .....	48
4.3.3.2	Limite de quantificação .....	48

4.3.3.3	Curva analítica .....	49
4.3.3.4	Linearidade .....	49
4.3.3.5	Recuperação.....	49
4.3.3.6	Repetibilidade.....	50
<b>4.3.4</b>	<b>Experimento da adsorção de íons cálcio e magnésio pela resina usando planejamento experimental .....</b>	<b>50</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS DVBS E MMA-DVBS.....	53
5.1.1	Análise elementar.....	53
5.1.2	Capacidade de troca iônica.....	55
5.1.3	Densidades e volumes da resina.....	57
5.1.4	FTIR .....	57
5.1.5	Microscopia óptica.....	59
5.1.6	Tamanho de partícula .....	63
5.1.7	Porosidade .....	64
5.2	VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DOS ÍONS .....	65
5.2.1	Limite de detecção.....	65
5.2.2	Linearidade.....	66
5.2.3	Repetibilidade.....	66
5.2.4	Recuperação.....	66
5.2.5	Limite de quantificação.....	66
5.3	RESULTADOS DA APLICAÇÃO DO PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS .....	67
5.3.1	Resina DVBS total.....	67
5.3.2	Resina MMA-DVBS total .....	69
5.4	MODELO E SEUS COEFICIENTES.....	71
5.5	SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DA ADSORÇÃO DOS ÍONS CÁLCIO E MAGNÉSIO.....	73
5.5.1	Resina DVBS total.....	73
5.5.2	Resina MMA-DVBS total.....	77
5.5.3	Condições ótimas de remoção dos íons.....	81
5.6	COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO DAS RESINAS.....	82
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>84</b>

<b>7</b>	<b>SUGESTÕES .....</b>	<b>85</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>86</b>
	<b>APÊNDICE.....</b>	<b>98</b>
	<b>ANEXO A- CURVAS ANALÍTICAS .....</b>	<b>99</b>
	<b>ANEXO B - TABELA DO TESTE F.....</b>	<b>100</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A extração de óleo e gás é acompanhada da larga produção de água, contendo óleos, sais, ácidos orgânicos, metais pesados, entre outros. Esta água coproduzida em junta com o óleo é chamada de água oleosa ou água produzida (SOLTANI, 2010). Sabe-se que os ânions sulfato e carbonato podem reagir com os cátions cálcio e magnésio, formando sais que podem precipitar gerando as chamadas incrustações inorgânicas nas tubulações, podendo prejudicar a produção de petróleo (ØYE *et al.*, 2009; SOKOLOV *et al.*, 2009). Além disso, se a água oleosa for lançada no meio ambiente sem um tratamento apropriado, ela pode causar sérios danos ambientais, como aumento da alcalinidade da água do mar, mortandade de organismos aquáticos, alterar a estrutura do solo e prejudicar os recursos aquáticos subterrâneos e a saúde humana (FARAG; HARPER, 2014; YU, 2013). Para evitar isso, pesquisadores têm promovido o desenvolvimento de novos processos de tratamento da água oleosa, como a separação por membrana, adsorção (ZHOU, 2008), filtração por resina polimérica (AVERSA *et al.*, 2014), centrifugação e sedimentação (WANG *et al.*, 2009).

Estudos mostram que copolímeros a base de divinilbenzeno, estireno e metacrilato de metila são largamente utilizados como adsorventes (AVERSA *et al.*, 2014). Isto se deve ao fato dos monômeros estireno e metacrilato de metila possuírem menor custo que o monômero divinilbenzeno. As resinas compostas por estes materiais têm sua polaridade aumentada (MASQUE; MARCE, 1998; LEON-GONZALEZ; PEREZ-ARRIBAS, 2000) através de reações no anel aromático, no qual são incorporados grupamentos do tipo acetila, grupamentos sulfônicos e ácidos carboxílicos. Estas resinas modificadas apresentam um potencial para remoção de íons como o cálcio e o magnésio presentes em água.

Para a avaliação de processos de tratamento de efluentes aquosos faz-se necessário conhecer a composição média dessas águas, bem como a concentração do contaminante antes e após aplicação do tratamento. Técnicas como Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas (CG-EM), Espectrometria de Absorção Atômica (EAA), espectroscopia Ultravioleta Visível (UV-VIS), Cromatografia Iônica (CI), entre outras, foram empregadas na determinação qualitativa e quantitativa das espécies orgânicas e inorgânicas presentes nas águas produzidas.

Dentre as técnicas de análise para a quantificação de íons presentes na água, a cromatografia iônica (CI) apresenta algumas vantagens quando comparada às demais técnicas. A CI permite a determinação de espécies iônicas orgânicas e inorgânicas, apresentando alta especificidade para ânions similares, sensibilidade a baixas concentrações (da ordem de  $\mu\text{g/L}$  ou menos, dependendo do íon), um curto tempo de análise (cerca de 15 minutos ou menos) e necessita de pequenos volumes de amostra para a análise. Apesar de ser uma técnica pouco difundida, a CI exhibe resultados de concentração de íons (cátions e ânions) isoladamente, figurando como um tipo de análise de água eficiente (CAVALCANTE *et al.*, 2012).

Os estudos sobre remoção de metais podem ser influenciados por diversos fatores: tempo de adsorção, pH da solução, temperatura e concentração dos íons metálicos (LI *et al.*, 2012; CAVALCANTE *et al.*, 2012). A aplicação do planejamento de experimentos permite tanto reduzir o número de experimentos a serem feitos como observar quais os fatores mais relevantes e condições ótimas para execução das análises (DEJAEGER; HEYDEN, 2011).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliação do desempenho das resinas DVB e MMA-DVB quimicamente modificadas na remoção dos íons cálcio e magnésio da água.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Modificação química das resinas à base de divinilbenzeno (DVB) e metacrilato de metila-divinilbenzeno (MMA-DVB) para inserção de grupos sulfônicos;
2. Caracterização das resinas modificadas DVBS e MMA-DVBS;
3. Validação do método de quantificação dos íons cálcio e magnésio por cromatografia iônica;
4. Avaliação de dois fatores que influenciam na remoção da dureza da água: massa de resina e tempo de adsorção dos íons, através de experimentos de adsorção de íons cálcio e magnésio pela resinas DVBS e MMA-DVBS usando planejamento experimental;
5. Comparação da eficiência de remoção dos íons entre as resinas DVBS e MMA-DVBS e determinação das melhores condições de trabalho com estas resinas.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 ÁGUA OLEOSA

A água é um dos principais resíduos ligados à extração do petróleo. Está presente no reservatório, sendo chamada de água de formação, e é injetada nos reservatórios no processo de recuperação de petróleo. Além dessas fontes, grande quantidade de água é produzida pelas indústrias de refino, petroquímicas e de transporte (YU *et al.*, 2013). A água da formação encontra-se inicialmente em equilíbrio com o ambiente e, ao se injetar outra de composição diferente no reservatório, em processos de recuperação secundária, pode ocorrer uma perturbação do estado do fluido natural, promovendo a precipitação de compostos insolúveis (CAVALCANTE, 2012). Uma vez que a água é produzida juntamente com o petróleo, é necessário que seja separada a fim de se recuperar o óleo nela presente. Assim, na produção de hidrocarbonetos (óleo e gás), os fluidos que passam através de separadores trifásicos, são separados em óleo, gás e água com impurezas em suspensão. A água separada pode ser utilizada no processo de recuperação do óleo, sendo esta chamada de água de injeção ou pode ser descartada (THOMAS, 2001).

Um dos métodos de recuperação baseia-se na injeção de água nos reservatórios a fim de manter a pressão e maximizar a recuperação de óleo. Esta água injetada (AI), podendo ser usada a água do mar, mistura-se a água de formação (AF) constituindo a água produzida (AP) ou também chamada de água oleosa. Dependendo das condições físicas e químicas (pressão, temperatura, salinidade e pH) das águas de injeção e formação, pode ocorrer a precipitação ou depósito de sais quando estas águas se misturam nos equipamentos e nas linhas de produção, como canhoneado, no anular das telas de revestimento, na tubulação de produção e linhas de descarte, formando incrustações. Os sais que mais frequentemente formam incrustações são carbonato de cálcio e sulfatos de cálcio, bário e estrôncio (JORDAN, COLLINS, MACKAY, 2008; MOGHADASI, 2004; MARQUES, 2001). A água formada naturalmente nos poros do reservatório tem uma porção notável de sulfatos e carbonatos. Estes ânions podem reagir com os cátions da água de injeção, formando sais, como  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  e  $\text{FeSO}_4$ , que podem precipitar formando as chamadas incrustações inorgânicas (ØYE *et al.*, 2009; SOKOLOV *et al.*, 2009).

A Figura 1 mostra a redução do diâmetro interno de injeção (rica em sulfato) com a água de formação (rica em cátions como bário, cálcio e estrôncio) e os carbonatos são precipitados devido a mudança de temperatura e pressão uma linha de descarte à deposição por incrustação de carbonato de cálcio.

Figura 1: Incrustação de carbonato de cálcio em uma coluna de produção.



Fonte: CRABTREE *et al.*, 1999.

A incrustação pode ocasionar o bloqueio dos equipamentos e ocultar a corrosão. As intervenções para manutenção na linha de produção e a reposição de equipamentos causam prejuízo na produção de petróleo. Sendo assim, é de suma importância para a indústria do petróleo desenvolver métodos que previnam a incrustação (CRABTREE *et al.*, 1999).

A composição da água oleosa depende da formação geológica, da localização geográfica e do tempo de vida do poço explorado (BADER, 2007). Na produção de gás, o volume desta água diminui com o tempo de vida do poço. Em contraste, na produção de óleo o volume de água oleosa aumenta com a maturidade dos poços. A água oleosa normalmente possui semelhança com a composição da água do mar. Contudo, devido aos aspectos geográficos da região e/ou do processo de produção pode ocorrer alguma variação na salinidade (CAVALCANTE, 2012). Os principais constituintes da água oleosa são sais, óleo e graxa, partículas sólidas dispersas de diferentes origens (incrustação, areia, bactérias, limo, metais),

compostos orgânicos variados ou aditivos químicos usados em operações de perfuração e de poço e materiais radioativos que ocorrem naturalmente (PATIL *et al.*, 2015). Segundo Chakrabarty e colaboradores (2010), a água oleosa contém óleo disperso e suspensão de partículas, além de microorganismos e gases dissolvidos.

A água oleosa apresenta em sua composição contaminantes inorgânicos, como sais orgânicos e metais, e orgânicos, como hidrocarbonetos aromáticos da classe do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), hidrocarbonetos poliaromáticos, ácidos orgânicos, compostos sulfurados, oxigenados e nitrogenados, alquilfenóis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) (THOMAS, 2001; YOUNKER; WALSH, 2014).

Øye e colaboradores (2009) pesquisaram os fatores que contribuem para a estabilidade das partículas, caulinita, sílica, FeO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em suspensão na água produzida de poços de óleo, usando a análise multivariada. Neste estudo, a caulinita e a sílica imitavam sólidos de origem do reservatório, FeS seria o produto de atividades metabólicas das bactérias e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o produto da corrosão. Portanto, esta investigação seria importante no desenvolvimento de métodos de remoção destas partículas inorgânicas de águas produzidas na indústria do petróleo. Øye e Eftekhardakhah (2013) estudaram como cátions divalentes de cálcio e magnésio influenciaram a quantidade e a atividade interfacial dos compostos de óleo cru solúveis na água. A água oleosa sintética foi preparada com solução salina contendo os íons <sup>cloreto</sup>, sódio, bicarbonato e sulfato, e variando-se a concentração dos íons cálcio e magnésio. Concluiu-se que a presença ou ausência dos cátions divalentes cálcio e magnésio influenciaram na concentração de carbono e oxigênio totais e na pressão superficial das amostras de água oleosa.

Os constituintes da água oleosa influenciam o meio ambiente e as operações na indústria do petróleo. As partículas sólidas aumentam a estabilidade da emulsão água/óleo, podendo dificultar a separação água/óleo. Este aumento da estabilidade da emulsão contribui para a deposição de sedimentos oleosos nos equipamentos, o que pode prejudicar a linha de produção caso seja necessária a paralização da produção para remoção periódica e eliminação da lama oleosa (ØYE *et al.*, 2009). Os sais geralmente presentes na incrustação são sais de sulfato e carbonato de cálcio, bário, estrôncio, que podem ser encontrados após o contato da água de formação com a água de injeção (PATIL *et al.*, 2015). A formação de incrustação de sulfato de bário e estrôncio é percebida primeiramente nas tubulações de poços de

produção, onde esta incrustação pode comprometer a produção de hidrocarboneto. Concentração em excesso de íons cálcio e magnésio na água oleosa podem precipitar em pH alcalino, o que restringe o reuso da água oleosa contendo altas concentrações desses metais. O estudo da dureza na água produzida é importante porque um dos principais problemas enfrentados na produção de petróleo é a formação de incrustações, pela precipitação de sais inorgânicos de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Sabe-se que quanto mais dura a água for, maior será a formação de incrustações (GALVÃO, 2014).

A qualidade da água oleosa tem sido medida especificamente pelo seu conteúdo de Sólidos Suspensos Totais (SST) e óleo em água (O/A) já que a má qualidade provoca redução da injeção e entupimento dos poços (BADER, 2007). A água produzida de baixa qualidade usada na reinjeção apresenta alto risco à atividade de produção, como a geração de incrustação, com consequente entupimento do poço e tubulação. Assim, a água produzida para ser reinjetada é tratada a fim de remover hidrocarbonetos voláteis, gases, íons e outros compostos químicos e sólidos em suspensão.

Farag e colaboradores (2012) mostraram a toxicidade aguda do bicarbonato para inúmeras espécies de organismos aquáticos. A toxicidade do bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) é causada pela interrupção do mecanismo responsável pela regulação iônica. Nos peixes, o balanço ácido/base é controlado exclusivamente por meio da troca de hidreto ( $\text{H}^+$ ) e  $\text{HCO}_3^-$  com  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ . Além disso, o bicarbonato está envolvido na respiração. O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) produzido durante a respiração é convertido em  $\text{HCO}_3^-$ , de modo que a remoção de  $\text{CO}_2$  e a manutenção do pH do sangue sejam mantidos. A idade dos peixes que são expostos a bicarbonato de sódio parece estar inversamente relacionada à intolerância das respostas tóxicas, uma vez que organismos jovens são mais sensíveis que adultos.

O cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) é um sal que ocorre na natureza altamente solúvel e geralmente encontrado em reservatórios de gás natural e óleo. Este sal tem sido pesquisado na água oleosa devido aos potenciais efeitos tóxicos do íon cloreto em organismos aquáticos, e às alterações físicas da estrutura do solo quando este é exposto ao íon sódio (FARAG; HARPER, 2014). Na água oleosa contaminada predominantemente com cloreto de sódio, a sensibilidade dos organismos aquáticos *C. dubia* foi atribuída ao cloreto (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1988).

Engle e Rowan (2014) examinaram dados geoquímicos, como íons principais, elementos traços, parâmetros da qualidade da água, constituintes químicos voláteis, entre outros, da água injetada durante perfuração hidráulica e da água produzida em poços de gás de Marcellus Shale 19 do norte da Bacia de Appalachian. Nestas amostras de água, coletadas em duas diferentes localizações próximas a poços da Pensilvânia, norte e sul, eles examinaram a alcalinidade (através do  $\text{CaCO}_3$ ) e os teores de boro, bário, cálcio, cloro, ferro, sódio, sulfato, estrôncio, magnésio e lítio após 1, 5, 14 e 90 dias do início da produção.

A poluição com água oleosa representa um grande problema ambiental, uma vez que afeta os recursos aquáticos expostos, recursos de água subterrânea, e a saúde humana exposta. Além disso, polui a atmosfera e destrói a paisagem natural, entre outros (YU, 2013). A RESOLUÇÃO Nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005) “dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes”. Já o artigo 3 da RESOLUÇÃO CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011 (CONAMA, 2011), que complementa e altera a RESOLUÇÃO Nº 357, estabelece que “os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.” E o artigo 12 desta mesma resolução dispõe que “o lançamento de efluentes em corpos de água, com exceção daqueles enquadrados na classe especial, não poderá exceder as condições e padrões de qualidade de água estabelecidos para as respectivas classes” (de água). A Tabela 1 exhibe as concentrações máximas dos padrões de lançamentos de efluentes de qualquer fonte poluidora estabelecidas pelo artigo 16 da RESOLUÇÃO CONANA Nº 430, de 13 de maio de 2011.

Tabela 1: Valores máximos em concentração (mg/L) dos parâmetros ou íons inorgânicos lançados por efluentes de qualquer fonte poluidora.

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos (mg/L)
Arsênio total	0,5
Bário total	5,0
Cádmio total	0,2
Chumbo total	0,5
Cianeto total	1,0
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	0,2
Cobre dissolvido	1,0
Cromo hexavalente	0,1
Cromo trivalente	1,0
Estanho total	4,0
Ferro dissolvido	15,0
Fluoreto total	10,0
Manganês dissolvido	1,0
Mercúrio total	0,01
Níquel total	2,0
Nitrogênio amoniacal total	20,0
Prata total	0,1
Selênio total	0,30
Sulfeto	1,0
Zinco total	5,0

Fonte: Artigo 16, CONAMA, 2011.

Devido aos danos causados pelo lançamento de efluentes no meio ambiente, o tratamento de águas oleosas tornou-se um problema urgente, que precisa ser investigado e resolvido pelas companhias de petróleo. Assim, pesquisadores têm estudado e discutido métodos de tratamento da água oleosa, a fim de remover

grandes quantidades de óleo, matéria orgânica dissolvida, sólido em suspensão, sulfeto, amônia, etc. Estes métodos incluem a separação gravimétrica e desnatação, flotação do ar dissolvido, desemulsificação, coagulação e floculação, centrifugação, filtração por membranas, entre outros (LI *et al.*, 2006; SOLTANI *et al.*, 2010).

Para promover um tratamento adequado de efluentes aquosos é necessário analisar a água oleosa antes e após tratamento a fim de se garantir que a concentração dos seus componentes esteja dentro do limite de lançamento de efluentes estabelecido pela lei ambiental local. Os parâmetros de contaminantes da água determinados nos efluentes das refinarias incluem Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), óleo, SST, amônia, fenóis, sulfeto de hidrogênio, traços orgânicos, e alguns metais pesados (BAHADORI, 2014).

Desde 1974, sabe-se que a Cromatografia Gasosa (GC) pode ser usada na determinação qualitativa e quantitativa de aromáticos provenientes de óleos dissolvidos em água. Gomes e colaboradores (2009) analisaram frações de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) (antraceno, fluoreno, fenantreno e pireno) por CG-EM.

Galvão e colaboradores (37<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014) determinaram a dureza da água produzida por CI, analisando a presença de íons cálcio e magnésio. Os resultados mostraram que as amostras de água produzida analisadas têm dureza entre as faixas de moderada a extremamente dura, podendo em condições específicas levar à formação de incrustações.

Cavalcante e colaboradores (2012) pesquisaram os principais cátions e ânions presentes em amostras de água produzida por CI. As amostras de água produzida fornecidas pela indústria de petróleo da estação de Jordão, localizada no estado de Sergipe foram coletadas após 5 dias de circulação em um circuito hidráulico desenvolvido no laboratório que simulava as condições de temperatura, pressão e turbulência em poços de petróleo. Após isso, as amostras foram filtradas em membrana de Milipore 0,45 µm a fim de remover as partículas sólidas e o volume de 5 mL foi injetado para análise no cromatógrafo de íons DIONEX, modelo ICS 3000 DUAL, ajustado para análises simultâneas de cátions e ânions em amostras aquosas e de alta salinidade. O cromatógrafo é composto de bomba dual, célula de condutividade com estabilizador de detecção, coluna para análise de ânions (Ionpac AS 18.2mm, Ionpac AG 18.2 mm), coluna para análise de cátions

(Ionpac CS 16.3mm; Ionpac CG 16.3 mm), supressora ASRS 2mm para ânions e supressora CSRS-300 para cátions 2mm, com um tempo máximo de corrida cromatográfica de aproximadamente 27 minutos. Os íons fluoreto, cloreto, brometo, sulfato, lítio, sódio, potássio e magnésio foram encontrados e quantificados nas amostras de água produzida. Verificou-se que as amostras analisadas possuem uma maior concentração de íons sódio e cloreto, o que poderia favorecer a formação de incrustação halita (NaCl), que é uma ocorrência de fácil combate por ser altamente solúvel em água e de baixa dureza, mas que pode ocasionar processos corrosivos.

Patil e colaboradores (2015) estudaram o tratamento da água produzida contendo altas concentrações dos íons cálcio, magnésio, bário, estrôncio, ferro e boro, usando resinas queladas funcionalizadas. A análise da água foi feita usando a técnica Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (EEA – PAI) e a CI. Eles usaram a resina quelante com base macroporosa de poliestireno com grupamento funcional ácido iminodiacético para remoção de cálcio e magnésio e a resina quelante com base N-metilglucamina para remoção de boro. Os resultados mostraram que cálcio e magnésio são fortemente adsorvidos pela resina com grupo funcional iminodiacético, diminuindo assim a dureza da água produzida. Além disso, o aumento da vazão de 1 para 2 cm<sup>3</sup>/minuto diminui a adsorção de cálcio e magnésio pela mesma resina. A resina com base N-metilglucamina adsorve seletivamente o boro da água produzida e o pH ótimo para esta remoção é 9. Ambas as resinas foram regeneradas com recuperação acima de 90 %.

Sendo assim, a cromatografia tem se apresentado como uma ferramenta versátil que permite analisar e quantificar diversas classes de contaminantes em água oleosa.

### 3.2 CROMATOGRAFIA

A técnica de cromatografia é um importante método que permite a separação dos componentes de misturas complexas. Nas separações cromatográficas, a amostra é transportada por uma fase móvel, que pode ser um gás, um líquido ou um fluido supercrítico. Essa fase móvel é então forçada através de uma fase estacionária imiscível fixa, colocada na coluna ou em uma superfície sólida. As duas fases são escolhidas de modo que os componentes da amostra se distribuam entre as fases móvel e estacionária em vários graus. Os componentes da amostra que possuem maior afinidade pela fase estacionária movem-se lentamente pela fase

móvel, enquanto que aqueles com menor afinidade pela fase estacionária movem-se rapidamente. Portanto, essas diferenças na mobilidade dos componentes da amostra através das fases móvel e estacionária permitem a separação deles e posterior análise qualitativa e quantitativa (SKOOG *et al.*, 2009, p. 776-789, 853-858).

Os processos cromatográficos podem ser classificados de algumas formas. A primeira classificação para os processos cromatográficos envolve o tipo de suporte da fase estacionária: em coluna ou planar. Na cromatografia em coluna, a fase estacionária é mantida dentro de um tubo estreito através do qual a fase móvel é forçada a sair sob pressão. Na cromatografia planar, a fase estacionária é suportada sobre uma superfície plana ou nos interstícios de um papel, e a fase móvel move-se através da fase estacionária por ação de capilaridade ou sob influência da gravidade (NETO, 2003, p. 25, 74-83). Além disso, os métodos cromatográficos podem ser classificados de acordo com os tipos de equilíbrios envolvidos na transferência de solutos entre as fases estacionária e móvel em: cromatografia de partição, cromatografia de exclusão por tamanho e cromatografia por adsorção. Tem-se ainda a classificação segundo à natureza da fase móvel, a cromatografia supercrítica utiliza um fluido supercrítico, a CG usa um gás como carreador e a cromatografia líquida (CL) um líquido.

Classificação da cromatografia quanto à fase móvel:

### **3.2.1 Cromatografia com fluido supercrítico**

Na cromatografia com fluido supercrítico (CS) a fase móvel é um fluido em estado supercrítico. As propriedades físico-químicas de um fluido supercrítico são intermediárias àquelas dos gases ou dos líquidos e, muitas vezes, se aproximam às melhores características de cada um como, por exemplo, o alto poder de solvatação de um líquido e a baixa viscosidade de um gás. A fase móvel mais empregada em cromatografia com fluido supercrítico é o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que é um excelente solvente para uma variedade de moléculas orgânicas não-polares, sendo ainda não-tóxico e de baixo custo (SKOOG *et al.*, 2006)

### **3.2.2 Cromatografia gasosa**

A técnica de cromatografia gasosa (CG) consiste na vaporização das substâncias, através do pórtilo de injeção aquecido, e posterior separação por ponto de ebulição e interação com a fase estacionária, de acordo com a programação de temperatura do forno da coluna cromatográfica. Após separação, as substâncias são

carreadas até o sistema de detecção. As interações entre a substância e a fase, considerando a temperatura da coluna, determinam a separação dos analitos na amostra. A cromatografia gasosa pode ser dividida em dois tipos: cromatografia gás-líquido (CGL) e cromatografia gás-sólido (CGS). Na CGS, cuja fase estacionária é um sólido, a retenção dos analitos ocorre devido à adsorção física. Na CGL, comumente conhecida como CG, a fase estacionária é um líquido imobilizado na superfície de um suporte sólido inerte de recheio ou nas paredes de um tubo capilar (LUCAS, 2001).

### **3.2.3 Cromatografia líquida**

A cromatografia líquida planar pode ser classificada em dois tipos: camada delgada e em papel. Na cromatografia em camada delgada (CCD), a fase estacionária é formada por uma camada delgada de um sólido pouco espesso, como sílica gel ou alumina, revestindo um material de suporte rígido e inerte de forma que o processo de separação ocorra em uma superfície plana. Já na cromatografia líquida em papel, a fase estacionária é constituída por um papel de celulose que pode absorver 22% de água (LUCAS, 2001).

A cromatografia líquida em coluna é classificada segundo os princípios de separação em: adsorção, absorção (distribuição), troca iônica e exclusão (permeação em gel). A adsorção é um processo baseado em interações eletrostáticas, dipolares ou pontes de hidrogênio, que ocorrem entre grupos ativos presentes na superfície da fase estacionária sólida e na fase móvel. O processo de absorção baseia-se nas diferentes solubilidades dos componentes da amostra na fase estacionária, que é um líquido espalhado sobre a superfície de um suporte sólido e inerte ou nas paredes de um tubo. Uma vez que na cromatografia de exclusão, a fase estacionária é uma superfície cujos poros possuem distribuição de tamanhos, as moléculas de variados tamanhos migram com diferentes velocidades (NETO, 2003, p. 87-94).

A cromatografia líquida clássica em coluna caracteriza-se pelo uso de colunas de vidro com diâmetros relativamente grandes (0,5-3,0 cm), recheadas pela fase estacionária finamente dividida, com a fase móvel fluindo através das colunas pela ação da gravidade. Apesar das muitas separações com esta técnica terem sido extraordinárias, a partir de 1969 foi desenvolvida a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), permitindo assim que a CL atingisse o grande êxito em relação à Cromatografia Gasosa convencional. A CLAE é mais versátil que a CG visto que ela

não se limita a amostras estáveis termicamente e voláteis e a escolha de fases estacionária e móvel é ampla. As seguintes características alcançadas pela CLAE foram responsáveis por seu avanço (VOGEL, 1989; MALDANER, 2009):

- alta resolução;
- colunas de pequeno diâmetro (4,6 mm) de aço inoxidável, vidro ou titânio;
- colunas empacotadas com pequenas partículas (<2 µm);
- pressões de entrada relativamente altas (100 MPa) e fluxo controlado da fase móvel;
- capacidade de detecção de fluxo contínuo do manuseio de pequenas taxas de fluxo e detecção em pequenas quantidades;
- rápidas análises.

### **3.2.4 Cromatografia iônica**

A cromatografia de troca iônica, ou simplesmente, cromatografia iônica, foi desenvolvida no início dos anos 70. A cromatografia iônica é conhecida como CI. O termo Cromatografia Iônica refere-se ao moderno e eficiente método de separação e determinação de qualquer espécie de íons usando um detector. Na CI, os ânions são separados em coluna de troca aniônica e cátions em coluna de troca catiônica (FRITZ, 1987). A CI possui uma elevada relação benefício/custo uma vez que o equipamento é relativamente barato e muitos íons podem ser determinados simultaneamente em matrizes complexas. Atualmente, a CI é usada na separação de uma série de espécies, como cátions e ânions inorgânicos, ácidos e bases orgânicos, aminoácidos, carboidratos, etc (HADDAD, 2004).

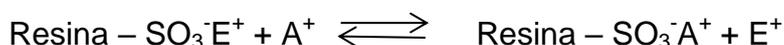
#### **3.2.4.1 Princípio da cromatografia iônica**

A CI baseia-se no princípio da troca iônica, na qual ocorre troca de íons (com carga de mesmo sinal) entre uma solução e um corpo sólido insolúvel em contato com ela. O sólido, denominado trocador de íons, é um polímero com estrutura molecular aberta e permeável, além de conter seus próprios íons que compõem os sítios ativos da estrutura. Nos sítios ativos, a carga elétrica do polímero é neutralizada pela carga do contra íon. O contra íon origina-se da fase móvel e também é conhecido como íon do eluente. Uma resina trocadora de cátions é constituída por um polímero contendo ânions quimicamente ligados e cátions ativos como contra íons. Já para uma resina trocadora de cátions acontece o oposto (FRITZ, 1988).

Uma resina trocadora de íons deve possuir as seguintes características:

- ser reticulada;
- ser hidrofílica;
- ser quimicamente estável;
- ser fisicamente estável;
- ser constituída por um material poroso e inerte;
- e possuir um número adequado de grupos trocadores de íons acessíveis.

Quando uma amostra contendo os íons  $A^+$  é adicionada na coluna, estes íons substituem os íons do eluente  $E^+$  e são retidos no sítio ativo do trocador de íons. Para a cromatografia de cátions pode-se escrever o seguinte equilíbrio reversível:



A constante de distribuição  $K_A$  é calculada para o cátion da maneira seguinte:

$$K_A = \frac{[\text{Resina} - \text{SO}_3^- \text{E}^+][\text{E}^+]}{[\text{Resina} - \text{SO}_3^- \text{A}^+][\text{A}^+]} = \frac{[\text{A}^+]_s [\text{E}^+]_M}{[\text{A}^+]_s [\text{E}^+]_M}$$

Assumindo que a concentração dos íons do eluente é maior que a concentração dos íons do analito em potência de 10, então a concentração do  $[E^+]$  pode ser considerada constante nas fases estacionária e móvel.

#### 3.2.4.2 Detectores usados na cromatografia iônica

Em 1974, Verpoorte e Svendsen usavam o detector de absorção no UV para separar misturas complexas de alcaloides. Entretanto, esta detecção era limitada, uma vez que os analitos sem grupamentos cromóforos, como os íons de metais alcalinos, de alcalinos terrosos, os halogenetos, o sulfato e o fosfato, dentre outros, não absorvem luz na região do ultravioleta e visível. Em 1975, Small, Steven e Bauman desenvolveram o detector condutimétrico para a quantificação de íons orgânicos e inorgânicos. A detecção por condutividade é vantajosa na análise de íons inorgânicos. Visto que todos os íons em solução são eletricamente condutores, a resposta à condutividade é universal, além de os detectores apresentarem fácil construção e operação. O problema da elevada condutância do eluente apresentada na detecção por condutividade foi resolvido com a introdução da coluna supressora para o eluente posicionada após a coluna analítica (FRITZ, 1988; AULER, 2006).

Niedzielski e colaboradores (2006) determinaram simultaneamente amônio nítrico e nítrico por cromatografia iônica com detecção de arranjo de diodo UV-VIS, sendo que na análise do cátion usou-se a derivatização pós-coluna. Técnicas de

detecção acopladas ao CI, incluindo Ionização da Pressão Atmosférica (IPA), Espectrometria de Massas (EM), Plasma Acoplado Indutivamente (PAI), Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) e Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (EM-PAI) têm sido usadas (SARZANINI, 2002).

#### 3.2.4.3 Materiais usados como fase estacionária na cromatografia iônica

As mais importantes propriedades dos materiais de empacotamento são influenciadas pela matriz da resina, grupo funcional característico e capacidade de troca iônica (SLINGSBY; POHL, 1988 apud JACKSON, 1997). A seletividade na CI pode ser definida como a relatividade dos íons da amostra para formar um par iônico com os sítios de carga oposta na fase estacionária (FRITZ, 2005).

A seletividade da fase estacionária é determinada por três fatores:

- composição da resina da fase estacionária;
- tipo de sítio trocador de íon;
- estrutura deste sítio.

Garlindo e Tarter (1988) reportaram que dois tipos de resinas foram usadas na CI: resina à base de sílica e resina polimérica. A sílica apresenta o problema do limite da faixa de pH, já que ela hidrolisa em pH maior que 8 e a ligação siloxano (-O-Si-O-) é instável em pH menor que 2 (PIROGOV, 2003). Enquanto que colunas poliméricas não têm restrição de pH, são eficientes e resistentes, como por exemplo o poliestireno.

As resinas poliméricas do tipo gel são basicamente de poliestireno limitada pelo grau de ligação cruzada e frequentemente denominadas como X-4, X-8, etc., indicando a porcentagem de divinilbenzeno-estireno adicionada à mistura polimérica (FRITZ, 2005). A porosidade do material é resultante desse grau de ligações cruzadas. Os trocadores iônicos poliméricos usados na CI moderna eram materiais macroporosos. A estrutura esférica de cada grânulo consiste em uma reticulação de micropartículas com numerosos poros e canais. A maioria dos trocadores iônicos ocorrem em sítios de troca sobre micropartículas sólidas dentro do grânulo da resina. O tamanho do poro e a natureza química do polímero afetará a facilidade da competição dos íons que entram na resina e são submetidos à troca iônica.

A maioria das fases estacionárias usadas em CI com supressão em 1997 eram recobertas com látex-películas trocadoras de íons. O látex é composto de três diferentes tipos de monômeros: monômero funcional (ou base) usado para criar o sítio trocador de íons; monômero com ligações cruzadas que controla o teor de água

e monômeros não-funcionais usados para ajustar a densidade de carga ou controlar interações seletivas secundárias. Os materiais geralmente usados como base são poliestireno (PS), na produção de resinas trocadoras de cátions, e cloreto de vinilbenzeno (VBC) ou metacrilato de glicidila (GMA, para resinas trocadoras de ânions. O PS também pode ser usado em resina trocadora de ânions, sendo usado no preparo de colunas para CI sem supressão. Historicamente, as principais fases estacionárias usadas em CI com supressão têm sido aglomerados de resinas de troca iônica. A escolha do agente de ligação cruzada depende da natureza do monômero base. O divinilbenzeno é usado quase que exclusivamente como monômero com ligações cruzadas para materiais de base aromática. A flexibilidade na escolha do agente de ligação cruzada é aumentada quando o metacrilato é usado como monômero base em resinas trocadoras de ânions. O grau de ligações cruzadas das resinas PS-DVB (ou VBC-DVB) tipicamente usadas em CI com supressão é da ordem de 0,2-5% (JACKSON *et al.*, 1997).

Pesquisas têm sido realizadas a fim de tornar a CI mais sensível que outras técnicas espectroscópicas, reprodutível e com menor custo de análise, como o desenvolvimento de novas fases estacionárias, derivatização do analito com reagentes orgânicos sensíveis e detectores, como a hifenação com EM-PAI (HADDAD; SHAW, 2004).

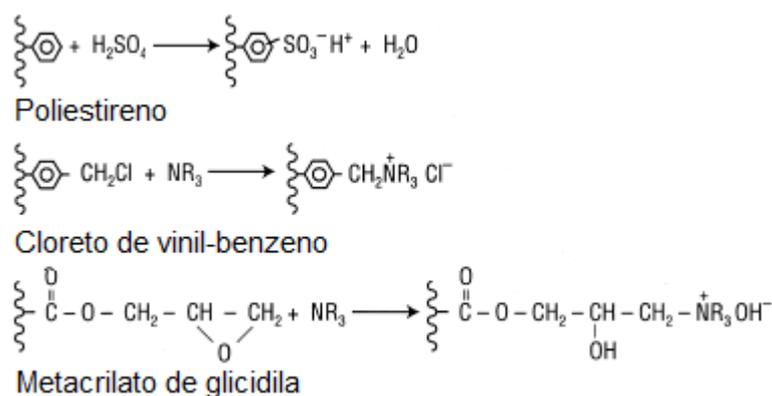
### 3.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA

A modificação química é um dos métodos de incorporação de grupos funcionais à cadeia polimérica. As resinas trocadoras iônicas são polímeros complexantes ou compostos quelantes, que sob determinadas condições experimentais possuem características de espécies iônicas. As resinas quelantes e complexantes têm ampla aplicação e são usadas na separação de metais alcalinos e alcalinos terrosos, pré-concentração e recobrimento de traços de íons metálicos, catálise, síntese orgânica, química nuclear, tratamento de água e efluente aquoso, controle da poluição, processos industriais, entre outros (SAHNI; REEDIJK, 1984).

A reação química de sulfonação de copolímeros de estireno com divinilbenzeno (PS-DVB) no anel com ácido sulfúrico concentrado ou fumegante ou ácido clorossulfônico tem sido estudada desde o século passado. Os taermopolímeros de metacrilato de glicidila-estireno-dimetacrilato de etileno glicol foram preparados via polimerização radicalar em suspensão e usados na preparação de trocadores iônicos ácidos fortes (AZANOVA *et al.*, 1990).

A funcionalização de alguns materiais poliméricos é realizada pelas três reações principais, mostradas na Figura 2. A funcionalização da resina catiônica PS-DVB é feita através da reação com ácido sulfúrico. A monossulfonação de compostos aromáticos ocorre com grupos funcionais localizados preferencialmente na posição orto e para. A capacidade de troca iônica das resinas sulfonadas pode ser regulada pelo controle da concentração do ácido sulfúrico e também do tempo e temperatura de reação. A funcionalização da resina aniônica cloreto de vinil-benzeno envolve uma reação de substituição com amina para produzir resina aminada quaternária. Da mesma forma, a funcionalização do metacrilato de glicidila produz uma resina quaternária (POHL *et al.*, 1997).

Figura 2: Reações químicas usadas para funcionalização de polímeros básicos.



Fonte: Adaptado de POHL *et al.*, 1997.

As resinas trocadoras de cátions são divididas em ácido fraco ou forte, enquanto que as resinas trocadoras de ânions podem ser classificadas em tipo básico fraco e forte. As resinas funcionalizadas com ácido forte, como ácido sulfúrico e base forte, como amina quaternária, mantêm sua capacidade dentro de uma larga faixa de trabalho (JACKSON; POHL, 1997). Em contraste, as resinas funcionalizadas com ácido fraco, como ácidos fosfônicos e carboxílicos, ou base fraca, como aminas secundárias ou terciárias, mantêm sua capacidade dentro de uma faixa limitada de pH. As variações na seletividade podem surgir como resultado da influência de solventes nos parâmetros como o grau de ionização (valor de pKa) de solutos de ácido ou base fracos, a solvatação de ambos os grupos funcionais e íons do soluto e a afinidade dos trocadores iônicos hidrofóbicos.

Pirogov e colaboradores (2003) sintetizaram resina PS-DVB sulfonada com diversos graus de ligação cruzada com o objetivo de estudar os efeitos dos parâmetros da sulfonação na capacidade de troca iônica das resinas obtidas e a

seletividade da separação dos cátions inorgânicos e bases orgânicas, hidrazinas e aminas. Para isso, quatro polímeros PS-DVB macroporosos com diferentes propriedades foram selecionados como materiais. A Tabela 2 descreve as matrizes de PS-DVB, o grau de ligação cruzada (% DVB), o tamanho da partícula e o efeito da matriz na capacidade de sulfonação Q (mmol g<sup>-1</sup>) das resinas sulfoaciladas.

Tabela 2: Descrição das matrizes de PS-DVB, indicando o grau de ligação cruzada (% DVB), o tamanho da partícula e o efeito da matriz na capacidade de sulfonação Q (mmol g<sup>-1</sup>) das resinas sulfoaciladas.

Matriz inicial	Ligações cruzadas (%DVB)	Tamanho da partícula (µm)	Q (mmol g <sup>-1</sup> )
Aldrich, no. 46, 831–2, USA	8	8	0,03
no. 2704–03, University of Linz, Austria	50	4	0,31
Purolite Chromalite, Russia	80	5	0,27
Hyper-crosslinkedMN-200, Russia	>100	5-15	0,46

Fonte: PIROGOV *et al.*, 2003.

Os resultados mostraram que a capacidade de troca depende do tamanho do poro do polímero e quanto maior for o diâmetro do poro, maior será a capacidade de troca. A quantidade dos reagentes ácidos sulfúrico e clorossulfônico na mistura reacional e a temperatura de reação são fatores que influenciam no grau de sulfonação. As variações no tempo de sulfonação não afetam a capacidade de troca. Os sorventes com alto grau de ligação cruzada são mais rápidos de serem modificados que materiais empacotados com 8% de DVB.

Por outro lado, esferas macroporosas de estireno-divinilbenzeno foram sintetizadas através de polimerização em suspensão com éter de petróleo e ciclohexanona (AHMED, 2004). Os copolímeros apresentaram volume de poro na faixa de 0,1 a 2,2 mL/g e foram modificados quimicamente por reação de sulfonação. O aumento da capacidade de troca em função do volume de poro foi observado nas resinas cujo volume de poro era de 0,3 a 0,4 ml/g. A difusão do agente de sulfonação é rápida em poros que são interconectados, aumentando assim a capacidade de troca da resina. Porém, a difusão do agente de sulfonação no copolímero é atenuada em poros que são formados por extensos espaços entre as cadeias e ligações cruzadas, diminuindo assim a capacidade de troca.

Comark e colaboradores (2012) fizeram a copolimerização do divinilbenzeno e cloreto de vinilbenzila (25/75) e as microesferas poliméricas contendo grupos pendentes de clorometila foram precipitadas durante reação. Estas microesferas inchadas foram tratadas com o catalisador cloreto férrico, a fim de se obter um material microporoso, com alto teor de ligações cruzadas. Por sua vez, este material foi modificado quimicamente com acetilsulfato ou lauril sulfato. Em todas as etapas, as resinas poliméricas foram caracterizadas. A Tabela 3 mostra os resultados da microanálise elementar e capacidade de troca, comparando as modificações químicas usando os reagentes acetilsulfato e lauril sulfato.

Tabela 3: Comparação da modificação química entre os reagentes acetilsulfato e lauril sulfato, com os resultados da microanálise elementar e capacidade de troca.

Reagente usado	% mol reagente sulfato	Microanálise elementar de S (%)	Capacidade de troca iônica (mmol/g)
Acetil sulfato	15	0,5	0,3
Acetil sulfato	30	0,6	0,2
Lauril sulfato	15	2,5	1,2

Fonte: Comark et al., 2012

Os resultados da análise elementar mostram que o teor de enxofre incorporado nas reações com acetil sulfato foi de 0,5 e 0,6 %, nas reações de sulfonação com 15 e 30 % de sulfato, respectivamente. Já com a incorporação de grupos sulfônicos usando-se o reagente lauril sulfato, o teor de enxofre no produto obtido foi de 2,5 %. Os valores da capacidade de troca iônica (Q) a fim de se verificar a quantidade de grupamentos ácidos sulfônicos mostram que a modificação química feita com o reagente lauril sulfato foi mais eficiente que a modificação química feita com o acetil sulfato. Na Tabela 3 observa-se que o valor de Q para o polímero modificado pelo acetil sulfato em variadas concentrações deste reagente foi 0,5 e 0,6 mmol/g, enquanto que o valor de Q para o polímero modificado pelo lauril sulfato foi de 2,5 mmol/g. Altos níveis de sulfonação foram alcançados com o reagente lauril sulfato porque ele é mais hidrofóbico que o acetilsulfato e melhor de penetrar na parte hidrofóbica, no caso a cadeia do poliestireno.

Aversa e outros (2012) sintetizaram o copolímero de estireno e divinilbenzeno (Sty-DVB) por polimerização em suspensão e o modificaram quimicamente através da sulfonação com ácido sulfúrico. A resina Sty-DVB sulfonada (Sty-DVB-S) foi analisada no tratamento de água oleosa, no qual colunas contendo somente um tipo de resina (Sty-DVB ou Sty-DVB-S) e colunas contendo recheios mistos (MMA-DVB/Sty-DVB-S e Sty-DVB/Sty-DVB-S) foram avaliadas na remoção da anilina e

dos cátions sódio e cálcio presentes na água oleosa. O uso de colunas com recheio mistos permite a remoção eficiente de contaminantes com diferentes propriedades químicas, como a anilina e os cátions sódio e cálcio. A coluna preenchida em série com as resinas Sty-DVB e Sty-DVB-S, na proporção 50/50, de modo que a interferência do óleo fosse mínima quando a água atingisse a porção da coluna que continha a resina sulfonada, mostrou uma eficiência de remoção de óleo de 99% durante todo o processo. Com o objetivo de usar um material adsorvente economicamente mais favorável, substituiu-se a resina à base estireno por outra a base metacrilato de metila. A coluna preenchida em série com o mesmo tipo de disposição já citado, MMA-DVB e MMA-DVB sulfonada (MMA-DVB-S), mostrou um resultado bem similar ao obtido com a coluna recheada com as resinas Sty-DVB e Sty-DVB-S.

#### 3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE COMPOSIÇÃO CENTRAL

O planejamento experimental é uma ferramenta utilizada para melhor selecionar o número de experimentos e otimizar métodos analíticos, produtos, processos, formulações, entre outros (LUNDSTEDT *et al.*, 1998). Ele pode ser aplicado em inúmeras áreas, como na ciência dos alimentos, química analítica, química orgânica, indústria farmacêutica, entre outras. Na ciência dos alimentos o uso do planejamento pode otimizar características sensoriais dos produtos alimentícios de acordo com sua composição (COSTA, 2013). Já na ciência de polímeros, a aplicação do planejamento experimental pode melhor selecionar as propriedades mecânicas dos materiais em função das variáveis relacionadas ao processamento dos polímeros (SANTOS *et al.*, 2013). Existem vários tipos de planejamentos experimentais, como planejamento fatorial completo ou fatorial fracionário, planejamento de composição central, planejamento de Doehlert, entre outros (DEJAEGHER; HEYDEN, 2011).

Na área de planejamento experimental existem alguns termos técnicos utilizados, como resposta, fatores, nível de um fator, superfície de resposta (SR), modelo e efeito, que são definidos a seguir (HIBBERT, 2012):

✓ Resposta: variável dependente medida ou mensurada. Exemplo: viscosidade, eficiência de adsorção do íon, porosidade do polímero.

✓ Fatores: Também podem ser chamados de parâmetros ou variáveis. São os parâmetros que podem ser estabelecidos e variados em determinados níveis

e afetam a resposta ou o resultado do método ou procedimento. Exemplo: temperatura, tempo, concentração, pH, massa, concentração.

✓ Nível de um fator: número de valores do fator que é descrito em um planejamento experimental. Exemplo: no fator temperatura que é variada em : 20, 25 e 30 °C, existem 3 níveis, ou seja, 3 valores de temperatura que são analisadas no experimento.

✓ Modelo: equação que relaciona a resposta com o efeito dos fatores. A equação polinomial usada para descrever os efeitos das variáveis dos termos lineares, quadráticos e produtos dos mesmos é mostrada na Equação 1, onde  $b_i$  é um coeficiente linear,  $b_0$  é a interseção do modelo nos eixos das variáveis,  $b_{ij}$  é um coeficiente de interação e  $b_{ii}$  é um coeficiente quadrático:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_{ii} + \sum_{i < j}^n \sum_j^n b_{ij} x_i x_j + \varepsilon \text{ Equação 1}$$

A equação do modelo para duas variáveis,  $X_1$  e  $X_2$ , é mostrada na Equação 2, onde  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_{12}$ ,  $b_{11}$  e  $b_{22}$  são os coeficientes do modelo.

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 \text{ Equação 2}$$

✓ Efeito: a grandeza dos coeficientes do modelo mostra a relevância das variáveis no sistema analisado e das interações entre as mesmas. No planejamento de modelagem, como por exemplo, o planejamento de composição central, os efeitos são calculados por regressão linear (LEARDI, 2009). Os efeitos positivos indicam que a resposta aumenta quando um fator é usado em seu maior nível.

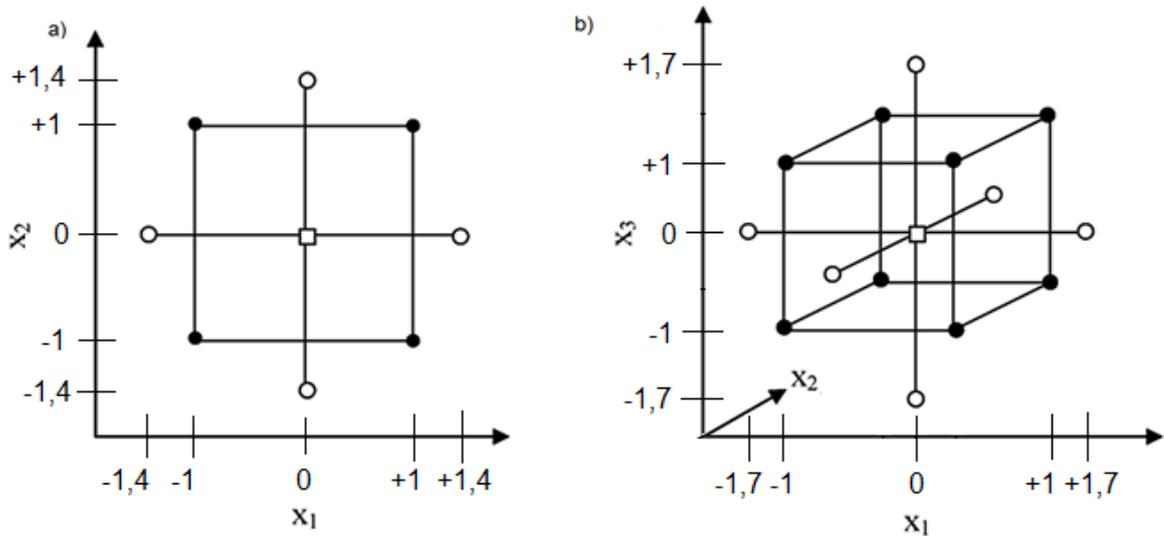
✓ Superfície de Resposta (SR): A SR é um gráfico em duas ou três dimensões que mostra a relação entre os valores da resposta e os fatores. Após o cálculo dos coeficientes do modelo, pode-se prever a resposta para experimentos que não foram feitos no espaço das variáveis estudadas.

Os fatores e suas faixas de níveis formam o domínio experimental dentro do qual se encontra um ótimo global para as condições experimentais.

Um planejamento bastante utilizado no processo de otimização é o de composição central. Um planejamento de composição central é formado pelos pontos do planejamento fatorial, planejamento estrela e ponto central. Os pontos do planejamento estrela estão circunscritos por um círculo na Figura 3a, no qual estes pontos estão a uma distância  $\alpha$  do centro do planejamento. A Figura 3 mostra o planejamento de composição central para duas variáveis,  $X_1$  e  $X_2$  (Figura 2a) e, para três variáveis,  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  (Figura 3b). Os símbolos na Figura 3 representam i) □ o

ponto central, ii) ● os pontos no vértice do quadrado ou cubo e iii) ○ os pontos axiais ou estrela nos níveis  $-\alpha$  e  $+\alpha$ .

Figura 3: Planejamento de composição central para onde os símbolos na figura representam i) □ representa o ponto central, ii) ● representa os pontos no vértice do quadrado ou cubo e iii) ○ representa os pontos axiais ou estrela nos níveis  $-\alpha$  e  $+\alpha$ . A figura exibe o planejamento experimental de composição central para a) duas variáveis  $X_1$  e  $X_2$  (Figura 2a) e para b) três variáveis  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  (Figura 2b).



Fonte: Adaptado de Korany *et al.*, 2015.

Neste tipo de planejamento experimental existem:

$\eta_c = 2^K$  pontos no cubo (para um fatorial completo) com níveis de  $-1$  e  $+1$ ;  
onde  $K$  = número de variáveis

$\eta_c = 2^K$  pontos axiais ou estrelas com níveis de  $-\alpha$  e  $+\alpha$ ;

$\eta_0$  = ponto central no nível igual a zero.

De acordo com Massart (1997),  $\alpha$  é calculado matematicamente da seguinte forma:

$\alpha = (\eta_c)^{1/4} = (2^k)^{1/4}$ . Por exemplo, para dois fatores, ou seja,  $K = 2$ ,  $\alpha = (2^2)^{1/4} = 1,41$  e para três fatores,  $K = 3$ ,  $\alpha = (2^3)^{1/4} = 1,68$ . Portanto, para a construção de uma matriz de planejamento de composição central com dois fatores são necessários nove experimentos, cujos níveis para as variáveis  $X_1$  e  $X_2$  são  $-\alpha$ ,  $-1$ ,  $0$ ,  $+1$  e  $+\alpha$ , conforme observado na Tabela 4.

Tabela 4: Matriz do planejamento de composição central com nove experimentos para duas variáveis  $X_1$  e  $X_2$  com os níveis  $-\alpha$ ,  $-1$ ,  $0$ ,  $+1$  e  $+\alpha$ .

Experimento	$X_1$	$X_2$
1	-1,4	0
2	-1	-1
3	-1	1
4	0	-1,4
5	0	0
6	0	1,4
7	1	-1
8	1	1
9	1,4	0

Fonte: Massart, 1997.

Uma vez feitos os experimentos e determinado o modelo, é então constituída a superfície de reposta (SR), fazendo-se combinações das variáveis  $X_1$  e  $X_2$  nos níveis de -1,4 a +1,4, obtendo-se a previsão de resposta em toda a superfície. Através da SR, pode-se determinar as melhores condições de trabalho.

Um exemplo da aplicação do planejamento experimental em resinas é o trabalho de Bajpai e outros pesquisadores (2012). Eles aplicaram o planejamento de composição central no estudo de remoção de cromo VI em soluções aquosas usando resina fracamente aniônica. Os efeitos das variáveis tempo de contato entre o íon e a resina, pH da solução inicial, concentração de cromo VI e quantidade da resina Amberlite IRA 96 foram estudados em cinco níveis ( $-\alpha$ ,  $-1$ ,  $0$ ,  $+1$  e  $+\alpha$ ). Observou-se que os parâmetros pH da solução inicial e quantidade de resina foram mais significativos que os outros parâmetros analisados na eficiência de remoção de cromo. E em condições ótimas, nas quais o tempo de contato foi de 62,5 minutos, pH de 1,96, concentração inicial da solução de cromo VI de 145,4 mg/L e quantidade de resina de 8,51 g/L, a eficiência de remoção do metal alcançada foi de 93,26 %.

### 3.5 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

A fim de garantir a qualidade, competência e credibilidade de seus produtos e/ou serviços, os laboratórios precisam comprovar que as características de

desempenho dos métodos analíticos se enquadrem nos requisitos estabelecidos para as operações analíticas planejadas (DOQ-CGCRE-008, 2011).

Órgãos de normalização estabelecem especificações e requisitos necessários para que os laboratórios comprovem que seus métodos de ensaio conduzem a resultados fidedignos e conforme a qualidade pretendida. No Brasil, o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) criado pela lei nº 5.966, de 11 de dezembro de 1973, é o órgão executivo central do Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Sinmetro) e tem como principal função de acreditar laboratórios que voluntariamente optem pela decisão. Por sua vez, a Coordenação Geral de Acreditação do INMETRO (CGCRE/INMETRO), é a unidade responsável por todos os aspectos referentes à acreditação, incluindo as decisões de acreditação, atuando desta maneira como organismo de acreditação e avaliação de conformidade (INMETRO, 2012).

Um método é tido como validado quando o procedimento atende as especificações dos órgãos de normalização para uma determinada aplicação ou uso específico (SILVA; ALVES, 2006).

Os critérios de desempenho avaliados durante uma validação dependem do tipo do método:

- Validação de metodologia quantitativa: permite a determinação de um ou mais analitos em uma amostra de forma direta. Os parâmetros de desempenho mínimos exigidos para que este método produza resultados confiáveis são: seletividade, especificidade e limite de detecção;

- Validação de metodologia semiquantitativa: estabelece a quantidade aceitável do analito na amostra. Os parâmetros de desempenho mínimo requeridos para que este método seja confiável são: seletividade, especificidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e exatidão (recuperação e precisão). Este último parâmetro deve ser efetuado em torno do corte;

- Validação de metodologia qualitativa: baseia-se na presença ou na ausência do analito de interesse na amostra analisada. Os parâmetros de desempenho mínimo exigidos para tornar este método adequado são: seletividade, especificidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), exatidão (recuperação e precisão) e linearidade.

Os parâmetros de desempenho podem ser definidos da seguinte maneira:

- Limite de detecção (LD): é o menor valor de concentração do analito ou da propriedade que pode ser detectado pelo método. O LD deve ser obtido experimentalmente, uma vez que o limite de detecção para um procedimento analítico é característico para cada substância e para cada técnica analítica usada;
- Limite de quantificação (LQ): é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser definida com precisão e exatidão aceitáveis diante de condições experimentais estabelecidas (SILVA; ALVES, 2006);
- Seletividade: é a competência de um método usado para vários analitos com capacidade de medir exatamente um composto específico independente da matriz da amostra e de suas impurezas (CGCRE/INMETRO, 2011);
- Linearidade: é obtida por padronização interna ou externa e formulada como expressão matemática usada para o cálculo da concentração do analito a ser determinado na amostra real. A quantificação requer que se conheça a dependência entre a resposta medida e a concentração do analito. A equação da reta que relaciona as duas variáveis é:

$$y = ax + b$$

onde  $x$  é a resposta medida (absorbância, altura ou área do pico, etc.),  $y$  = concentração,  $b$  = interseção com o eixo  $y$  (quando  $x = 0$ ), e  $a$  = inclinação da curva analítica. O método é mais sensível quando pequenas variações de concentração resultam em maior variação na resposta, ou seja, maior inclinação do coeficiente angular  $a$ . Em geral, serão necessários vários níveis de concentração, no mínimo cinco, para construir a curva analítica (CGCRE/INMETRO, 2011);

- A exatidão é uma composição da recuperação e da precisão. Esta última, por sua vez, é uma composição de repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade;
- Recuperação (R) / Veracidade: a veracidade é o grau de concordância entre a média de um número de medições repetidas e um valor de referência. Já que a veracidade não pode ser medida, ela é expressa quantitativamente em termos de tendência. A determinação da tendência baseia-se na comparação de uma média de resultados com um valor de referência. O uso de materiais de referência certificado (MRC), comparação com métodos de referência e estudos de recuperação são maneiras de avaliar a tendência de um método;

- Precisão: é o grau de concordância entre indicações ou valores medidos. Ela é comumente expressa por medidas de imprecisão que indicam a dispersão dos resultados como desvio padrão, variância e desvio padrão relativo (DPR %), também conhecido como coeficiente de variação percentual (CV %). A precisão deve ser analisada em três condições diferentes: repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade (CGCRE/INMETRO, 2011). A avaliação da precisão permite que se conheça o erro aleatório inerente ao mesmo executado nas condições experimentais utilizadas;

- Repetibilidade: é o grau de concordância entre os resultados das medições repetidas de uma mesma amostra em uma análise, feitas sob condições de repetibilidade, como mesmo procedimento de medição, mesmo operador, mesmo sistema de medição utilizado nas mesmas condições de operação, mesmo local e repetições no menor espaço de tempo possível;

- Precisão intermediária: relaciona-se à precisão avaliada sobre a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, usando o mesmo método, no mesmo laboratório, porém, estabelecendo exatamente quais as condições a variar (uma ou mais), como por exemplo: diferentes analistas, diferentes equipamentos, diferentes tempos. Na análise da precisão intermediária, deve-se estudar todas as fontes de variação que podem acontecer na rotina do laboratório e que podem comprometer uma determinada amostra. O estudo da precisão intermediária é importante para assegurar o nível de treinamento dos técnicos e desempenho dos equipamentos ou avaliar se as condições ambientais são prejudiciais ao método;

- Reprodutibilidade: é o grau de concordância entre os resultados das medições entre os resultados de uma mesma amostra, realizadas sob condições de reprodutibilidade, como diferentes locais, diferentes operadores, diferentes sistemas de medição e medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares. De acordo com sua definição, a reprodutibilidade pode ser mensurada somente por meio de comparações interlaboratoriais, sendo as amostras analisadas em laboratórios diferentes, com condições de execução do método modificadas, como analistas, equipamentos, condições ambientais, entre outras. Levando-se em consideração que a validação do método aplica-se ao método feito dentro de um único laboratório, a reprodutibilidade não é um fator determinante para considerar o método validado, podendo-se ser substituída pela precisão intermediária, que seria um tipo de reprodutibilidade sob condições controladas.

Faixa de trabalho: é a faixa de concentrações do analito ou valores da propriedade no qual o método quantitativo pode ser aplicado, com um grau aceitável de exatidão, precisão e linearidade. No limite inferior da faixa de concentração, o fator limitante é o valor do limite de quantificação. No limite superior, os fatores limitantes dependem do sistema de resposta do equipamento de medição. Dentro da faixa de trabalho pode existir uma faixa de resposta linear e dentro desta, a resposta do sinal terá uma relação linear com o analito ou valor da propriedade (CGCRE/INMETRO, 2011).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PRODUTOS QUÍMICOS

Os principais produtos usados na elaboração desta Dissertação estão relacionados a seguir e foram usados como recebidos:

- Ácido nítrico 65% P.A., procedência Vetec Química Fina Ltda;
- Ácido 2,6 piridinadicarboxílico para cromatógrafo de íons, procedência Sigma Aldrich;
- Ácido sulfúrico P.A., procedência Vetec Química Fina Ltda;
- Álcool etílico hidratado P.A., procedência Vetec Química Fina Ltda;
- Biftalato de potássio, procedência Vetec Química Fina Ltda;
- Cloreto de cálcio dihidratado P.A., procedência Vetec Química Fina Ltda;
- Cloreto de magnésio hexahidratado P.A., procedência Vetec Química Fina Ltda;
- Hidróxido de Amônio P.A., procedência Vetec Química Fina Ltda;
- Hidróxido de sódio micropérolas P.A., procedência Vetec Química Fina Ltda;
- Resina poli(divinilbenzeno) (DVB);
- Resina poli(metacrilato de metila-divinilbenzeno) (MMA-DVB) na proporção (3/1).

### 4.2 EQUIPAMENTOS

Para a elaboração desta dissertação foram utilizados, além das aparelhagens comuns dos laboratórios, os seguintes equipamentos:

- Agitador mecânico IKA RW20.n;
- Analisador de tamanho de partícula Master Size Micro – Malvern Instruments;
- Analisador PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O;
- ASAP 2020 – Micromeritics Instruments Corporation;
- Balança analítica Micronal, precisão 0,0001g;
- Balança analítica PerkinElmer AD-6 Autobalance, precisão 0,1 µg;
- Banho de circulação Haake C25P;
- Banho homogeneizador *shaker* (Haake/SWB25);
- Cromatógrafo de íons 882 Compact IC plus;
- Densímetro Accupic 1340 Series Pycnometers;
- Espectrômetro de Infravermelho Varian 3100 FTIR;
- Estufa com circulação de ar VacuCell 22;
- Homogeneizador *shaker* IKA (Haake/SWB25);
- Micropipetas, Brand, modelo Transferpettor capacidade 100 µL;

- Microscópio óptico Carl Zeiss Axio Lab.A1
- Placa de agitação e aquecimento IKA;
- Sistema para filtração à vácuo Millipore;

#### 4.3 METODOLOGIA

##### 4.3.1 Obtenção das resinas poliméricas funcionalizadas

Foram escolhidas duas resinas já sintetizadas e utilizadas previamente no LMCP/IMA/UFRJ: DVB e MMA-DVB (AVERSA, 2011). Estas resinas foram escolhidas pela possibilidade de serem feitas modificações químicas para obtenção de resinas trocadoras de íons.

A funcionalização das resinas porosas e reticuladas DVB e MMA-DVB foi feita usando o ácido sulfúrico com base nos estudos de Ahmed (2004). O ácido sulfúrico concentrado foi vertido sobre a resina seca na proporção de 1g resina/ 5 mL de ácido em um balão de fundo redondo de três bocas com capacidade de 500 mL. O sistema foi mantido à temperatura de 100 °C, sob agitação magnética lenta e refluxo durante 2 horas. O produto foi lavado e filtrado três vezes consecutivas com 200 mL de água quente e posto para secar em estufa a 40°C por 24 horas. Após o término da reação, o conteúdo do balão foi transferido para um bécher contendo 200 mL de água destilada. Por sua vez, o conteúdo deste bécher foi vertido para outro bécher de 1000 mL contendo 300 mL de água destilada. A solução contendo a resina foi filtrada sob vácuo em sistema para filtração à vácuo Millipore com membrana 0,45 µm, lavada com água deionizada e etanol e seca em estufa com circulação por 24 horas.

##### 4.3.2 Caracterização das resinas poliméricas

Os materiais sintetizados foram caracterizados quanto ao aspecto morfológico por microscopia óptica, à porosidade, à densidade, ao tamanho de partícula, ao tipo de grupamento funcional por espectroscopia na região do infravermelho médio (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) e por análise elementar para determinação dos teores de carbono, hidrogênio, enxofre, oxigênio e nitrogênio (para as resinas modificadas). As resinas modificadas com ácido sulfúrico concentrado foram caracterizadas quanto à capacidade de troca catiônica através da volumetria de neutralização. Os procedimentos empregados nas caracterizações listadas acima encontram-se descritos mais detalhadamente a seguir.

#### 4.3.2.1 Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho no intervalo de número de onda compreendido entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  foram realizados em um espectrômetro Varian 3100 FTIR em pastilha de KBr.

#### 4.3.2.2 Tamanho de partícula

As análises de tamanho de partícula foram realizadas com os materiais secos, utilizando um analisador de tamanho de partículas Malvern MasterSizer Micro, com o acessório Hydro SM, o qual permite utilização de pequenas quantidades de amostra e solvente água destilada.

#### 4.3.2.3 Análise elementar

A determinação dos teores de carbono, hidrogênio, enxofre e nitrogênio foi realizada através de análise elementar com a utilização de um analisador PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O.

#### 4.3.2.4 Aspecto morfológico

A caracterização via microscopia óptica da resina seca foi realizada utilizando-se o microscópio óptico Carl Zeiss Axio Lab.A1 com luz polarizada com uma câmera digital Zeiss AxioCam MRC cujas imagens foram capturadas com o software Carl Zeiss AxioVision SE64.

#### 4.3.2.5 Capacidade de troca iônica

A capacidade de troca iônica foi realizada para a resina modificada através de volumetria de neutralização. Para isso, a quantidade aproximada de 1,0000 gramas (g) de cada resina modificada seca foi posta em contato com a quantidade de 50,0 mL de solução NaOH 0,1 M por um período de 24 horas num erlenmeyer de 250 mL. Depois, a alíquota de 10,0 mL do sobrenadante foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se a este recipiente 30 mL de água destilada e 2 gotas de fenolftaleína 0,5 %. A solução foi titulada com solução HCl 0,1 M. Todas as soluções foram padronizadas e a quantificação dos grupamentos responsáveis pela troca iônica se deu pela diferença do número de mols de ácido ou base na solução de contato antes e após o tempo de 24 horas. A capacidade de troca (Q) foi calculada com base na Equação 3:

$$Q = \frac{(10 \times C_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}})}{m_{\text{resina}} \times 5} \quad \text{Equação 3}$$

onde:

$C_{\text{NaOH}}$  = concentração da solução de NaOH;

$C_{\text{HCl}}$  = concentração da solução de HCl;

$V_{\text{HCl}}$  = volume do titulante HCl.

#### 4.3.2.6 Densidade e volume

As medidas de volume e cálculo das densidade das resinas poliméricas foram feitas no densímetro Accupic 1340 Series Pycnometers, usando gás hélio, com pressão de 19500 g/cm<sup>3</sup>.

#### 4.3.2.7 Porosidade

A determinação da área superficial, volume e distribuição do tamanho de poros foi feita pelo analisador Asap 2020 Pycnometers. As amostras foram pré-tratadas através de secagem na temperatura de 150 °C, a uma taxa de 10°C/min, durante 4 horas.

### 4.3.3 Validação do método de quantificação dos íons

Os sais usados no preparo das soluções de cálcio e magnésio foram cloreto de cálcio e cloreto de magnésio. O método de quantificação foi validado através da determinação dos limites de detecção e de quantificação, da avaliação da linearidade da resposta, da repetibilidade e da recuperação do cálcio e do magnésio em soluções aquosas (CGCRE – INMETRO, 2011).

Todas as análises de validação do método de quantificação dos íons e a posterior análise das soluções dos experimentos de adsorção dos íons pela resina foram feitas no cromatógrafo de íons 882 ComRespect IC plus. Como fase móvel foi utilizada uma solução-tampão de 0,7 mmol L<sup>-1</sup> de ácido dipicolínico e 1,7 mmol L<sup>-1</sup> de ácido nítrico. As análises foram realizadas em temperatura ambiente, com vazão da fase móvel de 0,8 mL min<sup>-1</sup> e volume de injeção de 20 µL.

#### 4.3.3.1 Limite de detecção

Foi usado o limite de detecção (LD) descrito no manual do equipamento para os íons cálcio e magnésio (METROHM PENSALAB, 2016).

#### 4.3.3.2 Limite de quantificação

A fim de se determinar o limite de quantificação (LQ) preparou-se uma solução contendo sais de cálcio e magnésio e cuja concentração de cada íon era de 10 mg/L. Preparou-se solução diluída de 10 mg/L contendo os íons cálcio e magnésio e a partir desta solução fez-se diluições para preparar outras soluções.

Fez-se a análise destas soluções no CI e comparou-se as áreas dos cromatogramas para calcular o LQ (ver o item 5.2.5).

#### 4.3.3.3 Curva analítica

A curva analítica de cada íon foi feita com amostras diluídas a partir de soluções em triplicatas verdadeiras, com a concentração variando na faixa de 1,0 a 25 mg/L. As soluções de cálcio e magnésio foram preparadas usando-se água ultrapura e os sais cloreto de cálcio diidratado e cloreto de magnésio hexahidratado, respectivamente. Preparou-se soluções cuja concentração variava entre o LQ e 25 ppm (1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm e 25 ppm). Estas soluções foram preparadas a partir de uma solução de cálcio/ magnésio 250 ppm. A quantidade de 0,9170 g de cloreto de cálcio diidratado e 2,0907 g de cloreto de magnésio hexahidratado foram solubilizados em 1000 mL de água ultrapura. As soluções de cálcio/magnésio foram preparadas em triplicatas verdadeiras. Para a realização da curva de regressão linear na faixa estudada foi utilizado o programa Excel® 2010 para Windows (MICROSOFT®, 2011).

#### 4.3.3.4 Linearidade

A linearidade da curva analítica foi analisada através do coeficiente de determinação ( $r^2$ ). Considerou-se um bom grau de correlação entre as áreas dos picos e as concentrações para cada íon na faixa analítica trabalhada e uma linearidade satisfatória se  $r^2 \geq 0,99$ , no qual existe uma correlação fortíssima (BRITO et al., 2003). Em relação ao fator F, com grau de confiança de 95 %, as seguintes hipóteses foram admitidas (BUENO, 2007):

- Hipótese<sub>0</sub> ( $H_0$ ): se  $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$ , então não existe correlação entre x e y;
- Hipótese<sub>1</sub> ( $H_1$ ): se  $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ , então existe correlação entre x e y.

#### 4.3.3.5 Recuperação

A recuperação percentual do método foi calculada através da equação, representada a seguir:

$$R = \frac{\text{valor experimental}}{\text{valor teórico}} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Quanto menor for a concentração de analito, maior será a faixa de recuperação aceita (BRITO et al., 2003). O manual da Association of Official

Analytical Chemists sugere um intervalo de recuperação aceito de 80 – 110 % para concentração de analito  $\geq 0,0001$  %. Uma vez que não foi utilizado amostra padrão na etapa de preparo das amostras para fazer a curva analítica, admitiu-se que uma faixa de recuperação entre 95 e 130 % seria aceitável.

#### 4.3.3.6 Repetibilidade

A repetibilidade foi expressa pelo Coeficiente de Variação (CV%). Uma vez que as amostras na construção da curva analítica foram injetadas em triplicata, fez-se a média dessas triplicatas para cada concentração, obtendo-se um valor da média da triplicata para cada concentração ( $x_{conc. média}$ ). O critério de repetibilidade foi calculado escolhendo-se o maior valor de CV (%) dentre os valores calculados para cada concentração na Equação 5 a seguir, no qual  $s$  é o desvio padrão calculado para cada concentração.

$$CV (\%) = \frac{s}{x_{conc.média}} \times 100 \text{ Equação 5}$$

Assumiu-se que o valor de CV (%) menor ou igual a 2 % seria aceitável (BRITO et al., 2003).

#### 4.3.4 Experimento da adsorção de íons cálcio e magnésio pela resina usando planejamento experimental

Foram pesados em tubos de centrífuga as quantidades de resina úmida definidas pelo planejamento experimental, previamente inchadas por 24 horas em água e etanol (1:1). Em seguida, 45 mL de solução contendo o contaminante (íons cálcio e magnésio na concentração de 100 mg/L) foram adicionados e o sistema foi submetido à agitação por um banho homogeneizador *shaker* IKA (Haake/SWB25) a 100 rpm por um período de tempo estabelecido no planejamento experimental e sob a temperatura de 25 °C. A remoção dos íons, pelas diferentes resinas produzidas, foi avaliada pela análise por cromatografia por troca iônica (cromatógrafo de íons 882 ComRespect IC plus) da água, após a remoção da resina. A Metodologia de Superfície de Respostas (MSR) aplicada permitiu definir as melhores condições das variáveis estudadas na adsorção de cálcio e magnésio (LUNDSTEDT *et al.*, 1998; DEJAEGER; HEYDEN, 2011; MASSART *et al.*, 1977). A matriz de experimentos apresentada na Tabela 5 é formada pelos experimentos da matriz do planejamento para duas variáveis e pelos valores nominais das variáveis estudadas, massa e tempo. Estes valores são definidos a partir da seleção das faixas de trabalho de

cada variável. Assim, a massa de resina foi avaliada de 0,05 g a 1,00 g enquanto que o tempo de contato da resina com a solução contendo cálcio e magnésio foi estudado entre 1,0 e 4,0 horas. O cálculo da quantidade de massa e do tempo de cada experimento no planejamento da Tabela 6 foi feito usando os valores de cada variável massa e tempo na Tabela 4. As variáveis  $X_1$  e  $X_2$  no planejamento possuem valores em um escala que vai de -1,4 a +1,4, passando pelos pontos -1, 0 e +1. Assim, fez-se o cálculo para os valores das variáveis massa e tempo em cada experimento, nos quais os valores de 1,0 hora e 0,5 g correspondem ao menor ponto na escala do planejamento, cerca de -1,4, e os valores de 4,0 horas e 1,00 g equivalem ao maior valor na escala do planejamento, cerca de +1,4, estabelecendo-se desta forma duas escalas. Uma escala para massa e outra para tempo. E os outros valores das variáveis no planejamento foram calculados usando-se estas escalas.

Tabela 5: Matriz com os experimentos para as duas variáveis estudadas (massa e tempo) e seus respectivos valores nominais.

Experimento	$X_1$	$X_2$	$X_1$ = massa da resina (g)	$X_2$ = tempo (h)
1	-1,4	0	0,05	2,5
2	-1	-1	0,14	1,5
3	-1	1	0,14	3,5
4	0	-1,4	0,48	1,0
5	0	0	0,48	2,5
6	0	1,4	0,48	4,0
7	1	-1	0,84	1,5
8	1	1	0,84	3,5
9	1,4	0	1,00	2,5

Fonte: Elaborado pela autora.

Depois, reduziu-se o tempo do estudo de contato da resina com a solução contaminada com cálcio e magnésio para 10 minutos e 60 minutos (uma hora). A matriz de experimentos mostrada na Tabela 6 é formada pelos experimentos da matriz do planejamento para duas variáveis e pelos valores nominais das variáveis estudadas, massa e tempo.

Tabela 6: Matriz de experimentos para duas variáveis e com os respectivos valores nominais das variáveis estudadas, massa e tempo.

Experimento	$X_1$	$X_2$	$X_1 = \text{massa da resina (g)}$	$X_2 = \text{tempo (minutos)}$
1	-1,4	0	0,05	35
2	-1	-1	0,14	17
3	-1	1	0,14	53
4	0	-1,4	0,48	10
5	0	0	0,48	35
6	0	1,4	0,48	60
7	1	-1	0,84	17
8	1	1	0,84	53
9	1,4	0	1,00	35

Fonte: Elaborado pela autora.

Os 9 experimentos de cada matriz foram realizados em ordem aleatória para minimizar a probabilidade de ocorrência de efeitos de bloco e/ou erros sistemáticos e em duplicata.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo serão mostrados e discutidos os resultados sobre a caracterização das resinas após a modificação química, a validação do método de quantificação de íons, a aplicação do planejamento de experimentos e a superfície de resposta da adsorção dos íons cálcio e magnésio.

### **5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS DVBS E MMA-DVBS**

As resinas de poli(divinilbenzeno) sulfonada (DVBS) e poli(metacrilato de metila-co-divinilbenzeno) sulfonada (MMA-DVBS) foram obtidas em cinco bateladas diferentes cada uma delas. Cada uma das bateladas foi caracterizada em termo de composição CHSO (análise elementar) e capacidade de troca iônica. Após certificar que as bateladas de uma mesma resina apresentam características semelhantes, estas foram misturadas para a realização das demais técnicas de caracterização: densidade, estrutura (espectroscopia de infravermelho), morfologia (microscopia óptica), tamanho de partícula e porosidade.

#### **5.1.1 Análise elementar**

A incorporação do grupamento sulfônico nas resinas DVB e MMA-DVB durante a reação de modificação química pode se confirmada através da análise elementar. Os resultados de composição CHSO realizados em duplicata encontram-se na Tabela 7. O nome da resina foi dado de acordo com o número de cada batelada de resina sulfonada e a quantidade de resina usada na reação.

Tabela 7: Resultado da análise elementar realizado em duplicata das resinas DVBS-S e MMA-DVBS-S.  
\*Determinada por diferença.

Resina	Massa (mg)	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Enxofre (%)	Oxigênio (%)*
DVBS bat 1 r 11g	2,031	57,94	7,01	7,91	27,14
DVBS bat 1 r 11g	2,088	57,11	7,05	7,72	28,12
DVBS bat 2 r 10g	2,168	63,05	6,91	6,17	23,87
DVBS bat 2 r 10g	2,195	62,65	6,94	6,92	23,49
DVBS bat 3 r 15g	2,208	56,93	7,21	8,60	27,26
DVBS bat 3 r 15g	2,186	55,90	7,03	8,43	28,64
DVBS bat 4 r 10g	2,082	53,43	6,67	8,35	31,55
DVBS bat 4 r 10g	2,199	53,35	6,94	8,30	31,41
DVBS bat 5 r 10g	2,008	53,96	6,73	8,01	31,30
DVBS bat 5 r. 10g	2,056	53,67	6,78	6,77	32,78
MMA-DVBS bat 1 r 8g	1,134	56,17	5,63	4,93	33,27
MMA-DVBS bat 1 r 8g	1,120	56,32	6,01	4,97	32,70
MMA-DVBS bat 2 r 8g	1,098	56,96	5,64	4,75	32,65
MMA-DVBS bat 2 r 8g	1,132	56,76	5,58	4,74	32,92
MMA-DVBS bat 3 r 8g	1,622	56,74	5,15	4,48	33,63
MMA-DVBS bat 3 r 8g	1,607	57,25	5,72	4,80	32,23
MMA-DVBS bat 4 r 8g	1,694	50,76	6,35	6,48	36,41
MMA-DVBS bat 4 r 8g	1,815	53,06	6,81	6,86	33,27
MMA-DVBS bat 5 r 8g	1,186	57,84	7,00	4,66	30,50
MMA-DVBS bat 5 r 8g	1,237	49,50	5,52	4,03	40,95

Fonte: Elaborado pela autora.

Os valores dos resultados da análise elementar mostram que ocorreu a incorporação de grupos sulfônicos ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) em todas as bateladas de resinas modificadas quimicamente. O teor de enxofre nas bateladas de DVBS e MMA-DVBS

produzidas variou na faixa de 6,17 a 8,60 % e 4,03 a 6,86 %, respectivamente, mostrando assim que houve a incorporação de grupos sulfônicos aos anéis aromáticos do DVB durante a reação de modificação química. Embora o teor de DVB na resina DVBS seja três vezes maior que na MMA-DVBS, comparando-se os teores de enxofre da análise elementar entre estas resinas, nota-se que a diferença na incorporação de sítios catiônicos entre elas é pequena. Isto resulta da diferença nos graus de reticulação das resinas: o aumento no teor de DVB aumenta o grau de ligação cruzadas na resina, de modo que o acesso do grupamentos sulfônicos durante a sulfonação é dificultado; o aumento no teor de ligações cruzadas promove redução do inchamento do polímero em solventes, diminuindo assim o acesso interno dos grupamentos ácidos (COUTINHO *et al.*, 2004).

Pode-se inferir também que os anéis benzênicos das unidades do DVB não foram sulfonados porque situam-se em pontos de ligação cruzada onde a mobilidade é restrita. Além disso, o impedimento estérico causado por duas cadeias poliméricas durante a reação pode dificultar o acesso à ligação do agente de sulfonação (AHMED *et al.*, 2004). Sendo assim, apesar da resina DVBS conter três vezes mais anéis benzênicos que a resina MMA-DVBS, pode-se inferir que a diferença entre o teor de enxofre destas resinas é pequena devido à dificuldade de acesso do agente de sulfonação a estes anéis durante a reação de modificação química.

### **5.1.2 Capacidade de troca iônica**

Os resultados da capacidade de troca iônica (Q) em mmol/g das resinas DVBS e MMA-DVBS são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Tabela 8: Resultados da capacidade de troca (Q) em mmol/g das resinas DVBS-S e MMA-DVBS.

Resina	massa (g)	Concentração NaOH (mol/L)	Concentração HCl (mol/L)	V <sub>HCl</sub> (mL)	Q (mmol/g)
DVBS bat 1 r 11g	1,0071	0,09630	0,09737	4,50	2,60
DVBS bat 2 r 10g	1,0058	0,09630	0,09737	5,20	2,27
DVBS bat 3 r 15g	1,0138	0,09630	0,09737	2,90	3,35
DVBS bat 4 r 10g	1,0020	0,09630	0,09737	4,40	2,67
DVBS bat 5 r 10g	1,0010	0,09630	0,09737	4,30	2,72
MMA-DVBS bat 1 r 8g	1,0017	0,09845	0,09737	2,40	3,75
MMA-DVBS bat 2 r 8g	1,0021	0,09845	0,09737	2,45	3,72
MMA-DVBS bat 3 r 8g	1,0023	0,09845	0,09737	2,35	3,77
MMA-DVBS bat 4 r 8g	1,0004	0,09845	0,09737	2,90	3,51
MMA-DVBS bat 5 r 8g	1,0004	0,09845	0,09737	2,95	3,48

Fonte: Elaborado pela autora.

A capacidade de troca das bateladas das resinas DVBS e MMA-DVBS variou na faixa de 2,27 a 3,35 mmol/g e 3,48 a 3,77 mmol/g, respectivamente. Comparando-se os valores da capacidade de troca dessas duas resinas, poderia-se supor que a resina MMA-DVBS possui mais sítios sulfônicos que a DVBS. Entretanto, os resultados da análise elementar no item 5.1.1 mostram que o teor de enxofre das bateladas da resina DVBS (6,17 a 8,60 %) foi um pouco maior que aquele das bateladas da resina MMA-DVBS (4,03 a 6,86 %). Sabe-se que o MMA-DVBS possui a função éster que pode ser hidrolisada formando ácido. Pode-se aferir que o fato das bateladas do copolímero MMA-DVBS apresentarem maiores valores de capacidade de troca que as bateladas da resina DVBS foi devido à existência de alguns grupamentos ácidos das unidades de MMA gerados a partir da reação de hidrólise durante a modificação química (CAREY, 2011).

Uma vez confirmada a modificação química nas pequenas bateladas de resinas DVBS e MMA-DVBS através da análise elementar e da capacidade de troca,

estas pequenas quantidades de cada resina foram misturadas e homogeneizadas formando DVBS total e MMA-DVBS total. Estas resinas foram caracterizadas quanto a densidade, o volume, o tamanho de partícula, a microscopia óptica, a FTIR e a porosidade.

### 5.1.3 Densidades e volumes da resina

A Tabela 9 mostra os resultados da análise de volume da amostra, desvio padrão ( $\delta$ ) do volume da amostra, densidade aparente e o desvio padrão ( $\delta$ ) da densidade aparente das resinas antes e depois da modificação química.

Tabela 9: Resultados de volume da amostra, desvio padrão ( $\delta$ ) volume da amostra, densidade aparente e o desvio padrão ( $\delta$ ) da densidade aparente das resinas DVB, MMA-DVB, DVBS total e MMA-DVBS total.

Resina	Massa (g)	Volume da amostra (cm <sup>3</sup> )	$\delta$ Volume da amostra (cm <sup>3</sup> )	Densidade aparente(g/cm <sup>3</sup> )	$\delta$ Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )
DVB	2,2658	2,0251	0,0178	1,1189	0,0099
DVBS total	3,6799	2,8708	0,0118	1,2819	0,0053
MMA-DVB	3,7617	3,1579	0,0090	1,1912	0,0034
MMA-DVBS total	3,9857	3,6783	0,0067	1,3119	0,0024

Fonte: Elaborado pela autora.

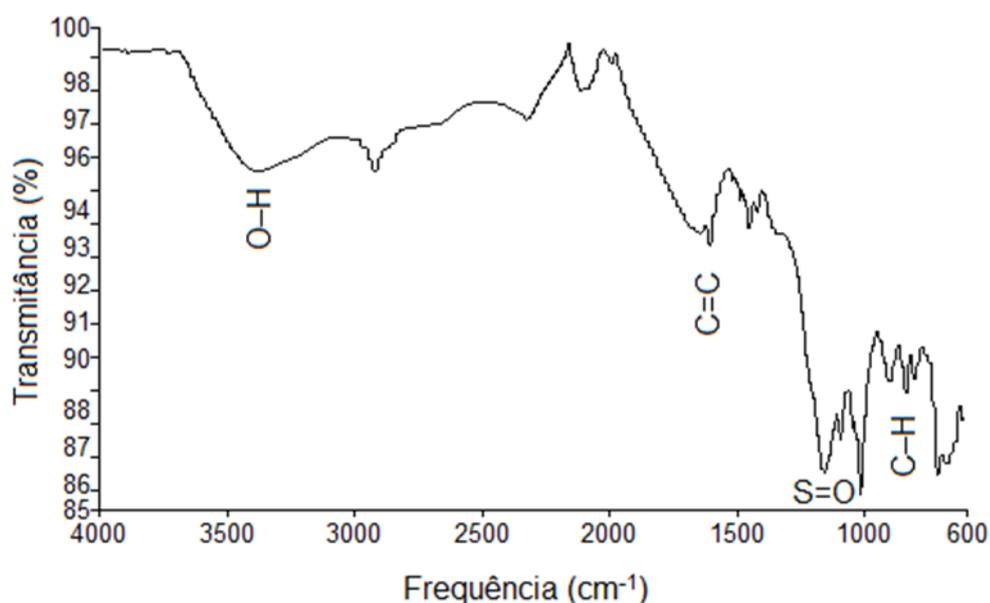
A partir dos resultados apresentados na Tabela 9, observa-se que a incorporação de grupamentos sulfônicos aumentou o volume e a densidade aparente das resinas poliméricas, já que tanto a densidade quanto o volume das DVBS total e MMA-DVBS total são maiores que a densidade e volume das resinas DVB e MMA-DVB, antes da sulfonação. A inserção de sítios catiônicos na área superficial da resina durante a sulfonação aumentou o volume da mesma. Na modificação química a substituição dos hidrogênios do anel aromático pelos grupos ácido sulfônico (-SO<sub>3</sub>H) na superfície externa dos poros levou à redução do volume da fase porosa aumentando a densidade aparente (COUTINHO *et al.*, 2004).

### 5.1.4 FTIR

A Figura 4 exibe o espectro de FTIR da resina DVBS total e na Tabela 10 observa-se o comprimento de onda e a Transmitância (T) em porcentagem (%) de cada banda. Nota-se que a vibração envolvendo o estiramento carbono-carbono no anel aromático, da deformação axial C=C, ocorre na frequência de 1.601 cm<sup>-1</sup> (banda número 2). A banda de vibração da ligação C-H fora do plano está na frequência 706 cm<sup>-1</sup> (banda número 5). A deformação axial da ligação O-H dos

grupos sulfônicos é mostrada na banda larga em  $3.391\text{ cm}^{-1}$  (banda número 1). As bandas em  $1.154\text{ cm}^{-1}$  (banda número 3) e em  $1.011\text{ cm}^{-1}$  (banda número 4) são atribuídas à deformação assimétrica e simétrica da ligação S=O do grupo sulfônico,  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente (SILVERSTEIN, 2005).

Figura 4: Espectro de FTIR da resina DVBS total.



Fonte: Elaborado pela autora.

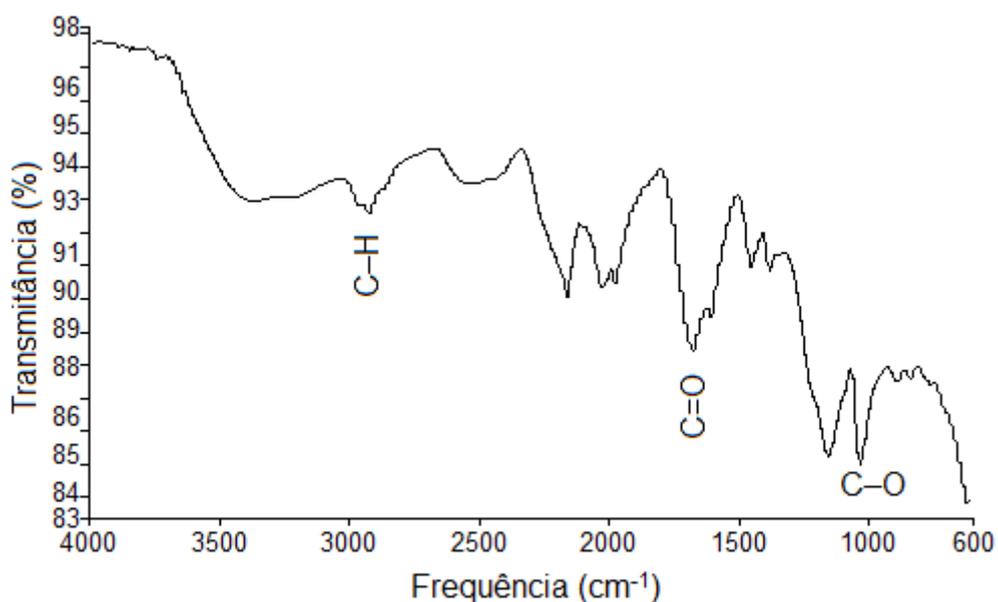
Tabela 10: Comprimento de onda e a absorvância de cada banda do espectro de FTIR da Figura 4.

Número da banda	X ( $\text{cm}^{-1}$ )	Y (%T)	Número da banda	X ( $\text{cm}^{-1}$ )	Y (%T)	Número da banda	X ( $\text{cm}^{-1}$ )	Y (%T)
1	3.391	95	2	1.601	93	3	1.154	86
4	1.011	86	5	706	86			

Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 5 exibe o espectro de FTIR da resina MMA-DVBS total e a Tabela 11 mostra o comprimento de onda e a Transmitância (T) em porcentagem (%) de cada banda do espectro. A banda observada em  $1.678\text{ cm}^{-1}$  (banda número 2) é uma banda de absorção C=O em ésteres. A vibração do alongamento da ligação C-O dos ésteres que consistem de vibração assimétrica dos grupos C-C(=O)-O e O-C-C ocorrem na região entre  $1.300$  e  $1.000\text{ cm}^{-1}$  e no espectro esta banda é observada no comprimento de onda de  $1.151\text{ cm}^{-1}$  (banda número 3). O espectro de infravermelho da resina MMA-DVB apresenta uma banda em  $2.929\text{ cm}^{-1}$  (banda número 1), atribuída à vibração axial do grupo C-H tanto para o anel aromático, quanto para os grupos metila do metacrilato, e metileno (SILVERSTEIN, 2005).

Figura 5: Espectro de FTIR da resina MMA-DVBS total.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 11: Comprimento de onda e a absorvância de cada banda do espectro de FTIR da Figura 4.

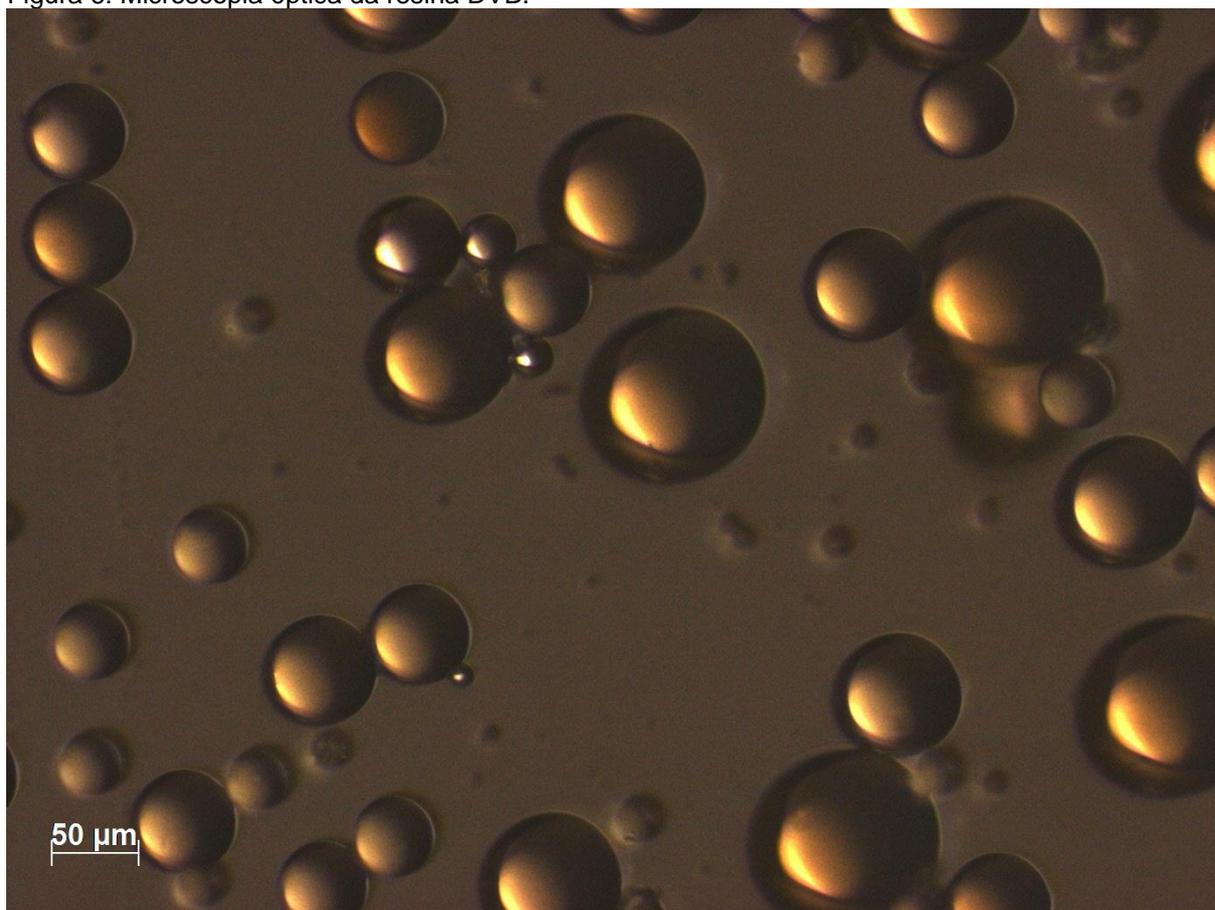
Número da banda	X (cm <sup>-1</sup> )	Y (%T)	Número de banda	X (cm <sup>-1</sup> )	Y (%T)	Número de banda	X (cm <sup>-1</sup> )	Y (%T)
1	2.929	93	2	1.678	88	3	1.151	85

Fonte: Elaborado pela autora.

### 5.1.5 Microscopia óptica

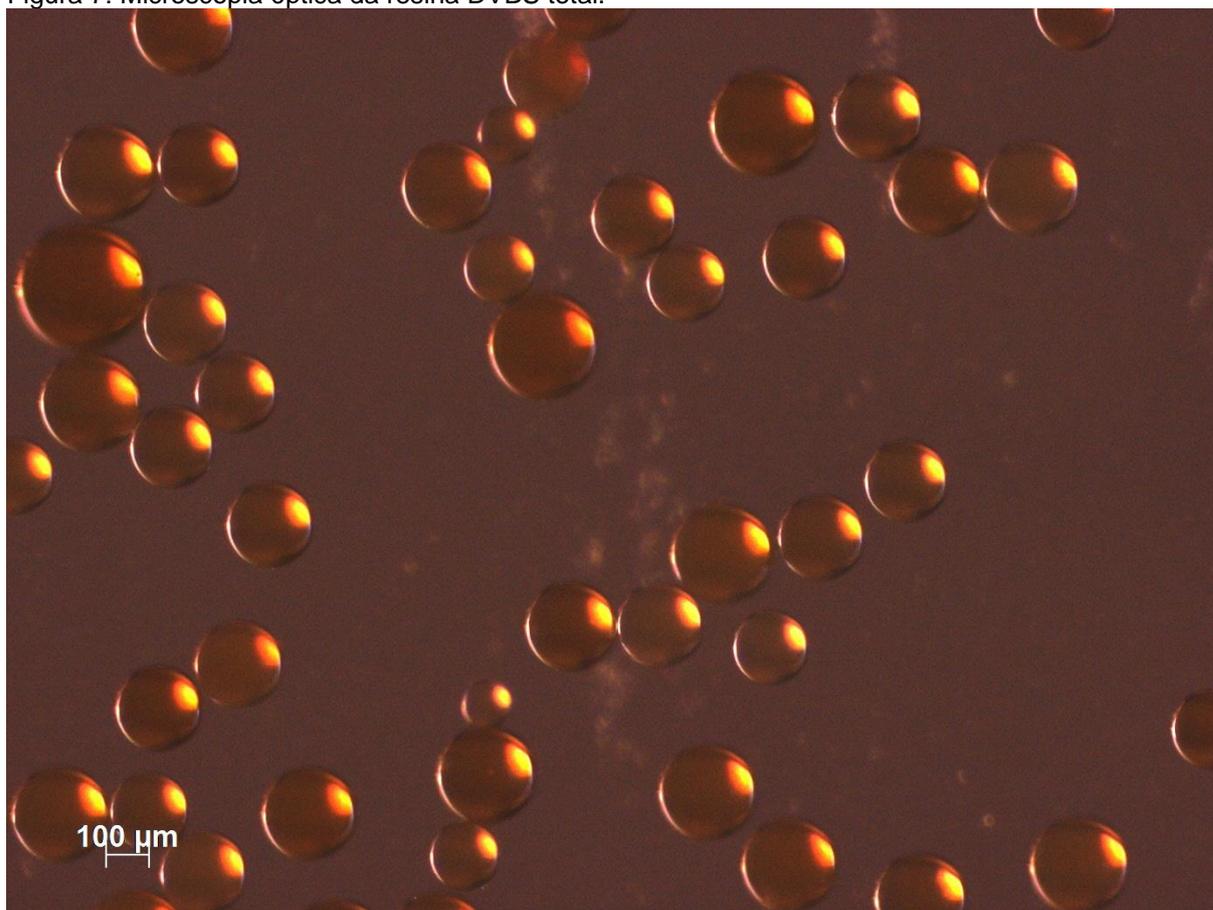
A microscopia óptica foi usada na análise qualitativa a fim de observar os aspectos morfológicos, como a esfericidade das pérolas, integridade física e a presença de poros da resina. As Figuras 6, 7, 8 e 9 mostram a foto da microscopia óptica das resinas DVB, DVBS total, MMA-DVB e MMA-DVBS total, respectivamente.

Figura 6: Microscopia óptica da resina DVB.



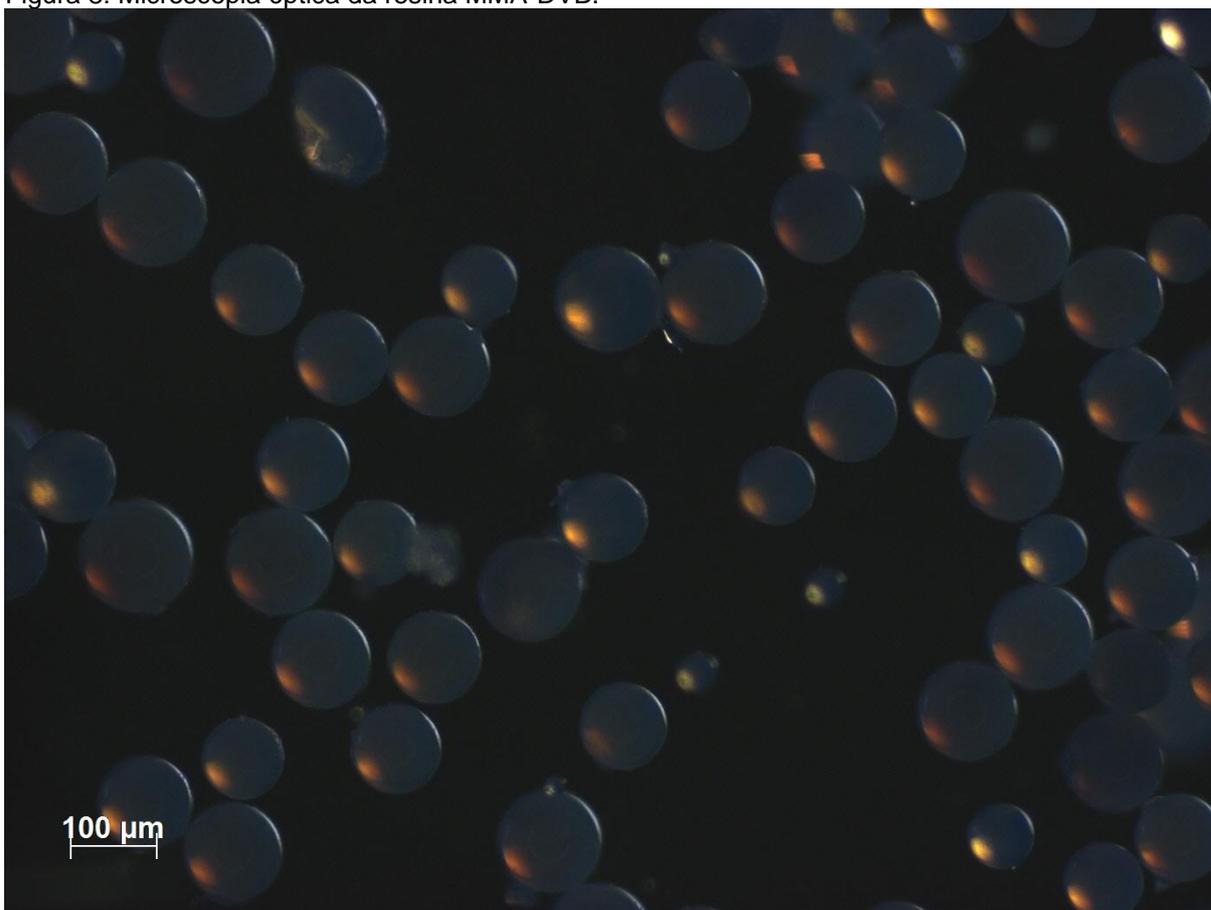
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 7: Microscopia óptica da resina DVBS total.



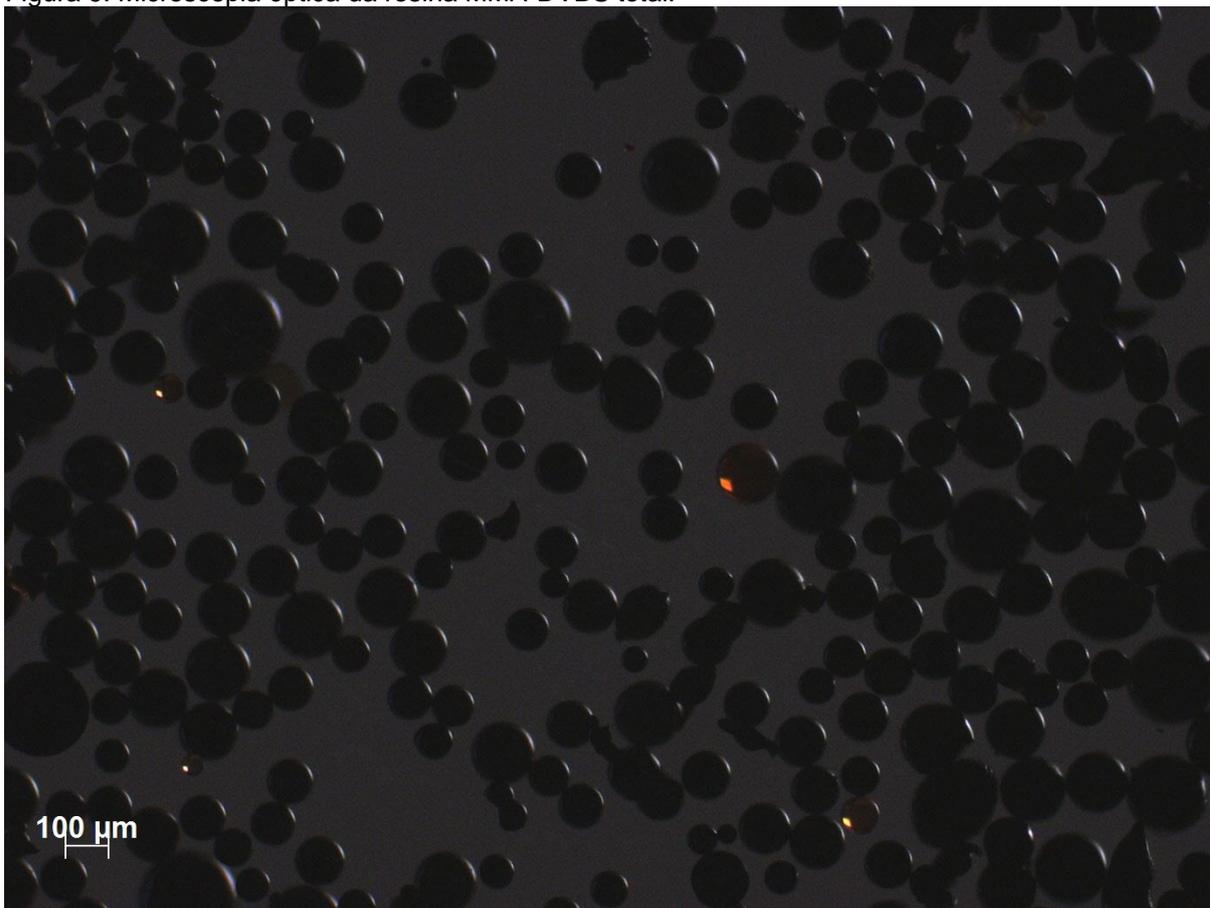
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 8: Microscopia óptica da resina MMA-DVB.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 9: Microscopia óptica da resina MMA-DVBS total.



Fonte: Elaborado pela autora.

A análise de microscopia óptica nas Figuras 6, 7, 8 e 9 mostram que o aspecto morfológico, a forma esférica e a integridade física das pérolas foram mantidas após a reação de modificação química. Através dessas micrografias também é possível observar o aspecto leitoso das pérolas, indicando a presença de poros nas resinas DVB, DVBS total, MMA-DVB e MMA-DVBS total (AVERSA *et al.*, 2014).

Deve-se salientar que as análises de microscopia óptica nas Figuras 5, 6, 7 e 8 não estão na mesma escala.

#### **5.1.6 Tamanho de partícula**

A Tabela 12 mostra a média da distribuição do tamanho de partículas das resinas total e MMA-DVBS total com a obscuração de cada análise.

Tabela 12: Média da distribuição do tamanho de partículas das resinas DVBS e MMA-DVBS com a obscuração de cada análise.

Resina	Obscuração (%)	Média da distribuição do tamanho das partícula ( $\mu\text{m}$ )
DVB	13,1	90,86
	10,6	91,20
DVBS total	12,0	128,83
	11,6	138,24
MMA-DVB	13,1	162,01
	11,7	156,61
MMA-DVBS total	11,3	185,27
	11,0	176,23

Fonte: Elaborado pela autora.

A faixa de distribuição de tamanhos de partículas das resinas DVB e MMA-DVB foi de 90,86 a 91,20  $\mu\text{m}$  e 156,61 a 162,01  $\mu\text{m}$ . Já a faixa de distribuição de tamanho de partículas das resinas DVBS total e MMA-DVBS total foi 128,83 a 138,24  $\mu\text{m}$  e 176,23 a 185,27  $\mu\text{m}$ , respectivamente. O aumento da faixa do diâmetro após a sulfonação foi cerca de 41,8 a 51,6 % na resina DVBS total e de 6,4 a 14,3 % na resina MMA-DVBS total. As análises foram feitas em duplicata com a obscuração entre 10,6 e 13,1 %. O aumento da faixa de diâmetro em ambas as resinas após a sulfonação pode ser atribuído as interações químicas entre o grupamento sulfônico e a água usada como solvente na análise (AVERSA *et al.*, 2014).

### 5.1.7 Porosidade

Os resultados das análises da área superficial, do volume e do tamanho médio dos poros das resinas DVB, DVBS total, MMA-DVB e MMA-DVBS total são mostrados na Tabela 13. Os resultados da área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) são baseados na isoterma de adsorção de nitrogênio.

Tabela 13: Área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), volume de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) e do tamanho médio dos poros ( $\text{\AA}$ ) das resinas DVB, DVBS total, MMA-DVB e MMA-DVBS total.

Resina	Área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Tamanho médio dos poros ( $\text{\AA}$ )
DVB	575,8	1,2209	84,8
DVBS total	448,5	0,7823	69,8
MMA-DVB	42,7	0,3020	283,0
MMA-DVBS total	0,9	0,0020	89,6

Fonte: Elaborado pela autora.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 13, verifica-se que a área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) da resina DVB, 575,8  $\text{m}^2/\text{g}$ , é bem maior que área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) da resina MMA-DVB, 42,7  $\text{m}^2/\text{g}$ . Esta brusca diferença

entre a área superficial específica ( $S_{BET}$ ) das resinas DVB e MMA-DVB deve-se ao fato da resina DVB possuir três vezes mais anéis aromáticos que a resina MMA-DVB e conseqüentemente maior número de ligações cruzadas. Isto também explica o porquê do volume de poro da resina DVB ser mais profundo que o da resina MMA-DVB, cerca de quatro vezes maior. Nota-se na Tabela 13 que o valor de poro da resina DVB é de  $1,2209 \text{ cm}^3/\text{g}$ , enquanto que o volume de poro da MMA-DVB é de  $0,3020 \text{ cm}^3/\text{g}$ . O volume de poro de ambas as resinas DVB e MMA-DVB após a modificação química também diminuiu, evidenciando que houve sulfonação nestas regiões interiores de ambas as resinas. A área superficial específica ( $S_{BET}$ ) da resina DVB reduziu de  $575,8 \text{ m}^2/\text{g}$  para  $448,5 \text{ m}^2/\text{g}$  após a modificação química. Observa-se uma drástica diminuição na área superficial específica ( $S_{BET}$ ) da resina MMA-DVB após a reação de sulfonação, de  $42,7 \text{ m}^2/\text{g}$  para  $0,9 \text{ m}^2/\text{g}$ . A capacidade de troca é proporcional a área superficial ( $S_{BET}$ ) quando a sulfonação ocorre apenas na superfície da esfera polimérica. Já um alto valor de ( $S_{BET}$ ) com menor capacidade de troca indica que a sulfonação ocorreu tanto na superfície quanto no interior das esferas (TORO *et al.*, 2008). Uma vez que houve diminuição da área superficial específica ( $S_{BET}$ ) em ambas as resinas, pode-se inferir que a sulfonação aconteceu também na superfície dos polímeros.

## 5.2 VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DOS ÍONS

A Tabela 14 mostra os critérios de desempenho avaliados para a validação do método de quantificação dos íons e seus resultados.

Tabela 14: Critérios de desempenho avaliados para a validação do método de quantificação dos íons cálcio e magnésio.

	Cálcio	Magnésio	Critérios de aceitação
Repetibilidade (CV%)	0,26	1,35	$\leq 2$
Limite de detecção (mg/L)	0,1	0,1	Não se aplica
Limite de quantificação (mg/L)	1,0	1,0	Não se aplica
Linearidade ( $r^2$ )	0,9975	0,9976	$\geq 0,99$
Linearidade ( $F_{\text{calculado}}$ )	6412	6575	$F_{\text{tabelado}} = 2,81$
Recuperação (%): 1 ppm	125	127	95 -130
Recuperação (%): 5 a 25 ppm	95 a 102	97 a 102	95 -130

Fonte: Elaborado pela autora.

### 5.2.1 Limite de detecção (LD)

Foi utilizado o LD descrito pelo manual do equipamento, que é de  $0,1 \text{ mg/L}$  para cálcio e magnésio. O LD não foi analisado experimentalmente porque preferiu-se investir mais tempo na análise do LQ. Além disso, o LD poderia ser calculado

usando o LQ. Se o LQ for analisado experimentalmente, o LD é três vezes menor que o LQ. Entretanto, nesta tese preferiu-se usar os dados do fabricante do equipamento para conhecimento do LD.

### **5.2.2 Linearidade**

As curvas analíticas do cálcio e magnésio são mostradas no Anexo A. Os coeficientes de determinação ( $r^2$ ) foram 0,9975 e 0,9976 para cálcio e magnésio, respectivamente. Estes valores indicam uma linearidade satisfatória na faixa analítica trabalhada uma vez que foi satisfeito o critério do item 4.3.3.4 no qual  $r^2 \geq 0,9900$ . Consultando a Tabela do teste F, com um grau de 95 % de confiança, exibida no Anexo B, para seis grupos e 3 observações (5 graus de liberdade no numerador e 17 graus de liberdade no denominador), verificou-se o valor de 2,81. De acordo com o item 4.3.3.4, prevaleceu a Hipótese<sub>1</sub> ( $H_1$ ), na qual os valores de  $F_{\text{calculado}}$  de ambas as curvas analíticas são maiores que o  $F_{\text{tabelado}}$ , de modo que existe correlação entre x e y.

### **5.2.3 Repetibilidade**

A repetibilidade, calculada através do coeficiente de variação percentual (CV %), de acordo com o item 4.3.3.6, foi de 0,26 % e 1,35 % para as curvas analíticas do cálcio e magnésio, respectivamente. Estes valores estão dentro do critério de aceitação.

### **5.2.4 Recuperação**

A recuperação, calculada conforme o item 4.3.3.5, foi de 125 e 127 % para cálcio e magnésio, respectivamente, na concentração de 1 ppm. E nas concentrações de 5 a 25 ppm, a recuperação ficou na faixa de 95 a 102 % e 97 a 102 % para a cálcio e magnésio, respectivamente. O alto valor de recuperação na menor concentração das curvas analíticas de cálcio e magnésio, pode ser explicado pelo fato da quantidade de sal nesta concentração ser muito pequena, o que aumenta a possibilidade de erro (incerteza). Os valores de recuperação nas concentrações das curvas analíticas de cálcio e magnésio entre 1 e 25 ppm se ajustam ao critério estabelecido no item 4.3.3.5.

### **5.2.5 Limite de quantificação (LQ)**

A Tabela 15 exhibe as áreas dos picos dos íons analisados nas concentrações de 1 e 10 mg/L e razão das áreas desses picos nestas concentrações para cada íon.

Tabela 15: Área dos picos dos íons cálcio e magnésio nas soluções de 1 e 10 mg/L e a razão dessas áreas.

Íon	Área do pico		Razão das áreas
	Solução de 1 mg/L	Solução de 10 mg/L	
Cálcio	0,147	1,408	9,578
Magnésio	0,288	2,859	9,927

Fonte: Elaborado pela autora.

Os valores experimentais das razões entre as áreas dos picos nas concentrações de 1 e 10 mg/L para o cálcio e magnésio foram praticamente iguais ao valor teórico que seria dez conforme a Tabela 15. Isto sugere que 1,0 mg/L é um valor confiável para o limite de quantificação.

### 5.3 RESULTADOS DA APLICAÇÃO DO PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

#### 5.3.1 Resina DVBS total

A matriz dos experimentos com os resultados da eficiência de remoção de cada íon pela resina DVBS total, no tempo entre um e quatro horas, calculados em porcentagem é mostrada na Tabela 16.

Tabela 16: Matriz dos experimentos com a eficiência de remoção dos íons cálcio e magnésio pela resina DVBS total no tempo entre uma e quatro horas.

Experimento	$X_1$ = massa da resina (g)	$X_2$ = tempo (h)	Eficiência de remoção	
			Ca (%)	Mg (%)
1	0,05	2,5	20,3	14,9
2	0,14	1,5	47,0	34,6
3	0,14	3,5	48,3	34,0
4	0,48	1,0	73,3	56,7
5	0,48	2,5	68,6	54,9
6	0,48	4,0	68,8	51,7
7	0,84	1,5	79,4	65,7
8	0,84	3,5	77,1	67,9
9	1,00	2,5	84,2	72,1

Fonte: Elaborado pela autora.

O experimento 1 na Tabela 16 mostra que usando-se uma pequena quantidade de resina, cerca de 0,05 g no tempo de contato de 2,5 horas, a eficiência de remoção de cálcio e de magnésio é de 20,3 e 14,9 %, respectivamente. Nos experimentos 2 e 3, utilizando-se uma massa de 0,14 g, durante 1,5 e 3,5 horas, observa-se que a eficiência de remoção dos íons cálcio e magnésio aumenta um pouco mais que o dobro da eficiência de remoção da massa de 0,05 g de resina. Por exemplo, no experimento 3 nota-se que 0,14 g de resina no tempo de contato de

3,5 horas possui eficiência de remoção de 48,3 e 34,0 % para os íons cálcio e magnésio, respectivamente. Analisando os experimentos 4, 5 e 6, nos quais a massa de resina de 0,48 g ficou em contato com a solução contaminada durante 1,0, 2,5 e 4 horas, verifica-se que já ocorre a remoção dos íons da solução pela resina no menor tempo, uma hora. Neste tempo de contato, a eficiência de remoção dos íons da solução alcança 73,3 e 56,7 % para cálcio e magnésio, respectivamente. Além disso, fica claro que quanto maior a massa de resina usada nos experimentos, maior será a eficiência de remoção dos íons da solução contaminada.

Observando a Tabela 16, verifica-se que ocorre uma boa adsorção no tempo mínimo de uma hora. Assim sendo, foi reduzido o tempo de contato de resina com a solução contaminada pelos íons e o tempo estudado foi entre 10 minutos e 60 minutos (uma hora). A Tabela 17 exhibe a matriz dos experimentos com os resultados da eficiência de remoção calculados em porcentagem de cada íon pela resina DVBS total, no tempo entre dez e sessenta minutos.

Tabela 17: Matriz dos experimentos com a eficiência de remoção dos íons cálcio e magnésio pela resina DVBS total no tempo entre 10 e 60 minutos (1 hora).

Experimento	X <sub>1</sub> = massa da resina (g)	X <sub>2</sub> = tempo (minutos)	Eficiência de remoção	
			Ca (%)	Mg (%)
1	0,05	35	0,2	0,1
2	0,14	17	28,5	18,9
3	0,14	53	29,7	17,9
4	0,48	10	55,8	42,1
5	0,48	35	54,7	41,0
6	0,48	60	55,3	43,2
7	0,84	17	79,4	68,1
8	0,84	53	84,5	69,1
9	1,00	35	89,2	70,5

Fonte: Elaborado pela autora.

No experimento 4 na Tabela 17 observa-se que a massa de 0,48 g de resina no tempo de contato de dez minutos possui a eficiência de remoção de 55,8 e 42,1 % de cálcio e magnésio. E no experimento 6, a mesma massa de resina no tempo de contato de sessenta minutos possui a eficiência de remoção de 55,3 e 43,2 % para cálcio e magnésio. Usando-se a mesma massa de resina e variando o tempo (10 para 60 minutos) praticamente não houve aumento na eficiência de remoção dos íons. Estes resultados mostram que uma boa eficiência de remoção dos íons cálcio e magnésio pela resina DVBS total ocorre no tempo mínimo de dez minutos. No experimento 8 nota-se que a massa de 0,84 g de resina no tempo de contato de 53

minutos possui eficiência de remoção de 84,5 e 69,1 % para cálcio e magnésio. Já no experimento 9, a massa de resina de 1,00 g no tempo de contato 35 minutos possui eficiência de remoção de 89,2 e 70,5 % para cálcio e magnésio. Logo, verifica-se uma tendência de que quanto maior a quantidade de resina, maior será a eficiência de remoção dos íons da solução contaminada.

No fenômeno de adsorção ocorre competição dos íons da solução pelo sítio catiônico da resina polimérica e os resultados das Tabelas 17 e 18 mostram que há preferência cálcio em relação ao magnésio pelo grupo sulfônico. Sabe-se que os cátions divalentes são mantidos na resina catiônica com preferência sobre os cátions monovalentes. Também sabe-se que a seletividade sobre os cátions com a mesma carga é baseada no peso molecular. Quanto maior for o peso molecular, maior é a seletividade da resina catiônica. O íon cálcio possui maior peso molecular que o íon magnésio. Logo, durante o fenômeno de adsorção ocorre uma competição dos íons pelo sítio catiônico da resina polimérica, isto é, aparentemente há preferência do cálcio em relação ao magnésio pelo grupo sulfônico (KUYUCAK, VOLESKY, 1989).

### 5.3.2 Resina MMA-DVBS total

A matriz dos experimentos com os resultados da eficiência de remoção de cada íon pela resina MMA-DVBS total, no tempo entre um e quatro horas, calculados em porcentagem é mostrada na Tabela 18.

Tabela 18: Matriz dos experimentos com a eficiência de remoção dos íons cálcio e magnésio pela resina MMA-DVBS total no tempo entre uma e quatro horas.

Experimento	X1= massa da resina (g)	X2 = tempo (h)	Eficiência de remoção	
			Ca (%)	Mg (%)
1	0,05	2,5	3,4	1,0
2	0,14	1,5	19,3	16,6
3	0,14	3,5	21,2	17,0
4	0,48	1,0	33,6	27,8
5	0,48	2,5	37,6	30,9
6	0,48	4,0	37,9	35,8
7	0,84	1,5	45,5	38,0
8	0,84	3,5	50,5	43,8
9	1,00	2,5	61,3	52,9

Fonte: Elaborado pela autora.

Com base na Tabela 18, o experimento 1 mostrou que usando-se a menor quantidade de resina, uma massa de 0,05 g, num tempo de contato com a solução aquosa contendo os íons de 2,5 horas, a eficiência de de remoção do cálcio foi de

3,4 %, enquanto que a eficiência de remoção do magnésio foi de 1,0 %. Já no experimento 9, deixando-se a maior massa de resina, cerca de 1,00 g, num tempo de contato de 2,5 horas com a solução de cálcio e magnésio, a eficiência de remoção do cálcio e magnésio foi de 61,3 % e 52,9 %, respectivamente.

Observando a Tabela 18, assim como na resina DVBS total, também na MMA-DVBS total, verifica-se que ocorre adsorção no tempo mínimo de uma hora. Assim sendo, foi reduzido o tempo de contato de resina com a solução contaminada pelos íons e o tempo estudado foi entre 10 minutos e 60 minutos (uma hora) também para esta resina. Na Tabela 19 verifica-se a matriz dos experimentos com os resultados da eficiência de remoção calculados em porcentagem de cada íon pela resina MMA-DVBS total, no tempo entre dez e sessenta minutos.

Tabela 19: Matriz dos experimentos com a eficiência de remoção dos íons cálcio e magnésio pela resina MMA-DVBS total no tempo entre 10 e 60 minutos (1 hora).

Experimento	X <sub>1</sub> = massa da resina (g)	X <sub>2</sub> = tempo (minutos)	Eficiência de remoção	
			Ca (%)	Mg (%)
1	0,05	35	3,3	6,3
2	0,14	17	13,2	10,5
3	0,14	53	16,0	13,1
4	0,48	10	29,9	28,8
5	0,48	35	27,6	25,2
6	0,48	60	30,2	27,0
7	0,84	17	41,1	39,2
8	0,84	53	41,5	44,4
9	1,00	35	50,4	45,1

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Tabela 19, nota-se que no experimento 1, a eficiência de remoção da pequena quantidade de resina MMA-DVBS total, cerca de 0,05 g, no tempo de contato de 35 minutos com a solução de íons, foi de 3,3 e 6,6 % para cálcio e magnésio, respectivamente. Aumentando-se a massa de resina para 0,14 g em um tempo de contato menor, cerca de 17 minutos, conforme o experimento 2, a eficiência de remoção aumentou para 13,2 e 10,5 % para cálcio e magnésio, respectivamente. No experimento 4, a massa de 0,48 g de resina MMA-DVBS total em um tempo de contato de 10 minutos com a solução de íons, teve uma eficiência de remoção de 29,9 e 28,8 % para cálcio e magnésio, respectivamente. Usando-se a mesma massa de resina num tempo de contato maior, cerca de 35 minutos, a eficiência de remoção diminuiu para 27,6 e 25,2 %, respectivamente, consoante o experimento 5. Esta redução na eficiência está dentro da faixa de erro experimental.

No experimento 6, no tempo de contato de 60 minutos, a mesma massa de resina, cerca de 0,48 g, teve uma eficiência de remoção foi de 30,2 e 27,0 % para cálcio e magnésio. Portanto, os resultados dos experimentos 4, 5 e 6 mostram que ocorre remoção dos íons no tempo mínimo de dez minutos. No experimento 7, a quantidade de massa de resina MMA-DVBS total de 0,84 g em um tempo de contato de 17 minutos teve uma eficiência de remoção de 41,1 e 39,2 % para cálcio e magnésio, respectivamente. No experimento 9, a quantidade de resina de 1,00 g, em um tempo de contato de 35 minutos teve uma eficiência de remoção de 50,4 e 41,5 % para cálcio e magnésio, respectivamente. Os resultados dos experimentos mostram que quanto maior a quantidade de resina MMA-DVBS total, maior será a eficiência de remoção dos íons cálcio e magnésio, uma vez que a quantidade de grupamentos sulfônicos disponíveis para a adsorção dos íons aumenta com a massa de resina.

Observa-se que de forma geral existe preferência do sítio catiônico da resina MMA-DVBS total por um dos cátions, uma vez que a eficiência de remoção do cálcio foi maior que a de magnésio em quase todos os experimentos. A preferência do grupo sulfônico pelo cálcio em relação ao magnésio foi explicada no item 5.3.1.

#### 5.4 MODELO E SEUS COEFICIENTES

Conforme explicado no item 3.5, o modelo e as grandezas de seus coeficientes (efeito) para o planejamento usado neste trabalho foram calculados usando regressão linear. A Tabela 20 exhibe os coeficientes do modelo  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_{11}$ ,  $b_{22}$  e  $b_{12}$  para cada aplicação do planejamento experimental na análise de remoção dos íons cálcio e magnésio pela resina DVBS total no tempo de contato de uma a quatro horas e de dez a sessenta minutos, representados pelos planejamentos experimentais P1 e P2, respectivamente:

Tabela 20: Coeficientes do modelo dos planejamentos experimentais na análise de remoção dos íons cálcio e magnésio pela resina DVBS total no tempo de contato de uma a quatro horas e de dez a sessenta minutos, representados pelos planejamentos experimentais P1 e P2, respectivamente.

Coeficientes do modelo	Cálcio		Magnésio	
	P1	P2	P1	P2
$b_0$	68,54	54,48	54,79	40,82
$b_1$	19,04	29,08	18,32	25,12
$b_2$	-0,92	0,71	-0,68	0,19
$b_{11}$	-7,94	-3,59	-5,29	-1,65
$b_{22}$	1,65	1,95	0,16	2,10
$b_{12}$	-0,89	0,98	0,73	0,5

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Tabela 20 observa-se os valores dos coeficientes do modelo, entre os quais  $b_1$ , coeficiente da variável massa, tem valores de 19,04 e 18,32 na eficiência de remoção de cálcio nos planejamentos P1 e P2, respectivamente e 29,08 e 25,12 na eficiência de remoção de magnésio para P1 e P2, respectivamente. E valor positivo desses coeficientes apontam que a variação da massa como o modelo é diretamente proporcional e quanto maior for a quantidade de resina usada nos experimentos, maior será a eficiência de remoção dos íons da solução contaminada.

A Tabela 21 mostra os coeficientes do modelo  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_{11}$ ,  $b_{22}$  e  $b_{12}$  para cada aplicação do planejamento experimental na análise de remoção dos íons cálcio e magnésio pela resina MMA-DVBS total no tempo de contato de uma a quatro horas e de dez a sessenta minutos, representados pelos planejamentos experimentais P1 e P2, respectivamente:

Tabela 21: Coeficientes do modelo dos planejamentos experimentais na análise de remoção dos íons cálcio e magnésio pela resina DVBS total no tempo de contato de uma a quatro horas e de dez a sessenta minutos, representados pelos planejamentos experimentais P1 e P2, respectivamente.

Coeficientes do modelo	Cálcio		Magnésio	
	P1	P2	P1	P2
$b_0$	37,59	27,52	30,89	25,20
$b_1$	17,26	15,07	15,26	14,43
$b_2$	1,63	0,46	2,20	0,67
$b_{11}$	-2,64	-0,53	-2,12	0,25
$b_{22}$	-0,91	1,11	0,33	1,37
$b_{12}$	0,79	-0,60	1,35	0,65

Fonte: Elaborado pela autora.

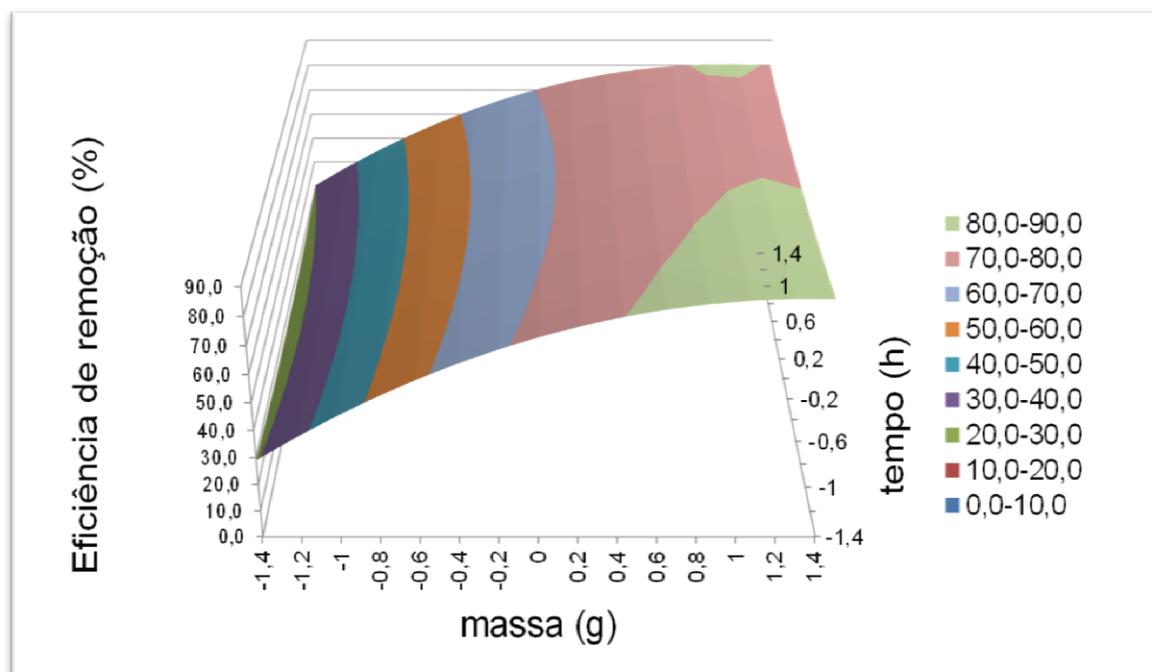
Analisando os valores dos coeficientes do modelo, especialmente o coeficiente  $b_1$  na Tabela 21, nota-se que a variável massa possui valores de 17,26 e 15,07 na eficiência de remoção de cálcio nos planejamentos P1 e P2, respectivamente e 15,26 e 14,43 na eficiência de remoção de magnésio para P1 e P2, respectivamente. E o fato do valor desses coeficientes serem positivos indica que a variação da massa como o modelo é diretamente proporcional e quanto maior for a quantidade de resina usada nos experimentos, maior será a eficiência de remoção dos íons da solução contaminada.

## 5.5 SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DA ADSORÇÃO DOS ÍONS CÁLCIO E MAGNÉSIO

### 5.5.1 Resina DVBS total

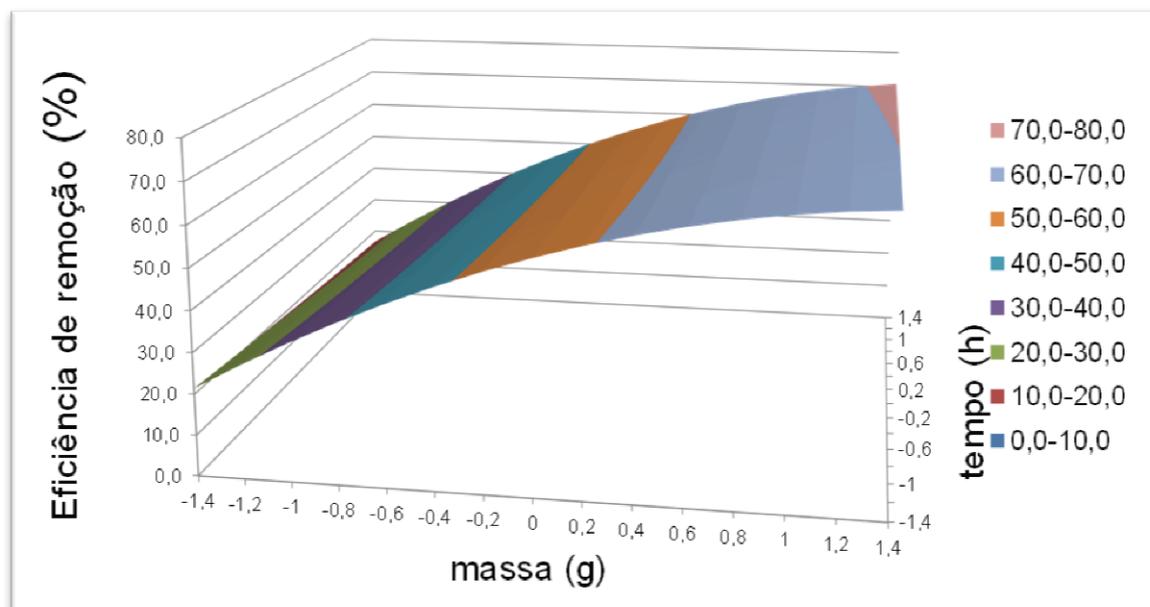
Os gráficos de superfície em 3D da adsorção de cálcio e magnésio da resina MMA-DVBS total no tempo de uma a quatro horas são mostrados nas Figuras 10 e 11:

Figura 10: Superfície de resposta em 3D da eficiência de remoção cálcio pela resina DVBS total no tempo de uma a quatro horas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 11: Superfície de resposta em 3D da eficiência de remoção cálcio pela resina DVBS total no tempo de uma a quatro horas.

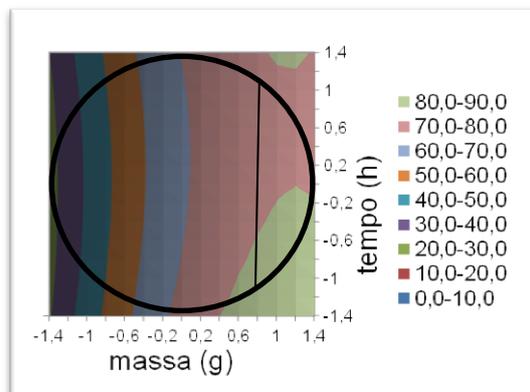


Fonte: Elaborado pela autora.

A região mais adequada da superfície de resposta está na área mais plana (robusta). Sendo assim, na análise das superfícies do íon cálcio, a região mais plana varia para massa de 0,4 a 1,4 e para tempo ao longo de toda a faixa estudada. Isto corresponde a massa de resina entre 0,63 e 1,00 g e tempo em todo intervalo estudado. Já na análise da superfície do magnésio, a região mais robusta está entre 0,8 e 1,4 para massa e ao longo de toda a faixa estudada para tempo. Isto representa uma massa de resina entre 0,78 e 1,00 g e, novamente, todo o intervalo de tempo avaliado. Portanto, a adsorção dos íons em questão ocorre no tempo contato com a resina de uma hora.

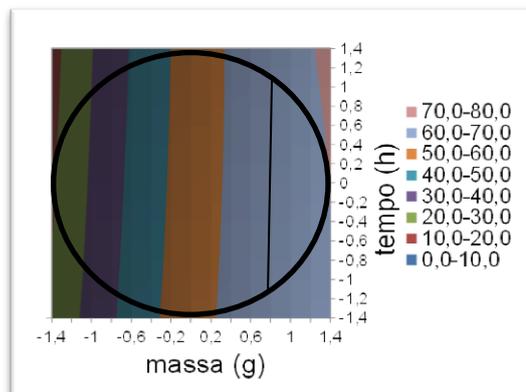
O Planejamento de Composição Central é dito esférico e, por causa disto, a superfície de resposta só deveria ser avaliada dentro do espaço de variáveis definido para este planejamento, isto é, um círculo. Para melhor visualizar este espaço de variáveis e melhor definir a região ótima de trabalho, pode-se fazer a superfície das Figuras 9 e 10 em 2D conforme as Figuras 12 e 13.

Figura 12: Superfície de resposta em 2D da adsorção de magnésio pela resina DVBS total no tempo de uma a quatro horas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 13: Superfície de resposta em 2D da adsorção de magnésio pela resina DVBS total no tempo de uma a quatro horas.

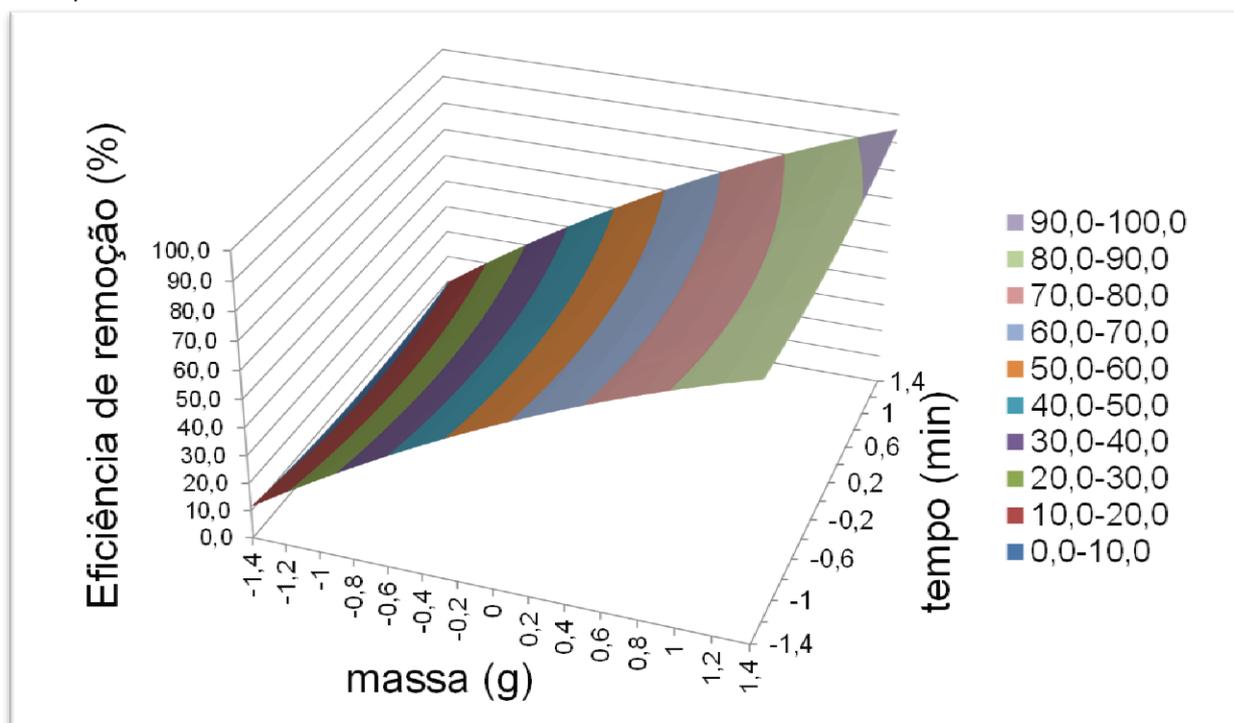


Fonte: Elaborado pela autora.

Superpondo-se as duas regiões esféricas das Figuras 12 e 13, nota-se que a região comum de maior eficiência da adsorção dos íons cálcio e magnésio está na faixa de 0,8 a 1,4 (0,78 e 1,00 g) para massa e ao longo de todo intervalo de tempo estudado.

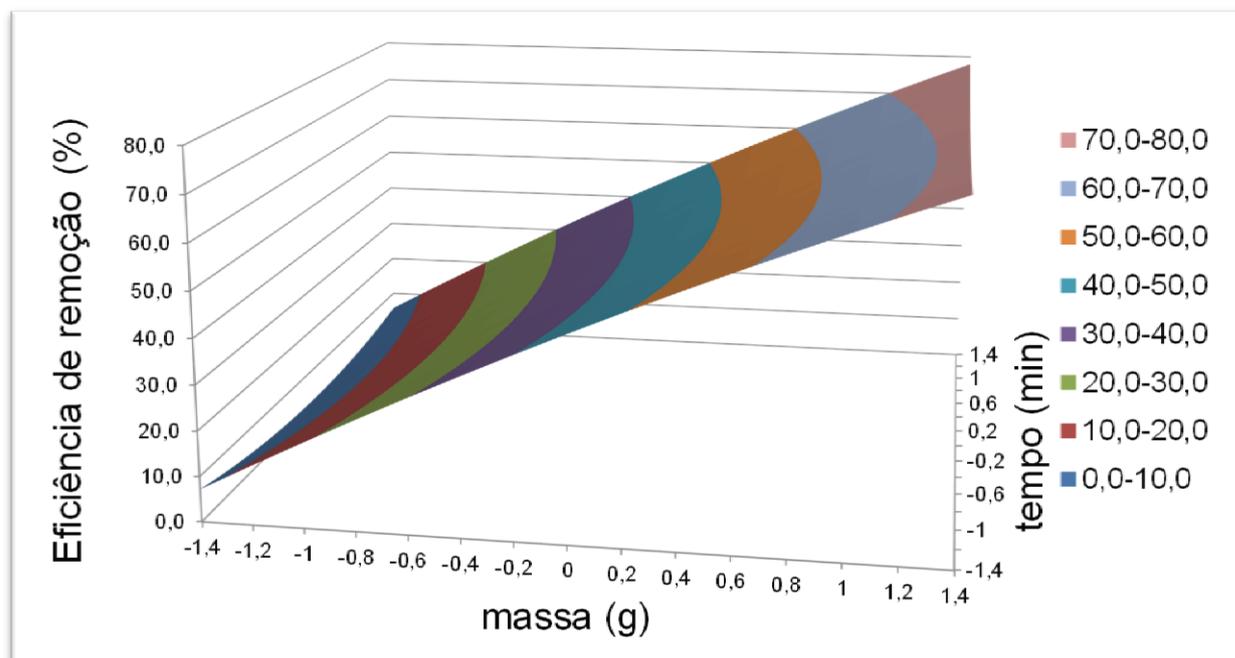
Os gráficos de superfície em 3D da adsorção de cálcio e magnésio da resina DVBS total no tempo de dez a sessenta minutos são mostrados nas Figuras 14 e 15:

Figura 14: Superfície de resposta em 3D da eficiência de remoção de cálcio pela resina DVBS total no tempo de dez a sessenta minutos.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 15: Superfície de resposta em 3D da eficiência de remoção de magnésio pela resina DVBS total no tempo de dez a sessenta minutos.

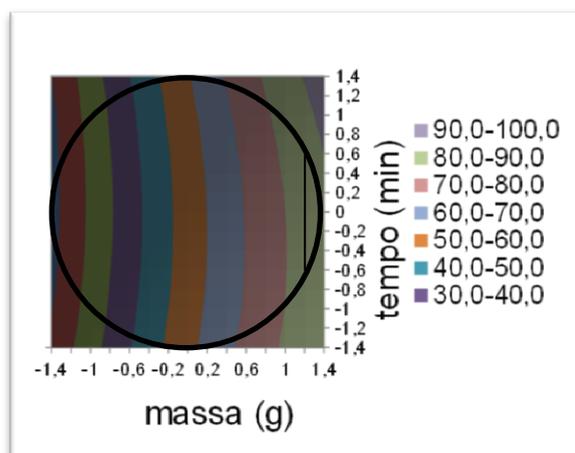


Fonte: Elaborada pelo autor.

As superfícies das Figuras 14 e 15 mostram que as respostas mais elevadas, isto é, as maiores porcentagens de remoção dos íons, são observadas quando a massa de resina é maior, para qualquer tempo de contato usado. Mais especificamente, nota-se que a superfície de resposta é mais robusta nas Figuras 14 e 15 para o cálcio quando a massa de resina está entre 0,6 e 1,4 (0,70 g e 1,00 g) e para magnésio entre 1,2 e 1,4 (0,93 g e 1,00 g).

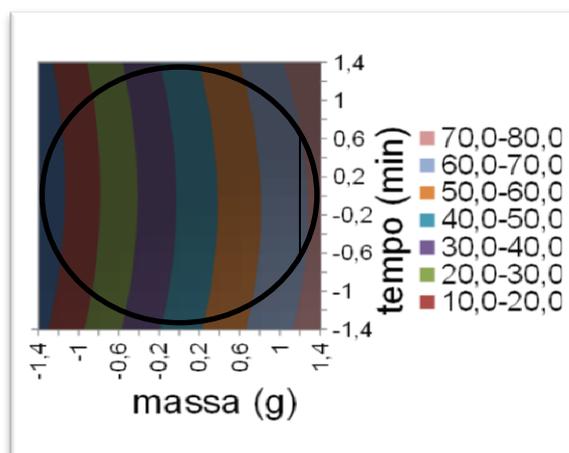
Para melhor visualizar o espaço de variáveis definido para este planejamento e melhor definir a região ótima de trabalho, pode-se fazer a superfície das figuras 13 e 14 em 2D, que são mostradas nas Figuras 16 e 17:

Figura 16: Superfície de resposta em 2D da eficiência de remoção de cálcio pela resina DVBS total no tempo de dez a sessenta minutos.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 17: Superfície de resposta em 2D da eficiência de remoção de magnésio pela resina DVBS total no tempo de dez a sessenta minutos.



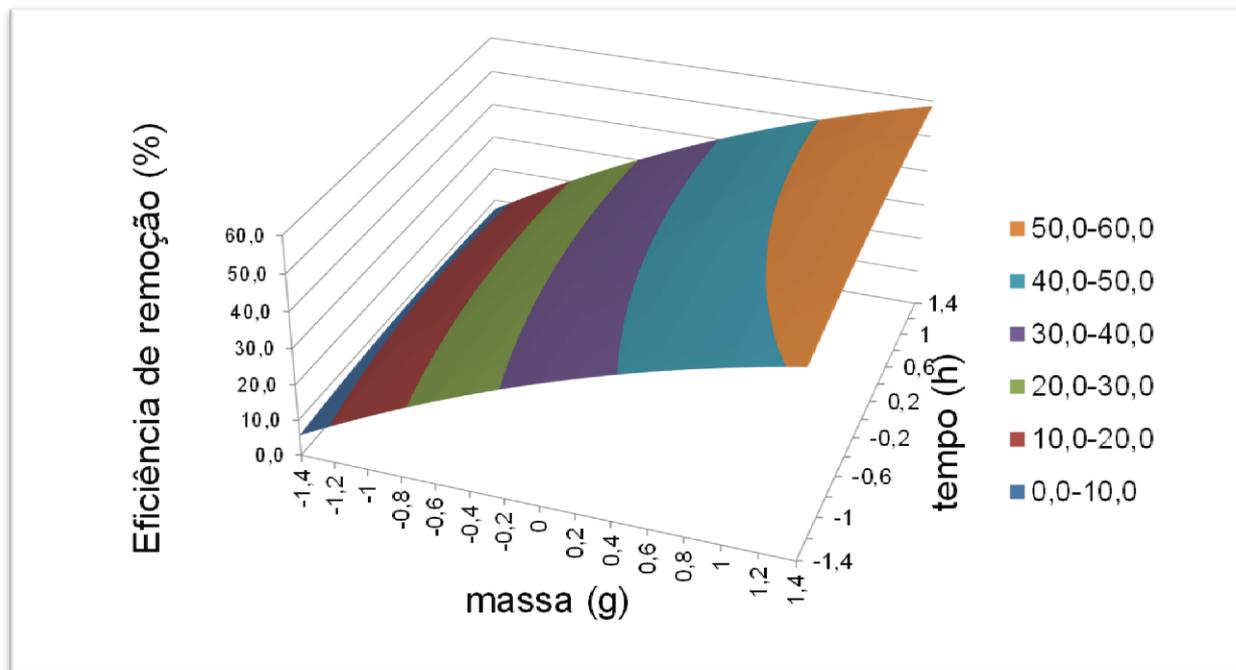
Fonte: Elaborado pela autora.

Agrupando estas duas regiões das Figuras 16 e 17, pode-se notar que existe uma região em comum para ambos os íons que está localizada com a variável massa de resina entre 1,2 e 1,4 (0,93 e 1,00 g) e para qualquer tempo de contato estudado entre dez e sessenta minutos.

### 5.5.2 Resina MMA-DVBS total

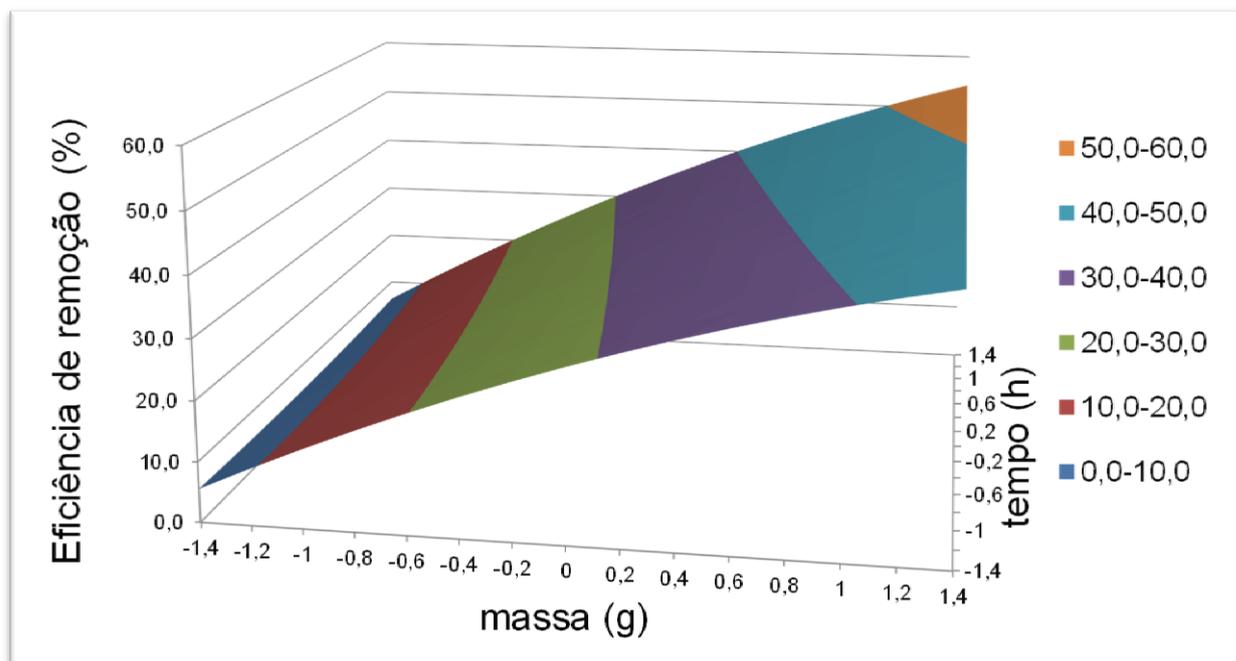
Os gráficos de superfície em 3D no tempo de adsorção de uma a quatro horas de cálcio e magnésio da resina MMA-DVBS total são mostrados nas Figuras 18 e 19:

Figura 18: Superfície de resposta em 3D da eficiência de remoção de cálcio pela resina MMA-DVBS total no tempo de uma a quatro horas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 19: Superfície de resposta em 3D da eficiência de remoção de magnésio pela resina MMA-DVBS total no tempo de uma a quatro horas.



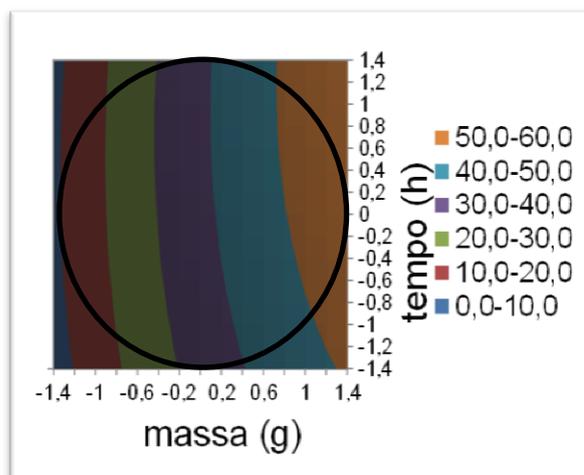
Fonte: Elaborada pela autora.

Analisando as duas superfícies, é possível perceber que as respostas mais elevadas, isto é, as maiores porcentagens de remoção dos íons, são observadas quando a massa de resina é maior, para qualquer tempo de contato utilizado. Mais especificamente, nota-se que a superfície de resposta é mais plana nas Figuras 18 e

19 para o cálcio quando a massa de resina está entre 0,4 e 1,4 (0,63 e 1,00 g) e para magnésio entre 1,0 e 1,4 (0,84 e 1,00 g).

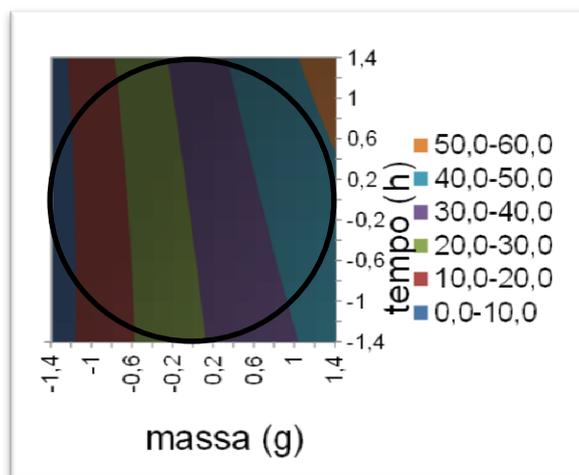
Para melhor visualizar o espaço de variáveis definido para este planejamento e melhor definir a região ótima de trabalho, pode-se fazer a superfície das Figuras 18 e 19 em 2D conforme as Figuras 20 e 21:

Figura 20: Superfície de resposta em 2D da eficiência de remoção de cálcio pela resina MMA-DVBS total no tempo de uma a quatro horas.



Fonte: Elaboradora pela autora.

Figura 21: Superfície de resposta em 2D da eficiência de remoção de magnésio pela resina MMA-DVBS total no tempo de uma a quatro horas.



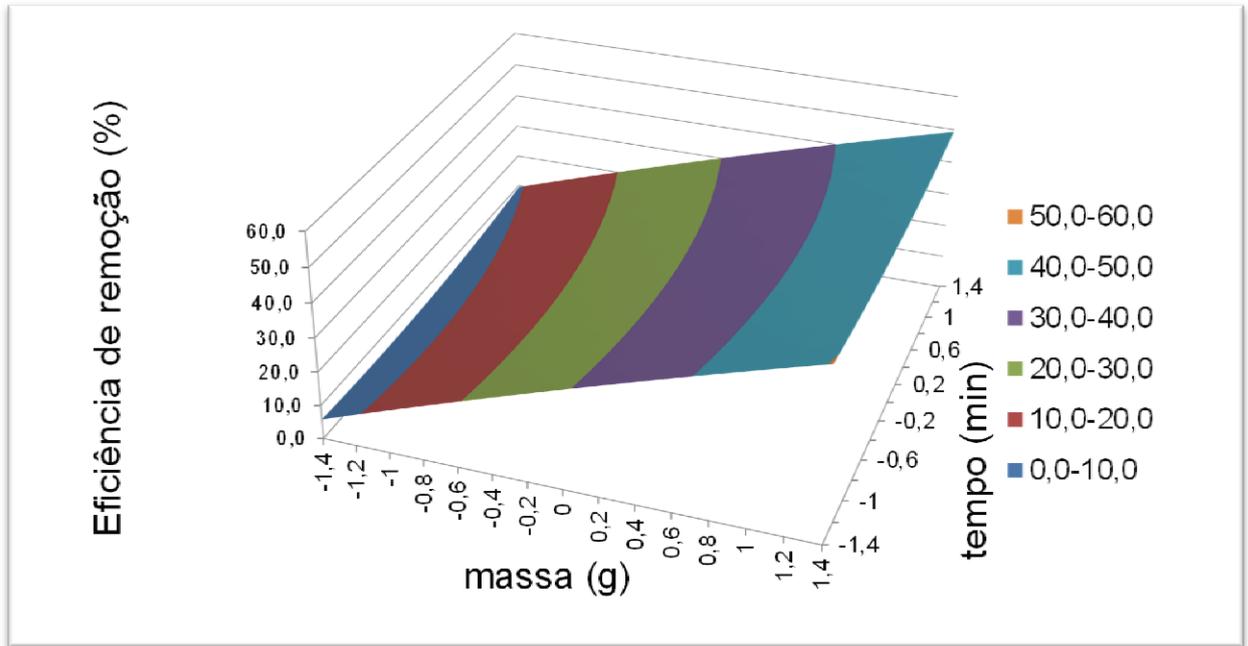
Fonte: Elaboradora pela autora.

Da mesma forma que nos resultados da resina MMA-DVBS total no item 5.5.1, agrupando-se as duas regiões das Figuras 20 e 21, pode-se verificar que existe uma região em comum para ambos os íons que está localizada com a variável massa de resina entre 1,0 e 1,4 (0,84 e 1,00 g) e para qualquer tempo de contato estudado entre uma e quatro horas.

Ter uma variável que pode ser usada em toda sua extensão pode significar que a faixa de estudo ainda poderia ser mais bem definida, mas, neste estudo propriamente dito, significa que a adsorção dos íons cálcio e magnésio ocorre na primeira hora de contato com a resina.

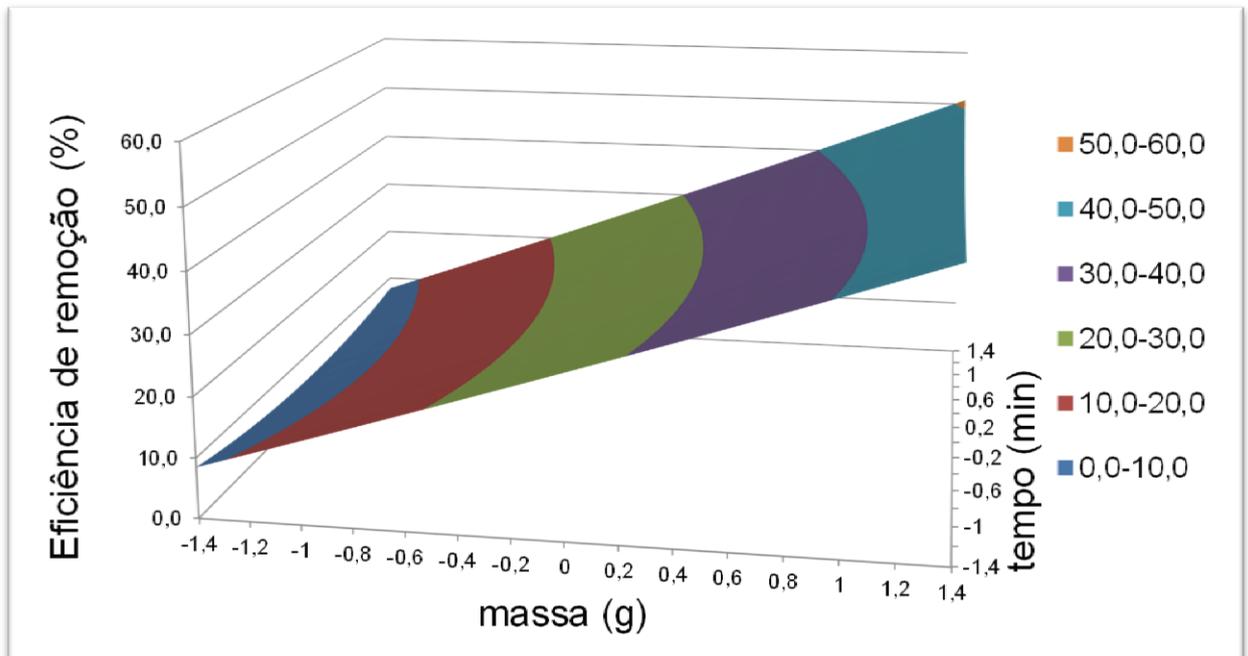
Os gráficos de superfície em 3D da adsorção de cálcio e magnésio da resina MMA-DVBS total no tempo de dez a sessenta minutos são mostrados nas Figuras 22 e 23:

Figura 22: Superfície de resposta em 3D da eficiência de remoção de cálcio pela resina MMA-DVBS total no tempo de dez a sessenta minutos.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 23: Superfície de resposta em 3D da eficiência de remoção de cálcio pela resina MMA-DVBS total no tempo de dez a sessenta minutos.

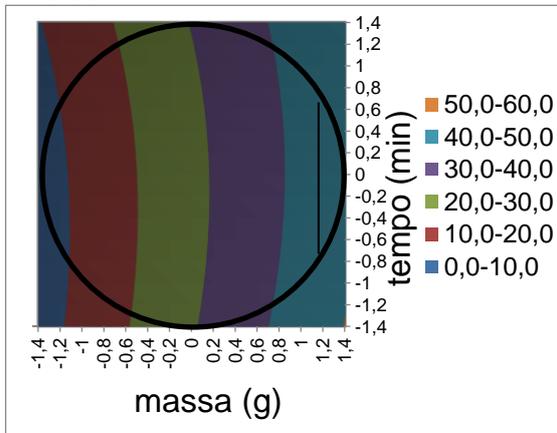


Fonte: Elaborado pela autora.

As Figuras 22 e 23 mostram que quanto maior a massa de resina utilizada maior será a eficiência de remoção dos íons da solução para qualquer tempo de remoção. Observando a área robusta das superfícies, a maior eficiência de remoção ocorre entre 1,0 e 1,4 (0,84 e 1,00 g) e 1,2 e 1,4 (0,93 e 1,00 g) para cálcio e magnésio e em qualquer tempo de contato entre dez e sessenta minutos.

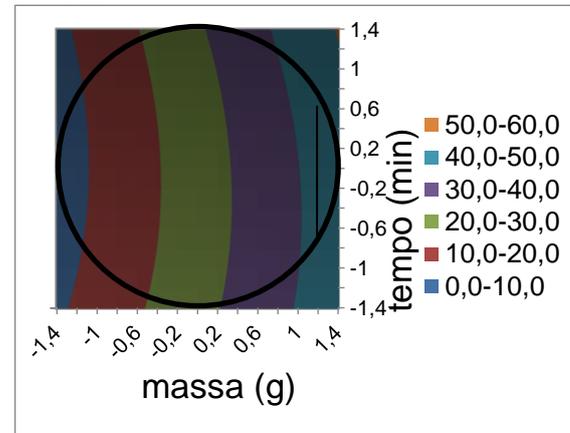
Para melhor visualizar o espaço de variáveis definido para este planejamento e melhor definir a região ótima de trabalho, pode-se fazer a superfície das Figuras 22 e 23 em 2D conforme as Figuras 24 e 25:

Figura 24: Superfície de resposta em 2D da eficiência de remoção de cálcio pela resina MMA-DVBS total no tempo de dez a sessenta minutos.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 25: Superfície de resposta em 2D da eficiência de remoção de magnésio pela resina MMA-DVBS total no tempo de dez a sessenta minutos.



Fonte: Elaborado pela autora.

Agrupando-se estas duas regiões das Figuras 24 e 25, pode-se observar que existe uma região em comum para ambos os íons que está localizada com a variável massa de resina entre 1,2 e 1,4 (0,93 e 1,00 g) e para qualquer tempo de contato estudado entre dez e sessenta minutos.

### 5.5.3 Condições ótimas de remoção dos íons

As Tabelas 22 e 23 mostram as condições ótimas de trabalho e a região comum na remoção dos íons cálcio e magnésio pelas resinas DVBS total e MMA-DVBS total no tempo de contato de uma a quatro horas e no tempo de contato de dez a sessenta minutos, respectivamente:

Tabela 22: Condições ótimas de trabalho e região comum da variável massa na remoção dos íons cálcio e magnésio pelas resinas DVBS total e MMA-DVBS total no tempo de contato de uma a quatro horas.

Resina	Cálcio	Magnésio	Região comum
DVBS total	0,4 – 1,4	0,8 – 1,4	0,8 – 1,4
MMA-DVBS total	0,4 – 1,4	1,0 – 1,4	1,0 – 1,4

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 23: Condições ótimas de trabalho e região comum da eficiência de remoção dos íons cálcio e magnésio pelas resinas DVBS total e MMA-DVBS total no tempo de contato de dez a sessenta minutos.

Resina	Cálcio	Magnésio	Região comum
DVBS total	0,6 – 1,4	1,2 – 1,4	1,2 – 1,4
MMA-DVBS total	1,0 – 1,4	1,2 – 1,4	1,2 – 1,4

Fonte: Elaborado pela autora.

No tempo de contato de uma a quatro horas, a faixa da região comum da variável massa para remoção dos íons pela resina DVBS total é de 0,8 – 1,4, que é maior do que a faixa da região comum da resina MMA-DVBS total, 1,0 – 1,4. Portanto, neste intervalo de tempo estudado, a faixa da condição ótima de trabalho da resina MMA-DVBS total está dentro da faixa da condição ótima de trabalho da resina DVBS total. No tempo de contato de dez a sessenta minutos, a faixa da região comum para remoção dos íons pela resina DVBS total é de 1,2 – 1,4, que é igual a faixa da região comum da resina MMA-DVBS total. Logo, neste intervalo de tempo estudado, as faixa das condições ótimas de trabalho das resinas MMA-DVBS total e DVBS total são iguais.

#### 5.6 COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO DAS RESINAS DVBS E MMA-DVBS

A Tabela 24 mostra o preço dos monômeros DVB e MMA por litro (L) e a razão do custo dos preços entre esses monômeros:

Tabela 24: Preço dos monômeros DVB e MMA por litro (L) e a razão do custo dos preços desses monômeros.

Monômero	Custo (R\$/L)*	Razão do custo
DVB (55 %)	1.074,00	3x
MMA (99 %)	365,00	x

\*Fonte: Sigma Aldrich, 2017.

A Tabela 25 mostra a comparação do custo de produção das resinas DVBS e MMA-DVBS (SIGMA ALDRICH, 2017) e eficiência de remoção dos íons cálcio e magnésio da resina MMA-DVBS em relação à resina DVBS, levando-se em consideração os dados das Tabelas 17 e 19 sobre a eficiência de remoção no tempo de dez a sessenta minutos.

Tabela 25: Comparação do custo de produção das resinas DVBS e MMA-DVBS e eficiência de remoção dos íons cálcio e magnésio da resina MMA-DVBS em relação à resina DVBS. \*Cálculo feito conforme os dados das Tabelas 17 e 19.

Resina	Quantidade do monômero DVB (%)	Custo por grama de resina	Eficiência de remoção (%)*	
			Ca	Mg
DVBS	100	≈ 2 x	100	100
MMA-DVBS	33,3	x	60,8	64,0

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Tabela 24 verifica-se que o monômero DVB (55 %) custa três vezes mais caro que o monômero MMA (99 %). Sendo assim, levando-se em consideração que a quantidade de monômero DVB nas resinas DVBS e MMA-DVBS é de 33,3 e 100

%, respectivamente, a resina DVBS custa duas vezes mais cara que a resina MMA-DVBS, conforme mostrado na Tabela 25. Também, calculou-se a eficiência de remoção dos íons cálcio e magnésio pela resina MMA-DVBS em função dos dados de eficiência desses íons pela resina DVBS, usando os dados do experimento 9 das Tabelas 17 e 19, cuja massa era de um grama num tempo de contato de 35 minutos. Nestes cálculos, considerou-se os dados da eficiência de remoção dos íons cálcio e magnésio pela resina DVBS como sendo de cem por cento. A Tabela 25 mostra que a eficiência de remoção da resina MMA-DVBS, duas vezes mais barata que a DVBS, para cálcio e magnésio é de 60,8 e 64,0 %, respectivamente. Logo, o uso da resina MMA-DVBS torna-se promissor uma vez que apresenta menor custo em relação a resina DVBS e possui uma boa eficiência de remoção para os íons cálcio e magnésio em relação a resina DVBS num curto período de tempo, cerca de 35 minutos ou menos (conclui-se que em dez minutos já acontece remoção significativa dos íons pelas resinas).

## 6 CONCLUSÕES

Os resultados de caracterização das resinas DVBS e MMA-DVBS mostraram que estas foram quimicamente modificadas durante a reação de sulfonação de forma eficiente. Os critérios de desempenho da validação do método de quantificação dos íons cálcio e magnésio se enquadraram nas especificações pré-estabelecidas neste trabalho, de modo que o método de quantificação foi apropriadamente validado. Através da aplicação do planejamento de experimentos e superfícies de resposta, avaliou-se de forma satisfatória como os fatores massa e tempo influenciam na remoção da dureza da água e conclui-se que o tempo de remoção dos íons cálcio e magnésio pôde ser significativamente reduzido. Além disso, comparou-se a eficiência de remoção dos íons cálcio e magnésio em solução usando as resinas DVBS e MMA-DVBS, na qual o uso da resina MMA-DVBS, economicamente mais barata, provou-se eficaz e oportuno. A estratégia usada na comparação da eficiência de remoção das resinas permitiu mostrar que a resina DVBS é mais eficiente que a MMA-DVBS. Porém, a diferença na remoção não é tão grande que justifique o uso da resina mais cara.

## **7 SUGESTÕES**

Como trabalhos futuros pode-se propor a análise da eficiência de remoção de outros cátions além do cálcio e magnésio pelas resinas DVBS e MMA-DVBS usando o planejamento experimental deste trabalho. Além disso, recomenda-se modificar quimicamente o copolímero estireno-divinilbenzeno, a fim de se fazer análises de experimentos de análise de eficiência de remoção de cátions usando planejamento experimental.

## REFERÊNCIAS

- AHMED, M.; MALIK, M. A.; PERVEZ, S.; RAFFIQ, M. Effect of porosity on sulfonation of macroporous styrene-divinylbenzene beads. **European Polymer Journal**, [S.l.], v.40, p.1609–1613, 2004. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.04.013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305704001491>>. Acesso em: 15 dez. 2016.
- AULER, L. M. **Desenvolvimento de uma nova fase estacionária para cromatografia por troca aniônica**. 2006. 135 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006. Disponível em: <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtIs000407869.pdf>>. Acesso em: 13 jun. 2015.
- AVERSA, T. M. **Obtenção e caracterização de resinas poliméricas sulfonadas e avaliação na remoção de contaminantes da água**. 2011. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de pós-graduação em ciência e tecnologia de polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- AVERSA, T. M.; QUEIRÓS, Y. G. C.; LUCAS, E. F. Síntese e Sulfonação de Resinas Poliméricas Macroporosas e Avaliação na Remoção de Petróleo e de Anilina em Água, **Polímeros**, [S.l.], v.24, n.1, p.45-51, 2014. DOI: 10.4322/polimeros.2013.048. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282014000100008&script=sci\\_abstract&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282014000100008&script=sci_abstract&tlng=pt)>. Acesso em: 12 maio 2015.
- AVERSA, T. M.; QUEIRÓS, Y. G. C.; LUCAS, E. F. Síntese e Sulfonação de Resinas Poliméricas Macroporosas e Avaliação na Remoção de Petróleo e de Anilina em Água, **Polímeros**, [S.l.], v.24, n.1, p.45-51, 2014. DOI: 10.4322/polimeros.2013.048. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282014000100008&script=sci\\_abstract&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282014000100008&script=sci_abstract&tlng=pt)>. Acesso em: 12 maio 2015.
- AZANOVA, V. V.; HRADIL, J.; ŠVEC, F.; PELZBAUER, Z.; PANARIN, E. F. Reactives Polymer 60 glycidyl methacrylate styrene ethylene dimethacrylate terpolymers modified with strong- acid groups, **Reactive Polymers**, [S.l.],v.12, p. 247-260, 1990. DOI: 10.1016/0923-1137(90)90075-F. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092311379090075F>>. Acesso em: 18 jun. 2015.

BADER, M. S. H. Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations, **Desalination**, [S.l.], v.208, p.159–168, 2007. DOI: 10.1016/j.desal.2006.05.024. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916407000689>>. Acesso em: 13 maio 2015.

BAHADORI, A. Water Pollution Control in Pollution Control in Oil, Gas and Chemical Plants, 2014. Disponível em: <<http://www.springer.com/gp/book/9783319012339>>. Acesso em: 10 jun. 2015.

BAJPAI, S.; GUPTA, S. K.; DEY, APURBA, JHA, M. K.; BAJPAI, V.; JOSHI, S.; GUPTA, A. Application of Central Composite Design approach for removal of chromium (VI) from aqueous solution using weakly anionic resin: Modeling, optimization, and study of interactive variables, **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v.227– 228, p.436– 444, 2012. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.05.016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389412004980>>. Acesso em: 13 jan. 2016.

BUENO, P. C. P. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica em cromatografia gasosa para o controle de qualidade de *Eucalyptus globulus* e seus produtos: planta desidratada, extratos, óleo essencial e xarope de eucalipto.**\_2007. 122 f. Dissertação (mestrado) - Programa de pós-graduação em ciências farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/60/60138/tde-12112008-110919/.../mestrado.pdf>>. Acesso em: 13 jan. 2016.

BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P. A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão, **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p.129 – 146, 2003. DOI: 10.5380/pes.v13i0.3173. Disponível em: <<http://revistas.ufpr.br/pesticidas/article/view/3173/2546>>. Acesso em: 10 fev. 2016.

CAREY, F. A. **Química orgânica**. 7 ed. São Paulo: AMGH Editora LTDA, volume 1, 2011. 730 p.

CAVALCANTE, F. R. et al. Desenvolvimento de dispositivo eletromagnético para prevenção do processo de incrustação em dutos de petróleo, **GEINTEC**, São Cristóvão, SE, v.2, n.1, p.1-11. 2012. Disponível em: <<http://www.revistageintec.net/portal/index.php/revista/article/view/13>>. Acesso em: 13 maio 2016.

CHAKRABARTY, B.; GHOSHAL, A. K.; PURKAIT, M. K. Cross-flow ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion using polysulfone membranes, **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], n.165, p.447–456, 2010. DOI: 10.1016/j.cej.2010.09.031. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710008612>>. Acesso em: 19 set. 2014.

CORMACK, P. A. G.; DAVIES, A., FONTANALS, N. Synthesis and characterization of microporous polymer microspheres with strong cation-exchange character, **Reactive & Functional Polymers**, [S.l.], n.72, p.939–946, 2012. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.08.003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381514812002179>>. Acesso em: 20 ago. 2015.

COSTA, V. S. **Elaboração de novo produto gelificado à base de extrato hidrossolúvel da amêndoa da castanha de caju: estudo dos parâmetros sensoriais**. 2013. 77 f. Dissertação (mestrado) - Programa de pós-graduação em ciência e tecnologia de alimentos, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013. Disponível em: <[http://www.ppgcta.ufc.br/348\\_DISSERTA%C7%C3O%20VANDERSON%20DA%20SILVA%20COSTA.pdf](http://www.ppgcta.ufc.br/348_DISSERTA%C7%C3O%20VANDERSON%20DA%20SILVA%20COSTA.pdf)>. Acesso em: 13 fev. 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA n° 357/05**, estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Brasília, SEMA, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 17 jun. 2015.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA n° 430/11**, complementa e altera a Resolução n° 357/2005. Brasília: SEMA, 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 20 jun. 2015.

COUTINHO, F. M.B.; SOUZA, R. R.; GOMES, A. S. Synthesis, characterization and evaluation of sulfonic resins as catalysts. **European Polymer Journal**, [S.l.], v.40, p.1525 – 1532, 2004. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.08.003.

CRABTREE, M.; ESLINGER, D.; FLETCHER, P.; MILLER, M.; JOHNSON, A.; KING, G. Fighting scale – removal and prevention. **Oilfield Review**, [S.l.], p.30-45, 1999. Disponível em: <[https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield\\_review/ors99/aut99/fighting.pdf](https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/ors99/aut99/fighting.pdf)>. Acesso em: 20 out. 2015.

DEJAEGER, B.; HEYDEN Y. V. Experimental designs and their recent advances in set-up, data interpretation, and analytical applications. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, [S.I.], v.56, p.141– 158, 2011. DOI: 10.1016/j.jpba.2011.04.023. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0731708511002342>>. Acesso em: 17 nov. 2015.

ENGLE, M. A.; ROWAN E. L. Geochemical evolution of produced waters from hydraulic fracturing of the Marcellus Shale, northern Appalachian Basin: A multivariate compositional data analysis approach. **International Journal of Coal Geology**, [S.I.], v.126, p.45–56, 2014. DOI: 10.1016/j.coal.2013.11.010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166516213002644>>. Acesso em: 17 mar. 2017.

FARAG, A. M.; SKAAR, D.; HARPER, D. D. The Potential Effects of Sodium Bicarbonate, a Major Constituent of Produced Waters from Coalbed Natural Gas Production, on Aquatic Life. In: U.S. Department of the Interior, Geological Survey, **Scientific Investigations Report**, U.S., 2012, p.1-7. Disponível em: <<http://pubs.usgs.gov/sir/2012/5008/sir12-5008.pdf>>. Acesso em: 13 jun. 2015.

FARAG, A. M.; HARPER, D. D. A review of environmental impacts of salts from produced waters on aquatic resources. **International Journal of Coal Geology**, [S.I.], v.126, p.157–161, 2014. DOI: 10.1016/j.coal.2013.12.006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166516213002735>>. Acesso em: 03 abr. 2015.

FRITZ, J. S. Instrumentation: Ion Chromatography, **Anal. Chem.**, [S.I.], v.59, n.4, p.335–344, 1987.

FRITZ, J. S. Review: A look at contemporary ion chromatography. **Journal of Chromatography**, [S.I.], v.439, p.3-11, 1988. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)81670-8. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166516213002735>>. Acesso em: 20 jun. 2015.

GALINDO, I. M.; TARTER J. M. Causes for the loss resin of resolution in an chromatography resin. **Journal of Chromatography**, [S.I.], v.445, p. 211-218, 1988. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)84523-4. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967301845234>>. Acesso em: 01 jun. 2015.

GALVÃO, A. G. P.; SANTANA, J. J.; SENA, S. F.; COSTA, E. C. T. A.; SILVA, D. R. **Determinação da dureza de águas produzidas do petróleo por Cromatografia Iônica**. 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014. Disponível em: <<http://www.s bq.org.br/37ra/cdrom/resumos/T2221-1.pdf>>. Acesso em: 19 jun. 2015.

GOMES, R. B.; NOGUEIRA, R.; OLIVEIRA, J. M.; PEIXOTO, J.; BRITO, A. G. Determination of total and available fractions of PAHs by SPME in oily wastewaters: overcoming interference from NAPL and NOM. **Environ Sci Pollut Res**, [S.I.], v.16, p.671–678, 2009. DOI: 10.1007/s11356-009-0118-4. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19290560>>. Acesso em: 01 jun. 2015.

HADDAD, P. R.; SHAW, M. J. The determination of trace metal pollutants in environmental matrices using ion chromatography. **Environment International**, [S.I.], v.30, p.403–431, 2004. DOI: 10.1016/j.envint.2003.09.009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412003001995>>. Acesso em: 01 jun. 2015.

HADDAD, P. R. Ion Chromatography. **Anal Bioanal Chem**, [S.I.], v.379, p. 341–343, 2004. DOI: 10.1007/s00216-004-2572-7. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/8675689\\_Ion\\_chromatography](https://www.researchgate.net/publication/8675689_Ion_chromatography)>. Acesso em: 04 jun. 2015.

HIBBERT, D. B. Experimental design in chromatography: A tutorial review. **Journal of Chromatography B**, [S.I.], v.910, p.2–13, 2012. DOI: 10.1016/j.jchromb.2012.01.020. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22333438>>. Acesso em: 04 jun. 2015.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Orientação sobre validação de métodos analíticos: DOQ-CGCRE-008**. Revisão 04, jul/2011. Disponível em: <[http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8\\_04.pdf](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_04.pdf)>. Acesso em: 01 out. 2016.

JACKSON, P. E.; POHL, C. A. Advances in stationary phase development in suppressed ion chromatography. **Elsevier trends in analytical chemistry**, [S.I.], v.16, n.7, p.393-400, 1997. DOI: 10.1016/S0165-9936(97)00050-2. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993697000502>>. Acesso em: 04 jun. 2015.

JORDAN, M. M., COLLINS, I. R., MACKAY, J. E. Low sulfate seawater injection for barium sulfate scale control: a life of field solution to a complex challenge. **Society of Petroleum Engineers (SPE) International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control**, Lafayette, v.23, n. 2, p.192-209, 2008. DOI: 10.2118/98096-PA. Disponível em: <<https://doi.org/10.2118/98096-PA>>. Acesso em: 2 set. 2015.

KORANY, M. A.; RAGAB, M. A.; YOUSSEF, R. M.; AIFIFY, M. A. Experimental design and machine learning strategies for parameters screening and optimization of Hantzsch condensation reaction for the assay of sodium alendronate in oral solution. **RSC Advances**, [S.I.], v.5, p. 6385-6394, 2015. DOI: 10.1039/C4RA12750A. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c4ra12750a#!divAbstract>>. Acesso em: 03 maio 2015.

KUYUCAK, N.; VOLESKY, B. Accumulation of cobalt by marine alga, **Biotechnol. Bioeng.**, [S.I.], v.33, p.809-814, 1989. DOI: 10.1002/bit.260330703. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18587987>>. Acesso em: 04 maio 2015.

LEARDI, R. Experimental design in chemistry: A tutorial, **Analytica Chimica Acta**, [S.I.], v.652, p.161-172, 2009. DOI: 10.1016/J.aca.2009.06015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267009008058>>. Acesso em: 05 maio 2015.

LEON-GONZALEZ, M. E.; PEREZ-ARRIBAS, L. V. Chemically modified polymeric sorbents for sample preconcentration. **Journal of Chromatography A**, [S.I.], v.902, n.1, p.3-16, 2000. DOI: 0.1016/S0021-9673(00)00942-0. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967300009420>>. Acesso em: 12 jul. 2015.

LI, P.; YANG, L.; HE, X.; WANG, J.; KONG, P.; XING, H.; LIU, H. Synthesis of PGMA microspheres with amino groups for high-capacity adsorption of Cr(VI) by cerium initiated graft polymerization. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [S.I.], v.20, n.1, p.95-104, 2012. DOI: 10.1016/S1004-9541(12)60368-1. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1004954112603681>>. Acesso em: 22 set. 2015.

LI, Y. S.; YAN, L.; XIANG, C. B.; HONG, L. J. Treatment of oily wastewater by organic-inorganic composite tubular ultrafiltration (UF) membranes. **Desalination**, [S.I.], v.196, n.1-3, p.76-83, 2006. DOI: 10.1016/j.desal.2005.11.021. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916406004243>>. Acesso em: 23 set. 2015.

LUNDSTEDT, T.; SEIFERTA, E.; ABRAMOB, L.; THELINC, B.; NYSTRÖMA, PETTERSENA, J.; BERGMANA, R. Experimental design and optimization. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, [S.l.], v.42, p.3–40, 1998. DOI: S0169- 7439 98 00065-3. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169743998000653>>. Acesso em: 12 maio 2015.

MALDANER, L.; JARDIM, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia líquida de ultra eficiência. **Quim. Nova**, [S.l.], v.32, n.1, p.214-222, 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n1/v32n1a36.pdf>>. Acesso em: 05 jun. 2015.

MARQUES, M. N. **Cromatografia de íons aplicada na especificação de cromo hexavalente em amostras de interesse ambiental**. 1999. 63f. Dissertação (mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999. Disponível em: <[http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Maria%20Nogueira%20Marques\\_M.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Maria%20Nogueira%20Marques_M.pdf)>. Acesso em: 12 jun. 2015.

MARQUES, L. C. C.; PEREIRA, A. Z. I.; MEIRELES JR, R. O.; GONÇALVES, M. A. C. How Petrobras has faced oilfield scale problems: evolution of concepts and lessons learned in Campos Basin, Brazil. **Society of Petroleum Engineers (SPE) International Symposium on Oilfield Scale**, Aberdeen, p.1-4, 2001. DOI: 10.2118/68327-MS. Disponível em: <<https://doi.org/10.2118/68327-MS>>. Acesso em: 12 jun. 2015.

MASQUE, N.; MARCE, R. M.; BORRULL, F. New polymeric and other types of sorbents for solid-phase extraction of polar organic micropollutants from environmental water. **Trac-Trends in Analytical Chemistry**, [S.l.], v.17, n.6, p.384-394, 1998. DOI: 10.1016/S0165-9936(98)00019-3. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993698000193>>. Acesso em: 14 jun. 2015.

MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, G. M.; BUYDENS, L. M. C.; JONG, S.; LEWI, P. J.; SMEYERS-VERBEKE, J. **Handbook of chemometrics and qualimetrics**. Elsevier Science B. V. Amserdam, The Netherlands, Part A, v.20A, p.711-733, 1977.

METROHM PENSALAB. **881 Compact IC pro / 882 Compact IC plus for ion chromatography. Intelligent. Reliable. Precise**. [S.l. : s.n.], 2016. Disponível em: <<http://photos.labwrench.com/equipmentManuals/7772-3493.pdf>>. Acessado em: 10 mar. 2016.

MICROSOFT OFFICE®. **Programa Microsoft® Excel® 2010**. [S.l. : s.n.], 2010. Disponível em: <<https://www.microsoft.com/pt-br/download/details.aspx?id=16642>>. Acesso em: 14 dez. 2015.

MOGHADASI, J.; JAMIALAHMADI, M.; MÜLLER-STEINHAGEN, H.; SHARIF, A. Formation damage due to scale formation in porous media resulting from water injection. **Society of Petroleum Engineers (SPE) International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control**, Lafayette, p.1-11, 2004. DOI: 10.2118/86524-MS. Disponível em: <<https://doi.org/10.2118/86524-MS>>. Acessado em: dez. 2015.

NETO, F. R. A.; NUNES, D. S. **Cromatografia, princípios básicos e técnicas afins**. 1ed. Rio de Janeiro: editora Interciência, 2003. p. 188.

NIEDZIELSKI, P.; KURZYCA, I.; SIEPAK, J. A new tool for inorganic nitrogen speciation study: Simultaneous determination of ammonium ion, nitrite and nitrate by ion chromatography with post-column ammonium derivatization by Nessler reagent and diode-array detection in rain water samples. **Analytica Chimica Acta**, [S.l.], v.577, p.220–224, 2006. DOI: 10.1016/j.aca.2006.06.057. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267006013535>>. Acessado em: 02 dez. 2015.

OLIVEIRA, H. M. P. **Comparação de testes para a igualdade de médias sob heterocedasticidade: simulação e aplicações**. 2016. 77 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento em estatística aplicada e biometria, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2016. Disponível em: <<https://bdtd.unifal-mg.edu.br:8443/bitstream/tede/804/5/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20de%20Helen%20Maria%20Pedrosa%20de%20Oliveira.pdf>>. Acesso em: 13 maio 2016.

ØYE, G.; DUDÁSOVÁ, D.; RUNE, F. G.; SJÖBLOM, J. Stability of binary and ternary model oil-field particle suspensions: A multivariate analysis approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.l.], v.337, p. 464–471, 2009. DOI: 10.1016/j.jcis.2009.05.068. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19560152>>. Acesso em: 05 dez. 2015.

ØYE, G.; EFTEKHARDADKHAH, M. Correlations between Crude Oil Composition and Produced Water Quality: A Multivariate Analysis Approach. **Ind. Eng. Chem. Res**, [S.l.], v.52, p. 17315–17321, 2013. DOI: 10.1021/ie4028457. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie4028457>>. Acesso em: 25 out. 2015.

PATIL, A.; NANDA, J.; WAIKAR, J. Treatment of produced water using chelating resins: laboratory case study. **Society of Petroleum Engineers (SPE) International Symposium on Oilfield Chemistry held in The Woodlands**, Texas, p.13-15, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2118/173742-MS>>. Acesso em: 16 maio. 2015.

PHOL, C. A.; STILLIAN, J. R.; JACKSON, P. Factors controlling ion-exchange selectivity in suppressed ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, [S.l.], v.789 p.29–41, 1997. DOI: 10.1016/S0021-9673(97)00705-X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002196739700705X>>. Acesso em: 10 jun. 2015.

PIROGOV, A. V.; CHERNOVA, M. V.; NEMTSEVA, D. S.; SHPIGUN, O. A. Sulfonated and sulfoacylated poly(styrene–divinylbenzene) copolymers as packing materials for cation chromatography. **Anal Bioanal Chem**, [S.l.], v.376, p.745–752, 2003. DOI: 10.1007/s00216-003-1953-7. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-003-1953-7>>. Acesso em: 10 jun. 2015.

SANTOS, L. S.; SILVA, A. H.; MONTEIRO, F. T.; PACHECO, E. B. A. V.; SILVA, A. L. N. Estudo do efeito da adição de PP reciclado nas propriedades mecânicas e de escoamento de misturas de PP/EPDM. **Polímeros**, [S.l.], v.23, n.3, p. 389-394, 2013. DOI: 10.4322/polimeros.2013.083. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282013000300016&script=sci\\_abstract&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282013000300016&script=sci_abstract&tlng=pt)>. Acesso em: 14 jun. 2015.

SARZANINI, C. Review: Recent developments in ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, [S.l.], v.956, p.3–13, 2002. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)00147-4. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967302001474>>. Acesso em: 18 maio 2015.

SILVA, P. S.; ALVES, M. C. C. Como iniciar a validação de métodos analíticos. In: **CONGRESSO E FEIRA DA QUALIDADE EM METROLOGIA**, 2006, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 2006, p. 8-15. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/document/60589749/COMO-INICIAR-A-VALIDACAO-DE-METODOS-ANALITICOS>>. Acesso em: 12 fev. 2016.

SIGMA ALDRICH®. **Polymer science**. [S.l. : s.n.], 2017. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=16368965>>. Acesso em: 28 fev. 2017.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; WEST, D. M. **Fundamentos de química analítica**. 8 ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.1083 p.

SKOOG, D.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056 p.

SLINGSBY; POHL, 1988 apud PHOL A. C.; STILLIAN, J. R.; JACKSON, P. Factors controlling ion-exchange selectivity in suppressed ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, [S.l.], v.789 p. 29–41, 1997. DOI: 10.1016/S0021-9673(97)00705-X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002196739700705X>>. Acesso em: 02 jun. 2015.

SOKOLOVIC, R. s.; SOKOLOVIC, S.; SEVIĆ, S. Oily water treatment using a new steady-state fiber-bed coalesce. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v.162, p.410–415, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.054. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408007395>>. Acesso em: 07 jun. 2015.

SOLTANI, S.; MOWLA, D.; VOSSOUGH, M.; HESAMPOUR. Experimental investigation of oily water treatment by membrane bioreactor. **Desalination**, [S.l.], v.250, p.598–600, 2010. DOI: 10.1016/j.desal.2009.09.031. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916409010042>>. Acesso em: 07 jun. 2015.

SAHNI, K. S.; REEDIJK, J. Coordination chemistry of chelating resins and ion exchangers. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.l.], v.59, p.1-139, 1984. DOI: 10.1016/0010-8545(84)85053-5. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010854584850535>>. Acesso em: 10 jun. 2015.

THOMAS, D. H.; REY, M.; JACKSON, P. E. Determination of inorganic cations and ammonium in environmental waters by ion chromatography with a high-capacity cation exchange column. **Journal of Chromatography A**, [S.l.], v.956, p.181-186, 2002. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)00141-3. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967302001413>>. Acesso em: 15 jun. 2015.

THOMAS, J. E. **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001. p.4-10, 256.

TORO, C. A.; RODRIGO, R.; CUELLAR, J. Sulfonation of macroporous poly(styrene-co-divinylbenzene) beads: Effect of the proportion of isomers on their cation exchange capacity. **Reactive & Functional Polymers**, [S.I.], v.68, p.1325–1336, 2008. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2008.06.010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138151480800093X>>. Acesso em: 15 nov. 2016.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Ambient water quality criteria for chloride: Cincinnati, Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development**. U.S. Environmental Protection Agency, 1988, 440/5–88–001, p.39. Disponível em: <<http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/upload/chloride1988.pdf>>. Acesso em: 03 jun. 2015.

VOGEL, A. A. **Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis**. 5ª edição, Longman scientific & technical, 1989.

WANG, Y.; CHEN, X.; ZHANG, J.; YIN, J.; WANG, H. Investigation of microfiltration for treatment of emulsified oily wastewater from the processing of petroleum products. **Desalination**, [S.I.], v.249, p. 1223–1227, 2009. DOI: 10.1016/j.desal.2009.06.033. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916409008674>>. Acesso em: 10 jun. 2015.

YOUNKER, J. M.; WALSH, M. E. Bench-scale investigation of an integrated adsorption–coagulation–dissolved air flotation process for produced water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.I.], v.2, p.692–697, 2014. DOI: 10.1016/j.jece.2013.11.009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343713002248>>. Acesso em: 22 jun. 2015.

YU, L.; HAN, M.; HE, F. A review of treating oily wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, [S.I.], v.10, p.1913-1922, 2017. DOI:10.1016/j.arabjc.2013.07.020. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535213002207>>. Acesso em: 03 jun. 2017.

ZENG, W.; CHEN, Y.; HAIRONG, C.; WU, F.; ZHU, Y.; FRITZ, J. S. Single-column method of ion chromatography for the determination of common cations and some transition metals. **Journal of Chromatography A**, [S.I.], v.1118, p.68–72, 2006. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.01.065. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967306001968>>. Acesso em: 07 jun. 2015.

ZHOU, Y. B.; TANG, X. Y.; HU, X. M.; FRITSCHI, S.; LU, J. Emulsified oily wastewater treatment using a hybrid-modified resin and activated carbon system.

**Separation and Purification Technology**, [S.l.], v.63, p.400–406, 2008.

DOI:10.1016/j.seppur.2008.06.002. Disponível em:

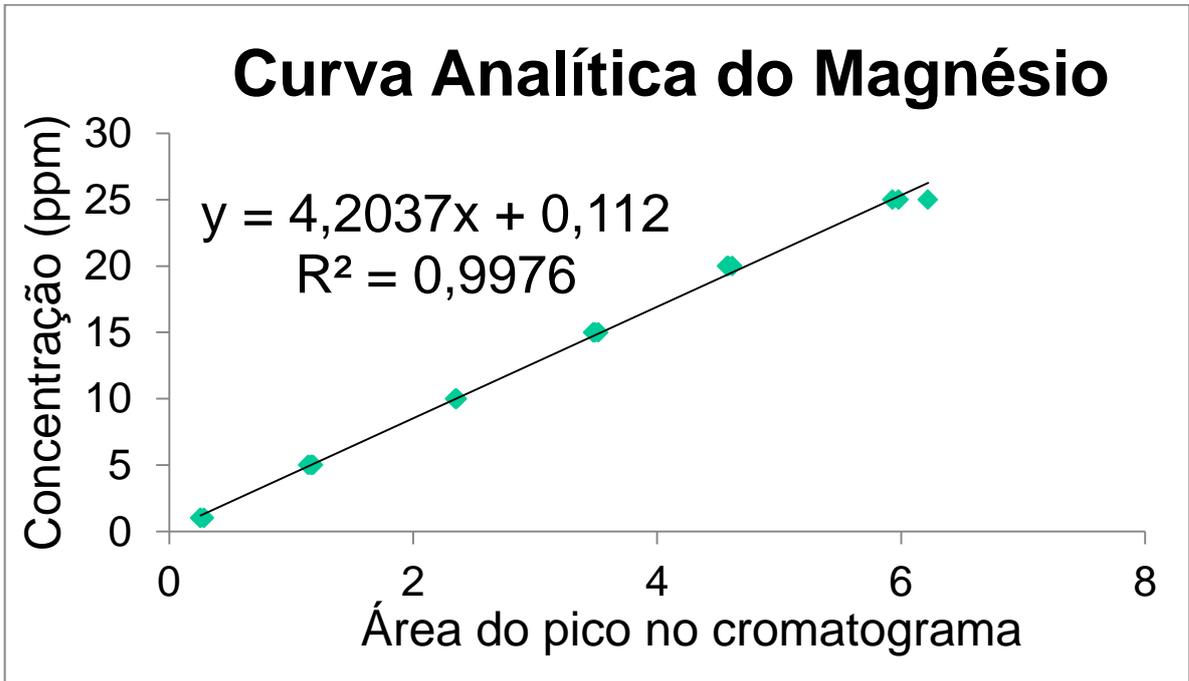
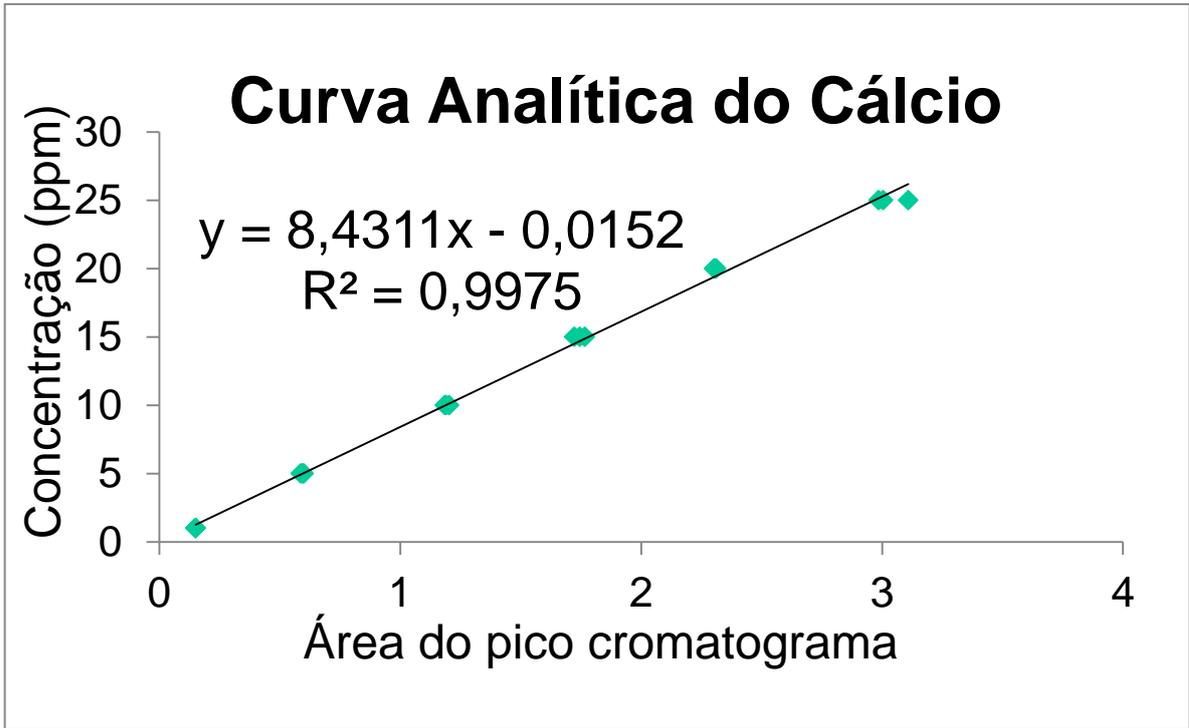
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586608002372>>. Acesso em: 28 jun. 2015.

## APÊNDICE – PRODUÇÃO CIENTÍFICA DO TRABALHO

BERNARDO, C. N.; AGUIAR, P. F.; FROTA, C. M.; LUCAS, E. F. Análise da adsorção de íons por resina polimérica usando planejamento experimental. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. 22., 2016, Natal. **Anais...** Natal: [S.I], 2016. Pôster.

BERNARDO, C. N.; AGUIAR, P. F.; FROTA, C. M.; LUCAS, E. F. Otimização do preparo de resinas trocadoras de íons para remoção de Ca e Mg de águas residuais. In: Encontro Nacional de Química Analítica. 18., 2016, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: [S.I], 2016. Pôster.

ANEXO A- CURVAS ANALÍTICAS



## ANEXO B – TABELA DO TESTE F

v1 →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15	20	24	25	30
v2 ↓																	
1	161.45	199.50	215.71	224.58	230.16	233.99	236.77	238.88	240.54	241.88	242.98	243.90	245.95	248.02	249.05	249.26	250.10
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.46
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.76	8.74	8.70	8.66	8.64	8.63	8.62
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.94	5.91	5.86	5.80	5.77	5.77	5.75
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.70	4.68	4.62	4.56	4.53	4.52	4.50
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.03	4.00	3.94	3.87	3.84	3.83	3.81
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.60	3.57	3.51	3.44	3.41	3.40	3.38
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.31	3.28	3.22	3.15	3.12	3.11	3.08
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.10	3.07	3.01	2.94	2.90	2.89	2.86
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.94	2.91	2.85	2.77	2.74	2.73	2.70
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.82	2.79	2.72	2.65	2.61	2.60	2.57
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.72	2.69	2.62	2.54	2.51	2.50	2.47
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.63	2.60	2.53	2.46	2.42	2.41	2.38
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.57	2.53	2.46	2.39	2.35	2.34	2.31
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.51	2.48	2.40	2.33	2.29	2.28	2.25
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.46	2.42	2.35	2.28	2.24	2.23	2.19
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.41	2.38	2.31	2.23	2.19	2.18	2.15
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.37	2.34	2.27	2.19	2.15	2.14	2.11
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.34	2.31	2.23	2.16	2.11	2.11	2.07
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.31	2.28	2.20	2.12	2.08	2.07	2.04
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.28	2.25	2.18	2.10	2.05	2.05	2.01
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.26	2.23	2.15	2.07	2.03	2.02	1.98
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.24	2.20	2.13	2.05	2.01	2.00	1.96
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.22	2.18	2.11	2.03	1.98	1.97	1.94
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.20	2.16	2.09	2.01	1.96	1.96	1.92
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.18	2.15	2.07	1.99	1.95	1.94	1.90
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.17	2.13	2.06	1.97	1.93	1.92	1.88
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.15	2.12	2.04	1.96	1.91	1.91	1.87
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.14	2.10	2.03	1.94	1.90	1.89	1.85
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.13	2.09	2.01	1.93	1.89	1.88	1.84
35	4.12	3.27	2.87	2.64	2.49	2.37	2.29	2.22	2.16	2.11	2.07	2.04	1.96	1.88	1.83	1.82	1.79
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.04	2.00	1.92	1.84	1.79	1.78	1.74

Fonte: OLIVEIRA, 2016.