



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FRANCISCO LEOMAR DA SILVA

**AVALIAÇÃO DA TENDÊNCIA DE INCRUSTAÇÃO POR CaCO_3 EM
TUBULAÇÕES A PARTIR DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO ESTADO DO
CEARÁ**

FORTALEZA

2021

FRANCISCO LEOMAR DA SILVA

AVALIAÇÃO DA TENDÊNCIA DE INCRUSTAÇÃO POR CaCO_3 EM TUBULAÇÕES
A PARTIR DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO ESTADO DO CEARÁ

Monografia apresentada ao Curso de Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof^a. Dra. Gisele Simone Lopes.

Orientadora Profissional: Dra. Paula Luciana Rodrigues de Sousa

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S58a Silva, Francisco Leomar da.

Avaliação da tendência de incrustação por CaCO_3 em tubulações a partir de águas subterrâneas do estado do Ceará / Francisco Leomar da Silva. – 2021.

41 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2021.

Orientação: Profa. Dra. Gisele Simone Lopes.

Coorientação: Profa. Dra. Paula Luciana Rodrigues de Sousa.

1. Água subterrânea. 2. Incrustação. 3. Índice de saturação. 4. Semiárido. 5. CaCO_3 . I. Título.

CDD 540

FRANCISCO LEOMAR DA SILVA

AVALIAÇÃO DA TENDÊNCIA DE INCRUSTAÇÃO POR CaCO_3 EM TUBULAÇÕES
A PARTIR DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO ESTADO DO CEARÁ

Monografia apresentada ao Curso de
Química da Universidade Federal do
Ceará, como requisito parcial à obtenção
do título de Bacharel em Química.

Aprovada em: __/__/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Gisele Simone Lopes (Orientadora Pedagógica)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Paula Luciana Rodrigues de Sousa (Orientadora Profissional)
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

Prof.^a Ma. Iolanda Frota de Farias (Membro Externo)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

RESUMO

A água cobre cerca de 70% da superfície do planeta, e é um recurso de grande importância para a manutenção da vida na Terra. As populações ao redor do mundo vêm sofrendo cada vez mais com crises hídricas, principalmente relacionadas a alagamentos, poluição dos recursos hídricos e secas. No Brasil, a principal região afetada pelas secas é o Nordeste, região designada como semiárida. Em regiões com escassez de água, além do uso econômico das fontes hídricas e mananciais existentes, é indispensável a busca por novas fontes de água, sendo a perfuração de poços uma alternativa viável e mais disponível que a coleta de água da chuva, uma vez que estas são espaçadas e o período chuvoso dura poucos meses por ano. Após a coleta a água deve ser distribuída para a população por meio de Sistemas de Distribuição de água, que é composto em todas as suas etapas por encanamentos e tubulações. Apresentando naturalmente espécies iônicas com baixa solubilidade em sua composição, as águas subterrâneas podem causar a formação de incrustações nestes sistemas de tubulação, gerando redução na eficiência o entupimento dos mesmos. Neste trabalho realizaram-se ensaios físico-químicos para medir a alcalinidade, concentração de cálcio, pH e condutividade de 80 amostras de água subterrâneas coletadas em 14 regiões do estado do Ceará. Estes parâmetros foram utilizados para estimar a tendência destas águas de formarem ou solubilizarem incrustações de CaCO_3 . 91,5% das 80 amostras analisadas apresentaram índice de saturação (IS) maior que zero, evidenciando uma tendência natural de formar incrustações, enquanto 7,5% apresentaram IS menor que zero, implicando em uma tendência de solubilizá-las. Os resultados mostram que a maior parte das fontes de água subterrâneas do estado do Ceará tende a formar incrustações em tubulações, apontando para o cuidado que se deve tomar em adicionar aditivos químicos para prevenir esta formação, aumentando a vida útil dos sistemas de distribuição de água.

Palavras-chave: água subterrânea; incrustação; índice de saturação; semiárido; CaCO_3 .

ABSTRACT

Water covers about 70% of the planet's surface, and is a very important resource for the maintenance of life on Earth. Populations around the world have been suffering increasingly with hydric crisis, mainly related to flooding, hydric resources pollution and drought. In Brazil, the main region affected by drought is the North East, region assigned as semiarid. On regions with water shortage, beside the economic use of the hydric sources and springs existents, is indispensable the Search for new water sources, being the water well drilling a viable and more disponible than rain water collection, because rain is sporadic and the rainy season lasts only a few months a year. After collected, the water must be distributed to the population through Water Distribution Systems, composed in all of its section by pipe lines. Naturally presenting ionic species with low solubility on its composition, underground Waters may cause scales formation in this piping systems, causing efficiency reduction or clogging of it. On this work, physical-chemical tests were performed to measure alkalinity, calcium concentration, pH and conductivity of 80 underground water samples collected on 14 regions from the state of Ceará. These parameters were used to estimate the tendence of these waters to form or solubilize CaCO_3 scales. 91,5% of the 80 samples tested presented Saturation Index (SI) higher than 0, evidencing a natural tendency of forming scales, while 7,5% of the samples presented SI lower than zero, implying in a tendency to solubilize them. Results showed that most part of water sources from the state of Ceará tend to form scale in piping systems, pointing to the caution that must be present in use of Chemical additives to prevent the formation, increasing the water distribution systems lifespan.

Keywords: groundwater; scales; saturation index; semiarid; CaCO_3 .

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	7
2	OBJETIVOS	8
2.1	Objetivo geral	8
2.2	Objetivos específicos	8
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
3.1	Acessibilidade da água no semiárido	9
3.2	Características do solo nordestino	10
3.3	Captação de água subterrânea	10
3.4	Qualidade de água	11
3.5	Sistema de abastecimento de água	11
3.5.1	<i>Rede de distribuição</i>	12
3.6	Incrustações tubulares	12
3.7	Solubilidade de Sais	13
3.8	Carbonato de cálcio	15
3.8.1	<i>Características gerais</i>	15
3.8.2	<i>Equilíbrio no transporte de carbono</i>	16
3.8.3	<i>Solubilidade do CaCO₃</i>	18
3.9	Parâmetros físico-químicos na análise de água	19
3.9.1	<i>Índices de saturação de CaCO₃</i>	19
3.9.2	<i>Alcalinidade</i>	21
3.9.3	<i>pH</i>	22
3.9.4	<i>Condutividade</i>	23
3.9.5	<i>Cálcio</i>	24
4	MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1	Alcalinidade Total	25
4.2	Medida da condutividade	26
4.3	Medida da concentração de Ca ²⁺	26
4.4	Medida do pH	27
4.5	Estimativa do índice de Saturação de CaCO ₃	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1	Medidas corretivas	36
6	CONCLUSÃO	37

REFERÊNCIAS.....	38
-------------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

Cobrando cerca de 70% da superfície do planeta, a água é indispensável para a manutenção da vida na Terra. Além de sua importância biológica, sendo necessária para a ocorrência da maioria das reações metabólicas conhecidas, seu uso foi determinante durante o desenvolvimento humano, variando entre necessidades pessoais, econômicas e sociais. A água desempenhou um papel importante no crescimento de civilizações, como as mesopotâmicas e egípcias que prosperaram próximas a uma fonte natural de água: os rios Tigre e Eufrates e rio Nilo, respectivamente (SOUZA, 2021).

De acordo com Strokal e Kroeze (2020), os sistemas de água ao redor do mundo estão sob estresse, sendo provocado por secas, alagamentos ou poluição. Estima-se que entre 80 e 90% dos desastres naturais ocorridos entre 2002 e 2012 foram relacionados a seca, alagamentos ou tempestades severas (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2012). No Brasil, a escassez de água se manifesta principalmente no Nordeste, região designada como semiárida (CIRILO, 2015).

Diante desta situação, se busca cada vez mais ampliar o acesso à água potável. As águas subterrâneas são mananciais cujo acesso é relativamente fácil. Uma das características deste tipo de fonte de água é a presença natural de espécies iônicas com tendência a precipitar por possuir um coeficiente de solubilidade baixo, como o Carbonato de cálcio (CaCO_3).

A precipitação destas espécies em sistemas de distribuição de água é na maioria das vezes indesejável, uma vez que forma incrustações, o que diminui o diâmetro das tubulações e, conseqüentemente, a vazão. Isso dificulta o acesso à água e causa problemas nos sistemas de distribuição. O presente trabalho busca utilizar parâmetros físico-químicos para se determinar o Índice de Saturação de amostras de águas subterrâneas de diferentes regiões do estado do Ceará, a fim de se estimar a tendência da formação ou solubilização de incrustações em sistema de distribuição de água.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a tendência de formação ou solubilização de incrustações de carbonato de cálcio em sistemas de distribuição de água subterrânea coletadas no estado do Ceará.

2.2 Objetivos específicos

- a) realizar ensaios físico-químicos de alcalinidade, pH, cálcio e condutividade de diferentes amostras de água subterrânea;
- b) utilizar-se de relações matemáticas para calcular o índice de saturação das amostras coletadas;
- c) avaliar, a partir dos resultados obtidos, a tendência de formação de incrustação de CaCO_3 das amostras;
- d) avaliar a influência do pH no índice de saturação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Acessibilidade da água no semiárido

De toda a água existente no planeta, 97% é salgada, 2% é água doce na forma de geleiras, e apenas 1% é água doce armazenada em lençóis subterrâneos, lagos e rios (MORAES; JORDÃO, 2002). Destes 1%, o Brasil detém em seu território 8% da água doce disponível, sendo distribuídos de forma que 80% se encontram na região amazônica e 20% são usados para abastecimento da população. Segundo Cirilo (2015), a distribuição da população brasileira se dá de forma desproporcional à distribuição de água doce: cerca de 5% da população se encontra na região amazônica, enquanto 35% se encontra no território semiárido do Nordeste, que dispõe de apenas 4% dos recursos hídricos do país. O autor firma ainda que: “Historicamente, os maiores déficits hídricos do Brasil são registrados no Nordeste, em sua porção semiárida, região ciclicamente submetida à ocorrência de secas” (CIRILO, 2015).

A lei nº 3.692, de 15 de dezembro de 1959, instituiu a Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste (SUDENE), com a finalidade de estudar e propor diretrizes para o desenvolvimento do Nordeste. A SUDENE promoveu ações como o levantamento básico de recursos naturais e a realização de estudos de bacias hidrográficas. Estas ações englobaram a construção de poços e açudes, além de procurar melhorar a eficiência no uso dos já existentes (REBOUÇAS, 1997).

Com a Lei nº 11.380, de 15 de dezembro de 1987, foi implementada a Superintendência de Obras Hidráulicas (SOHIDRA), que desde então vem atuando como executor de obras hídricas, como poços e sistemas de abastecimento de água, buscando a consolidação do desenvolvimento sustentável do estado do Ceará (GOVERNO DO ESTADO DO CEARÁ, 2017).

3.2 Características do solo nordestino

A região do Nordeste está localizada sobre um solo pouco profundo, com formação predominantemente de tipo cristalino. Consequentemente, este solo possui uma baixa capacidade de infiltração e armazenamento, portanto, a ocorrência de água subterrânea nesta região se encontra em fraturas e fissuras nas rochas, assim como em zonas de aluviões dos rios, formadas pela deposição de sedimentos fluviais. Entretanto, bacias sedimentares com grande potencial hídrico ainda ocorrem, de forma localizada (GHEYI, 2012).

De acordo com Gheyi (2012), os aquíferos que se encontram em fissuras nas rochas cristalinas do semiárido possuem uma vazão relativamente baixa, sendo inferior a $2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, além de reduzida capacidade de reposição e elevada salinidade. Apesar disso, nas áreas localizadas sobre os aquíferos sedimentares, a água subterrânea pode ser a principal fonte hídrica.

Apesar de se encontrar sobre um solo inapropriado para a formação de reservas de água em sua maior parte, cerca de 10% da demanda por água no estado do Ceará é atendido por reservas subterrâneas (GHEYI, 2012). Na região do Cariri, por exemplo, cerca de 90% da demanda é atendida por este tipo de reserva hídrica.

3.3 Captação de água subterrânea

Para possibilitar o acesso à água subterrânea, realiza-se a construção de poços pela unidade ou indivíduo responsável. A Associação Brasileira de Águas Subterrâneas (ABAS) difere os poços, de maneira geral, entre dois tipos:

- a) poço tubular profundo: obra de perfuração vertical com objetivo de captar água, realizada com Sonda Perfuratriz, cujo diâmetro varia entre 4" e 36" e possui profundidade de até 2000 metros.
- b) poço raso, cisterna, cacimba ou amazonas: poços escavados manualmente e com diâmetro de 1 metro ou maior, revestido com material como anéis de concreto, com profundidade de até 20 metros.

3.4 Qualidade de água

A portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021, define água para o consumo humano como àquela destinada à ingestão, preparo de alimentos ou higiene, independentemente de sua origem.

Tendo em vista a portaria citada, as amostras de água devem estar em conformidade com o padrão de potabilidade nela descrito, seja nos parâmetros microbiológicos, químicos ou físico-químicos. Na portaria encontram-se determinados os valores máximos permitidos para diversas espécies químicas, assim como para o padrão de potabilidade organoléptica. Algumas espécies presentes, geralmente em altas concentrações, em amostras de água subterrâneas, como HCO_3^- e CO_3^{2-} , não são englobadas pela portaria.

3.5 Sistema de abastecimento de água

De acordo com Tsutiya (2006) o Sistema de Abastecimento de Água (SAA) possui os componentes definidos a seguir:

- a) manancial: corpo de água superficial ou subterrâneo, de onde é retirada água para o abastecimento;
- b) captação: conjunto de estruturas e dispositivos para retirada de água destinada ao sistema de abastecimento;
- c) estação elevatória: conjunto de obras e equipamentos destinados a recalcar a água para a unidade seguinte;
- d) adutora: canalização que se destina conduzir água entre as unidades que precedem a rede de distribuição;
- e) estação de tratamento de água: conjunto de unidades destinado a tratar a água de modo a adequar as suas características aos padrões de potabilidade;
- f) reservatório: destinado a regularizar as variações entre as vazões de adução e de distribuição e condicionar as pressões na rede de distribuição;

- g) rede de distribuição: parte do sistema de abastecimento formada por tubulações e órgãos acessórios, destinados a colocar água potável à disposição dos consumidores.

3.5.1 Rede de distribuição

De todos os constituintes do SAA, a rede de distribuição de água é a mais dispendiosa, variando de 50 a 75% do custo total do sistema. Tsutiya (2006) também relata que há geralmente dois tipos de canalizações. O primeiro tipo é chamado de principal, que também pode ser denominado como conduto tronco ou canalização mestra, e é composta por tubulações de maior diâmetro com a finalidade de abastecer as canalizações secundárias, que por sua vez englobam o segundo tipo, tendo menor diâmetro e como finalidade o abastecimento dos pontos de consumo do sistema de abastecimento de água.

3.6 Incrustações tubulares

Incrustações inorgânicas são formadas por sais de baixa solubilidade, que precipitam em diferentes partes de um sistema de tubulações. A formação destas incrustações resulta em vários problemas técnicos e econômicos para as indústrias, como aumento de custo e perda de produção (ARAI, 2010), principalmente devido ao estreitamento da tubulação, conforme se observa na Figura 1, na página 13, reduzindo a vazão, ou até mesmo causando entupimento do sistema de transporte de fluidos.

Figura 1 – Incrustação em uma tubulação de descarte de água.



Fonte: GOMES; COSTA, 2009

De acordo com Arai (2010), a formação de uma incrustação requer a ocorrência de três fatores. São eles: supersaturação, nucleação e o tempo de contato. A supersaturação ocorre quando a concentração do soluto na solução é mais elevada que a concentração de equilíbrio para este soluto (BROWN *et al.*, 2016). A nucleação é o início do processo de precipitação. Pode-se entender este processo como a formação de pequenos núcleos compostos pelo soluto da ordem de 1 a 100 nanômetros, em uma fase diferente da fase da solução. De acordo com Yoreo e Vekilov (2003), a tendência destes núcleos recém formados é de se solubilizar, porém, ao atingirem um tamanho crítico, estes se tornam energeticamente favoráveis a crescer. Por fim, o tempo de contato, por definição, é o tempo necessário para que as trocas moleculares ou iônicas entre a superfície do núcleo e solução atinjam o equilíbrio e favoreçam que os núcleos atinjam o tamanho crítico.

3.7 Solubilidade de Sais

O entendimento da solubilidade dos sais é de suma importância para estimar seu potencial de incrustação. Para que um composto iônico se solubilize, é

necessário que a força de atração eletrostática entre os íons do retículo cristalino seja superada, seguido da solvatação das espécies iônicas que compõem o sal (ANDRADE; SILVA; MARTINS, 2004; ARAI, 2010).

Conforme apontado por Silva, Martins e Andrade (2004), a entalpia de dissolução influencia fortemente a capacidade de um sal de se dissolver em água, e representa o calor envolvido na dissolução de um soluto em um dado solvente à pressão constante.

Brown (2016, p. 560), em seu livro Química: a ciência central, especifica as interações intermoleculares que regem o processo de solubilização de um determinado soluto. A primeira delas é a interação entre as partículas do próprio soluto, que deve ser superada para que as mesmas se dispersem no solvente. A segunda interação é a que ocorre entre as moléculas do solvente, que devem ser superadas para acomodação das partículas do soluto. Já a terceira interação ocorre entre as partículas do soluto e as moléculas de solvente conforme se misturam.

A energia resultante do processo de solubilização de um sal pode ser determinada pelo balanço energético das etapas de formação da solução, conforme apontado na equação 1.

$$\Delta_{\text{sol}}H = \Delta H(\text{soluto-solvente}) + \Delta H(\text{soluto-soluto}) + \Delta H(\text{solvente-solvente}) \quad (1)$$

3.8 Carbonato de cálcio

3.8.1 Características gerais

Cristais de carbonato de cálcio (CaCO_3) são amplamente usados na indústria, tendo aplicações, por exemplo, como agente branqueador na indústria de papel, tintas e cosméticos (MURYANTO *et al*, 2014), ou como fluxantes na indústria metalúrgica (LUZ; LINS, 2008).

É encontrado naturalmente em rochas calcárias, nas formas de Vaterita, Aragonita e Calcita, sendo esta última mais comum devido à maior estabilidade termodinâmica de sua estrutura cristalina (LUZ; LINS, 2008). O CaCO_3 também é um dos constituintes majoritários das conchas e carapaças de diversas espécies de animais marinhos, assim como de estruturas inorgânicas dos recifes de coral. Na Figura 2, pode-se ver as placas de carbonato de cálcio características da *Emiliana huxleyi*, uma espécie de fitoplâncton (LUZ; LINS, 2008; MURYANTO *et al*, 2014).

Figura 02 – *Emiliana huxleyi*, organismo marinho unicelular apresentando estruturas externas compostas por CaCO_3 .

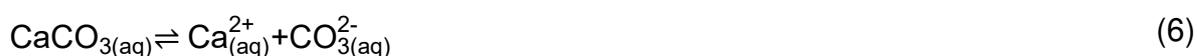


Fonte: Adaptado de Yoreo e Vekilov (2003)

3.8.2 Equilíbrio no transporte de carbono

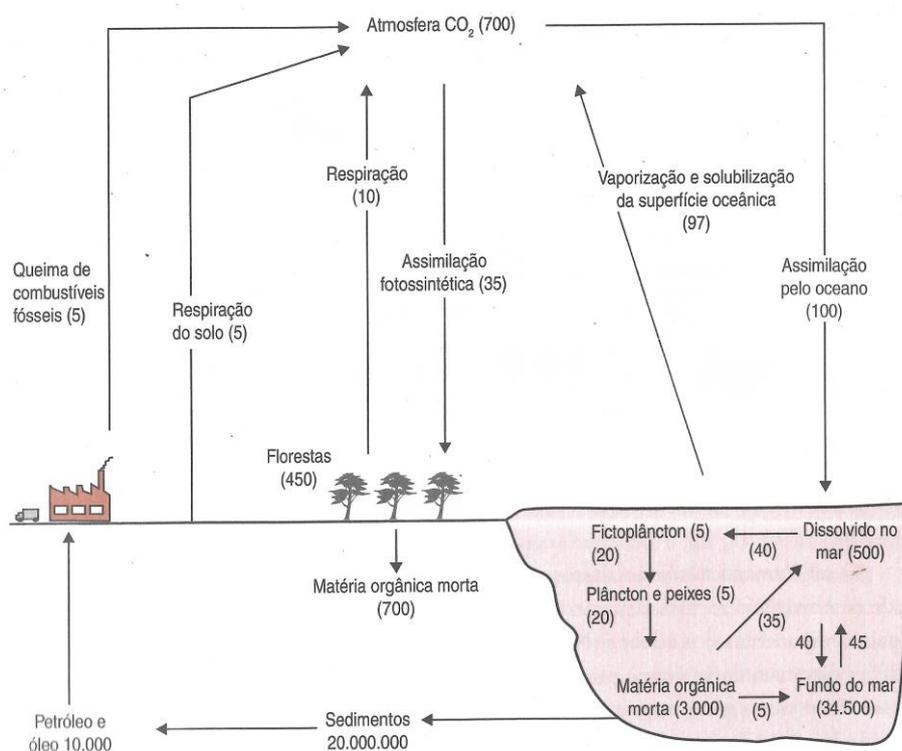
Uma sequência de processos de transformações envolvendo reações químicas ou mudanças de fase, passando por diversos ecossistemas, é denominada de Ciclo Biogeoquímico. Dentre os Ciclos biogeoquímicos mais importantes conhecidos, se encontra o ciclo do carbono (CARDOSO; ROCHA; ROSA, 2009).

O transporte do carbono entre a atmosfera, hidrosfera e litosfera se dá principalmente pelos compostos CO_2 , CO_3^{2-} e HCO_3^- . As principais reações que envolvem as transformações destas espécies químicas são as reações 1-6:



A utilização de combustíveis fósseis libera grandes quantidades de gás carbônico na atmosfera. De acordo com Rocha, Rosa e Cardoso (2009), estima-se que no início da década de 90, a emissão de CO_2 apenas pelo processo de combustão foi da ordem de 6,2 Gt. O aumento da concentração de CO_2 na atmosfera influencia diretamente no equilíbrio químico envolvido no Ciclo Biogeoquímico do carbono, especialmente o equilíbrio ilustrado na reação 3. A Figura 3, página 17, esquematiza de maneira geral o ciclo biogeoquímico do carbono no planeta, assim como a quantidade média de massa de carbono armazenados em cada componente do ciclo.

Figura 3 – Ciclo Biogeoquímico do carbono no planeta. As unidades de massa estão em Tg.



Fonte: Cardoso, Rocha e Rosa (2009)

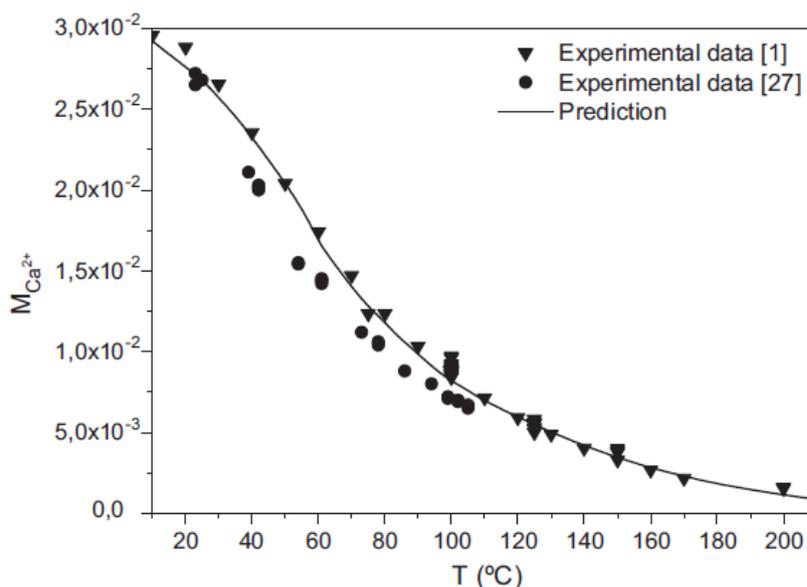
Observa-se que um aumento na concentração de CO_2 implicará em um aumento na formação de ácido carbônico (reação 3). Uma vez que o ácido carbônico se dissocie, ocorrerá um aumento na concentração do íon hidrônio, que por sua vez irá se ligar aos íons CO_3^{2-} em solução. Por fim, naturalmente em busca de atingir um novo equilíbrio, as reações 5 e 6 são ambas deslocadas para a esquerda, provocando a solubilização do carbonato de cálcio nos oceanos. Estas transformações são regidas pela Lei de Le Châtelier (BROWN *et al*, 2016).

Conforme apontado na seção 3.8.1, o CaCO_3 é o componente majoritário da carapaça de diversos animais marinhos. Portanto, a acidificação dos oceanos devido à maior concentração de CO_2 atmosférico dificulta a fixação de carbono na forma de CaCO_3 por organismos como fitoplanctons, moluscos, crustáceos ou corais (VALENTIN, 2008).

3.8.3 Solubilidade do CaCO_3

A constante termodinâmica do produto de solubilidade, K_{ps} , pode ser calculada multiplicando-se o coeficiente de atividade dos íons que compõem o sal. O CaCO_3 possui um K_{ps} , a 25 °C, de $4.5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ (MARTELL; SMITH, 1976) e uma solubilidade de $0,013 \text{ g L}^{-1}$ (NIA, 2010). Pode-se observar que o baixo valor de solubilidade é uma das razões para este sal ser um dos principais causadores de incrustações em sistemas industriais e de tubulação. Ao contrário da maioria dos compostos iônicos, a solubilidade do CaCO_3 é inversamente proporcional à temperatura, conforme se pode observar na Figura 4.

Figura 4 – Influência da temperatura na solubilidade do CaCO_3 , representada pela concentração de Ca^{2+} .



Fonte: Coto *et al* (2012)

3.9 Parâmetros físico-químicos na análise de água

3.9.1 Índices de saturação de CaCO_3

O índice de saturação (IS) de carbonato de cálcio é utilizado para avaliar a tendência da água de formar incrustações, ou solubilizá-las (BAIRD; EATON; RICE, 2017). A fim de se calcular o IS, os valores de alcalinidade total, cálcio total, pH e temperatura devem ser determinados, assim como a determinação ou estimativa da força iônica.

Têm-se como supersaturada uma água cujo IS é maior que zero. Se este índice for menor que zero, a água está insaturada. Quando IS é igual a zero, a água em questão está saturada, ou seja, o equilíbrio de solubilidade da espécie iônica em questão foi atingido. (BAIRD; EATON; RICE, 2017). O IS é determinado pela equação 2.

$$\text{IS} = \text{pH} - \text{pH}_s \quad (2)$$

Onde pH se refere ao pH medido e pH_s se refere ao pH da água, se estivesse em equilíbrio com CaCO_3 nas concentrações de Cálcio e Bicarbonato existentes. Determina-se o valor de pH_s através da equação 3.

$$\text{pH}_s = \text{pK}_2 - \text{pK}_s + \text{p}[\text{Ca}^{2+}] + \text{p}[\text{HCO}_3^-] + 5\text{p}f_m \quad (3)$$

Onde K_2 é a segunda constante de dissociação do ácido carbônico; K_s é o produto de solubilidade para CaCO_3 ; $[\text{Ca}^{2+}]$ é a concentração de Cálcio em mol L^{-1} ; $[\text{HCO}_3^-]$ é a concentração de bicarbonato em equivalente L^{-1} e f_m é o coeficiente de atividade das espécies iônicas.

A condutividade de uma amostra está diretamente relacionada com a concentração de íons em solução. Dessa forma, quando uma análise mineralógica não está disponível, a força iônica (I) poderá ser estimada pela equação 4, determinada experimentalmente por Russell (1976) em seu trabalho, onde k é a condutividade, e com seu valor pode-se calcular o coeficiente de atividade das espécies iônicas na solução pela equação 5, página 20.

$$I = 1,6 \times 10^{-5} k \quad (4)$$

$$pf_m = 1,82 \times 10^6 (ET)^{-1,5} \left[\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3I \right] \quad (5)$$

Onde T é a temperatura e E é a constante dielétrica da água. O valor da constante dielétrica da água varia com a temperatura, podendo ser estimada, de acordo com Randtke (2011), pela equação 6, apresentando resultados com margem de erro relativamente baixas, entre 0,013 e 0,025%.

$$E = 308,67 e^{-0,0045976(T)} \quad (6)$$

Onde T é a temperatura da água, em Kelvin.

O valor da segunda constante de dissociação do ácido carbônico (K_2) pode ser calculado, de acordo com Baird, Eaton e Rice (2017), pela equação 7:

$$pK_2 = 107,88771 + 0,03252849 T - \frac{5151,79}{T} - 38,92561 \log_{10} T + \frac{563713,9}{T^2} \quad (7)$$

Uma vez que a calcita é a forma cristalina mais estável do CaCO_3 , e a mais comum de ser encontrada em fontes de água, pode-se utilizar a constante do produto de solubilidade deste cristal (K_{sc}) para cálculo do pH_s . Segundo os autores, seu valor depende da temperatura e pode ser calculado pela equação 8.

$$pK_{sc} = 171,9065 + 0,077993 T - 2 \frac{839,319}{T} - 71,595 \log_{10} T \quad (8)$$

A concentração de bicarbonato pode ser calculada pela equação 9, onde usa-se o valor de alcalinidade total da amostra, em equivalentes/L, e leva-se em consideração a influência de outros íons em solução.

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{\text{Alc}_t - \text{Alc}_0 + 10^{(pf_m - \text{pH})} - 10^{(\text{pH} + pf_m - pK_w)}}{1 + 2 \times 10^{(\text{pH} + 3pf - pK_2)}} \quad (9)$$

Onde Alc_t é alcalinidade total; Alc_0 é alcalinidade contribuída por outras espécies presentes, como HS^- e HPO_4^{2-} e K_w é a constante de dissociação da água, definida pela equação 10. Devido à falta de conhecimento das espécies que influenciam o valor de Alc_0 , seu valor foi omitido da equação. A Tabela 1 recolhe dados das variáveis calculados para diferentes temperaturas.

$$pK_w = \frac{4470.99}{T} + 0.017060 T - 6.0875 \quad (10)$$

Tabela 01 – Valores da segunda constante de dissociação do ácido carbônico, da constante de solubilidade da calcita, da constante do produto iônico da água e da constante eletrostática da água calculados para diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	pK ₂	pK _s	pK _w	E
0	10,63	8,38	14,94	87,921
5	10,55	8,39	14,73	85,923
10	10,49	8,41	14,53	83,970
15	10,43	8,43	14,34	82,062
20	10,38	8,45	14,17	80,197
25	10,33	8,48	13,99	78,374
30	10,29	8,51	13,83	76,593
35	10,25	8,54	13,68	74,853
40	10,22	8,58	13,53	73,152
45	10,20	8,62	13,39	71,489
50	10,17	8,66	13,26	69,865

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.9.2 Alcalinidade

De acordo com Baird, Eaton e Rice (2017), a alcalinidade de uma água é sua capacidade de neutralizar ácidos. É a soma de todas as bases tituláveis da amostra. Em muitas amostras de água superficiais, o valor da alcalinidade é determinado principalmente em função dos íons hidróxido, carbonato e bicarbonato, portanto é tido como um indicador da concentração destas espécies iônicas, e é expressa em mg de $CaCO_3$ por litro. Boratos, fosfatos, silicatos ou outras bases, se presentes, podem também contribuir com o valor de alcalinidade. As principais

reações químicas que gerem a alcalinidade causada pelas espécies iônicas citadas, são as reações 7, 8 e 9.



Conforme ilustrado na Tabela 2, a alcalinidade pode ocorrer devido apenas ao hidróxido, apenas ao bicarbonato, ou devido à mistura de duas ou três destas espécies.

Tabela 2 – Relação entre espécies responsáveis pela alcalinidade em uma solução e valor de alcalinidade parcial e total medido.

Resultado da titulação	Alcalinidade de Hidróxidos (mgCaCO ₃)	Alcalinidade de Carbonatos (mgCaCO ₃)	Concentração de Bicarbonato (mgCaCO ₃)
P* = 0	0	0	T
P < 0,5 T**	0	2P	T – 2P
P = 0,5 T	0	2P	0
P > 0,5 T	2P-T	2(T – P)	0
P = T	T	0	0

*P = Alcalinidade Parcial; **T = Alcalinidade total.

Fonte: adaptado de Baird, Eaton e Rice (2017)

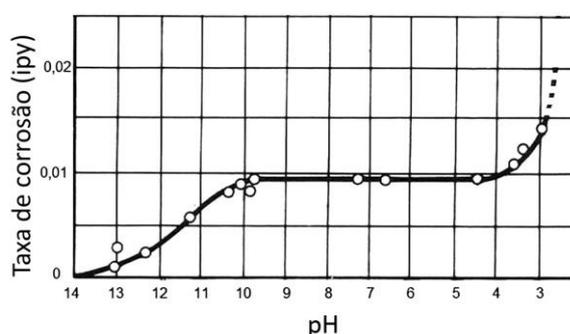
3.9.3 pH

O pH, ou potencial hidrogeniônico, foi adotado por Sørensen em 1909 como uma alternativa a escrever números com fatores de potências negativas de 10 (HISTORICAL BIOGRAPHIES, 2021). Assim, é definido matematicamente com sendo o logaritmo do inverso da concentração dos íons H⁺, conforme a equação 11.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad (11)$$

Conforme as reações 4 e 5, supracitadas no item 3.8.2, altos valores de pH podem contribuir para a formação de incrustações compostas por CaCO_3 e, de maneira análoga, de acordo com Maia *et al*, 2015, valores mais baixos de pH provocam um aumento na taxa de corrosão em materiais metálicos, como o ferro, conforme se observa na Figura 5.

Figura 5 – Correlação entre pH e taxa de corrosão.



Fonte: Gentil, 2011

3.9.4 Condutividade

Condutividade (k) é a medida da capacidade de uma solução aquosa de conduzir uma corrente elétrica. Esta habilidade depende da presença de íons, de sua concentração, mobilidade, valência e temperatura durante a medida (BAIRD; EATON; RICE, 2017). A equação 12 mostra que o inverso da resistência (R) é a grandeza conhecida como condutância (G):

$$G = \frac{1}{R} \quad (12)$$

Para a determinação da condutividade, deve-se medir a condutância de uma solução (G) utilizando-se dois eletrodos fixos espacialmente e quimicamente inertes. A condutância é diretamente proporcional à área (A) dos eletrodos e inversamente proporcional à distância (L) entre eles, conforme a equação 13, página 24. Dessa forma, encontra-se uma constante de proporcionalidade entre as três

variáveis, sendo esta constante k a condutância específica, ou condutividade da solução, e pode ser expressa em $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ou S cm^{-1} (BAIRD; EATON; RICE, 2017).

$$G = k \left(\frac{A}{L} \right) \quad (13)$$

3.9.5 Cálcio

De acordo com Baird, Eaton e Rice (2017), a abundância de cálcio na crosta terrestre é de, em média, 4,9%. A concentração do cálcio, somada à do magnésio, costuma definir o nível de dureza da água.

Os autores também afirmam que, quando moléculas do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) ou seu sal sódico, um agente quelante, é adicionado em uma amostra de água contendo cálcio e magnésio, este se liga primeiramente ao cálcio conforme a reação 10, formando o complexo Ca-EDTA, conforme ilustrado na figura 6, página 25. Se o pH da amostra for alto o suficiente, o magnésio irá precipitar na forma de MgOH, assim a concentração de cálcio pode ser determinada diretamente, utilizando-se um indicador adequado às condições de pH do meio reacional. Purpurato de amônio (murexida) é um indicador adequado para as condições em questão, segundo os autores.

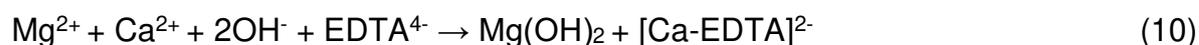
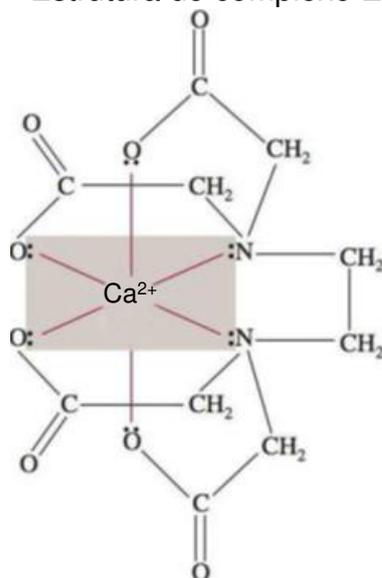


Figura 6 – Estrutura do complexo EDTA-Ca



Fonte: Adaptado de Chang e Goldsby (2013)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas 80 amostras de água em 14 localidades do estado do Ceará de acordo com o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA, 2011). Todas as amostras foram armazenadas em um freezer entre 2 e 8 °C até o momento da análise. As análises físico-químicas realizadas foram as de Alcalinidade Total, Condutividade, Cálcio e pH, seguindo as metodologias recomendadas pelo Standard Methods: for the examination of water and waste water (BAIRD, EATON E RICE, 2017).

4.1 Alcalinidade Total

Utilizando uma pipeta volumétrica, transferiu-se uma alíquota de 50 mL de cada uma das amostras para erlenmeyers de 250 mL. A cada um dos erlenmeyers, foram adicionadas 9 gotas de uma solução do indicador alaranjado de metila na concentração de 0,1%. Após agitação, realizou-se uma titulação com uma solução 0,02 N de ácido sulfúrico até que a coloração da solução mudasse de amarelo para laranja, evidenciando o ponto de viragem. Registrou-se o volume de H₂SO₄ 0,02 N gasto. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

O resultado da análise é expresso em mg de CaCO_3 e pode ser obtido pela equação 14, onde AT é a alcalinidade total, V_2 é o volume de H_2SO_4 0,02 N gasto na titulação, f é o fator de correção da solução de ácido sulfúrico e A o volume da amostra em mL.

$$AT = (V_2 f 1000)/A \quad (14)$$

4.2 Medida da condutividade

Para a medida de condutividade das amostras, utilizou-se um condutímetro da marca DIGIMED. Primeiramente, o equipamento foi calibrado com uma solução de condutividade de $1412 \mu\text{S cm}^{-1}$. Após a calibração, lavou-se o eletrodo com água destilada e o excesso de água foi removido com papel-toalha. Inseriu-se o eletrodo limpo na amostra, e registrou-se o valor de condutividade medido. Entre cada amostra realizou-se uma nova lavagem do eletrodo com água destilada.

4.3 Medida da concentração de Ca^{2+}

Observou-se nos registros de condutividade realizados previamente quais amostras possuíam condutividade com valor superior à $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$. Para amostras com condutividade superior a este valor, utilizou-se uma alíquota de 10 mL para a realização da análise de Cálcio. Para as amostras com valor inferior ao limite determinado, utilizou-se uma alíquota de 50 mL.

Após as amostras serem transferidas com pipetas volumétricas de 10 e 50 mL para erlenmeyers de 250 mL, adicionou-se 2,0 mL uma solução de hidróxido de sódio com concentração de 10% com pipeta graduada. Em seguida, uma pitada de murexida foi adicionada aos erlenmeyers.

As amostras foram tituladas com solução de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) 0,01 M até que se observasse uma mudança de coloração do rosa para lilás. O valor de EDTA 0,01 M gasto foi registrado para o cálculo dos resultados, utilizando a equação 15, onde V é o volume de EDTA 0,01 M gasto na titulação, f o fator de correção da solução titulante, e A o volume da amostra em mL. Todas as análises foram realizadas em duplicatas.

$$\text{mgCa}^{2+} = (V f 400)/A \quad (15)$$

4.4 Medida do pH

Um pHmetro da marca Logen Scientifics foi utilizado para a realização das medidas de pH. Calibrou-se o instrumento utilizando-se duas soluções tampão de pH 4,0 e 7,0. Após a calibração e limpeza do eletrodo com água destilada, o mesmo foi inserido na amostra e aguardou-se até a estabilização do leitor do equipamento. Registrou-se o valor do pH.

4.5 Estimativa do índice de Saturação de CaCO_3

Utilizando as equações 2 a 10, supracitadas no item 8.1, e aplicando nestas os valores das análises realizadas anteriormente, obteve-se os valores estimados para os índices de saturação do carbonato de cálcio nas amostras. Os cálculos foram realizados utilizando o software Excel 2019 (Microsoft). Para as grandezas cujos valores dependem da temperatura, tais como as equações 6 a 8 e 10, supracitadas no item 8.1, os cálculos foram realizados em conformidade com as Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP), portanto os valores obtidos são referentes a uma temperatura de 25° C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estão organizados na Tabela 3 os valores obtidos através dos ensaios físico-químicos realizados para as 80 amostras coletadas.

Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos calculados para as amostras de águas subterrâneas do estado do Ceará.

(continua)

Amostra	pH	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Alcalinidade (mgCaCO_3/L)	Cálcio ($\text{mgCa}^{+2}/\text{L}$)
1	7,6 \pm 0,035	3215 \pm 49,497	458,6 \pm 0,141	140,9 \pm 0,099
2	7,8 \pm 0,042	1711 \pm 7,071	358,7 \pm 0,000	84,2 \pm 0,212
3	7,5 \pm 0,021	2360 \pm 14,142	315,9 \pm 0,141	93,3 \pm 0,085
4	7,5 \pm 0,014	943,5 \pm 24,749	139,6 \pm 0,071	31,4 \pm 0,64
5	7,3 \pm 0,021	1084,5 \pm 14,849	173,2 \pm 0,000	34,7 \pm 0,035
6	7,3 \pm 0,042	2210 \pm 42,426	267,0 \pm 0,141	157,6 \pm 0,042
7	7,9 \pm 0,028	1093 \pm 11,314	373,0 \pm 0,141	37,1 \pm 0,035
8	8,1 \pm 0,021	3290 \pm 70,711	300,6 \pm 0,212	229,9 \pm 0,113
9	7,6 \pm 0,057	2955 \pm 7,071	407,6 \pm 0,283	150,1 \pm 0,042
10	7,5 \pm 0,035	3455 \pm 49,497	265,0 \pm 0,141	232,8 \pm 0,092
11	7,9 \pm 0,035	1229 \pm 5,657	445,3 \pm 0,141	68,3 \pm 0,042
12	8,0 \pm 0,028	3555 \pm 63,64	349,6 \pm 0,071	259,6 \pm 0,042
13	8,3 \pm 0,035	7195 \pm 0,092	349,6 \pm 0,212	259,2 \pm 0,078
14	8,2 \pm 0,042	1675 \pm 50,912	234,4 \pm 0,071	93,3 \pm 0,057
15	7,8 \pm 0,014	6120 \pm 84,853	341,4 \pm 0,071	260,2 \pm 0,035
16	8,1 \pm 0,021	1606 \pm 12,021	244,6 \pm 0,141	70,7 \pm 0,021
17	8,3 \pm 0,021	1354,5 \pm 12,021	114,1 \pm 0,141	54,2 \pm 0,021
18	7,9 \pm 0,021	1603,5 \pm 9,192	128,4 \pm 0,000	237 \pm 0,071
19	8,0 \pm 0,057	4775 \pm 63,64	336,3 \pm 0,141	169,7 \pm 0,078
20	8,1 \pm 0,014	1315 \pm 15,556	270,1 \pm 0,071	101,6 \pm 0,085
21	8,2 \pm 0,014	1733,5 \pm 48,79	180,4 \pm 0,354	129,4 \pm 0,071
22	8,2 \pm 0,014	771,5 \pm 33,234	191,6 \pm 0,141	17,9 \pm 0,028
23	7,7 \pm 0,028	956,5 \pm 12,021	304,7 \pm 0,071	35 \pm 0,205
24	7,5 \pm 0,014	660,5 \pm 6,364	447,4 \pm 0,071	33,8 \pm 0,071
25	7,0 \pm 0,085	1193,5 \pm 10,607	391,3 \pm 0,000	89,3 \pm 0,127
26	7,1 \pm 0,028	4385 \pm 63,64	1583,0 \pm 0,071	59,1 \pm 0,028
27	7,5 \pm 0,042	2460 \pm 28,284	319,0 \pm 0,071	197,3 \pm 0,028
28	8,2 \pm 0,021	2500 \pm 14,142	235,4 \pm 0,000	76,6 \pm 0,085
29	7,9 \pm 0,014	5205 \pm 21,213	145,7 \pm 0,071	285,6 \pm 0,007
30	7,0 \pm 0,028	2910 \pm 28,284	260,9 \pm 0,000	216,0 \pm 0,028
31	8,3 \pm 0,021	1939,5 \pm 77,075	131,5 \pm 0,071	45,9 \pm 0,021

(continuação)

Amostra	pH	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Alcalinidade (mgCaCO_3/L)	Cálcio ($\text{mgCa}^{+2}/\text{L}$)
32	7,9 \pm 0,014	5725 \pm 63,64	127,4 \pm 0,071	263,0 \pm 0,092
33	7,0 \pm 0,057	8930 \pm 127,279	229,3 \pm 0,071	467,7 \pm 0,198
34	7,0 \pm 0,049	6000 \pm 155,563	260,9 \pm 0,141	534,2 \pm 0,007
35	7,1 \pm 0,064	6390 \pm 197,99	160,0 \pm 0,071	333,3 \pm 2,114
36	7,5 \pm 0,078	9360 \pm 141,421	326,1 \pm 0,000	266,8 \pm 0,255
37	7,4 \pm 0,014	5160 \pm 42,426	245,6 \pm 0,212	140,7 \pm 0,007
38	7,0 \pm 0,085	10080 \pm 98,995	228,3 \pm 0,000	451,2 \pm 0,007
39	7,1 \pm 0,127	13005 \pm 106,066	362,8 \pm 0,000	355,5 \pm 0,021
40	6,8 \pm 0,028	649 \pm 16,971	228,3 \pm 0,141	41,1 \pm 0,057
41	6,9 \pm 0,134	2200 \pm 42,426	413,8 \pm 0,000	168,9 \pm 0,007
42	7,1 \pm 0,064	714 \pm 11,314	204,8 \pm 0,354	39,5 \pm 0,106
43	7,2 \pm 0,099	656,5 \pm 0,707	201,8 \pm 0,000	34,9 \pm 0,014
44	6,7 \pm 0,085	2465 \pm 35,355	366,9 \pm 0,141	214,8 \pm 0,325
45	6,8 \pm 0,071	498,5 \pm 0,707	199,7 \pm 0,000	31,1 \pm 0,028
46	6,7 \pm 0,042	2460 \pm 42,426	285,3 \pm 0,141	239,6 \pm 0,12
47	7,3 \pm 0,007	1258,5 \pm 2,121	118,2 \pm 6,93	86,7 \pm 0,049
48	8,0 \pm 0,007	517 \pm 206,475	209,9 \pm 0,000	23,7 \pm 0,226
49	7,6 \pm 0,007	658,5 \pm 9,192	231,3 \pm 0,212	42,7 \pm 0,078
50	7,0 \pm 0,000	1633,5 \pm 41,719	340,4 \pm 0,141	109,6 \pm 0,141
51	7,2 \pm 0,049	560,5 \pm 6,364	209,9 \pm 0,141	45,3 \pm 0,049
52	7,3 \pm 0,078	4915 \pm 21,213	170,2 \pm 0,212	185,4 \pm 0,085
53	7,6 \pm 0,028	1250 \pm 2,828	143,7 \pm 0,071	93,5 \pm 0,318
54	7,4 \pm 0,042	2510 \pm 84,853	249,7 \pm 0,212	188,8 \pm 0,177
55	7,7 \pm 0,021	2205 \pm 77,782	122,3 \pm 0,212	130,4 \pm 0,332
56	7,6 \pm 0,042	1796 \pm 0,141	200,8 \pm 0,071	109,8 \pm 0,078
57	7,7 \pm 0,028	770,5 \pm 4,95	246,6 \pm 0,141	15,4 \pm 0,141
58	7,6 \pm 0,049	602,5 \pm 20,506	288,4 \pm 0,000	34,3 \pm 0,071
59	7,3 \pm 0,007	1123,5 \pm 3,536	299,6 \pm 0,141	101,4 \pm 0,049
60	7,2 \pm 0,028	4340 \pm 70,711	200,8 \pm 0,283	329,1 \pm 0,382
61	7,3 \pm 0,092	2480 \pm 42,426	188,5 \pm 0,212	121,3 \pm 0,007
62	7,3 \pm 0,085	3610 \pm 14,142	185,5 \pm 0,141	142,5 \pm 0,212
63	7,4 \pm 0,042	1537,5 \pm 2,121	292,5 \pm 0,071	117,1 \pm 0,014
64	7,3 \pm 0,049	2070 \pm 42,426	199,7 \pm 0,283	182,8 \pm 0,219
65	7,4 \pm 0,078	1317,5 \pm 26,163	114,1 \pm 0,000	34,5 \pm 0,198
66	7,4 \pm 0,092	1687,5 \pm 9,192	399,5 \pm 0,141	59,0 \pm 0,12
67	7,5 \pm 0,106	1922 \pm 8,485	268,0 \pm 0,071	116,5 \pm 0,191
68	7,6 \pm 0,049	772 \pm 15,556	147,8 \pm 0,071	28,4 \pm 0,127
69	7,7 \pm 0,028	1141,5 \pm 19,092	143,7 \pm 0,212	56,4 \pm 0,028
70	7,6 \pm 0,064	2300 \pm 28,284	85,6 \pm 0,283	134,8 \pm 0,29
71	7,3 \pm 0,064	7215 \pm 106,066	211,0 \pm 0,071	510,9 \pm 0,24
72	7,1 \pm 0,085	5240 \pm 113,137	145,7 \pm 0,071	295 \pm 0,198
73	7,2 \pm 0,035	2910 \pm 0,000	418,9 \pm 0,071	575,8 \pm 0,219
74	7,4 \pm 0,049	10970 \pm 268,701	449,4 \pm 0,212	275,7 \pm 0,021

(conclusão)

Amostra	pH	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Alcalinidade (mgCaCO_3/L)	Cálcio ($\text{mgCa}^{2+}/\text{L}$)
75	7,7 \pm 0,000	6165 \pm 120,208	302,7 \pm 0,071	262,2 \pm 0,007
76	7,9 \pm 0,085	2635 \pm 91,924	223,2 \pm 0,071	116,1 \pm 0,035
77	8,2 \pm 0,021	524 \pm 1,414	230,3 \pm 0,000	45,7 \pm 0,000
78	8,0 \pm 0,021	821,5 \pm 19,092	264,5 \pm 0,389	54,5 \pm 0,021
79	7,8 \pm 0,049	1691 \pm 4,243	309,8 \pm 0,000	123,3 \pm 0,007
80	6,8 \pm 0,092	2255 \pm 7,071	102,9 \pm 0,071	192,1 \pm 0,014

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores de pH obtidos variaram entre 6,7 e 8,3, enquanto os de condutividade variaram entre 498,5 $\mu\text{S/cm}$ e 13005,0 $\mu\text{S/cm}$, os de alcalinidade total variaram entre 85,6 mgCaCO_3/L e 1583,0 mgCaCO_3/L , e a concentração de Ca^{2+} variou entre 15,4 mg/L e 575,8 mg/L .

A fim de se calcular o índice de saturação para cada uma das amostras coletadas, os valores presentes na tabela 3 foram aplicados nas equações 3, 4, 5 e 9 para se obter o valor das variáveis necessárias. Os resultados obtidos se encontram na Tabela 4, assim como resultados experimentais convertidos. Os parâmetros pK_2 , pK_w , pK_s e E, cujos valores variam apenas com a temperatura, foram calculados para 25 °C através das equações 6, 7, 8 e 10, e se encontram na Tabela 5.

Tabela 4 – Variáveis necessárias para o cálculo do índice de saturação.

(continua)

Amostra	I (mol L^{-1})	$\text{p}f_m$	Alc. total (eq. L^{-1})	Cálcio (mol L^{-1})	HCO_3^- (eq. L^{-1})	pH_s
1	0,051	0,016	9,17 $\times 10^{-3}$	3,52 $\times 10^{-3}$	7,30 $\times 10^{-3}$	6,51
2	0,027	-0,006	7,17 $\times 10^{-3}$	2,10 $\times 10^{-3}$	5,10 $\times 10^{-3}$	6,78
3	0,038	0,005	6,32 $\times 10^{-3}$	2,33 $\times 10^{-3}$	5,25 $\times 10^{-3}$	6,77
4	0,015	-0,022	2,79 $\times 10^{-3}$	7,83 $\times 10^{-3}$	2,32 $\times 10^{-3}$	7,47
5	0,017	-0,019	3,46 $\times 10^{-3}$	8,66 $\times 10^{-3}$	3,07 $\times 10^{-3}$	7,32
6	0,035	0,003	5,34 $\times 10^{-3}$	3,93 $\times 10^{-3}$	4,73 $\times 10^{-3}$	6,58
7	0,017	-0,018	7,46 $\times 10^{-3}$	9,26 $\times 10^{-3}$	4,94 $\times 10^{-3}$	7,08
8	0,053	0,017	6,01 $\times 10^{-3}$	5,74 $\times 10^{-3}$	3,32 $\times 10^{-3}$	6,64
9	0,047	0,013	8,15 $\times 10^{-3}$	3,75 $\times 10^{-3}$	6,49 $\times 10^{-3}$	6,52
10	0,055	0,019	5,30 $\times 10^{-3}$	5,81 $\times 10^{-3}$	4,40 $\times 10^{-3}$	6,52
11	0,020	-0,015	8,91 $\times 10^{-3}$	1,70 $\times 10^{-3}$	5,89 $\times 10^{-3}$	6,76
12	0,057	0,020	6,99 $\times 10^{-3}$	6,48 $\times 10^{-3}$	4,25 $\times 10^{-3}$	6,50
13	0,115	0,051	6,99 $\times 10^{-3}$	6,47 $\times 10^{-3}$	3,06 $\times 10^{-3}$	6,80
14	0,027	-0,006	4,69 $\times 10^{-3}$	2,33 $\times 10^{-3}$	2,32 $\times 10^{-3}$	7,07
15	0,098	0,044	6,83 $\times 10^{-3}$	6,49 $\times 10^{-3}$	4,86 $\times 10^{-3}$	6,56

(continuação)

Amostra	I (mol L ⁻¹)	p <i>f</i> _m	Alc. total (eq. L ⁻¹)	Cálcio (mol L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ (eq. L ⁻¹)	pH _s
16	0,026	-0,007	4,89x10 ⁻³	1,76x10 ⁻³	2,70x10 ⁻³	7,12
17	0,022	-0,012	2,28x10 ⁻³	1,35x10 ⁻³	9,99x10 ⁻⁴	7,64
18	0,026	-0,008	2,57x10 ⁻³	5,91x10 ⁻³	1,70x10 ⁻³	6,80
19	0,076	0,032	6,73x10 ⁻³	4,23x10 ⁻³	4,09x10 ⁻³	6,76
20	0,021	-0,013	5,40x10 ⁻³	2,54x10 ⁻³	2,98x10 ⁻³	6,89
21	0,028	-0,005	3,61x10 ⁻³	3,23x10 ⁻³	1,79x10 ⁻³	7,05
22	0,012	-0,027	3,83x10 ⁻³	4,47x10 ⁻⁴	1,90x10 ⁻³	7,77
23	0,015	-0,022	6,09x10 ⁻³	8,73x10 ⁻⁴	4,61x10 ⁻³	7,12
24	0,011	-0,030	8,95x10 ⁻³	8,43x10 ⁻⁴	7,44x10 ⁻³	6,89
25	0,019	-0,016	7,83x10 ⁻³	2,23x10 ⁻³	7,35x10 ⁻³	6,54
26	0,070	0,029	3,17x10 ⁻²	1,47x10 ⁻³	2,93x10 ⁻²	6,34
27	0,039	0,006	6,38x10 ⁻³	4,92x10 ⁻³	5,30x10 ⁻³	6,45
28	0,040	0,007	4,71x10 ⁻³	1,91x10 ⁻³	2,33x10 ⁻³	7,22
29	0,083	0,036	2,91x10 ⁻³	7,13x10 ⁻³	1,93x10 ⁻³	6,88
30	0,047	0,013	5,22x10 ⁻³	5,39x10 ⁻³	4,90x10 ⁻³	6,48
31	0,031	-0,002	2,63x10 ⁻³	1,15x10 ⁻³	1,15x10 ⁻³	7,71
32	0,092	0,040	2,55x10 ⁻³	6,56x10 ⁻³	1,69x10 ⁻³	6,99
33	0,143	0,062	4,59x10 ⁻³	1,17x10 ⁻²	4,31x10 ⁻³	6,44
34	0,096	0,043	5,22x10 ⁻³	1,33x10 ⁻²	4,90x10 ⁻³	6,23
35	0,102	0,046	3,20x10 ⁻³	8,32x10 ⁻³	2,96x10 ⁻³	6,67
36	0,150	0,064	6,52x10 ⁻³	6,66x10 ⁻³	5,42x10 ⁻³	6,60
37	0,083	0,036	4,91x10 ⁻³	3,51x10 ⁻³	4,23x10 ⁻³	6,84
38	0,161	0,068	4,57x10 ⁻³	1,13x10 ⁻²	4,29x10 ⁻³	6,49
39	0,208	0,082	7,26x10 ⁻³	8,87x10 ⁻³	6,71x10 ⁻³	6,47
40	0,010	-0,031	4,57x10 ⁻³	1,03x10 ⁻³	4,39x10 ⁻³	7,03
41	0,035	0,003	8,28x10 ⁻³	4,21x10 ⁻³	7,87x10 ⁻³	6,33
42	0,011	-0,029	4,10x10 ⁻³	9,86x10 ⁻⁴	3,79x10 ⁻³	7,12
43	0,011	-0,031	4,04x10 ⁻³	8,71x10 ⁻⁴	3,66x10 ⁻³	7,18
44	0,039	0,007	7,34x10 ⁻³	5,36x10 ⁻³	7,11x10 ⁻³	6,29
45	0,008	-0,036	3,99x10 ⁻³	7,76x10 ⁻⁴	3,84x10 ⁻³	7,18
46	0,039	0,006	5,71x10 ⁻³	5,98x10 ⁻³	5,53x10 ⁻³	6,35
47	0,020	-0,015	2,36x10 ⁻³	2,16x10 ⁻³	2,09x10 ⁻³	7,11
48	0,008	-0,035	4,20x10 ⁻³	5,91x10 ⁻⁴	2,55x10 ⁻³	7,48
49	0,011	-0,030	4,63x10 ⁻³	1,07x10 ⁻³	3,68x10 ⁻³	7,09
50	0,026	-0,007	6,81x10 ⁻³	2,73x10 ⁻³	6,40x10 ⁻³	6,56
51	0,009	-0,034	4,20x10 ⁻³	1,13x10 ⁻³	3,81x10 ⁻³	7,03
52	0,079	0,034	3,40x10 ⁻³	4,63x10 ⁻³	3,02x10 ⁻³	6,86
53	0,020	-0,015	2,87x10 ⁻³	2,33x10 ⁻³	2,29x10 ⁻³	7,04
54	0,040	0,007	4,99x10 ⁻³	4,71x10 ⁻³	4,30x10 ⁻³	6,57
55	0,035	0,003	2,45x10 ⁻³	3,25x10 ⁻³	1,85x10 ⁻³	7,07
56	0,029	-0,004	4,02x10 ⁻³	2,74x10 ⁻³	3,20x10 ⁻³	6,87
57	0,012	-0,027	4,93x10 ⁻³	3,84x10 ⁻⁴	3,73x10 ⁻³	7,55
58	0,010	-0,032	5,77x10 ⁻³	8,56x10 ⁻⁴	4,59x10 ⁻³	7,08

(conclusão)

Amostra	I (mol L ⁻¹)	p <i>f</i> _m	Alc. total (eq. L ⁻¹)	Cálcio (mol L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ (eq. L ⁻¹)	pH _s
59	0,018	-0,018	5,99x10 ⁻³	2,53x10 ⁻³	5,31x10 ⁻³	6,62
60	0,069	0,028	4,02x10 ⁻³	8,21x10 ⁻³	3,64x10 ⁻³	6,50
61	0,040	0,007	3,77x10 ⁻³	3,03x10 ⁻³	3,34x10 ⁻³	6,87
62	0,058	0,021	3,71x10 ⁻³	3,56x10 ⁻³	3,29x10 ⁻³	6,87
63	0,025	-0,009	5,85x10 ⁻³	2,92x10 ⁻³	5,04x10 ⁻³	6,62
64	0,033	0,001	3,99x10 ⁻³	4,56x10 ⁻³	3,54x10 ⁻³	6,63
65	0,021	-0,013	2,28x10 ⁻³	8,61x10 ⁻⁴	1,96x10 ⁻³	7,54
66	0,027	-0,006	7,99x10 ⁻³	1,47x10 ⁻³	6,88x10 ⁻³	6,80
67	0,031	-0,002	5,36x10 ⁻³	2,91x10 ⁻³	4,45x10 ⁻³	6,71
68	0,012	-0,027	2,96x10 ⁻³	7,09x10 ⁻⁴	2,35x10 ⁻³	7,48
69	0,018	-0,017	2,87x10 ⁻³	1,41x10 ⁻³	2,17x10 ⁻³	7,26
70	0,037	0,004	1,71x10 ⁻³	3,36x10 ⁻³	1,36x10 ⁻³	7,20
71	0,115	0,051	4,22x10 ⁻³	1,27x10 ⁻²	3,74x10 ⁻³	6,41
72	0,084	0,037	2,91x10 ⁻³	7,36x10 ⁻³	2,70x10 ⁻³	6,72
73	0,047	0,013	8,38x10 ⁻³	1,44x10 ⁻⁴	7,60x10 ⁻³	5,86
74	0,176	0,073	8,99x10 ⁻³	6,88x10 ⁻³	7,74x10 ⁻³	6,47
75	0,099	0,044	6,05x10 ⁻³	6,54x10 ⁻³	4,58x10 ⁻³	6,58
76	0,042	0,009	4,46x10 ⁻³	2,90x10 ⁻³	2,95x10 ⁻³	6,95
77	0,008	-0,035	4,61x10 ⁻³	1,14x10 ⁻³	2,28x10 ⁻³	7,25
78	0,013	-0,025	5,29x10 ⁻³	1,36x10 ⁻³	3,22x10 ⁻³	7,07
79	0,027	-0,006	6,20x10 ⁻³	3,08x10 ⁻³	4,41x10 ⁻³	6,67
80	0,036	0,003	2,06x10 ⁻³	4,79x10 ⁻³	1,98x10 ⁻³	6,88

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5 – Constantes necessárias para o cálculo do índice de saturação.

Constante	Valor (25 °C)
pK _w	13,995
pK ₂	10,329
pK _s	8,493
E	78,374

Fonte: Elaborado pelo autor.

O pH_s calculado para as amostras variou entre 5,86 e 7,77. Por fim, a equação 2, página 19, foi utilizada para se obter o índice de saturação de CaCO₃ das amostras. Os valores do IS calculados podem ser observados na tabela 6, página 33.

Tabela 6 – Índices de saturação de CaCO₃ das amostras coletadas.

Amostra	IS	Amostra	IS	Amostra	IS	Amostra	IS
1	1,09	21	1,15	41	0,57	61	0,43
2	1,02	22	0,43	42	-0,02	62	0,43
3	0,73	23	0,58	43	0,02	63	0,78
4	0,03	24	0,61	44	0,41	64	0,67
5	-0,02	25	0,46	45	-0,38	65	-0,14
6	0,72	26	0,76	46	0,35	66	0,60
7	0,82	27	1,05	47	0,19	67	0,79
8	1,46	28	0,98	48	0,52	68	0,12
9	1,08	29	1,02	49	0,51	69	0,44
10	0,98	30	0,52	50	0,44	70	0,40
11	1,14	31	0,59	51	0,17	71	0,89
12	1,50	32	0,91	52	0,44	72	0,38
13	1,50	33	0,56	53	0,56	73	1,34
14	1,13	34	0,77	54	0,83	74	0,93
15	1,24	35	0,43	55	0,63	75	1,12
16	0,98	36	0,90	56	0,73	76	0,95
17	0,66	37	0,56	57	0,15	77	0,95
18	1,10	38	0,51	58	0,52	78	0,93
19	1,24	39	0,63	59	0,68	79	1,13
20	1,21	40	-0,23	60	0,70	80	-0,08

Fonte: Elaborado pelo autor.

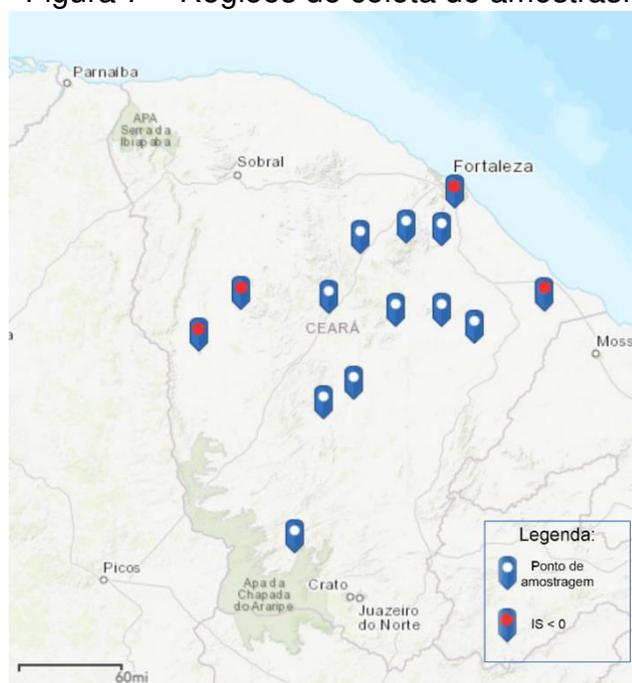
Observa-se que, das 80 amostras analisadas, 92,5% apresentaram um IS de CaCO₃ maior que zero, enquanto apenas 7,5% apresentaram o parâmetro menor que zero. Uma vez que, se o IS é maior que zero a água está supersaturada com CaCO₃, estes dados evidenciam a grande tendência de formação de incrustação em tubulações em sistemas de distribuição de água subterrânea no Ceará. A amostra 13, que apresentou o maior valor de pH dentre os valores obtidos experimentalmente, também apresentou o maior valor de IS, igual a 1,50.

A omissão da variável Alc_0 na equação 9, supracitada no item 3.9.1, pode ter interferido nos resultados obtidos, de forma que para que se obtenha um valor mais preciso de IS, é necessário ter um conhecimento qualitativo e quantitativo das espécies que possam neutralizar ácidos presentes na amostra. Além disso, considerou-se a concentração de Ca²⁺ obtida a partir da titulação da amostra com uma solução de EDTA 0,01 M. De acordo com Baird, Eaton e Rice (2017), íons Ca²⁺ complexados por compostos orgânicos naturalmente presentes em fontes de água naturais não estão disponíveis para a formação de CaCO₃, portanto, de acordo com

os autores, para resultados mais exatos a variável $[Ca^{2+}]$ na equação 3, item 3.9.1, deve ser a diferença entre a concentração de Ca^{2+} obtida experimentalmente e concentração de Ca^{2+} complexada por compostos orgânicos, exigindo um conhecimento mais aprofundado da composição da amostra.

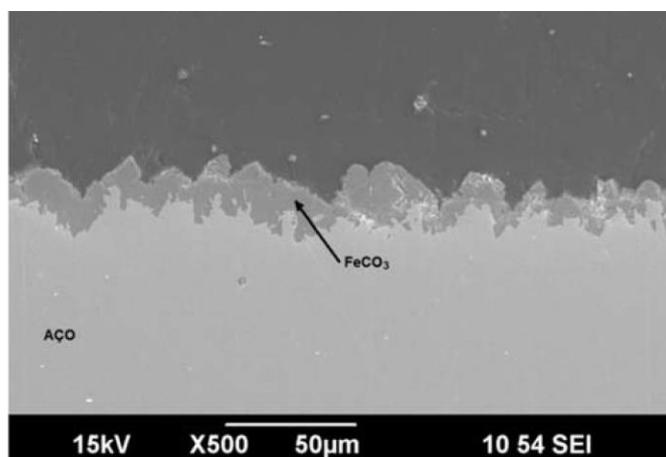
A Figura 7, mostra as regiões do estado onde as amostras foram coletadas, assim como aquelas nas quais uma ou mais amostras apresentaram IS menor que zero, destacadas em vermelho.

Figura 7 – Regiões de coleta de amostras.



As águas com $IS < 0$ possuem a propriedade de solubilizar as incrustações de $CaCO_3$ formadas. Langelier (1936) ressalta que este tipo de água pode não ser desejado, uma vez que pode solubilizar camadas de proteção contra a corrosão em superfícies, sendo este um fenômeno indesejado assim como a formação de incrustações. O aumento da corrosão ocorre devido à solubilização de $CaCO_3$ precipitado nos poros da superfície, aumentando a área de contato com agentes corrosivos em superfícies metálicas. A figura 8, página 35, mostra uma camada protetora de $FeCO_3$ em uma superfície de aço.

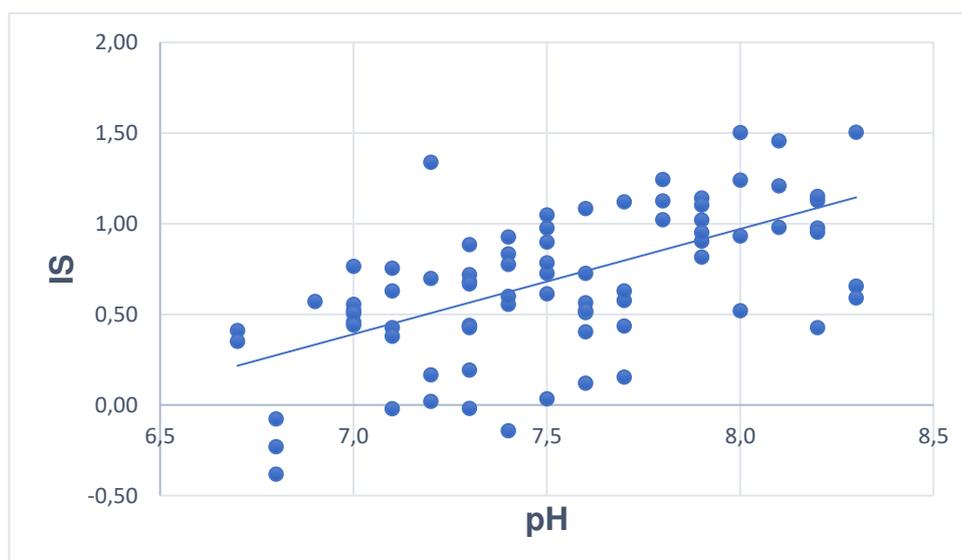
Figura 8 – Camada composta por FeCO_3 sobre uma superfície de aço.



Fonte: Fonte: Ferreira et al, 2016

A figura 9 mostra a correlação entre os valores de Índices de saturação calculados e os valores de pH medidos. Observa-se a tendência geral do aumento do IS com o abaixamento da concentração de íons Hidrogênio em solução, conforme previsto pelas reações 5 e 6, supracitadas no item 3.8.2, de forma que todas as amostras que apresentaram IS menor que zero possuíam pH menor que 7,5.

Figura 9 – Correlação entre Índice de Saturação de CaCO_3 e pH de 80 amostras.



Fonte: elaborado pelo autor.

5.1 Medidas corretivas

Uma vez que o IS é um parâmetro que mostra diretamente a capacidade de uma água formar incrustação, sua redução em águas cujo valor é relativamente alto é desejável. Existem diferentes métodos para controlar ou tentar prevenir a formação de incrustações, conforme apontado por Richards (2016). A adição de um ácido para reduzir o pH de uma água é um método efetivo, assim como remover os íons Ca^+ com técnicas de abrandamento por troca catiônica. O abaixamento da temperatura onde há a formação excessiva de incrustações também é um método eficaz para diminuí-la, uma vez que, conforme representado pela figura 4, página 18, a solubilidade do CaCO_3 é inversamente proporcional a temperatura.

Richards (2016) também relata sobre aditivos químicos que interferem na etapa de nucleação da formação da incrustação, como cátions metálicos, sílica ou polifosfatos. Dos aditivos conhecidos, o Zn^+ possui grande potencial de prevenir incrustações por CaCO_3 quando adicionado em concentrações seguras para ingestão ($1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), se ligando diretamente aos núcleos recém formados e impedindo o crescimento dos cristais.

Das medidas corretivas apresentadas, a adição de aditivos químicos é a mais adequada e economicamente viável para impedir a formação de incrustações de CaCO_3 , em especial a utilização de Zn^{2+} . Enquanto este pode ser utilizado em concentrações seguras para consumo, ele apenas impede que novas incrustações se formem, enquanto uma mudança no valor de pH ou remoção dos íons Ca^{2+} , por exemplo, poderá solubilizar camadas protetoras de compostos de CO_3^{2-} .

6 CONCLUSÃO

Após a realização da análise dos parâmetros físico-químicos alcalinidade total, Cálcio, pH e condutividade, foi possível estimar por meio de relações matemáticas e equações empíricas o índice de saturação de CaCO_3 e, portanto, a tendência de formação de incrustação de 80 amostras de água subterrânea coletadas em 14 regiões do estado do Ceará.

Das amostras coletadas, 92,5% apresentaram IS maior que zero, o que evidencia uma tendência de precipitar CaCO_3 e formar incrustações em uma tubulação. 7,5% das amostras apresentaram IS menor que zero, evidenciando uma tendência em solubilizar incrustações já formadas em tubulações.

A partir dos resultados calculados, demonstrou-se também uma tendência geral do aumento do índice de saturação com o aumento de pH, de forma que IS é diretamente proporcional ao pH, como foi observado na figura 09.

Com base nos resultados obtidos, se torna evidente o obstáculo em potencial que é a formação de incrustações na modernização dos sistemas de distribuição de água subterrânea para populações do Ceará. Uma vez que as águas subterrâneas são uma fonte de extrema importância para a região semiárida, os dados obtidos no presente trabalho esclarecem que a adoção de medidas mitigantes é necessária para evitar problemas de entupimento ou redução de vazão das tubulações ao distribuir o recurso, aumentando a vida útil da instalação, reduzindo custos de manutenção e melhorando a qualidade de vida das comunidades consumidoras.

REFERÊNCIAS

ABAS – Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. **ABAS**. Poços para captação de água, s. d. Disponível em: <<https://www.abas.org/pocos-para-captacao-de-agua/>>. Acesso em: 27 jul. 2021.

ANA – Agência Nacional de águas. **Guia Nacional De Coleta E Preservação De Amostras: Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos**. Brasília: CETESB. 2011.

ARAI, A. **Estudo da formação de incrustações carbonáticas**. 2010. Projeto de Graduação (Graduação em engenharia do petróleo) – Escola Politécnica da Universidade do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.

BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; RICE, E. W. **Standard Methods**: for the examination of water and waste water. Washington, DC: American Public Health Association, 2017.

BRASIL. Câmara dos Deputados. Lei Nº 3.692, de 15 de dezembro de 1959. Institui a Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. 16 dez. 1959.

CEARÁ. Governo do Estado do Ceará. Lei Nº 11.380, de 15 de dezembro de 1987. Cria a Superintendência de Obras Hidráulicas, define a sua estrutura básica e dá outras providências. **Palácio do governo do Estado do Ceará**. 15 dez. 1987.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria GM/MS Nº 888, De 4 De Maio De 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**. 07 mai. 2021.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E.; MURPHY, C. J.; WOODWARD, P. M.; STOLTZFUS, M. W. **Química**: a ciência central. 13. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2016.

CHANG, R.; GOLDSBY, K. A. **Química**, 11. ed. Porto Alegre: AMGH, 2013.

CIRILO, J. A. **Crise hídrica: desafios e superação**. Revista USP, São Paulo, n. 106, p 45-58, jul./ago./set., 2015.

COTO, B; MARTOS, C.; PEÑA J. L.; RODRÍGUEZ, R.; PASTOR, G. **Effects in the solubility of CaCO₃: Experimental study and model description**. Fluid Phase Equilibria, v. 324, p. 1-7, 2012.

FERREIRA, L. R; KLOK, S. M; PONTE, H. A; FARELAS, F. **A Formação Da Camada Protetora De FeCO₃ e o Controle Da Corrosão Por CO₂ Em Condições De Fluxo Turbulento**. Quim. Nova, Vol. 39, No. 9, P. 1027-1033, 2016

GENTIL, V. *Corrosão*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GHEYI, H. R.; PAZ, V. P. S.; MEDEIROS, S. S.; GALVÃO, C. O. **Recursos hídricos em regiões semiáridas**. Campina Grande: Instituto Nacional do Semiárido; Cruz das Almas: Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, 2012.

GOMES, R. M., COSTA R. F. D. **Garantia de Escoamento: Incrustações Inorgânicas**. Apostila, Salvador: Universidade Petrobras, 2009.

GOVERNO DO ESTADO DO CEARÁ. **Superintendência de Obras Hidráulicas**, 2017. Institucional. Disponível em: <<https://www.sohidra.ce.gov.br/institucional/>>. Acesso em: 25 jul. 2021.

LANGELIER, W. F. **THE ANALYTICAL CONTROL OF ANTI-CORROSION WATER TREATMENT**. Journal (American Water Works Association), v. 28, n. 10, p. 1500-1521. [S. l.], 1936.

LEVINE, I. A.; FLEURENCE, J. **Microalgae in Health and Disease Prevention**, Academic press, [S. l.], 2018.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas e minerais industriais: usos e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

MAIA, D. J.; SEGRE, N.; SCATIGNO, A. C.; STELLA, M. B. **Experimento sobre a Influência do pH na Corrosão do Ferro**. Química nova na escola, São Paulo – SP, vol. 37, n. 1, p. 71-75, fev. 2015.

MARTELL, A. E.; SMITH, R. M. **Critical Stability Constants**. Vol 4. New York: Plenum Press, 1976.

MORAES, D. S.; JORDÃO, B. Q. **Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana**. Revista de Saúde Pública, São Paulo, v. 36, n. 3, p. 370-374, 2002. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/rsp/a/qNPRVprxpJZq9bpRKmwRTYC/abstract/?lang=pt>>. Acesso em: 25 jul. 2021.

MURYANTO, S. BAYUSENO, A. P. MA'MUN, H.; USAMAH, M.; JOTHO. **Calcium carbonate scale formation in pipes: effect of flow rates, temperature, and malic acid as additives on the mass and morphology of the scale**. Procedia Chemistry, v. 9, p. 69 – 76, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876619614000102>>. Acesso em 03 de agosto de 2021.

NIA, M. Ghobadi. **Potential risk of calcium carbonate precipitation in agricultural drain envelopes in arid and semi-arid areas**. Agricultural Water Management, vol 97, n. 10, p. 1602-1608, out. 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378377410001812?via%3Dihub>>. Acesso em: 13 de junho de 2021.

RANDTKE, S.J. 2011. **Precipitation, co-precipitation, and precipitative softening.** In J.K. Edzwald, ed. **Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water**, 6. ed., p. 13.26. McGraw Hill, N.Y.

REBOUÇAS, A. C. **Água na região Nordeste: desperdício e escassez.** Estudos Avançados, vol. 11, n. 29, p. 127-154, abr. 1997. Disponível em: <<https://www.revistas.usp.br/eav/article/view/8976/10528>>. Acesso em: 25 jul. 2021.

RICHARDS, C. S. **Calcium Carbonate Formation in Water Distribution Systems and Autogenous Repair of Leaks by Inert Particle Clogging.** Dissertação (Mestre em Engenharia civil e ambiental). Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, maio 2016.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental.** 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

RUSSELL, L. L. **Chemical Aspects of Groundwater Recharge with Wastewaters.** Tese (Pós Doutorado). Universidade da Califórnia, Berkeley, dez. 1976.

SGB – Serviço geológico do Brasil. **CPRM.** Integrador de mapas e projetos. *s.d.* Disponível em: <<https://geoportal.cprm.gov.br/novointegrador/>>. Acesso em 20 ago. 2021.

SILVA, L. A.; MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B. **POR QUE TODOS OS NITRATOS SÃO SOLÚVEIS?** Química Nova, vol. 27, n. 6, p. 1016-1020, 2004. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/YVWTPH6TsrVnyDKJ5Rb8kSJ/?lang=pt>>. Acesso em: 03 ago. 2021.

Historical Biographies: Søren Sørensen. Science History Institute, 2021. Disponível em: <<https://www.sciencehistory.org/historical-profile/soren-sorensen>>. Acesso em: 03 ago. 2021.

SOUZA, J. R.; MORAES, M. E. B.; SONODA, S. L.; SANTOS H. C. R. G. **A Importância da Qualidade da Água e os seus Múltiplos Usos: Caso Rio Almada, Sul da Bahia, Brasil.** REDE – revista eletrônica do Prodepa, Fortaleza, v. 8, n.1, p.26-45, abr. 2014. Disponível em: <<http://www.revistarede.ufc.br/rede/article/view/217>>. Acesso em: 25 jul. 2021.

STROKAL, M; KROEZE, C. **Water, society and pollution in an urbanizing world: recent developments and future challenges.** Current Opinion in Environmental Sustainability, [S. l.], n. 46, p11-15, out. 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/sdfe/pdf/download/eid/1-s2.0-S1877343520300919/first-page-pdf>>. Acesso em: 25 jul. 2021.

TSUTIYA, M. T. **Abastecimento de água.** 3. ed. São Paulo: Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

Valentin, J. L. **Consequências das mudanças climáticas para o plâncton do Atlântico Sul**. SBPC, Reunião Anual, Energia, Ambiente, Tecnologia, Campinas, 6 pp. Disponível em: <<http://www.sbpcnet.org.br/livro/60ra/textos/si-jeanlouisvalentin.pdf>>. Acesso em: 03 de julho de 2021.

VOGEL, A. I. **Química Analítica qualitativa**. 5 ed. rev. por G. Svehla. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

WORLD HEALTH ORGANIZATION & WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. **Atlas of health and climate**. [S. L.]: World Health Organization, 2012. <Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/76224>>. Acesso em: 25 jul. 2021.

YOREO, J. J. De; VEKILOV, P. G. **Principles of Crystal Nucleation and Growth**. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, [S. l.], vol. 54, n. 1, p. 57–93. 03 jan. 2003.