



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ANALÍTICA E FÍSICO-QÍMICA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

CLÁUDIO BRENER ARRUDA PAULA

IMPLICAÇÕES DA PRESENÇA DE SÍLICA E CARBONATO DE CÁLCIO EM
ÁGUAS DE POÇOS NO TRATAMENTO POR DESSALINIZADOR

FORTALEZA

2020

CLÁUDIO BRENER ARRUDA PAULA

**IMPLICAÇÕES DA PRESENÇA DE SÍLICA E CARBONATO DE CÁLCIO EM
ÁGUAS DE POÇOS NO TRATAMENTO POR DESSALINIZADOR**

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.
Orientador Pedagógico: Prof^ª. Dra. Maria das Graças Gomes.
Orientadora Profissional: Dra. Paula Luciana Rodrigues de Sousa.

FORTALEZA

2020

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)

- P346i Paula, Cláudio Brener Arruda.
Implicações da presença de sílica e carbonato de cálcio em águas de poços no tratamento por dessalinizador / Cláudio Brener Arruda Paula. – 2020.
44 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2020.
Orientação: Profa. Dra. Maria das Graças Gomes.
Coorientação: Profa. Dra. Paula Luciana Rodrigues de Sousa.
1. Sílica. 2. Águas subterrâneas . 3. Incrustação. 4. Membrana de osmose inversa. I. Título.
CDD 540
-

CLÁUDIO BRENER ARRUDA PAULA

**IMPLICAÇÕES DA PRESENÇA DE SÍLICA E CARBONATO DE CÁLCIO EM
ÁGUAS DE POÇOS NO TRATAMENTO POR DESSALINIZADOR**

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharela em Química com Habilitação Industrial.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dra. Maria das Graças Gomes (Orientadora pedagógico)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Dr. Ari Clecius Alves de Lima (Examinador)
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

A minha mãe, Vanessa Arruda.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Vanessa Arruda, por tudo amor, carinho e dedicação que formou a base para eu me tornar quem sou hoje, por sempre estar ao meu lado e por suportar muitas dificuldades na vida só para ver seus filhos felizes.

Ao meu padrasto, Antônio Girão, e minha tia, Mirtes, por todo o suporte e encorajamento dados nesses anos de escola e universidade.

A Prof^ª. Dr^ª. Maria das Graças Gomes, pela orientação dada e por todos os ensinamentos passados não só para a realização deste trabalho, mas também nas aulas de química analítica.

A Dr^ª. Érica Sampaio, pela oportunidade de estágio, e a Dr^ª. Paula Luciana Rodrigues de Sousa por continuar a orientação, e ajuda na realização deste trabalho.

Ao meu namorado, Vitor Costa, por toda ajuda, compreensão e companheirismo, por estar ao meu lado nos momentos mais felizes e difíceis, sempre tentando me alegrar quando não estou bem, seu amor tem sido meu refúgio em todos os momentos.

Ao meu amigo e companheiro de todas as aulas práticas, Gabriel Alencar, que está sempre disposto a ajudar tanto na vida acadêmica como no pessoal, por sempre alegrar as pessoas e tornar essa jornada mais fácil.

A Minha grande amiga, Kerolayne Ketley, por todos esses anos de amizade, horas infindáveis de conversas e risadas, e por sempre estar pronta para me ouvir e ajudar.

Aos meus amigos, Adisom Lucas, Andreza Lopes, Rayane Rodrigues, Samile Bezerra e Vitória Lima, por toda amizade e apoio que me deram ao longo dessa jornada.

Aos meus amigos de curso, Dayane Manfrine, Ivaniely Sampaio, Joana Lima, Lucas Coutinho, Ludmila Virna, Nicaely Oliveira e Susan Karen, foi um grande prazer conhecê-los e ter suas amizades durante esses anos de graduação.

A todos meus companheiros e companheiras do Laboratório de Polímeros, por toda a ajuda durante esses anos, todos os dias aprendo algo novos com vocês.

“A menos que modifiquemos nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

- Albert Einstein.

RESUMO

Por apresentar quadras chuvosas irregulares, resultando em baixos níveis de água nos reservatórios superficiais, o Estado do Ceará se encontra em risco de crises hídricas. As águas subterrâneas são uma alternativa para obtenção desse recurso, uma vez que, por estarem no subsolo são menos suscetíveis ao processo de evaporação, sendo a construção de poços o método de retirada dessas águas. Contudo, esse tipo de água no Estado do Ceará é encontrado, majoritariamente, em terreno cristalino, visto que 70% do estado se encontra sobre esse tipo solo. Isso faz com que esse recurso apresente altas salinidade, dureza e teor de sólidos totais dissolvidos, bem como pode apresentar concentrações apreciáveis de sílica. Assim, o presente trabalho tem como objetivo por meio de análises físico-químicas analisar a qualidade e potencial de incrustação de carbonato de cálcio e sílica das águas subterrâneas, e avaliar se as mesmas oferecem risco de danificação às membranas de osmose inversa utilizadas no processo de dessalinização. Em quinze amostras de três municípios do Estado do Ceará foram analisados os seguintes parâmetros físico-químicos: pH à 25 °C, Sólidos Totais Dissolvidos, Dureza de cálcio, Dureza total, Alcalinidade e Concentração de sílica reativa, conforme descrito em APHA (2017). Para determinar a potabilidade da água foram utilizadas a resolução CONAMA N° 396/08 e a RPN N° 05/17, que determinam valores limites para sólidos totais dissolvidos e dureza total de 1000,0 mg L⁻¹ e 500,0 mgCaCO₃ L⁻¹, respectivamente, para águas destinadas ao consumo humano. E para determinar o potencial de incrustação de carbonato de cálcio foi utilizado o Índice de Saturação de Langelier e para sílica foi utilizado a metodologia proposta por FILMTEC (2020). De acordo com os resultados, verificou-se que onze das quinze amostras analisadas não podem ser usadas para consumo humano sem tratamento. Quanto ao potencial de incrustação, conclui-se que sete das quinze amostras analisadas apresentam potencial de incrustação de carbonato de cálcio e nem uma das amostras apresenta potencial para incrustação de sílica.

Palavras-chave: Sílica. Águas subterrâneas. Incrustação. Membrana de osmose inversa.

ABSTRACT

As it presents irregular rainy blocks which result in low water levels in the superficial reservoirs, the State of Ceará is at risk of water crises. Groundwater is an alternative for obtaining this resource, since it is underground and they are less susceptible to the evaporation process, the construction of wells being the method of removing these waters. However, this type of water in the State of Ceará is found, mostly, in crystalline basement, since 70% of the state is on this type of soil, which makes this resource present high salinity, hardness and total dissolved solids, as well as may present appreciable concentrations of silica. Thus, the present work aims to analyze the quality and potential of incrustation of calcium carbonate and silica in the collected waters, and to evaluate whether they offer a high risk of damage to the reverse osmosis membranes used in the desalination process. Fifteen samples were collected in three municipalities in the State of Ceará, the following physical-chemical parameters were analyzed: pH at 25 °C, Total Dissolved Solids, Calcium hardness, Total hardness, Alkalinity and Reactive silica concentration, as described in APHA (2017). To determine the potability of the water, CONAMA Resolution No. 396/08 and RPN No. 05/17 were used, which determine limit values for total dissolved solids and total hardness of 1000.0 mg L⁻¹ and 500.0 mgCaCO₃ L⁻¹, respectively, for water intended for human consumption. And to determine the calcium carbonate fouling potential, the Langelier Saturation Index was used and for silica the methodology proposed by FILMTEC (2020) was used. According to the results, it was found that eleven of the fifteen samples analyzed cannot be used for human consumption without treatment. As for the fouling potential, it is concluded that seven of the fifteen samples analyzed have calcium carbonate fouling potential and not one of the samples has potential for fouling silica.

Keywords: Silica. Groundwater. Fouling. Reverse osmosis membrane.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	13
2.1	Objetivo Geral	13
2.1	Objetivos Específicos	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1	Águas subterrâneas	14
3.1.1	<i>Ciclo hidrológico</i>	15
3.1.2	<i>Propriedades físico-químicas das águas subterrâneas</i>	16
3.1.3	<i>Tipos de solos</i>	17
3.1.3.1	<i>Terreno cristalino</i>	17
3.1.3.2	<i>Terreno sedimentar</i>	17
3.2	Hidrogeologia do Ceará	17
3.3	Poços tubulares	20
3.4	Dessalinização por osmose inversa	22
3.5	Incrustação	24
3.5.1	<i>Índice de saturação de Langelier (ISL)</i>	24
3.5.2	<i>Estimativa do potencial de incrustação da sílica</i>	25
3.6	Sílica	29
3.6.1	<i>A sílica nas águas subterrâneas</i>	29
3.6.2	<i>A sílica e dessalinização</i>	30
3.6.3	<i>Incrustação de sílica</i>	30
3.6.4	<i>Remoção da sílica presente na água</i>	31
4	METODOLOGIA	32
4.1	Determinação do pH a 25 °C	32
4.2	Determinação da alcalinidade parcial (AP) e total (AT)	32
4.3	Determinação de sólidos totais dissolvidos (STD)	33
4.4	Determinação da dureza total e cálcio	34
4.5	Determinação de sílica reativa	35
5	RESUTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	Município A	36
5.2	Município B	37

5.3	Município C	38
5.4	Potencial de incrustação	39
6	CONCLUSÃO	41
	REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural necessário para a vida, conservação da saúde e a garantia de uma boa qualidade de vida das populações. Ela é utilizada em praticamente todas as atividades realizadas pelo ser humano como irrigação das produções agrícolas, dessedentação animal, indústrias e abastecimento doméstico. Contudo, segundo a Agência Nacional de Águas, apenas 2,5% de toda a água do planeta é doce, sendo que 69% dessa água encontra-se em geleiras, estando praticamente inacessível, 30% são águas subterrâneas e apenas 1% encontra-se nos rios (ANA, [201-?]).

O Estado do Ceará apresenta um pouco mais de 90% de seu território na região semiárida (SALES, 2010, *apud* COSTA, 2012), desta forma, estando suscetível a períodos de seca, levando a problemas de reserva de água e abastecimento a população. Uma alternativa para amenização dessa problemática é a construção de poços para captação das águas subterrâneas. Segundo dados da SOHIDRA (2018), dos poços perfurados no Estado do Ceará, entre os anos de 1987 e 2018, 50% foram perfurados entre 2016 e 2018. Contudo, como cerca de 70% do território cearense está sobre embasamento cristalino (SILVA *et. al*, 2007), as águas provenientes desse tipo de solo geralmente apresentam altos teores de sais, sólidos totais dissolvidos e dureza. A resolução CONAMA N° 396 de 2008 determina para sólidos totais dissolvidos o valor limite de 1000,0 mg L⁻¹ e a PRC N° 05 de 2017 do Ministério da Saúde define o limite de 500,0 mgCaCO₃ L⁻¹ de dureza para uma água ser considerada apta para o consumo humano. Dessa forma, águas que não se enquadrem dentro do panorama estabelecido precisam passar por tratamento antes de serem destinadas ao consumo humano.

O tratamento de dessalinização por osmose inversa é geralmente o mais utilizado. Consiste na passagem da água por uma membrana semipermeável com a ajuda de um gradiente de pressão, que retém de 95 a 99% dos sais contidos na água, gerando um fluxo de água com baixa concentração de sais. Durante esse processo pode haver a precipitação de diversos constituintes da água que está sendo purificada, entre eles o carbonato de cálcio e a sílica. Essa precipitação gera uma incrustação que diminui o rendimento do sistema e danifica a membrana.

Desse modo, o presente trabalho tem como objetivo analisar quinze amostras de águas subterrâneas provenientes de poços de três municípios do Estado do Ceará, para os seguintes parâmetros: pH à 25 °C, Sólidos Totais Dissolvidos, Dureza de cálcio, Dureza total, Alcalinidade e Concentração de sílica reativa, conforme descrito em APHA (2017). Avaliar o potencial de incrustação na membrana de carbonato de cálcio, utilizando o Índice de Saturação de Langelier, e o de sílica, utilizando a metodologia proposta por FILMTEC (2020).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Verificar a influência da quantidade de sílica reativa e carbonato de cálcio em águas de poços do estado do Ceará na perda precoce de membranas de dessalinizadores por incrustação.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar amostras de águas de poços por meio das análises físico-químicas: pH à 25 °C, Sólidos Totais Dissolvidos, Dureza de cálcio, Dureza total, Alcalinidade e Concentração de sílica reativa
- Verificar o potencial de incrustação de carbonato de cálcio e sílica nas membranas de osmose inversa.

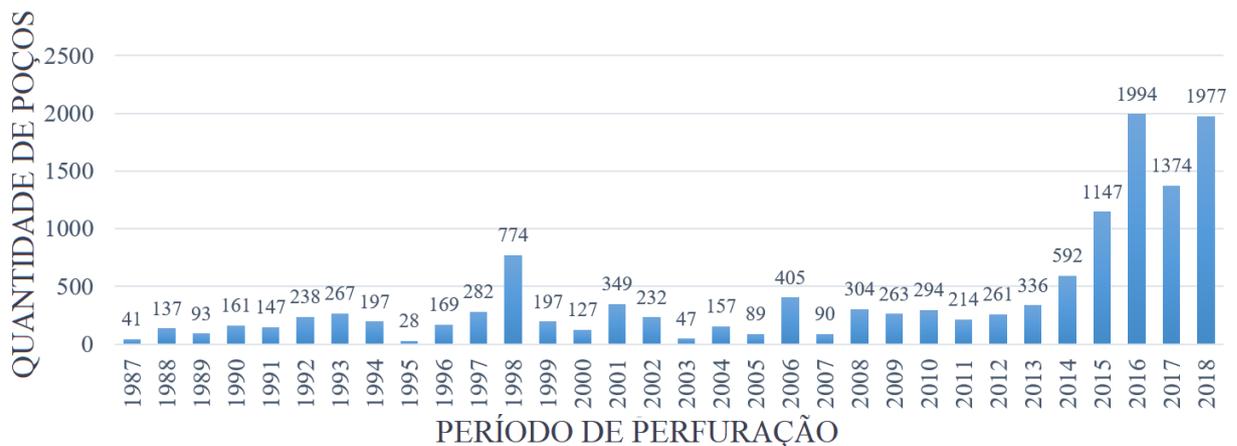
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Águas subterrâneas

As águas subterrâneas são aquelas encontradas no subsolo, ocupando espaços vazios no solo como os existentes entre os grãos, rochas e fissuras (FERREIRA *et. al*, 2007). Essas águas ocorrem de forma natural ou artificial e consistem em reservatórios disponíveis para a extração e utilização pelo homem (SILVA *et. al*, 2007).

Os aquíferos, em geral, apresentam grandes volumes de água que estão menos sujeitas a perdas por evaporação e são mais protegidas da poluição, uma vez que, o solo serve como um filtro e as velocidades de infiltração são baixas, ocorrendo processos biológicos, físicos e químicos (FERREIRA *et. al*, 2007). Tendo isso em vista, a quantidade de poços perfurados no Ceará cresceu significativamente nos últimos anos, como descrito na Figura 1 (SOHIDRA, 2018).

Figura 1 – Número de poços perfurados pela SOHIDRA no Ceará entre 1987 e 2018.



Fonte: Adaptado de SOHIDRA (2018).

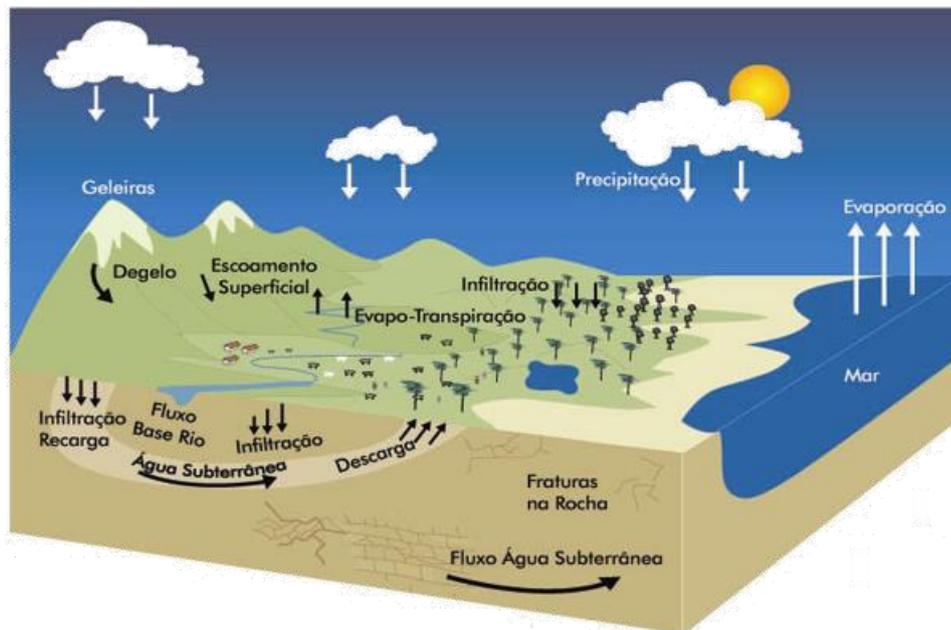
Contudo, o Ceará possui cerca de 70% da sua área composta por embasamento cristalino, por esse motivo, as águas dos poços perfurados nessa região apresentam, geralmente, salinidade elevada. Com isso, precisam passar por um processo de dessalinização para poder ser usadas no consumo humano e na agricultura (SILVA, 2007).

3.1.1 Ciclo hidrológico

O ciclo hidrológico (Figura 2) é o processo no qual a água passa dos oceanos e continentes para a atmosfera através do processo de evapotranspiração, de onde retorna para os continentes (ou até mesmo para os oceanos) através das precipitações, e escoar, de forma superficial ou subterrânea, novamente para os oceanos (FEITOSA *et. al*, 2008).

Esse ciclo está associado a processos de manutenção da vida na terra, a partir de dele que se tem água disponível para os organismos que dependem desse recurso, a presença da água na atmosfera está relacionada com a regulação do clima de uma região, esse ciclo influi na taxa de precipitação e cursos de rios, e muitos ciclos biogeoquímicos têm como fator fundamental a existência de água no meio para a ciclagem de nutrientes (YUGUE, 2019).

Figura 2 – Representação esquemática do ciclo hidrológico



Fonte: Ferreira (2007).

As águas subterrâneas têm origem e reposição a partir da água da chuva que infiltra e percola pelo solo ou rochas, formando os aquíferos que podem ser explorados a partir da perfuração de poços, ou que ressurgem naturalmente na superfície na forma de nascentes, fontes, pântanos, alimentando rios e lagos (FERREIRA *et. al*, 2007).

3.1.2 Propriedades físico-químicas das águas subterrâneas

A composição química e bioquímica das águas subterrâneas dependem do tipo de solo do qual são extraídas. Os constituintes da água, mostrados no Quadro 1, são denominados majoritários quando estão presentes em concentrações maiores que 5 mg L^{-1} , e de minoritários quando suas concentrações estão entre $0,01$ e 5 mg L^{-1} (FEITOSA *et. al*, 2008).

Quadro 1 – Classificação dos constituintes dissolvidos nas águas subterrâneas de acordo com sua abundância relativa

Majoritários ($> 5 \text{ mg L}^{-1}$)	Minoritários ($0,01 - 5 \text{ mg L}^{-1}$)
Bicarbonato (HCO_3^-)	Boro
Cálcio (Ca^{2+})	Carbonato (CO_3^{2-})
Cloreto (Cl^-)	Estrôncio (Sr^{2+})
Magnésio (Mg^{2+})	Ferro (Fe^{3+} , Fe^{2+})
Sílica (SiO_2)	Fluoreto (F^-)
Sódio (Na^+)	Nitrato (NO_3^-)
Sulfato (SO_4^{2-})	Potássio (K^+)

Fonte: Adaptado de Feitosa (2008).

A partir da concentração dos íons supracitados é que se determina o tipo de uso que a água terá (consumo humano, dessedentação animal, irrigação, industrial, etc) ou mesmo se essa água precisa passar por algum tipo de tratamento, como a dessalinização (FEITOSA *et. al*, 2008).

A água é um composto polar que serve como um bom solvente para substâncias quimicamente ativas, pois as moléculas de água tendem a envolver íons promovendo a estabilização. Dessa forma, as águas subterrâneas incorporam grandes quantidades de substâncias dos minerais que formam os solos e as rochas pelos quais elas circulam. Os sólidos totais dissolvidos é o peso total dos constituintes minerais presentes na água por unidade de volume. Representa a concentração de todo o material dissolvido na água, seja ou não volátil (FEITOSA *et. al*, 2008).

A dureza é a concentração total de íons alcalino terrosos presentes na água, que são principalmente Ca^{2+} e Mg^{2+} . A dureza pode ser determinada como dureza temporária causada pelos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} geralmente associados com os de bicarbonato e carbonato, dureza permanente produzida pela associação dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} com sulfatos, cloretos e nitratos, e

dureza total que é a soma da dureza permanente com a temporária. Normalmente as águas subterrâneas são mais “duras” que as águas superficiais, contudo, depende da geologia do subsolo e da superfície (FEITOSA *et. al.*, 2008; HARRIS, 2017).

Os valores de dureza são expressos em mg L^{-1} de carbonato de cálcio (CaCO_3), sendo que, quanto maior o valor da medida mais “dura” é considerada a água. Quando a água é dura, o sabão utilizado em lavagens de roupas e louças precisa consumir todo íons que caracterizam a dureza, formando coágulos insolúveis, antes de ser efetivamente útil para a limpeza (HARRIS, 2017). No Quadro 2 é apresentada a classificação das águas quanto aos níveis de dureza.

Quadro 2 – Classificação das águas quanto a concentração da dureza.

Dureza Total (mg L^{-1} de CaCO_3)	Classificação
<15	Muito branda
de 15 a 50	Branda
de 50 a 100	Pouco dura
de 100 a 200	Dura
>200	Muito dura

Fonte: Adaptado de Parâmetros analíticos (2008).

Existem ainda outras unidades utilizadas com maior ou menor frequência para se descrever a dureza da água, como o grau alemão, comum em conjuntos de teste rápido, o inglês, o francês ou o americano, entre outros (ÉMILIM, 2017).

A alcalinidade é causada por sais alcalinos de bicarbonato (HCO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}) e hidróxidos (OH^-), associados principalmente a sódio e cálcio e mede a capacidade da água de neutralizar ácidos. A alcalinidade pode ser expressa como total referente a soma dos íons HCO_3^- , CO_3^{2-} e OH^- ou parcial referente aos constituintes individuais (FEITOSA *et. al.*, 2008).

O pH, medida da concentração hidrogeniônica (íons H^+) da água, é calculado como $-\log[\text{H}^+]$, resultante da dissociação das próprias moléculas de água e dos íons hidrogênio de outras fontes dissolvidas na água. O pH é essencialmente uma função do gás carbônico dissolvido e da alcalinidade da água. O pH das águas subterrâneas normalmente estão entre 5,5

e 8,5, podendo em casos raros variar entre 3,0 e 11,0 (FEITOSA *et. al*, 2008).

A Resolução CONAMA N° 396 de 2008, determina como limite de concentração o valor de 1000,0 mg L⁻¹ de sólidos totais dissolvidos e a PRN N° 05 de 2017 do Ministério da Saúde determina como valor máximo de dureza total a concentração de 500,0 mgCaCO₃ L⁻¹ e pH deve estar na faixa de 6,0 a 9,5 para águas destinadas ao consumo humano.

3.1.3 Tipos de solos

3.1.3.1 Terreno cristalino

Rochas cristalinas constituídas de minerais como feldspatos e micas apresentam notáveis quantidades de quartzo (SiO₂) e aluminossilicatos. Por serem formados em condições de temperatura e pressão mais elevadas que o local onde as águas subterrâneas são encontradas, esses minérios são termodinamicamente instáveis e tendem a se dissolver em água. Sendo esse um dos maiores fatores restritivos para o uso dessas águas, uma vez que os teores de sólidos totais dissolvidos ficam muito elevados (FREEZE, 1979).

3.1.3.2 Terreno sedimentar

Rochas sedimentares são produzidas por processo geológicos como intemperismo e erosão de rochas pré-existentes. As partículas (sedimentos) são transportadas e passam por um processo de sedimentação em locais propícios à deposição. São as rochas que compõem as bacias sedimentares, formando os aquíferos com água de melhor qualidade (FERREIRA *et. al*, 2007).

3.2 Hidrogeologia do Ceará

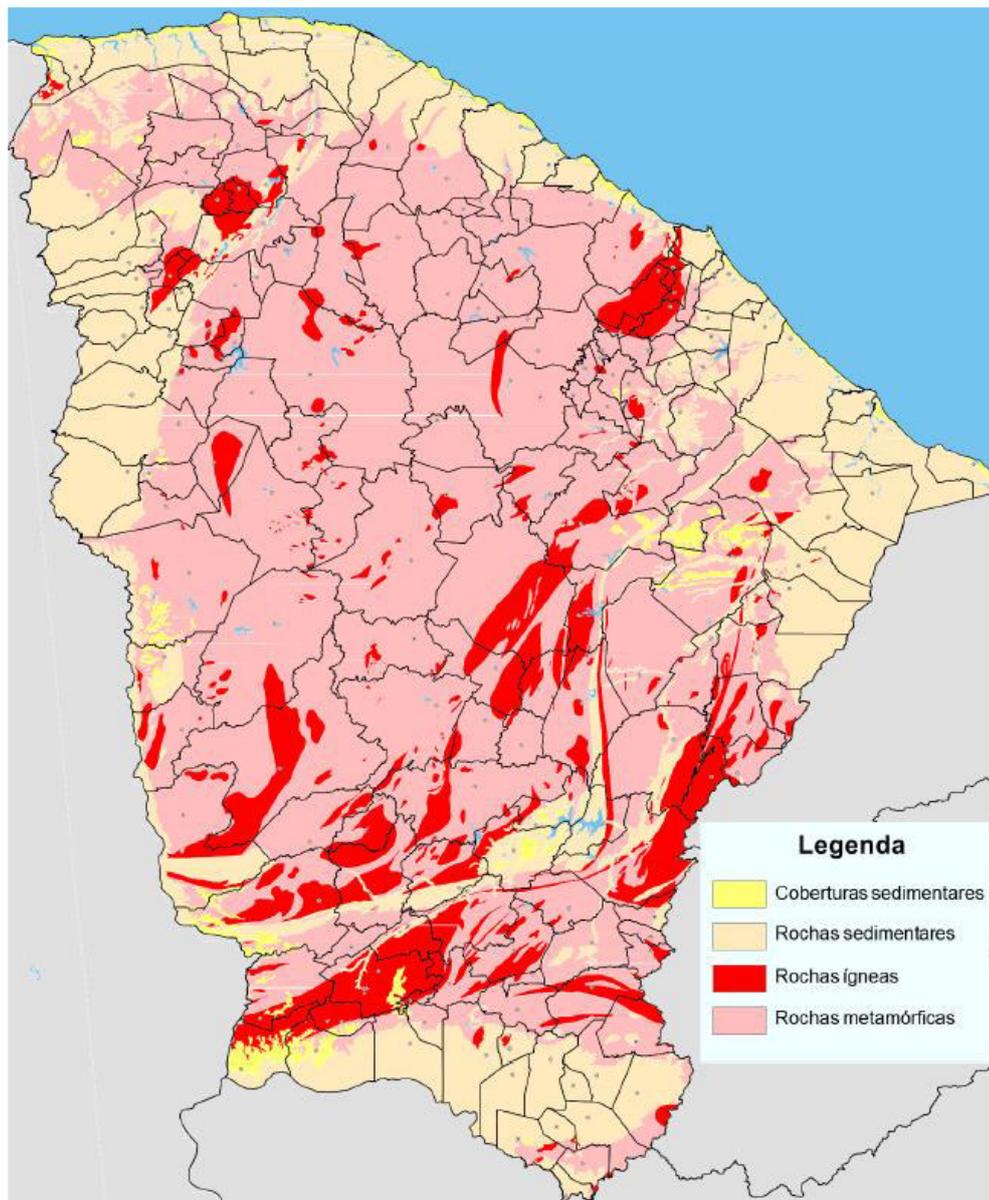
O embasamento cristalino é a mais antiga e extensa formação geológica do Ceará, constituindo cerca de 70% da área do estado. Ele constitui o escudo fundamental, pois é sobre ele que todos os outros depósitos geológicos se acumulam, direta ou indiretamente. É composto principalmente de gneisses, micaxistos e quartzitos, sendo também formado por calcários sacaroides e granitos, com numerosas intrusões de rochas ígneas (COSTA FILHO *et. al*, 1998).

O armazenamento de água no embasamento cristalino é limitado, uma vez que apresenta grande resistência a infiltração, ocorrendo principalmente em regiões abertas ou

fraturadas. Geralmente, utilizar os recursos hídricos das regiões de cristalino é considerado inviável devido a sua escassez, bem como as águas tendem a ser de má qualidade. Todavia, alguns estudos sugerem que vários municípios cearenses podem dispor desses recursos de maneira significativa (SILVA *et. al*, 2007).

A Figura 3, a seguir, ilustra o mapa geológico simplificado do Ceará. As rochas metamórficas e ígneas representam o embasamento cristalino, enquanto o terreno sedimentar fica dividido entre coberturas sedimentares recentes e rochas sedimentares.

Figura 3 – Mapa geológico simplificado do Ceará



Fonte: Adaptada IPECE (2015).

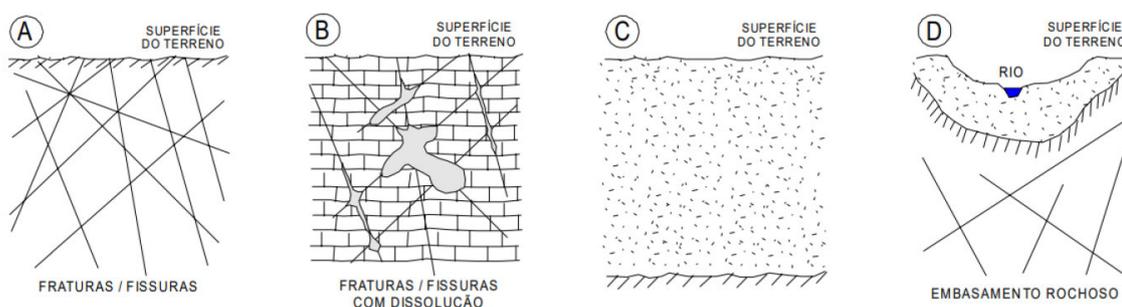
Os terrenos sedimentares são formados a partir da erosão das rochas cristalinas ao longo de milhares de anos. Fazem parte das bacias sedimentares do Ceará dos tabuleiros costeiros, a Chapada do Apodi, a Chapada da Ibiapaba, a Bacia do Iguatu e a Chapada do Araripe. De modo geral, os tabuleiros costeiros são solos profundos, formados por latossolos, poszólicos e areias quartzosas. A chapada do Apodi é a formação montanhosa encontrada na divisa do Ceará com Rio Grande do Norte, constituído de um depósito sedimentar, sobre xisto e arqueanos. A bacia do Iguatu é uma depressão sedimentar em meio a superfície sertaneja. A Chapada do Araripe se encontra na divisa dos estados do Ceará, Pernambuco e Piauí, apresenta o eixo de maior direção com 170-180 km e o eixo de menor dimensão com 50-70 km de extensão (FERREIRA *et. al*, 2007; MOREAU *et. al*, 2006; BRANDÃO *et. al*, 2014)

3.3 Poços tubulares

Poços tubulares são todos os poços perfurados com a finalidade de captar águas subterrâneas, e que após sua perfuração recebem um revestimento formado por tubos que podem ser metálicos ou de plástico. Esses poços apresentam diâmetro máximo de 50 cm (COSTA FILHO *et. al*, 1998).

As diferenças no caráter das formações aquíferas influem no projeto e na construção dos poços. Na Figura 4 são apresentadas essas formações que podem ser de dois tipos gerais: rocha consolidada (Aquífero Fissural e Cárstico-Fissural) e rocha sedimentar não consolidada (Aquífero Intersticial e Aluvial) (COSTA FILHO *et. al*, 1998).

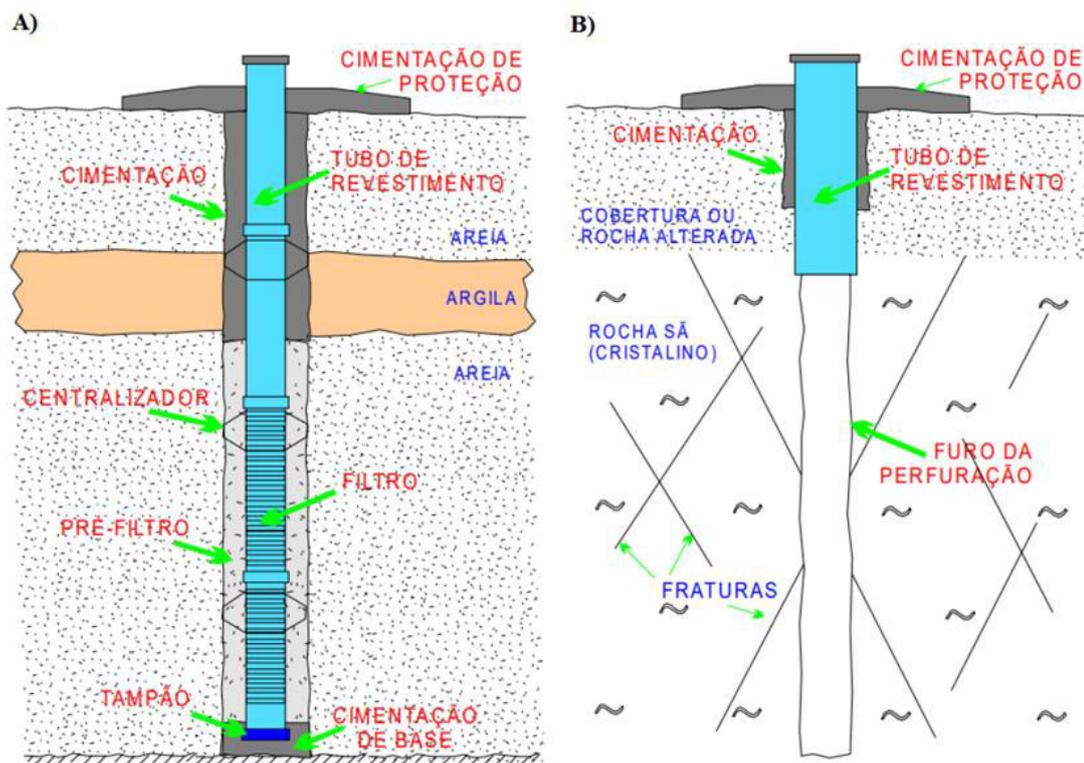
Figura 4 – Tipos de formações aquíferas: rocha consolidada (Aquífero Fissural [A] e Cárstico-Fissural [B]) e rocha sedimentar não consolidada (Aquífero Intersticial [C] e Aluvial [D])



Fonte: Costa Filho *et. al* (1998).

A etapas de construção desses poços consistem em: perfuração, a qual pode ser feita pelos métodos percussivo, rotativo e rotopneumático; completação que é etapa de revestimento do poço, colocação dos filtros e pré-filtros e cimentação; limpeza, processo de retirada de toda a lama e resíduos de perfuração; e por fim, o desenvolvimento que tem como objetivo aumentar a condutividade hidráulica natural nas proximidades do poço através da retirada seletiva de materiais mais finos, aumentando a porosidade e permeabilidade, e corrigir danos causados ao aquífero devido a perfuração. Para a retirada da água são necessárias bombas e tubulações de descarga (CARDOSO, 2016). A Figura 5 apresenta a composição das estruturas de poços perfurados em rochas sedimentares e cristalinas.

Figura 5 – Estruturas de poços: (A) em terrenos sedimentares; (B) em terrenos cristalinos



Fonte: Costa Filho *et. al* (1998).

A água nas rochas cristalinas é encontrada nas fraturas, fendas ou cavernas existentes nas rochas ou nos poros do arenito. Poços perfurados nesse tipo de terreno necessitam de tubulação apenas na parte superior onde a rocha se encontra alterada, sujeita a desmoronamento. São poços com profundidade máxima em torno de 80 m, diâmetro frequente de 4 a 6 polegadas e, geralmente, apresentam baixas vazões (média de 2 a 5 m³/h), servindo para abastecimento de casas, vilas e pequenas comunidades. Já nas rochas sedimentares a água é armazenada nos espaços entre os grãos criados durante a formação das rochas. Nos poços

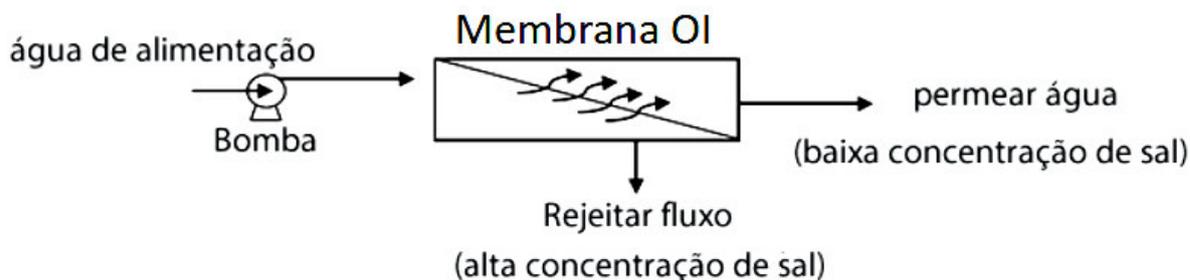
perfurados nesse tipo de terreno se faz necessária a utilização de filtros e pré-filtros, por apresentarem porosidade intergranular. Esses poços podem atingir profundidades superiores a 1000 m, diâmetro variável de 4 a 22 polegadas e apresentam grandes vazões (até 1000 m³/h), podendo abastecer até mesmo cidades populosas (COSTA FILHO *et. al*,1998).

3.4 Dessalinização por osmose inversa

A dessalinização por osmose inversa (OI) é o processo no qual a água passa por uma membrana semipermeável com o auxílio de um gradiente de pressão, sendo rejeitados até sais de baixo peso molecular e pequenas moléculas orgânicas. Em contrapartida, as moléculas de água atravessam livremente a superfície da membrana, gerando um fluxo de água com baixo teor de sais, denominado permeado. A maior parte dos sais dissolvidos na água, de 95 a 99%, fica retida no fluxo de rejeição, chamado de concentrado ou salmoura (DOW LAT QUÍMICA, 1996, *apud* FRANÇA, 2009).

Na Figura 6 é apresentada de uma forma simplificada um sistema de dessalinização que utiliza membrana de osmose inversa.

Figura 6 – Esquema simples de osmose inversa



Fonte: Desmineralização por Osmose Inversa ([201-?]).

Existem vários tipos de membranas osmóticas desenvolvidas de materiais como: acetado de celulose (AC), poliamidas aromáticas (Aramida) e compósito de filme fino (TFC). Cada material apresenta restrições de uso devido às suas resistências, logo, os parâmetros de uso de cada sistema de tratamento são definidos a partir dos materiais que compõem a membrana (FERRARO, 2008). No Quadro 3 são apresentadas as recomendações para utilização dos tipos de membranas disponíveis.

Quadro 3 – Recomendação para uso de membranas de osmose inversa

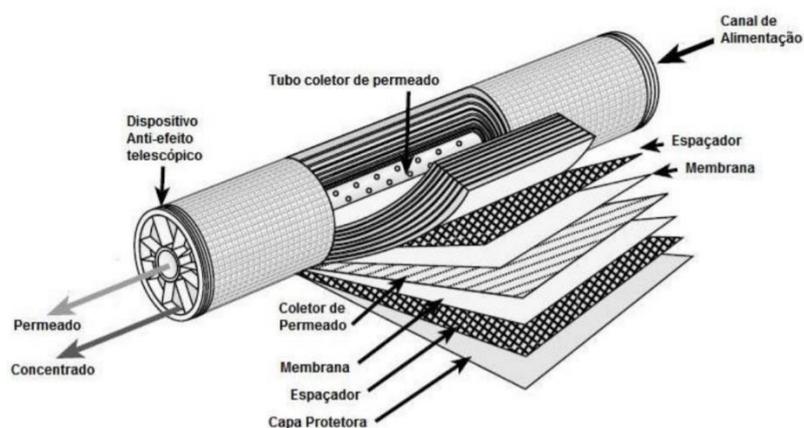
Material da membrana	Limite de pH	Limite de temperatura (°C)	Outras limitações
Acetato de celulose	1,7 – 7,0	0 – 50	Pode ser degradado por processos biológicos
Poliamida	4,0 – 11,0	0 – 46	Não tolera cloro livre
Compósito de filme fino	<1,0 – 13,0	0 – 79	Pode tolerar níveis moderados de cloro livre (100 ppm)

Fonte: FERRARO (2008).

Existem quatro tipos de configurações básicas para os tipos de módulos de membranas de osmose inversa, são eles: tubular, do tipo placa, módulo enrolado em espiral e a do tipo fibra oca (PAREKH, 1988).

Os módulos tubulares e em placa foram os primeiros a serem utilizados. Esses tipos de módulos requerem um alto investimento inicial e apresentam baixa densidade de empacotamento, são empregados em sistemas cujas águas ou soluções têm altas concentrações de materiais em suspensão, como em indústrias alimentícias. Atualmente, os tipos de módulos mais utilizados são os enrolados em espiral, que são constituídos por membranas planares, suportes e espaçadores que são fixados e enrolados em redor de um tubo coletor central por onde flui o permeado, representado na Figura 7 (FERRARO, 2008).

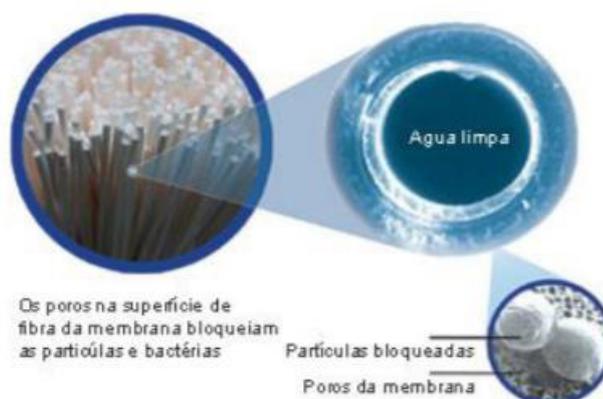
Figura 7 – Membrana osmótica módulo em espiral



Fonte: COSTA (2016).

Na Figura 8 encontra-se ilustrado o perfil de da membrana osmótica de fibra oca.

Figura 8 – Membrana osmótica módulo fibra oca



Fonte: Adaptado de Warnes (2005).

Os módulos de fibra oca são usados na forma de cartuchos contendo centenas de tubos capilares com diâmetro variando entre 100 e 500 μm . Os módulos de fibra oca e em espiral possuem a vantagem de apresentar uma alta densidade de empacotamento (FERRARO, 2008).

3.5 Incrustação

A qualidade da água de alimentação de um sistema de membranas tem influência direta no desempenho do mesmo. Uma vez que essas águas tendem a bloquear as membranas com o tempo, elas serão o fator determinante no desempenho do sistema, custo de operação, necessidade de pré-tratamento e frequência de limpeza (MALLEVIALLE *et. al*,1996).

Os sedimentos têm suas origens geralmente associada a argila, sílica coloidal, bactérias, produtos de corrosão a partir do ferro e dureza relacionada aos sais alcalinos terrosos como de cálcio e magnésio presentes na água, que com o tempo tendem a se depositar formando as incrustações (FILMTEC, 2020).

3.5.1 Índice de saturação de Langelier (ISL)

O ISL é o parâmetro usado para prever a estabilidade de carbonato de cálcio da água, isto é, se irá precipitar, dissolver ou ficar em equilíbrio com o carbonato de cálcio em solução. O cálculo é feito pela diferença do pH e pHe, onde o pHe é o pH de saturação do

carbonato de cálcio (CAVAZANNA, 2012). O cálculo do ISL é dado pela Equação 1, e de pHe pela Equação 2.

$$\text{ISL} = \text{pH} - \text{pHe} \quad (1)$$

$$\text{pHe} = (9,3 + A + B) - (C + D) \quad (2)$$

$$A = (\log_{10}[\text{STD}] - 1) / 10 \quad (3)$$

$$B = [-13,12 \cdot \log_{10}(T + 273)] + 34,55 \quad (4)$$

$$C = \log_{10}[\text{Ca}^{2+}] - 0,4 \quad (5)$$

$$D = \log_{10}[\text{AT}] \quad (6)$$

Onde:

pH: pH da amostra

pHe: pH na saturação de carbonato de cálcio

STD: Sólidos totais dissolvidos em mg L^{-1}

Ca^{2+} : Concentração de cálcio em $\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$

T: Temperatura em $^{\circ}\text{C}$

AT: Alcalinidade total em $\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$

Valores de ISL negativos indicam que não há potencial de precipitação de carbonato de cálcio. Se o ISL for positivo, indica que a precipitação do carbonato de cálcio poderá ocorrer, tendo maior potencial de precipitação conforme os valores do índice fiquem mais positivo (NING, 2002). Para valores de ISL iguais a zero, não haverá potencial de precipitação de carbonato de cálcio, mas pequenas variações de concentração e temperatura podem mudar o índice (EDSTROM, 2003, *apud*, CARTAXO *et. al*, 2006).

Para evitar a precipitação de carbonato de cálcio, normalmente, faz-se o pré-tratamento injetando ácido clorídrico na água de alimentação, o qual converte o carbonato em dióxido de carbono. Esse pré-tratamento leva o ISL para valores negativos na corrente do concentrado. Também, em alguns casos, pode-se utilizar inibidores poliméricos orgânicos que retardam a precipitação ou abrandadores que reduzem da dureza de cálcio e magnésio, dessa forma, diminuindo ou abolindo o uso do ácido clorídrico (CAR, 2019).

3.5.2 Estimativa do potencial de incrustação da sílica

Para uma determinada condição operacional, quando a concentração de sílica dissolvida excede o limite de solubilidade, existe um potencial de formação de incrustação da

mesma. Essa incrustação formada é bastante difícil de ser removida sem provocar danos à membrana (BREMERE, 2000).

FILMTEC (2020) propõem uma metodologia para calcular o potencial de incrustação da sílica, sendo necessários os seguintes dados da água de alimentação do sistema: concentração de sílica (mg L^{-1}), temperatura ($^{\circ}\text{C}$), pH e alcalinidade total (mg L^{-1} de CaCO_3), bem como é necessário a recuperação do sistema de osmose inversa. Calcula-se a recuperação do sistema com a Equação 7:

$$R = \frac{Q_p}{Q_a} = \frac{Q_p}{Q_p + Q_c} \quad (7)$$

Onde:

R: recuperação do sistema (expresso em decimal);

Q_p : vazão do permeado ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$);

Q_a : vazão de alimentação ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$);

Q_c : vazão do concentrado ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$).

Em seguida estima-se a concentração de sílica na corrente do concentrado (SiO_{2c}), utilizando a Equação 8:

$$\text{SiO}_{2c} = \text{SiO}_2 \times \left(\frac{1}{1 - R} \right) \quad (8)$$

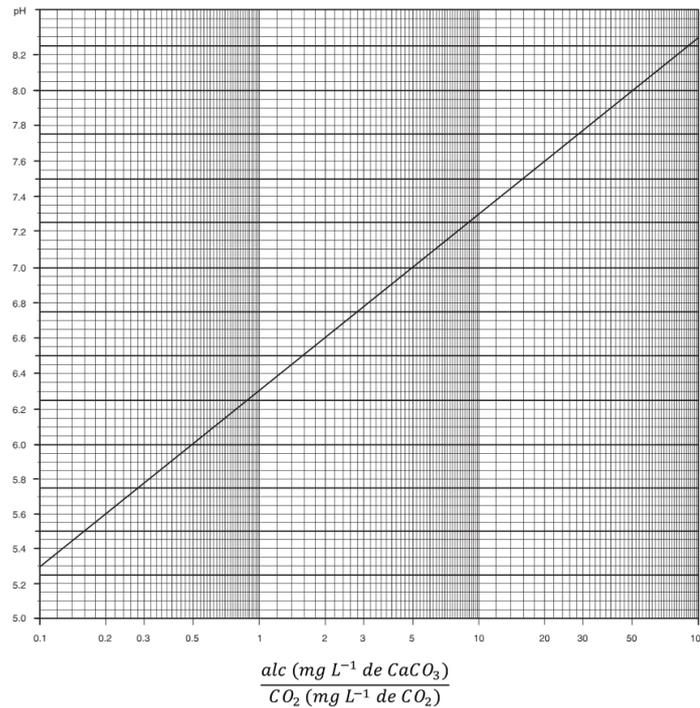
Onde:

SiO_2 : concentração de sílica na água de alimentação (mg L^{-1});

R: recuperação do sistema (expresso em decimal).

Considerando-se a concentração de CO_2 dissolvida no meio idêntica tanto na alimentação como no concentrado, com os dados de pH e alcalinidade total da água, estima-se essa concentração de CO_2 utilizando o gráfico da Figura 9.

Figura 9 – Variação do pH com relação da alcalinidade e gás carbônico



Fonte: FILMTEC (2020).

Depois calcula-se a alcalinidade total na corrente do concentrado (Alc_c), utilizando a equação 9:

$$Alc_c = Alc \times \left(\frac{1}{1 - R} \right) \quad (9)$$

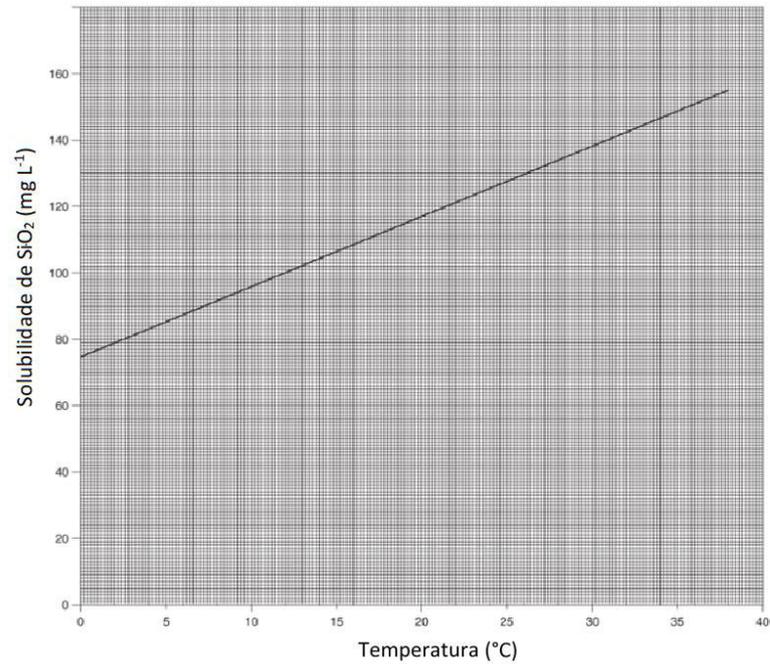
Onde:

Alc: alcalinidade total da água de alimentação (mg L^{-1} de CaCO_3)

Através do CO_2 estimado e da alcalinidade do concentrado calculada, estima-se o pH da corrente do concentrado; novamente utilizando o gráfico da Figura 9.

Em seguida, estima-se a solubilidade da sílica ($(S)\text{SiO}_2$) na temperatura de operação do processo, utilizando o gráfico da Figura 10.

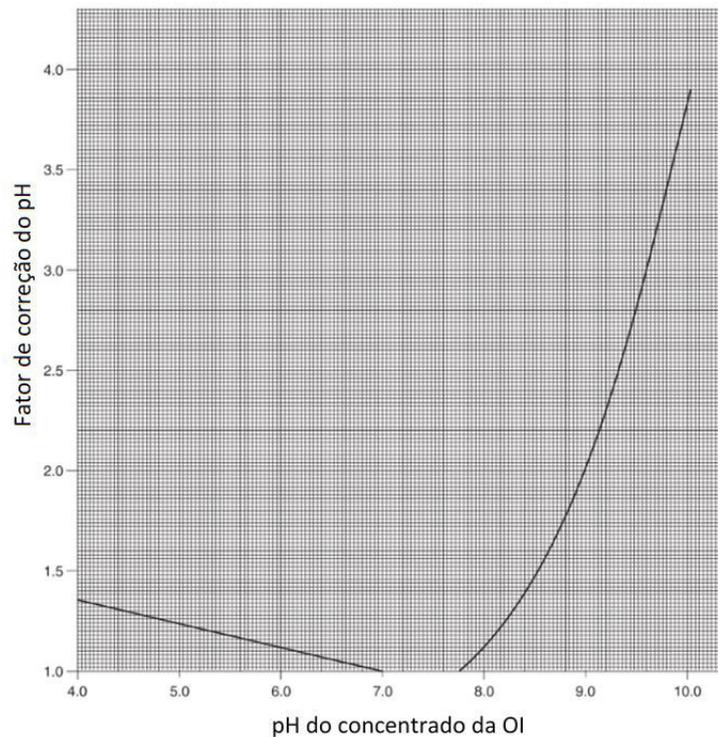
Figura 10 – Solubilidade da sílica em função da temperatura



Fonte: FILMTEC (2020).

Como o pH da solução afeta diretamente a solubilidade da sílica, estima-se um fator de correção (FC) através do gráfico da Figura 11.

Figura 11 – Fator de correção do pH em função do pH do concentrado da OI



Fonte: FILMTEC (2020).

Com esse fator calcula-se a solubilidade da sílica corrigida – (S)SiO₂Corr:

$$(S)SiO_{2Corr} = FC \times (S)SiO_2 \quad (10)$$

Se SiO_{2C} > (S)SiO_{2corr}, a incrustação de sílica pode ocorrer, e se faz necessário um ajuste nas condições operacionais e/ou um pré-tratamento para remoção da sílica.

3.6 Sílica

A sílica é um dos principais constituintes da crosta terrestre ocorrendo nas formas cristalina e amorfa. A sílica amorfa apresenta alta solubilidade em água, geralmente na faixa de 100 a 140 mg L⁻¹, enquanto a sílica cristalina possui baixa solubilidade na ordem de 6 mg L⁻¹ (SHEIKHOLESLAMI *et. al*, 2002).

Os óxidos de não-metais reagem com a água formando ácidos. Dessa forma, a sílica reage com a água e forma o ácido silícico, também conhecido como ácido ortossilícico. Este processo reativo está descrito na Reação 1 (NING, 2002).



O produto da reação é um ácido tetravalente fraco cujos valores de pKa são 9,9, 11,8 e 12. Apesar de essa ser a principal forma na qual a sílica é encontrada nas águas naturais, ela também pode ser encontrada como ácido metassilícico, H₂SiO₃ (NING, 2002; SHEIKHOLESLAMI, 2001).

3.6.1 A sílica nas águas subterrâneas

As águas subterrâneas apresentam elevadas concentrações de sílica, pois no processo de percolação da água pelo solo, ela carrega e dissolve a sílica da crosta terrestre. A sílica na água é normalmente classificada como reativa ou não-reativa. A reatividade está relacionada com a formação compostos coloridos com íons molibdato, que podem ser quantificados colorimetricamente. Há três tipos de sílica e silicatos nas águas:

- Sílica reativa solúvel;
- Sílica não-reativa solúvel (coloidal);

- Sílica não-reativa insolúvel (particulada).

A sílica determinada pelo método do molibdato aproxima-se da sílica total, e na maioria das vezes, não justifica substituir o método colorimétrico por técnicas mais demoradas e dispendiosas. Normalmente a sílica reativa ao molibdato encontra-se na faixa de concentração de mg L^{-1} , enquanto a sílica não reativa ao molibdato, quando presente, encontra-se na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ (LABTEST, 2010).

3.6.2 A sílica e dessalinização

A sílica presente na água de alimentação em um sistema de dessalinização é de difícil remoção devido à natureza mutável da sílica, isso torna o processo de produção de água potável muito difícil, uma vez que, quando a sílica se encontra incrustada na superfície da membrana de osmose inversa, diminui o fluxo de água através da mesma, e sua remoção, sem danificá-la, é quase impossível (SHEIKHOLESAMI *et. al*, 2002).

3.6.3 Incrustação de sílica

É comum ocorrer incrustação de sílica nos sistemas em que sua concentração atinja a faixa de 120 a 150 mg L^{-1} na corrente do concentrado (NING, 2002). Isso gera redução no rendimento do equipamento, provoca danos nas membranas e aumento da energia e dos custos do processo (SHEIKHOLESAMI *et. al*, 2000).

A incrustação pode se dar por duas formas: através da polimerização do ácido ortosilícico ou pela incrustação da sílica na forma monomérica. No primeiro caso, também conhecido como *fouling*, o ácido ortosilícico é polimerizado por desidratação para formar ligações anidras Si-O-Si: $n \text{Si(OH)}_4 \rightarrow (\text{OH})_3\text{Si-O-Si(OH)}_3$ dímero \rightarrow oligômero \rightarrow polímero coloidais $\rightarrow (\text{SiO}_2)_n$ (NING, 2002). Essas partículas coloidais se formam na solução na forma de coágulos e posteriormente se depositam sobre a membrana. Esse tipo de incrustação tem o aspecto de filme poroso, normalmente branco e opaco quando seco. O processo de polimerização é mais intenso em soluções muito concentradas, devido à alta taxa de saturação. A dureza da água também influencia a polimerização, uma vez que cálcio e magnésio catalisam esse processo, sendo a influência do magnésio mais pronunciada (SHEIKHOLESAMI *et. al*, 1999; 2001).

No segundo caso, também conhecido como *scaling*, a incrustação ocorre quando a

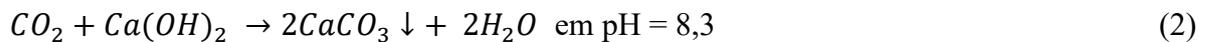
sílica monomérica se deposita diretamente sobre a superfície da membrana. Essa incrustação é mais densa e possui uma aparência cristalina. Contudo, é difícil determinar exatamente o tipo de incrustação na superfície da membrana (FRANÇA, 2009).

3.6.4 Remoção da sílica presente na água

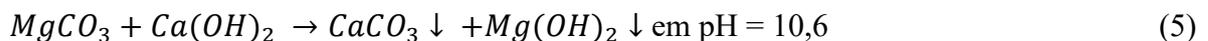
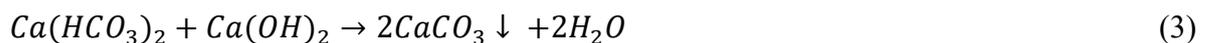
O pré-tratamento de águas silicatadas é o melhor método para retardar o processo de incrustação em membranas de osmose inversa, onde é removido parte da sílica presente na água antes do processo de dessalinização. Comumente, o processo utilizado é o abrandamento da água com hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) que durante a remoção da dureza ocorre a precipitação do carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio. A remoção da sílica se dá através da adsorção no precipitado de magnésio e cálcio e/ou precipitação de silicato de magnésio (FRANÇA, 2009).

As reações referentes ao processo de abrandamento são apresentadas a seguir:

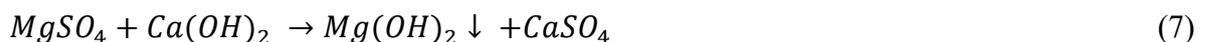
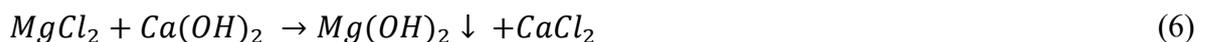
- Remoção de CO_2



- Remoção da dureza de carbonatos



- Remoção da dureza de não-carbonatos



4 METODOLOGIA

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Química Ambiental (LQA) do Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC).

Foram coletadas quinze amostras de águas subterrâneas de poços provenientes de três municípios do Estado do Ceará, as quais foram coletadas no primeiro semestre do ano de 2020, as amostras receberam códigos referentes a cada município: Município A (A1, A2, A3, A4 e A5), Município B (B1, B2, B3, B4 e B5) e Município C (C1, C2, C3, C4 e C5). As coletas seguiram os procedimentos descritos no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Águas, Sedimentos e Efluentes da Agência Nacional de Águas (ANA, 2011).

Todas as análises foram conduzidas conforme as metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2017) e realizadas em duplicada para maior confiabilidade dos resultados obtidos. Os parâmetros físico-químicos selecionados para o estudo foram: pH à 25 °C, Sólidos Totais Dissolvidos, Dureza de cálcio, Dureza total, Alcalinidade e Concentração de sílica reativa.

4.1 Determinação do pH a 25 °C

Para este procedimento, foi utilizado pHmetro (DM-22, marca Digimed). O equipamento foi calibrado com soluções tampão pH 7,00 e pH 4,00 conforme o manual de instruções do fabricante.

Transferiu-se 50 mL da amostra, previamente homogeneizada, para um béquer de 100 mL. Lavou-se o eletrodo com água destilada e retirou-se o excesso de água com um papel macio. Submergiu-se o eletrodo no béquer com a amostra, após o tempo de estabilização, anotou-se o valor mostrado no visor do pHmetro.

4.2 Determinação da alcalinidade parcial (AP) e total (AT)

A AP indica a presença de íons hidróxidos e carbonatos (Reações 10, 11 e 12). Para esse teste transferiu-se uma alíquota de 50 mL da amostra homogeneizada para um erlenmeyer de 250 mL, onde foram adicionadas 6 gotas de uma solução alcoólica de fenolftaleína 0,5%. As amostras que exibiram uma coloração rósea foram tituladas com ácido sulfúrico 0,01 mol L⁻¹ até ficarem incolores e o volume consumido foi anotado.



A alcalinidade parcial foi expressa em $mgCaCO_3 L^{-1}$, segundo a Equação 11:

$$AP (mgCaCO_3 L^{-1}) = V_{m\u00e9dio} \times F \times M \times 1000 / V_{amostra} \quad (11)$$

Onde:

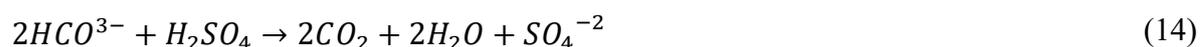
$V_{m\u00e9dio}$: Volume m\u00e9dio gasto da solu\u00e7\u00e3o de H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ na titula\u00e7\u00e3o;

F: Fator de corre\u00e7\u00e3o da solu\u00e7\u00e3o de H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$;

M: Concentra\u00e7\u00e3o da solu\u00e7\u00e3o de H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$;

$V_{amostra}$: Volume utilizado da amostra na titula\u00e7\u00e3o.

A AT indica a presen\u00e7a de \u00edons bicarbonatos (Rea\u00e7\u00f5es 13 e 14). Ap\u00f3s a determina\u00e7\u00e3o da AP, adicionou-se 9 gotas da solu\u00e7\u00e3o de alaranjado de metila 0,1% no mesmo erlenmeyer e prosseguiu-se a titula\u00e7\u00e3o com a solu\u00e7\u00e3o de \u00e1cido sulf\u00farico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ at\u00e9 que solu\u00e7\u00e3o mudou a colora\u00e7\u00e3o de amarelo para laranja. O volume consumido de \u00e1cido sulf\u00farico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foi anotado.



A AT foi expressa em $mgCaCO_3 L^{-1}$, segundo a Equa\u00e7\u00e3o 12:

$$AT (mgCaCO_3 L^{-1}) = V_{m\u00e9dio} \times F \times M \times 1000 / V_{amostra} \quad (12)$$

4.3 Determina\u00e7\u00e3o de s\u00f3lidos totais dissolvidos (STD)

Filtrou-se uma al\u00edquota da amostra homogeneizada que foi transferida para um cadinho de massa conhecida. Levou-se o cadinho para a estufa onde a amostra foi levada a secar \u00e0 uma temperatura de $180 \text{ }^\circ\text{C}$, at\u00e9 a massa do sistema se tornar constante. Os STD s\u00e3o determinados pelo acr\u00e9scimo de massa ap\u00f3s a secar da amostra com rela\u00e7\u00e3o \u00e0 massa original do cadinho. O

valor obtido foi dado pela Equação 13:

$$STD (mg L^{-1}) = (A - B) \times 1000 / V_{amostra} \quad (13)$$

Onde:

A: Peso do cadinho mais resíduo seco (mg);

B: Peso do cadinho (mg);

$V_{amostra}$: Volume de amostra.

4.4 Determinação da dureza total e cálcio

Para a determinação da dureza total da amostra, concentração de sais de cálcio e magnésio, pipetou-se uma alíquota de 50 mL da amostra para um erlenmeyer de 250 mL, adicionando 3 mL da solução tampão de pH 10 (hidróxido de amônio e cloreto de amônio) e uma pitada do indicador eriocromo T. As amostras ficaram cobertas para evitar a volatilização do tampão. Titulou-se essa solução com EDTA 0,01 mol L⁻¹ até a mudança de cor de vinho para azul, anotando o volume gasto. As Reações 15 e 16 mostram as reações de complexação ocorridas, onde Y simboliza o EDTA:



A dureza total foi expressa em mgCaCO₃ L⁻¹, e o valor de concentração é obtido pela Equação 14:

$$DT (mgCaCO_3 L^{-1}) = V_{m\u00e9dio} \times F \times M \times 1000 / V_{amostra} \quad (14)$$

Onde:

$V_{m\u00e9dio}$: volume m\u00e9dio gasto da solu\u00e7\u00e3o de EDTA 0,01 mol L⁻¹ na titula\u00e7\u00e3o;

F: Fator de corre\u00e7\u00e3o da solu\u00e7\u00e3o de EDTA 0,01 mol L⁻¹;

M: Concentra\u00e7\u00e3o da solu\u00e7\u00e3o de EDTA 0,01 mol L⁻¹;

V: Volume utilizado da amostra na titula\u00e7\u00e3o.

Para a quantifica\u00e7\u00e3o de c\u00e1lcio, pipetou-se uma al\u00edquota de 50 mL da amostra para um erlenmeyer de 250 mL, onde adicionou-se 2,0 mL de uma solu\u00e7\u00e3o de hidr\u00f3xido de s\u00f3dio 10%

e uma pitada do indicador murexida. Titulou-se essa solução com EDTA 0,01 mol L⁻¹ até a mudança de cor de rósea para lilás, anotando o volume gasto.

A dureza de cálcio foi expressa em mgCaCO₃ L⁻¹, e o valor da concentração foi dado pela Equação 15:

$$Ca^{2+} \left(mgCaCO_3 L^{-1} \right) = V_{m\u00e9dio} \times F \times M \times 1000 / V_{amostra} \quad (15)$$

4.5 Determinação de sílica reativa

Para realização desta análise, construiu-se previamente uma curva de calibração com soluções padrão de sílica e obteve-se uma absorbância máxima no comprimento de onda de 510 nm, esse comprimento de onda foi adotado para a medição de todas as amostras seguintes. A concentração mínima detectável foi de 10,7 mg de SiO₂ L⁻¹.

Pipetou-se uma alíquota de 10 mL da amostra homogeneizada para um erlenmeyer de 125 mL, onde adicionou-se 5 mL da solução de ácido clorídrico 2%, 1 mL de ácido oxálico 10%, 5 mL de molibdato de amônio 10% e 10 mL de sulfito de sódio 17%. Agitou-se a amostra para homogeneização dos reagentes e aguardou-se 10 minutos para desenvolvimento da cor azul, para então ser realizada a leitura das absorbâncias no espectrofotômetro UV-VIS (Aquamate 8000 UV-Vis, marca Thermo Scientific).

A concentração de sílica é dada pela equação 16:

$$C \left(mg \text{ de } SiO_2 L^{-1} \right) = (Abs - A) \times F / B \quad (16)$$

Onde:

Abs: Valor da absorbância registrada pelo equipamento;

A: Coeficiente linear da reta;

B: Coeficiente angular da reta;

F: Fator de diluição da amostra, caso exista.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Município A

Os resultados obtidos para o município A estão apresentados na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1 – Resultados médios obtidos para amostras do Município A

Parâmetros	Amostra					CONAMA Nº 396/08 PRC Nº 5/17
	A1	A2	A3	A4	A5	
pH	7,54	7,75	7,44	7,30	7,72	Entre 6,0 e
(25 °C)	± 0,007	± 0,005	± 0,021	± 0,009	± 0,010	9,5
Alcalinidade Total	177,6	243,3	277	219,5	405,0	*
(mgCaCO ₃ L ⁻¹)	± 0,082	± 0,096	± 0,058	± 0,050	± 0,050	
Sólidos totais	4521,7	3264,4	2009,7	4539,2	1504,2	≤ 1000
dissolvidos (mg L ⁻¹)	± 0,057	± 0,099	± 0,078	± 0,113	± 0,049	
Dureza Total	2523,8	1221,0	968,4	2285,7	427,1	≤ 500
(mgCaCO ₃ L ⁻¹)	± 0,056	± 0,070	± 0,078	± 0,106	± 0,091	
Dureza de Cálcio	85,1	147,7	134,4	88,3	54,4	*
(mgCaCO ₃ L ⁻¹)	± 0,078	± 0,085	± 0,042	± 0,049	± 0,091	
Sílica	53,1	115,2	117,6	114,5	75,5	*
(mg de SiO ₂ L ⁻¹)	± 0,070	± 0,050	± 0,058	± 0,060	± 0,058	

Fonte: Elaborada pelo autor.

O CONAMA N° 396/08 e a PRC N° 5/17 determinam como limite de concentração o valor de 1000,0 mg L⁻¹ de STD para águas destinadas ao consumo humano. De acordo com os resultados obtidos, todas as amostras ultrapassam esse limite. Para dureza total, o valor máximo é de 500,0 mgCaCO₃ L⁻¹ e para pH a faixa de 6,0 a 9,5. Como verificado na Tabela 1, somente a amostra A5 não ultrapassou o limite estabelecido para dureza total. Quanto ao pH todas as amostras se encontram dentro da faixa permitida. Logo, faz-se necessário tratamento adequado em todas as amostras, uma vez que elas apresentaram valores acima dos estabelecidas pelas legislações em vigor destinadas às águas para consumo humano.

5.2 Município B

Os resultados obtidos para o município B estão apresentados na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 – Resultados médios obtidos para amostras do Município B

Parâmetros	Amostra					CONAMA N° 396/08 PRC N° 5/17
	B1	B2	B3	B4	B5	
pH (25 °C)	7,18 ± 0,014	6,75 ± 0,007	7,07 ± 0,021	7,08 ± 0,014	6,95 ± 0,020	Entre 6,0 e 9,5
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	350,6 ± 0,064	214,0 ± 0,085	207,9 ± 0,113	234,4 ± 0,092	65,2 ± 0,063	*
Sólidos totais dissolvidos (mg L ⁻¹)	676,7 ± 0,071	779,2 ± 0,098	625,9 ± 0,085	1798,8 ± 0,106	910,9 ± 0,049	≤ 1000
Dureza Total (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	238,9 ± 0,057	340,9 ± 0,035	439,1 ± 0,049	690,7 ± 0,085	659,6 ± 0,091	≤ 500
Dureza de Cálcio (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	50,8 ± 0,042	90,6 ± 0,014	81,2 ± 0,063	74,2 ± 0,049	130,2 ± 0,078	*
Sílica (mg de SiO ₂ L ⁻¹)	54,0 ± 0,140	50,0 ± 0,071	63,9 ± 0,082	41,6 ± 0,052	74,2 ± 0,092	*

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com os resultados supracitados, somente a amostra B4 ultrapassou os limites definidos nas portarias CONAMA N° 396/08 e PRC N° 05/17 para STD. No que se refere a dureza total, as amostras B4 e B5 não se enquadraram, obtendo concentrações de 690,7 e 659,6 mgCaCO₃ L⁻¹, respectivamente. Assim como no município A, todas as amostras do município B atenderam a faixa estabelecida para pH.

5.3 Município C

Os resultados obtidos para o município B estão apresentados na Tabela 2 a seguir.

Tabela 3 – Resultados médios obtidos para amostras do Município C

Parâmetros	Amostra					CONAMA N° 396/08 PRC N° 5/17
	C1	C2	C3	C4	C5	
pH (25 °C)	8,25 ± 0,035	7,74 ± 0,098	8,24 ± 0,071	7,63 ± 0,050	7,65 ± 0,057	Entre 6,0 e 9,5
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	342,4 ± 0,055	328,2 ± 0,127	383,2 ± 0,067	305,7 ± 0,099	301,7 ± 0,156	*
Sólidos totais dissolvidos (mg L ⁻¹)	1052,0 ± 0,113	905,2 ± 0,084	721,7 ± 0,049	1384,6 ± 0,098	924,7 ± 0,084	≤ 1000
Dureza Total (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	256,6 ± 0,098	366,9 ± 0,056	519,3 ± 0,084	206,5 ± 0,042	507,3 ± 0,063	≤ 500
Dureza de Cálcio (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	47,8 ± 0,035	147,7 ± 0,056	214,8 ± 0,092	93,3 ± 0,064	105,6 ± 0,084	*
Sílica (mg de SiO ₂ L ⁻¹)	≤LQ	11,0 ± 0,049	17,0 ± 0,071	≤LQ	17,0 ± 0,056	*

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com os resultados expostos na Tabela 3, verificou-se que as amostras C1 e C4 apresentaram valores de 1052,0 e 1284,6 mg L⁻¹, respectivamente, para STD, os quais se encontram fora dos valores de referência definidos pelo CONAMA N° 396/08 e PRC N° 05/17. Quanto ao parâmetro de dureza total, as amostras C3 e C5, como concentrações de 519,3 e 507,3 mgCaCO₃ L⁻¹, respectivamente, ultrapassam o limite estabelecidos nas portarias que definem limites em águas para consumo humano. Quanto ao pH todas as amostras se encontram dentro da faixa determinada.

Os resultados obtidos para STD e dureza nos três municípios, embora se encontrem fora dos limites estabelecidos nas portarias CONAMA N° 396/08 e PRC N° 05/17, estão conforme o esperado, visto que, os municípios de onde foram coletadas encontram-se majoritariamente sobre terreno cristalino. De acordo com Silva *et. al* (2007), das águas de poços perfurados em embasamento cristalino no Ceará, 63% apresentava dureza total acima de 500 mgCaCO₃ L⁻¹, e 64% apresentava STD acima de 1000 mg L⁻¹.

5.4 Potencial de incrustação

Para os Municípios A e B, a concentração de sílica presente nas amostras foi elevado, quando comparado ao município C. Isso pode ser devido a forma como a sílica se encontra presente no solo, em grande parte, na forma amorfa, a qual apresenta alta solubilidade. Para as amostras do Município C a concentração de sílica foi baixa, isso pode ser devido a sílica presente no solo estar, majoritariamente, na forma cristalina, que apresenta baixa solubilidade, em torno de 6 mg L^{-1} (SHEIKHOLESAMI *et. al*, 2002).

Na Tabela 4 são apresentados os valores do ISL, concentração de sílica na corrente do concentrado (SiO_{2C}) e a solubilidade de sílica corrigida ($(S)\text{SiO}_{2\text{Corr}}$).

Tabela 4 – Valores e indicação de ISL, resultados para concentração e solubilidade da sílica no sistema de dessalinização e indicação de incrustação de sílica.

Amostra	Valor ISL	Indicação do ISL	SiO_{2C}	$(S)\text{SiO}_{2\text{Corr}}$	Indicação de incrustação de sílica
A1	-0,33	Não ocorre	62,47	234,36	Não ocorre
A2	0,26	Ocorre	135,52	272,16	Não ocorre
A3	-0,01	Não ocorre	138,35	215,46	Não ocorre
A4	-0,47	Não ocorre	134,70	196,46	Não ocorre
A5	0,06	Ocorre	88,82	267,12	Não ocorre
B1	-0,54	Não ocorre	63,52	177,66	Não ocorre
B2	-0,93	Não ocorre	58,82	137,34	Não ocorre
B3	-0,67	Não ocorre	75,17	166,32	Não ocorre
B4	-0,69	Não ocorre	48,94	167,58	Não ocorre
B5	-1,10	Não ocorre	87,29	153,72	Não ocorre
C1	0,47	Ocorre	$\leq \text{LQ}$	409,50	Não ocorre
C2	0,44	Ocorre	12,94	268,38	Não ocorre
C3	1,18	Ocorre	20,00	408,24	Não ocorre
C4	0,08	Ocorre	$\leq \text{LQ}$	245,70	Não ocorre
C5	0,17	Ocorre	20,00	253,26	Não ocorre

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a determinação da $(S)SiO_{2Corr}$ tomou-se como padrão a temperatura de 25 °C e como recuperação do sistema (R) o valor de 15% como indicado por Rosa (2012). Os valores de recuperação para as membranas osmóticas módulo em espiral geralmente variam entre 0,05 e 0,15, sendo o valor mais alto o melhor, por apresentar a maior eficiência causando o mínimo de dano na membrana.

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que as amostras analisadas não apresentaram potencial de incrustação de sílica, uma vez que, a solubilidade de sílica corrigida foi maior do que a concentração de sílica na corrente do concentrado em todos os casos. No entanto, os valores de ISL indicam que as amostras A2, A5, C1, C2, C3, C4 e C5 apresentam formação de incrustações de carbonato de cálcio. Sendo necessário um pré-tratamento dessas águas, uma vez que quando não realizado ou realizado de forma inadequada, as limpezas das membranas para restauração da produtividade e rejeição de sais tornam-se mais frequentes, o que gera custos, tempo de parada do equipamento e perda de desempenho do sistema que pode ser significativo (CAR, 2019).

6 CONCLUSÃO

Conforme os resultados obtidos, tendo como referência os valores estabelecidos pelas portarias CONAMA N° 396/08 e PRC N° 05/17, conclui-se que oito das amostras analisadas estavam fora dos padrões de STD e oito amostras ultrapassaram o limite de dureza total. Tendo esses dois parâmetros como base de avaliação, onze das quinze amostras não são próprias para consumo, necessitando de tratamento para tal fim.

Quanto aos valores ISL, sete das quinze amostras analisadas apresentam potencial de incrustação de carbonato de cálcio, indicando a necessidade de avaliar o melhor pré-tratamento, como tratamento com ácido clorídrico ou abrandamento dessas amostras, o qual deve ser utilizado para reduzir a precipitação do carbonato de cálcio, reduzindo custos com limpeza e prologando o tempo de vida útil da membrana de osmose inversa.

Dentro dos parâmetros utilizados para avaliar o potencial de incrustação de sílica, nem uma das amostras analisadas apresentou potencial para tal, dessa forma, a sílica não é um fator determinante para a perda de eficiência das membranas utilizadas no processo de dessalinização nas localidades de onde as amostras têm origem.

REFERÊNCIAS

ANA – Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. **Situação da água no mundo.** [201-?]. Disponível em: < <https://www.ana.gov.br/panorama-das-aguas/agua-no-mundo#>>. Acesso em: 01 out. 2020.

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 23rd. Washington, DC: American Public Health Association, 2017.

BRANDÃO, R. L.; FREITAS, L. C. B. **Geodiversidade do Estado do Ceará.** Secretaria de geologia, mineração e transformação mineral, 2014.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente(CONAMA). **Resolução CONAMA nº 396,** de 03 de abril de 2008. Brasília, 2008.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria de Consolidação PRC nº05,** de 28 de setembro de 2017. Brasília, 2017.

BREMERE, I.; KENNEDY, M.; MHYIO, S.; JALJULI, A.; WITKAMP, G.; SCHIPPERS, J. Prevention of silica scale in membrane systems: removal of monomer and polymer silica. **Desalination**, v. 132, n. 1-3, p. 89-100, 2000.

CAR - Companhia de Desenvolvimento e Ação Regional. **Parâmetros do processo de osmose inversa e de qualidade da água em sistemas de dessalinização.** [S. l.], 2019. Disponível em: <http://www.car.ba.gov.br/sites/default/files/2019-07/Anexo_3_Manutencao_C.pdf>. Acesso em: 30 set. 2020.

CARDOSO, F. B. F. **Poços para captação de águas subterrâneas.** Agência Nacional de Água, [S. l.], 2016. Disponível em: < <http://progestao.ana.gov.br/portal/progestao/destaque-superior/eventos/oficinas-de-intercambio-1/aguas-subterraneas-1/apresentacoes-ana/ana-2-hidrogeologia-pocos-fabricio-bueno.pdf>>. Acesso em: 21 ago. 2020.

CARTAXO, J. M.; FERREIRA, W.B.; SILVA, S. K.; PERREIRA, M. L. F.; SILVA., J. N.; MONTEIRA, G. S.; FRANÇA, K. B. Avaliação de técnicas de pré-tratamentos de águas salobras para fins de dessalinização via osmose inversa. *In: XIV CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS*, 2006, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: Revista Água Subterrâneas, 2006.

CAVAZANNA, G. H. **Análise de agressividade e incrustação das águas subterrâneas na região urbana de Campo Grande -MS**. 2012. Dissertação (Mestrado em Tecnologias ambientais) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2012.

COSTA, L. R. F.; DANTAS, S. P. Clima e a Problemática das Secas no Ceará: Um Novo Olhar Sobre os Grandes Reservatórios e o Avanço da Desertificação. **Revista Geonorte**, v. 3, n. 9, p. 1034–1042-1034–1042, 2012.

COSTA, T. R. **Estudos de biofilmes microbianos em membranas de osmose reversa**. 2016. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Ciências Biológicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

COSTA FILHO, W. D.; GALVÃO, M. J. T. G.; LIMA, J. B.; LEAL, O. **Noções básicas sobre poços tubulares: cartilha informativa**. CPRM, 1998. Disponível em: <https://www.cprm.gov.br/publique/media/hidrologia/mapas_publicacoes/Nocoos_Basicas_Pocos_Tubulares.pdf>. Acesso em: 10 ago. 2020.

DESMINERALIZAÇÃO por Osmose Inversa. [S. l.], [201-?]. Disponível em: <<https://www.lenntech.com.pt/processes/reverse-osmosis-demineralization.htm>>. Acesso em: 12 ago. 2020.

ÉMILIM, C. S. **O que é água dura?**. [S. l.], 6 jul. 2017. Disponível em: <<https://2engenheiros.com/2017/07/06/o-que-e-agua-dura/>>. Acesso em: 20 ago. 2020.

FEITOSA, F. A.C.; FILHO, J. M.; FEITOSA, E. C.; DEMETRIO, J. G. A. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. 3. ed. Rio de Janeiro: CPRM, 2008.

FERRARO, R. J. S. **Sistema de Osmose Reversa**. 2008. Trabalho de conclusão de curso (Especialização em Engenharia) – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade São Francisco, Campinas, 2008.

FERREIRA, A. N. P.; LIMA, C. F.; CARDOSO, F.B.F.; KETTELHUT, J. T. **Águas Subterrâneas: um recurso a ser conhecido e protegido. Secretária de Recursos Hídricos e Ambiente Urbano**, 2007.

FILMTEC, **FilmTec reverse osmosis membranes technical manual**. [S. l.], 2020. Disponível em: <<https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/water-solutions/public/documents/en/45-D01504-en.pdf>>. Acesso em: 12 ago. 2020.

FRANÇA, M. I. C. **Avaliação da redução de sílica em pré-tratamento de águas para sistemas de pequeno porte por osmose inversa**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1979.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

IPECE - Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará. **Mapa geológico simplificado do Ceará**. Ceará, 2015. Disponível em: <http://www2.ipece.ce.gov.br/atlas/capitulo1/12/pdf/Mapa_Geologico_Simplificado.pdf> Acesso em: 08 de ago. de 2020.

LABTEST. **Silicato MA Instruções de Uso**. [S. l.], 2010. Disponível em: <https://labtest.com.br/wp-content/uploads/2016/09/Silicato_MA_603_Port.pdf>. Acesso em 10 de ago. de 2020.

MALLEVIALLE, J.; ODENDAAL, P. E.; WIESNER, M.R. **Water Treatment Membrane Processes**. New York, NY: McGraw-Hill, 1996.

MOREAU, A. M. S. S., KER, J. C., COSTA, L. M. D., GOMES, F. H. Caracterização de solos de duas toposequências em tabuleiros costeiros do sul da Bahia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, n. 6, p. 1007-1019, 2006.

NING, R. Y. Discussion of silica speciation, fouling, control and maximum reduction. **Desalination**, v. 151, n. 1, p. 67-73, 2002.

PARÂMETROS Analíticos. [S. l.], 2008. Disponível em: <<https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/parametros-analiticos/#:~:text=A%20S%C3%ADlica%20est%C3%A1%20presente%20como,uso%20em%20v%C3%A1rias%20aplica%C3%A7%C3%B5es%20industriais.>>>. Acesso em: 5 de ago. de 2020.

PAREKH, B. S. **Reverse Osmosis Technology Applications for High-Purity-Water Production**. New York: Marcel Dekker Inc, 1988.

ROSA, D. F. **Aproveitamento de membranas de osmose inversa descartadas da indústria para o reuso da purga de torres de resfriamento**, 2012. Tese (Mestrado em engenharia) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

SHEIKHOLESAMI, R.; AL-MUTAZ, I. S.; TAN, S.; TAN, S. D. Some aspects of silica polymerization and fouling and its pretreatment by sodium aluminate, lime and soda ash. **Desalination**, v. 150, n. 1, p. 85-92, 2002.

SHEIKHOLESAMI, R., AL-MUTAZ, I. S., KOO, T., YOUNG, A. Pretreatment and the effect of cations and anions on prevention of silica fouling. **Desalination**, v. 139, n. 1-3, p. 83-95, 2001.

SHEIKHOLESAMI, R., ZHOU, S., Performance of RO membranes in silica bearing waters. **Desalination**, v. 132, n. 1-3, p. 337-334, 2000.

SHEIKHOLESLAMI, R.; TAN, S. Effects of water quality on silica fouling of desalination plants. **Desalination**, v. 126, n. 1-3, p. 267-280, 1999.

SILVA, F. J. A.; ARAÚJO, A. L.; SOUZA, R. O. Águas subterrâneas no Ceará—poços instalados e salinidade. **Revista Tecnologia**, v. 28, n. 2, p. 136-159, 2007.

SOHIDRA. **Programa de perfuração de poços no Estado do Ceará**. [S. l.], 2018.

Disponível em: <<https://www.sohidra.ce.gov.br/2018/12/26/programa-de-perfuracao-de-pocos-no-estado-do-ceara-2/>>. Acesso em: 5 de ago. de 2020.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ. Biblioteca Universitária. **Guia de normalização de trabalhos acadêmicos da Universidade Federal do Ceará**. Fortaleza, 2013.

YUGUE, W. **Ciclo da Água**. [S. l.], 2019. Disponível em:

<<https://querobolsa.com.br/enem/biologia/ciclo-da-agua>>. Acesso em: 25 set. 2020.

WARNES, A.; ING, R. **New Membrane Point of Entry Filtration System Certified as A disinfection solution for all water sources**. [S. l.], 2005. Disponível em:

<<http://wcponline.com/2005/12/23/new-membrane-point-entry-filtration-system-certified-disinfection-solution-water-sources/>>. Acesso em: 16 ago. 2020.