



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CAMPUS DE CRATEÚS
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

GERSON DIAS DA SILVA

**OTIMIZAÇÃO PRELIMINAR DA ADSORÇÃO DE NITRATO EM MANANCIAS
SUBTERRÂNEOS DO MUNICÍPIO DE PEDRA BRANCA/CE**

CRATEÚS

2022

GERSON DIAS DA SILVA

OTIMIZAÇÃO PRELIMINAR DA ADSORÇÃO DE NITRATO EM MANANCIASIS
SUBTERRÂNEOS DO MUNICÍPIO DE PEDRA BRANCA/CE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Larissa Granjeiro Lucena.

CRATEÚS

2022

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)

S58o Silva, Gerson Dias da.

Otimização preliminar da adsorção de nitrato em mananciais subterrâneos do município de Pedra Branca/CE / Gerson Dias da Silva. – 2022.

66 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Campus de Crateús, Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Crateús, 2022.

Orientação: Profa. Dra. Larissa Granjeiro Lucena.

1. Remoção de nitrato. 2. Adsorção. 3. Planejamento Fatorial. 4. Água Subterrânea. I. Título.

CDD 628

GERSON DIAS DA SILVA

OTIMIZAÇÃO PRELIMINAR DA ADSORÇÃO DE NITRATO EM MANANCIASIS
SUBTERRÂNEOS DO MUNICÍPIO DE PEDRA BRANCA/CE

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Aprovada em ___/___/___.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Larissa Granjeiro Lucena (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Esp. Maxwell Onajart A J de Souza
Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE)

Prof^a. Dr^a. Janine Brandão de Farias Mesquita
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Alonso e Conceição, por todo apoio e incentivo durante essa jornada, foi e sempre será tudo por vocês.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que sempre me deu força de vontade, saúde, me guardou, protegeu e, por nenhum segundo, me abandonou.

Aos meus pais, Conceição e Alonso, por todo apoio, conselhos, incentivos e por sempre acreditarem em mim, me ajudando a superar todos os obstáculos e vibrando comigo a cada conquista.

As minhas irmãs, Natalice, Natália e Veridiana, por sempre acreditarem em mim, torcerem pelo meu sucesso e estarem comigo em todos os momentos.

Aos meus amigos da República πP, Frank, Emanuel, Samuel, Ageu e Nicélio, por toda a parceria que criamos nos últimos 5 anos, compartilhamos bons momentos e aprendi muito com cada um de vocês, obrigado amigos.

Sou grato também aos amigos que fiz durante a graduação, sobretudo os que estudaram comigo, Alan, Ana Luiza, Daniele e Ludymila, que foram minha panela desde o 1º semestre, permitindo o compartilhamento de momentos inesquecíveis, fazendo bons trabalhos e dando boas risadas, obrigado por todo apoio e parceria. Agradeço em especial a Ana Daniele, que se tornou a minha melhor amiga durante esses últimos anos, me dando apoio não somente nas dificuldades acadêmicas, mas também nas dificuldades da vida, levarei nossa amizade eternamente comigo.

Agradeço também a Assistência Estudantil, pois graças a ela consegui me dedicar exclusivamente a minha graduação. Sou grato também a todo o corpo docente da Universidade Federal do Ceará que sempre transmitiram seus conhecimentos com muita dedicação e profissionalismo

A minha orientadora, Larissa Lucena, por todo apoio e paciência comigo, por apoiar as minhas ideias e por ser sempre tão solícita.

A CAGECE, pela oportunidade de estágio nesses últimos dois anos, em especial ao Laboratório Regional, pela parceria e disponibilidade na realização dos experimentos. Ao Francisco das Chagas, pela amizade e grande ajuda no desenvolvimento deste trabalho e a todos os colegas do Laboratório Regional, que contribuíram de forma ativa na minha formação, vocês são pessoas muito queridas e agradeço por todos os momentos compartilhados.

A todas as amigas que Crateús me proporcionou, conheci pessoas incríveis que levarei para sempre comigo.

Ao SAAE de Pedra Branca, pela parceria e colaboração na realização deste trabalho.

“Que não me empolgue a subida,
Que a humildade viva em mim,
Que eu suba sempre na vida
Sem me esquecer de onde vim.”

Manoel Botti

RESUMO

Problemas relacionados com a qualidade de mananciais superficiais, somados também com sua escassez, tem favorecido fortemente o uso de mananciais hídricos subterrâneos como fonte de abastecimento para os mais diversos usos. Nesse contexto, mesmo que sejam consideradas mais protegidas que as águas superficiais, as águas subterrâneas também podem ser poluídas ou contaminadas. Entre os diversos poluentes responsáveis pela contaminação de mananciais subterrâneos, o nitrato é o que ocorre com mais frequência e que tem recebido crescente atenção nos últimos anos através da investigação de novas tecnologias para sua remoção. Neste trabalho foi testado Carvão ativado em pó (CAP) de origem vegetal para remoção por adsorção de nitrato de águas de mananciais subterrâneos. A água utilizada nos experimentos foi coletada no município de Pedra Branca - CE. Foi aplicado o método Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) aliado à análise das curvas de contorno e superfícies de resposta no estudo das variáveis dosagem de adsorvente (Carvão Ativado Pulverizado) e tempo de contato, a fim de maximizar as respostas remoção de nitrato e condutividade. As maiores remoções de nitrato (acima de 2%) foram encontradas entre 0,04 e 2,00 g/L para a dosagem e envolvendo toda a faixa de estudo do tempo de contato, isto é, de 5 a 122,16 minutos. Já para a remoção de condutividade, observa-se que o melhor desempenho (acima de 10%), encontrou-se entre 60 e 122,16 minutos e uma dosagem entre 0,04 e 2,50 g/L. A partir dos experimentos realizados e da análise de variância (ANOVA), os modelos foram classificados como estatisticamente significativos. Entretanto, não foi constatada validação experimental, podendo ter ocorrido interferências no processo de adsorção. A modelagem e otimização por planejamento fatorial associado à metodologia de superfície resposta é capaz de gerar modelos estatisticamente válidos, mas devido às baixas eficiências de remoção, recomenda-se realizar investigações futuras a fim de trazer melhorias para o processo de otimização.

Palavras-chave: Remoção de nitrato; Adsorção; Planejamento Fatorial; Água Subterrânea.

ABSTRACT

Problems related to the quality of surface water sources, and their scarcity, have strongly favored the use of underground water sources as a supply source for diverse uses. In this context, even though they are considered more protected than surface water, groundwater can also be polluted or contaminated. Among the various pollutants responsible for the contamination of underground sources, nitrate is the most frequent and has received increasing attention in recent years through the investigation of new technologies for its removal. In this work, Powdered Activated Carbon (PAC) of plant origin was tested for removal by adsorption of nitrate from groundwater. The water used in the experiments was collected in the municipality of Pedra Branca - CE. The Central Composite Design (CCD) was applied, combined with the analysis of contour curves and response surfaces in the study of the variables adsorbent dosage (Powdered Activated Carbon) and contact time, in order to maximize the responses nitrate removal and conductivity removal. The highest nitrate removals (above 2%) were found between 0.04 and 2.00 g/L for the dosage and involving the entire range studied of contact time, that is, from 5 to 122.16 minutes. For conductivity removal, it is observed that the best performance (above 10%) was found between 60 and 122.16 minutes and a dosage between 0.04 and 2.50 g/L. Based on the experiments carried out and analysis of variance (ANOVA), the models were classified as statistically significant. However, no experimental validation was found, and interference in the adsorption process may have occurred. The modeling and optimization by factorial design associated with the response surface methodology can generate statistically valid models, but due to the low removal efficiencies, it is recommended to carry out further investigations in order to bring improvements to the optimization process.

Keywords: Nitrate removal; Adsorption; Factorial Planning; Underground water.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Tecnologias para remoção de nitratos.....	24
Figura 2	– Mapa de localização do município de Pedra Branca/CE.....	27
Figura 3	– Distribuição dos poços escolhidos para estudo.....	29
Figura 4	– Frascos utilizados na coleta das amostras.....	29
Figura 5	– Poço ao lado de esgoto a céu aberto.....	30
Figura 6	– Etapa inicial de pesagem do carvão ativado.....	34
Figura 7	– Execução dos testes de adsorção variando tempo de contato e concentração.....	35
Figura 8	– Filtração do carvão ativado após processo de adsorção.....	35
Figura 9	– Poço com maior concentração de nitrato e escolhido para estudo.....	40
Figura 10	– Resíduos <i>versus</i> ensaios para as respostas (a) remoção de nitrato e (b) remoção de condutividade.....	46
Figura 11	– Distribuição dos resíduos na reta normalidade para as respostas (a) remoção de nitrato e (b) remoção de condutividade.....	47
Figura 12	– Diagrama de Pareto com as variáveis significativas para as respostas (a) remoção de nitrato e (b) remoção de condutividade.....	48
Figura 13	– Print da tela do Programa Statistica (estimativa dos efeitos).....	49
Figura 14	– Print da tela do Programa Statistica (estimativa dos efeitos).....	50
Figura 15	– Curvas de contorno em função da dosagem e tempo de contato para as respostas: (a) remoção de nitrato, (b) remoção de condutividade.....	56
Figura 16	– Superfícies de respostas: (a) remoção de nitrato, (b) remoção de condutividade.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantidade de poços com relação ao tipo de uso da água.....	18
Tabela 2 – Principais características das águas.....	20
Tabela 3 – Principais atividades antrópicas.....	21
Tabela 4 – Diferenças entre adsorção física e química.....	25
Tabela 5 – Parâmetros e métodos de análises.....	31
Tabela 6 – Fatores utilizados no DCCR para reduzir as concentrações de nitratos.....	32
Tabela 7 – Matriz das variáveis de delineamento composto central rotacional.....	33
Tabela 8 – Condições dos ensaios de validação.....	37
Tabela 9 – Dados de coleta de água bruta.....	38
Tabela 10 – Resultados da caracterização dos poços escolhidos para coleta.....	39
Tabela 11 – Caracterização do PT - 08 para estudos de adsorção.....	41
Tabela 12 – Variáveis independentes e respostas do Delineamento Composto Central Rotacional aplicado na remoção de nitrato.....	43
Tabela 13 – Variáveis independentes e respostas do Delineamento Composto Central Rotacional aplicado na remoção de condutividade.....	44
Tabela 14 – Monitoramento do pH a cada ensaio realizado.....	45
Tabela 15 – Análise de Variância (ANOVA) para o modelo da resposta de remoção de nitrato.....	52
Tabela 16 – Análise de Variância (ANOVA) para o modelo da resposta de remoção de condutividade.....	52
Tabela 17 – Respostas observadas e previstas para a remoção de nitrato.....	53
Tabela 18 – Respostas observadas e previstas para a remoção de condutividade.....	53
Tabela 19 – Respostas observadas, previstas e erro para remoção de nitrato.....	54
Tabela 20 – Respostas observadas, previstas e erro para remoção de condutividade.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABAS	Associação Brasileira de Água Subterrânea
ANA	Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico
ANOVA	Análise de Variância
CAGECE	Companhia de Água e Esgoto do Estado do Ceará
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPECE	Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará
OMS	Organização Mundial de Saúde
SAAE	Serviço Autônomo de Água e Esgoto
SIAGAS	Sistema de Informações de Águas Subterrâneas.

SUMÁRIO

1.1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Apresentação do tema e contextualização do problema.....	14
1.2 Objetivos.....	14
1.2.1 <i>Objetivo geral</i>	14
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	14
1.3 Justificativa	15
2 REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1 Águas Subterrâneas.....	16
2.1.1 <i>Histórico de uso</i>	16
2.1.2 <i>Águas Subterrâneas no Brasil</i>	17
2.1.3 <i>Elementos de hidrologia e geologia</i>	18
2.1.4 <i>Qualidade e contaminação das águas subterrâneas</i>	19
2.2 Dinâmica do nitrato nos mananciais subterrâneos	21
2.2.1 <i>Contaminação das águas subterrâneas por nitratos</i>	22
2.2.2 <i>Remoção de nitratos de águas subterrâneas</i>	23
2.2.3 <i>Remoção por carvão ativado através do processo de adsorção</i>	24
3 METODOLOGIA.....	27
3.1 Local de Estudo.....	27
3.2 Coleta e Caracterização das amostras	28
3.3 Modelo de teste	31
3.4 Execução dos testes	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 Caracterização das amostras de água bruta	38
4.2 Planejamento fatorial aplicado aos testes de adsorção	42
4.3 Determinação do efeito das variáveis nas respostas	48
4.4 Modelo preditivo da resposta em função das variáveis interferentes	51
4.5 Definição das faixas operacionais ótimas para remoção de nitrato e condutividade	55
5 CONCLUSÕES.....	59
REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação do tema e contextualização do problema

Os mananciais, considerados fontes hídricas superficiais ou subterrâneas, são comumente utilizados para consumo humano e desenvolvimento de atividades econômicas. Para Olivo e Ishiki (2014) a poluição dos mananciais causada pelo próprio homem juntamente com o crescimento populacional rápido e desorganizado tem contribuído de forma significativa para a escassez desses recursos hídricos.

Entre as regiões brasileiras que mais sofrem com problemas de escassez de recursos hídricos, o Nordeste ganha destaque, onde Rebouças (1997) afirma que os principais problemas resultam da falta de gerenciamento efetivo das ações desenvolvimentistas e do estímulo à urbanização e industrialização em áreas que já apresentam problemas relativos à falta de água para abastecimento. Ainda segundo o autor, a qualidade da água dos mananciais é continuamente comprometida com lançamentos de esgotos domésticos e industriais não tratados.

Os problemas de qualidade dos mananciais superficiais, somados com a escassez destes recursos, têm favorecido fortemente o uso de mananciais hídricos subterrâneos como fonte de abastecimento para uso doméstico, agrícola e industrial, contribuindo também com sistemas de extração em larga escala e objetivando satisfazer demandas cada vez maiores (NOBRE, 2001). Para Eckhardt et al. (2009), a onerosidade com a captação, adução e tratamento das águas superficiais também são fatores que contribuem com o maior interesse por mananciais subterrâneos, principalmente pela maior oferta e a melhoria da produtividade dos poços com aumento de sua vida útil.

Dados do Sistema de Informações de Águas Subterrâneas – SIAGAS, revelam que no ano de 2022 o estado do Ceará possui 36409 registros de poços cadastrados, sendo que a situação desses pontos varia de acordo com a localidade, possuindo também os mais diversos usos. Além disso, o estado também apresenta problemas relacionado a escassez e contaminação de recursos hídricos, onde segundo a Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico – ANA (2020), apenas 29,4 % da população possui esgotamento sanitário.

Ainda que sejam abundantes e que apresentem grande relevância para o desenvolvimento socioeconômico do país, existem grandes falhas no conhecimento do potencial hídrico que esses aquíferos possuem (ZOBY, 2008). Aliado a isso, Olivo e Ishiki (2014) mostram que a atual situação de desperdício e escassez, que tem gerado uma grande

demanda por água subterrânea e, conseqüentemente, sua escassez motivada principalmente por processos mal operados de irrigação, grande consumo por parte da indústria, e desordenado crescimento populacional, principalmente em regiões áridas, que são em geral mais pobres.

Dentre os diversos poluentes responsáveis pela contaminação, o nitrato é o que ocorre com mais frequência nas águas subterrâneas (HAJJAR, 2016). Haro (2011) explica que a presença do íon nitrato gera preocupação pelo fato dele apresentar-se com alta solubilidade em água e alta mobilidade no solo, sendo que sua presença se deve principalmente ao uso de fertilizantes nitrogenados, efluentes domésticos e industriais e fossas sépticas. Ainda de acordo com o autor, ingerir água com altas concentrações de nitrato pode trazer problemas graves de saúde, como desenvolvimento da metahemoglobinemia, câncer estomacal e provocar a eutrofização dos corpos hídricos, gerando problemas como a mortandade de peixes e outros organismos.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar a remoção de nitrato proveniente de águas de poços tubulares do município de Pedra Branca-CE, através da adsorção de nitrato em carvão ativado pulverizado.

1.2.2 Objetivos específicos

- Determinar a concentração de nitrato em amostras coletadas em diferentes poços localizados no município de Pedra Branca-CE;
- Elaborar planejamento fatorial para otimização do processo de adsorção usando carvão ativado para diminuição da concentração de nitrato e condutividade das amostras analisadas;
- Validar estatisticamente e experimentalmente o modelo proposto;
- Determinar as faixas operacionais ótimas das variáveis independentes analisadas através da obtenção de superfícies de respostas e curvas de contorno.

1.3 Justificativa

Para a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB (2022), mesmo que sejam consideradas mais protegidas que as águas superficiais, as águas subterrâneas também podem ser poluídas ou contaminadas. A companhia ainda cita que o nitrato é considerado um excelente indicador de poluição difusa de água subterrânea, sendo sua origem relacionada com atividades agrícolas e esgotos sanitários. Além disso, a sua remoção é considerada uma das mais onerosas, prejudicando assim o abastecimento público e privado.

Com isso, a poluição por nitratos tem se tornando um grave problema ambiental em todo o mundo, recebendo crescente atenção nos últimos anos, onde uma variedade de tecnologias tem sido investigadas para a sua remoção de água e águas residuais, buscando principalmente respeitar os limites estabelecidos na legislação (LIU; ZHANG; WANG, 2022).

Tratando-se sobre uso em grande escala de mananciais subterrâneos e da necessidade de avaliar sua qualidade, o município de Pedra Branca, localizado no estado do Ceará, ganha destaque. No Sistema de Informações de Águas Subterrâneas - SIAGAS (2022) consta que o município possui 358 poços cadastrados, sendo que desse total estão bombeando atualmente 123 deles. Além disso, pouco se sabe sobre a qualidade da água desses poços, pois a maioria dos dados encontrados são desatualizados ou inexistentes nas principais plataformas, como o SIAGAS (2022).

Nesse contexto, é imprescindível avaliar as características desses mananciais subterrâneos, a fim de garantir a sua qualidade para os mais diversos usos na região. Além disso, considerando os riscos associados à poluição por nitratos, estudar alternativas de remoção torna-se extremamente necessário. Diante das principais tecnologias empregadas para a sua remoção, o processo de adsorção tem ganhado destaque por ter sido amplamente utilizado na remoção de diferentes poluentes, sendo que nesse processo, o adsorvente pode desempenhar um papel fundamental na remoção de nitrato (LIU; ZHANG; WANG, 2022).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Águas Subterrâneas

A água é considerada solvente universal, responsável por sustentar a vida, sendo componente fundamental da dinâmica da natureza, impulsionando assim todos os ciclos como parte integral do planeta terra (TUNDISI, 2003). Nesse contexto, Ferreira (2021) relata que o movimento da água na natureza dispõe a água subterrânea e a superficial, que são componentes do ciclo hidrológico, em arranjos variáveis, estabelecidos pelas condições ambientais de determinada região.

Gomes e Pereira (2020) afirmam que a água subterrânea representa em torno de 96% de toda a água doce disponível para consumo, sendo ela definida como “aquela que ocorre abaixo do nível de saturação ou nível freático, presente nas formações geológicas aflorantes e parcialmente saturadas, e nas formações geológicas profundas totalmente saturadas.” (FEITOSA et al., 2008, p. 98).

Com relação à dinâmica da água subterrânea, Feitosa et al. (2008) comentam que o ciclo hidrológico é governado por elementos climáticos, como o ar, umidade e insolação, e consiste no principal meio pelo qual a natureza faz a água circular entre os oceanos, atmosfera, continentes e meios superficiais e subterrâneos.

Com relação aos mananciais subterrâneos, Teixeira et al. (2000) explicam que quando a água do ciclo atinge o solo, dois caminhos podem ser seguidos pela gotículas, sendo o primeiro responsável pela infiltração, que depende principalmente das características do material de cobertura da superfície. Esta água de infiltração é guiada pela força gravitacional e tende a preencher os vazios no subsolo, seguindo em profundidade, abastecendo o corpo de água subterrânea.

2.1.1 Histórico de uso

Desde as civilizações antigas até o mundo contemporâneo, a água sempre foi um elemento essencial na vida dos seres vivos. A ideia de que os recursos naturais eram infinitos perdurou por muito tempo na sociedade. Terán e Piza (2011) comentam que essa percepção de abundância dos recursos, incluindo a água, serviu durante muito tempo como o principal meio para suportar a cultura do desperdício de água disponível.

Os primeiros registros de uso de água subterrânea são mencionados por Feitosa et al. (2008), que consistiram em túneis e poços construídos para captação de água no Egito e Pérsia,

comprovando que as águas subterrâneas já eram aproveitadas pelos homens desde a idade antiga. Além disso, com o passar dos anos, diversos estudiosos fizeram contribuições significativas para o conhecimento das águas subterrâneas, estabelecendo conexões com outras definições indispensáveis, como a importância da evaporação, precipitação e infiltração.

Entre diversos estudiosos, o francês Pierre Perrault, foi o responsável por dar o passo pioneiro, uma vez que, segundo Feitosa et al. (2008), realizou um experimento que permitiu constatar como as chuvas poderiam garantir um fluxo de água para os rios, plantas e para infiltração em profundidades superiores à profundidade das raízes. Ainda segundo os autores, no século XVIII foram ampliados ainda mais os fundamentos geológicos que permitiram ainda melhor compreensão da ocorrência e movimento das águas subterrâneas.

2.1.2 Águas Subterrâneas no Brasil

O Brasil apresenta uma descarga de água doce em seus rios de 183.000 m³/s, sendo considerada a maior descarga de água doce do mundo (REBOUÇAS, 2013). Dividido em 12 regiões hidrográficas e, por possuir dimensões continentais, apresenta também uma grande variedade de climas, geologia e relevos. Possuindo relação com essa variedade de condicionantes, as águas subterrâneas apresentam variações em suas características físico-químicas (ZOBY, 2008). Essas variações permitem que sejam feitos diversos usos da água, sendo que no Brasil, conforme citado por Rebouças (2013), a utilização das águas subterrâneas para abastecimento público e irrigação enfrenta diversos problemas, associados principalmente à falta de conhecimentos básicos sobre aspectos legais dos recursos hídricos e à falta de fiscalização e controle das condições de uso e proteção desses mananciais.

Hirata et al. (2019) salientam que no Brasil a principal maneira de extrair as águas subterrâneas é através de poços tubulares, escavados e de nascentes. Ainda segundo os autores, existem diversas atividades econômicas que utilizam as águas subterrâneas para suprir suas necessidades. A Tabela 1 exibe a quantidade de poços com relação ao tipo de uso da água, mostrando que o abastecimento doméstico é o principal, seguido de outros como urbano, múltiplo etc.

Tabela 1 - Quantidade de poços com relação ao tipo de uso da água

Tipo de uso	Número de poços	Percentual (%)
Doméstico	59097	30.11
Doméstico/Animal	24370	12.42
Doméstico/Irrigação	2391	1.22
Industrial	19494	9.93
Múltiplo	25202	12.84
Urbano	31369	15.98
Doméstico/Irrigação/Animal	5376	2.74
Irrigação	10099	5.15
Outros (Lazer etc)	9605	4.89
Pecuária	4945	2.52
Sem uso	4321	2.20

Fonte: Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (2020)

O Sistema de Informações de Águas Subterrâneas mostra também que a natureza desses poços podem ser amazonas, escavados, fonte natural, lagoa, monitoramento, nascente, piezômetro, ponteira, tubular e coletor, sendo que a maior predominância é de poços tubulares, com cerca de 302.687 poços, representando 95,79% do total. Além disso, a situação desses poços são as mais diversas, podendo ser abandonado, bombeando, colmatado, equipado, fechado, não instalado, não utilizável, obstruído ou parado.

No Brasil, o primeiro dispositivo legal que tratou sobre as águas subterrâneas foi o Código das Águas, através do Decreto n.º 24.643, de 10 de julho de 1934, onde as águas subterrâneas eram consideradas bens imóveis associados à propriedade da terra. Atualmente, a Resolução CONAMA n.º 396/2008, que trata sobre a qualidade das águas subterrâneas para seus determinados fins e a Portaria GM/MS n.º 888 de 4 de maio de 2021 que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, são as principais referências utilizadas para garantir uma distribuição de água de qualidade que não comprometa a saúde humana.

2.1.3 Elementos de hidrologia e geologia

A hidrologia é responsável por abranger tanto a água que se encontra na superfície e perto da superfície quanto a água atmosférica, superficial e abaixo da superfície (FITTS, 2015). Para se estudar a relação da hidrologia com o ambiente geológico, por exemplo, tem-se a hidrogeologia que, de acordo com a Associação Brasileira de Águas Subterrâneas – ABAS(2022), é o ramo da Hidrologia que estuda a água subterrânea.

Um dos primeiros elementos apresentados são os aquíferos, que além de serem formações geológicas que permitem o armazenamento de águas subterrâneas, são classificados como livres ou confinados. Livres quando o lençol freático ocorre dentro da camada do aquífero, confinado quando existe uma camada de confinamento acima, tornando toda a camada do aquífero saturada (FITTS, 2015).

Já as energias do fluxo subterrâneo podem ser mecânicas, térmicas ou químicas, podendo ocorrer tanto em meio saturado quanto em meio não saturado, sendo elas as precursoras dos movimentos das águas subterrâneas, numa tentativa principal de alcançar determinado equilíbrio (REBOUÇAS; FEITOSA; DEMÉTRIO, 2013).

Com relação à recarga e descarga, grande parte das águas subterrâneas são originadas da precipitação sobre a superfície do solo, ao passo que as principais saídas são em áreas de baixa acomodação, pontos que estão em uma elevação mais baixa do que o lençol freático, normalmente na forma de nascentes (FITTS, 2015). O autor ainda explica que isso ocorre porque as águas subterrâneas tendem a mover-se da região de maior para menor potencial hidráulico.

2.1.4 Qualidade e contaminação das águas subterrâneas

Quando deseja-se usar a água para um fim específico, é imprescindível avaliar a sua qualidade, definida principalmente pela avaliação de suas características físicas, químicas e microbiológicas. Quando por algum motivo, a qualidade é comprometida e impede o seu uso, a água é considerada contaminada (MESTRINHO, 2013).

Os processos biogeoquímicos, como a dissolução de gases, reações de ácido-base, solubilidade e precipitação, adsorção e troca iônica, juntamente com o processo de intemperismo, são meios pelos quais reações químicas e minerais e outros compostos orgânicos entram em contato com a água, interagindo também com a atmosfera através do ciclo hidrológico. A origem dos constituintes presentes nas águas subterrâneas está associada tanto ao meio natural quanto às atividades de uso e ocupação do solo, onde a química da água acaba tornando-se particular de cada sistema aquífero (MESTRINHO, 2013).

Ainda segundo Mestrinho (2013), impurezas presentes na água são retratadas por suas características físicas, químicas e biológicas, que são traduzidas em parâmetros que permitem realizar a classificação da água, caracterizar a sua potabilidade e apontar a presença de substâncias tóxicas. A Tabela 2 apresenta um resumo das principais características:

Tabela 2 - Principais características das águas

Características físicas	Características químicas	Características biológicas
Turbidez	pH	A principal característica aqui é a indicação de contaminação por dejetos humanos, através da avaliação de bactérias do grupo coliformes, como os coliformes fecais, termotolerantes e <i>Escherichia coli</i> .
Cor	Dureza	
Sabor e Odor	Alcalinidade	
Temperatura	Matéria Orgânica	
Sólidos	Nitrogênio	

Fonte: Mestrinho (2013) e Von Sperling (2014).

Para Resende (2002), é comum considerar que as águas subterrâneas estejam mais protegidas da contaminação. Todavia, os processos de lixiviação, águas de chuva ou irrigação podem ser responsáveis por arrastar consigo substâncias que têm como destino esses mananciais.

Sendo assim, as fontes de contaminação que podem alterar essas características podem possuir diversos tamanhos e formas, tendo em vista que praticamente todas as atividades humanas no mundo moderno podem causar alterações nas águas subterrâneas. Elas podem variar desde fontes pontuais, como uma tubulação ou tanque subterrâneo vazando, a fontes não pontuais, como uso de pesticidas na agricultura. A classificação temporal dessas fontes pode ser permanentes, intermitentes e acidentais, sendo que os principais compostos contaminantes das águas subterrâneas são classificados como orgânicos aromáticos, hidrocarbonetos oxigenados, metais e não metais, microrganismos, entre outros, que estão presentes em diversas atividades antrópicas (PALMA e REBOUÇAS, 2013; FITTS, 2015). A Tabela 3 exemplifica as principais atividades com as possíveis fontes de contaminação:

Tabela 3 - Principais atividades antrópicas

Atividade	Fonte de contaminação
Urbana	Vazamento de tubulações de esgoto; Lagoas de oxidação; Lixiviação de aterros sanitários e lixões; Tanques de combustíveis enterrados; Drenos de rodovias; Inexistência de rede coletora de esgotos (saneamento in situ).
Industrial	Efluentes industriais não tratados; Derramamentos acidentais; Resíduos sólidos inadequadamente dispostos; Materiais em suspensão; Vazamento de tubulações e tanques.
Agrícola	Uso indiscriminado de defensivos agrícolas; Irrigação utilizando águas residuais; Lodos/resíduos; Lagoas de efluentes; Lançamento em superfície.
Mineração	Desmonte hidráulico; Descarga de água de drenagem; Beneficiamento mineral; Lagoas de decantação/estabilização; Lixiviação/solubilização de resíduos sólidos.

Fonte: (PALMA; REBOUÇAS, 2013)

Nesse contexto, os problemas relacionados a níveis excessivos estão relacionados a alguns micronutrientes, como o nitrogênio e o fósforo, sendo que das diversas formas de nitrogênio presentes na natureza, a amônia e, sobretudo, o nitrato, são os principais precursores da perda da qualidade da água (RESENDE, 2002).

2.2 Dinâmica do nitrato nos mananciais subterrâneos

O nitrogênio é um elemento indispensável no metabolismo dos ecossistemas aquáticos, podendo estar presente sob várias formas, considerando todo o processo realizado durante a sua ciclagem. O íon nitrato, que é uma das formas desse composto, é considerado de grande importância, pois além de ser uma das principais fontes de nitrogênio para os produtores primários, é também um excelente indicador de contaminação, podendo atingir altas concentrações em águas profundas (HARO, 2011).

As altas concentrações de nitrato em água subterrâneas têm relação com as atividades antrópicas, que contribuem de forma bastante significativa para a deterioração desses corpos

hídricos. Como consequência principal para o corpo hídrico, a eutrofização chega a ser inevitável, uma vez que o excesso de nutriente favorece fortemente a proliferação de algas e plantas aquáticas, fazendo com que haja redução da penetração da luz na água, reduzindo níveis de oxigênio e causando mortandade de organismos (RESENDE, 2002). Ainda segundo o autor, a saúde de animais, como ruminantes, e também seres humanos podem ser seriamente afetada pela ingestão de água contaminada, pois além de haver bactérias no trato digestivo que convertem nitrato em nitrito, causando envenenamento, o nitrito formado pode alcançar a corrente sanguínea, causando asfixia, especialmente em bebês menores de seis meses de idade.

2.2.1 Contaminação das águas subterrâneas por nitratos

A água subterrânea apresenta um potencial de poluição que depende de alguns fatores, principalmente de suas características físico-químicas, da concentração de poluente, da forma de lançamento do poluente no solo, da vulnerabilidade do aquífero, que pode estar associada à sua profundidade, seu tipo ou mesmo características dos estratos acima da zona saturada (CETESB, 2022).

Para Von Sperling (2014), o nitrogênio é considerado um componente de grande importância quando se considera o controle de poluição das águas, pois a depender da forma predominante, ele é capaz de fornecer indicações sobre o estágio de poluição de um determinado curso d'água. Para o autor, se a poluição for recente, o nitrogênio apresenta-se na forma de forma de nitrogênio orgânico ou amônia e, se for antiga, predominara basicamente na forma de nitrato.

Embora não represente risco à saúde humana em baixas concentrações, o nitrato facilmente assume um caráter poluente quando sua concentração se apresenta acima de 10 mg/L, valor máximo estabelecido para consumo humano de acordo com a Portaria GM/MS nº 888 de 4 de maio de 2021. Aliado a isso, este composto é considerado solúvel e não tem capacidade de adsorver-se no solo, facilitando sua migração para mananciais subterrâneos. Como isso, a sua presença na água de consumo tende a ser duradoura (HARO, 2011).

Considerando que seja o contaminante inorgânico de maior preocupação em águas subterrâneas, Baird e Cann (2011) explicam que ele pode ser originado através do uso de fertilizantes com nitrogênio em plantações, os esgotos humanos em sistemas sépticos e as deposições atmosféricas.

Decorrente do possível agravo da contaminação por nitratos em áreas urbanas, Godoy et al. (2004) salientam que a precariedade do saneamento básico, principalmente o esgotamento sanitário, são fatores que estão continuamente relacionados com aumento da contaminação, considerando também que o crescimento das cidades, junto a lixiviação de aterros sanitários e até mesmo de vazamentos nas redes coletoras de esgotos também estão relacionados com as concentrações de nitrato em águas subterrâneas.

2.2.2 Remoção de nitratos de águas subterrâneas

Considerando a necessidade de uso de águas subterrâneas, associado aos problemas referentes à contaminação por nitratos, Peluco (2020) relata que remover este contaminante para atender aos padrões de potabilidade é bastante oneroso, chegando a ser inviável e prejudicando o abastecimento público e privado, fazendo com que este contaminante tenha se tornado uma preocupação também dos órgãos de vigilância sanitária e objeto de pesquisas.

Nesse contexto, tecnologias que almejam sua remoção são constantemente estudadas e testadas, trazendo consigo vantagens e desvantagens. Nos estudos de Resende (2002), são avaliadas algumas medidas de controle do excesso de nitrato na água, em que são citadas técnicas como deionização, destilação e osmose para purificar a água. Todavia, estas apresentam custos muito elevados. Liu, Zhang e Wang (2022) apresentaram em seus estudos uma variedade de tecnologias que foram investigadas por diversos autores, principalmente a desnitrificação biológica, redução química, separação por membrana e adsorção. A Figura 1 apresenta uma visão geral dessas tecnologias:

Figura 1 – Tecnologias para remoção de nitrato

Física
1. Separação por membrana; 2. Troca iônica; 3. Adsorção.
Química
1. Redução fotoquímica; 2. Redução eletroquímica; 3. Redução por metal.
Biológica
1. Desnitrificação autotrófica; 2. Desnitrificação por oxigênio.

Fonte: Adaptado de Liu, Zhang e Wang (2022)

Ainda que sejam numerosas, algumas dessas tecnologias são quase que inviáveis de serem executadas. Na redução química, por exemplo, pode ocorrer a geração de amônia durante a redução do nitrato e a desnitrificação biológica é um processo longo que requer fontes de carbono e geração de lodo biológico. Além disso, Mantovani et al. (2017) expõem em suas pesquisas que uma limitação comum dessas tecnologias é a necessidade de elevado investimento em equipamentos e custos com operação.

2.2.3 Remoção por carvão ativado através do processo de adsorção

A adsorção tem sido um processo amplamente utilizado para remover diferentes tipos de poluentes (LIU; ZHANG; WANG, 2022). Ela consiste em um processo pelo qual um ou mais constituintes, comumente chamado de adsorbatos, são movimentados de uma fase fluida para uma superfície de uma fase sólida, conhecida como adsorvente (MEZZARI, 2002).

O processo de adsorção pode ser de natureza química, que ocorre por ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato e pela troca ou compartilhamento de elétrons com elementos químicos, que podem estar ligados à superfície do material sólido. Também pode ser de natureza física, que envolve uma única camada de interações devido principalmente às forças de Van der Waals (BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017). Entretanto, é mais vantajoso quando a adsorção física é predominante no processo, uma vez que permite a regeneração do adsorvente e seu reuso. A Tabela 4 evidencia as principais diferenças:

Tabela 4 - Diferenças entre adsorção física e química

Adsorção física	Adsorção química
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Significativa apenas em temperaturas relativamente baixas	Significativa em uma ampla faixa de temperatura
Rápida, não ativada e reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível

Fonte: Adaptado de Konzen (2018)

Dessa forma, no mecanismo de transporte durante a adsorção física, para remoção de determinados compostos, existem as seguintes etapas, descritas a seguir de acordo com Bernardo, Dantas e Voltan (2017):

- Transporte do adsorvato da solução para a camada estacionária da água, que pode ocorrer através de uma mistura turbulenta quando o adsorvente está em suspensão na solução de mistura turbulenta;
- Transporte do adsorvato através da camada estacionária de água, onde os adsorbatos podem ser transportados por difusão molecular através dessa camada quando a solução passa pelas partículas do adsorvente;
- Difusão interna, que consiste no transporte dos adsorbatos entre os poros internos do adsorvente até os sítios de adsorção disponíveis.
- Adsorção, que é basicamente a ligação formada entre o adsorvente e o adsorvato, sendo que no processo físico é uma etapa rápida, que permite que as difusões que ocorram anteriormente sejam as responsáveis por controlar a taxa com que as moléculas são removidas da solução.

O processo de adsorção pode ser influenciado por muitos fatores, dando-se destaque ao tempo de contato, temperatura, pH, força iônica, dosagem do adsorvente e concentração inicial do contaminante (LIU; ZHANG; YANG, 2022)).

De acordo Fu e Wang (2011), o processo de adsorção é vantajoso, pois apresenta baixos custos, possui eficiência alta, oferece flexibilidade para os projetos e ainda pode ser regenerado em alguns casos, produzindo na maioria das vezes um efluente tratado de alta qualidade. Dessa forma, para que ocorra o processo de adsorção requer a utilização de adsorventes com grande área superficial específica e provido de sítios ativos (BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017). Ainda segundo os autores, os adsorventes podem ser de diversos materiais, sendo o carvão ativado (CA), o mais comum e utilizado no Brasil, podendo ele ser adquirido pulverizado ou granulado.

Quando se considera a adsorção de moléculas no grão do carvão ativado, Bernardo, Dantas e Voltan (2017) explicam que ela pode ser representada por uma reação química conforme Equação (1):



Onde:

A - Substância adsorvida;

B - Adsorvente;

AB - Composto adsorvido.

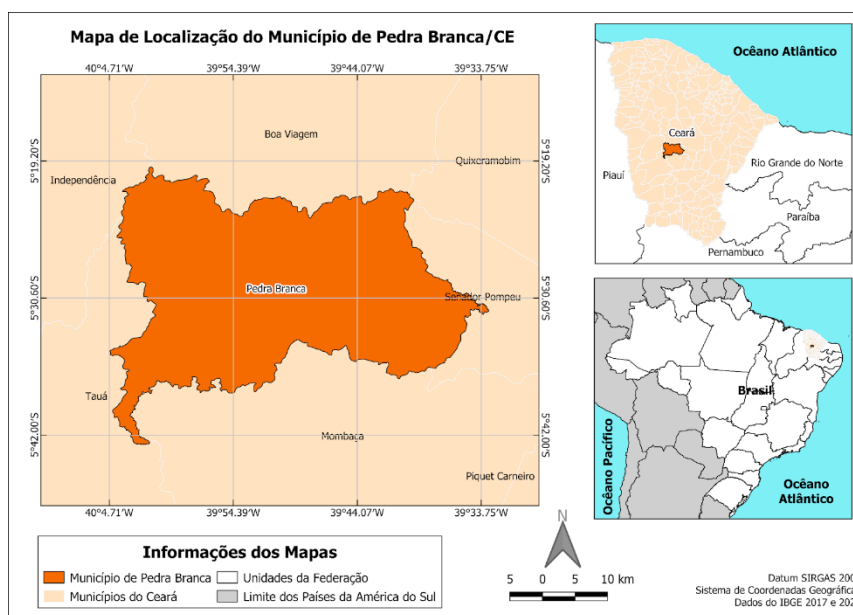
Quando objetiva-se utilizar o carvão em águas brutas, o ideal é realizar estudos de tratabilidade ou ensaios em escala piloto para otimizar o processo de adsorção.

3 METODOLOGIA

3.1 Local de Estudo

O município de Pedra Branca, localizado no estado do Ceará, pertence à mesorregião dos Sertões Cearenses e microrregião de Senador Pompeu. Com uma população estimada em 43.359 habitantes e com uma área de 1.302,081 km², faz fronteira com os municípios de Quixeramobim, Boa Viagem, Independência, Mombaça, Senador Pompeu e Tauá, tendo como coordenadas geográfica 5° 27' 15'' de latitude sul e 39° 43' 02'' de longitude (IBGE, 2021). O mapa apresentado na Figura 2 mostra a localização do estado do Ceará em relação ao país e do município de Pedra Branca em relação ao estado, destacando os municípios que o cercam.

Figura 2 - Mapa de localização do município de Pedra Branca/CE



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

De acordo com o Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará - IPECE (2017), o município apresenta um clima considerado tropical quente semiárido, com pluviosidade de 1.238,2 mm, concentrando o período chuvoso nos meses de fevereiro a abril e temperatura média de 24° a 26°. Ainda segundo o IPECE (2017), o relevo presente no município é composto por maciços residuais e depressões sertanejas, com solos do tipo brunizem avermelhado, litólicos e podzólico vermelho - amarelo. A vegetação consiste em caatinga arbustiva densa, floresta caducifólia espinhosa e floresta subcaducifólia tropical pluvial, sendo que o município pertence à Bacia Hidrográfica do Banabuiú.

Com relação aos Domínios Hidrogeológicos, o município apresenta dois tipos principais, que são rochas cristalinas, onde a ocorrência de água subterrânea é condicionada por uma porosidade secundária de fraturas e fendas, isto é, reservatórios aleatórios e descontínuos com pequena extensão, atribuindo um baixo potencial hidrogeológico para as rochas cristalinas. Tem-se também os depósitos aluvionares, que são representados por sedimentos areno-argilosos recentes e apresentam uma boa alternativa como manancial, tendo uma relativa importância em regiões semiáridas com predomínio de rochas cristalinas, permitindo também vazões significativas devido à alta permeabilidade que compensa as pequenas espessuras (FEITOSA,1998).

3.2 Coleta e Caracterização das amostras

Através da distribuição dos poços tubulares na sede do município, foram coletadas amostras de 10 poços diferentes distribuídos ao longo dos principais bairros na data de 22/09/2022, que concentra o período de estiagem na região. Esses poços foram escolhidos em pontos estratégicos, bairros que apresentam pouca ou nenhuma cobertura de esgotamento sanitário, pois Von Sperling (2014) afirma que a sua ocorrência está associada com uma poluição mais remota em corpos hídricos. Após a coleta, as amostras foram submetidas a análises físico-químicas para caracterização. A execução dos experimentos ocorreu no Laboratório Regional da Companhia de Água e Esgoto do Estado do Ceará - CAGECE, localizado no município de Crateús. A distribuição dos poços escolhidos pode ser observada na Figura 3.

Figura 5 - Poço ao lado de esgoto a céu aberto.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Ainda segundo informações do Sistema de Informações de Águas Subterrâneas - SIAGAS (2017), estes poços possuem natureza tubular, pertencente a Bacia Hidrográfica Atlântico Sul - N/NE e sub bacia Hidrográfica Rio Jaguaribe, estando atualmente todos operando e bombeando.

Depois de coletadas e transportadas até o Laboratório Regional da CAGECE, as amostras foram submetidas à análise de nitratos e, para obtenção de maiores informações, foram determinados os parâmetros, turbidez, pH, condutividade, sólidos dissolvidos totais, nitrito e amônia. Todas as metodologias de análises e coletas adotadas foram realizadas de acordo com os procedimentos operacionais da empresa, tendo como referência o *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2012), conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5- Parâmetros e métodos de análises

Parâmetro	Método Analítico	Referência de acordo com APHA, AWWA e WEF (2012)
Nitrato	Método da Coluna Redutora de Cádmio	4500-NO3- E
Nitrito	Colorimétrico	4500-NO2- B
Amônia	Método do Eletrodo de Íon-seletivo- Equipamento Hach sensION™ + PH31	4500-NH3 D
pH	Potenciométrico/ISE	4500-H+ B
Turbidez	Nefelométrico	2130 B
Sólidos dissolvidos totais	0,55xCondutividade (uS/cm)	2510 A
Condutividade	Potenciométrico	2510 B
Cor aparente e verdadeira	Comparação visual	2120 B

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Uma vez realizadas as análises de todos os pontos, observou-se qual poço apresentou maior concentração de nitrato, sendo este o poço escolhido para realizar os testes de adsorção.

Tendo em vista que a análise de nitrato não deve ultrapassar 48h, conforme indicado na metodologia adotada na Tabela 5 e, para que fosse possível realizar os testes, uma nova coleta de amostra de água foi realizada na data de 30/10/2022, imediatamente transportada para o Laboratório Regional da CAGECE. Para que houvesse uma quantidade adequada de amostra, foram coletados cerca de 6L.

3.3 Modelo de teste

Conforme citado anteriormente, o poço com maior concentração de nitrato foi submetido aos testes de otimização, que tem como objetivo reduzir as concentrações de nitrato presente nas amostras.

Para isso, utilizou-se o planejamento fatorial de 2 fatores, que é basicamente uma estratégia analítica que permite realizar uma triagem das variáveis que são mais relevantes para

um determinado sistema analítico e, uma vez definidas quais são as variáveis mais significativas, permite executar os experimentos para refinar e melhorar o conhecimento a respeito do sistema (VICENTINI et al, 2011).

Dessa forma, para definir as variáveis independentes, buscou-se na literatura quais fatores podem influenciar o processo de adsorção e, de acordo com os estudos de Liu Zhang e Wang (2022), o tempo de contato e a dosagem do adsorvente são parâmetros operacionais de grande influência para remoção de nitrato.

Com base nessas duas variáveis independentes, elaborou-se um planejamento fatorial de 2 fatores, cujas respostas da pesquisa foram avaliadas com o objetivo de reduzir a concentração de nitrato das amostras. Além disso, uma vez determinada as variáveis, elaborou-se o planejamento do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) que, de acordo com Button (2005), permite a redução do número de ensaios sem prejudicar o resultado e estudar de forma simultânea diversas variáveis separando seus efeitos. A Tabela 6 apresenta os fatores utilizados no DCCR para reduzir as concentrações de nitrato.

Tabela 6 - Fatores utilizados no DCCR para reduzir as concentrações de nitratos

Fator	-1,414	-1	0	1	1,414
Dosagem do adsorvente (g/L)	0,04	0,55	1,78	3,00	3,51
Tempo de Contato (min)	5,00	22,16	63,58	105,00	122,16

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

A Tabela 6 apresenta os valores codificados e decodificados das variáveis independentes. Entre os valores codificados, tem-se os fatores mínimos (-1), máximos (+1), pontos axiais mínimo (-1,41), máximo (+1,41) e o ponto central (0), e representam as condições operacionais das variáveis de estudo e, a partir de estudos preliminares e da literatura, foi decidido os valores decodificados, isto é, os valores reais que foram utilizados nos testes.

Para definir a faixa de concentração do adsorvente e o intervalo do tempo de contato, foi realizada consulta na literatura, sendo que nos estudos de Liu, Zhang e Wang (2022) foi estudado o efeito da dosagem na remoção de nitrato, testado no intervalo de 0,25 a 2 g/L. Já no estudo de Biscola et al. (2020), foi investigada a influência das condições de aplicação do carvão ativado pulverizado na eficiência de remoção de azul de metileno no tratamento de água em ciclo completo, obtendo uma eficiência de 100% de adsorção em tempos de contato superiores a 60 min e dosagens acima de 20 mg/L.

A partir do número de variáveis independentes, pode-se determinar o número de experimentos a serem executados, conforme Equação 2:

$$N_{exp} = 2 * n + 2 * n + P_c \quad (2)$$

Onde:

N_{exp} - Número de experimentos a serem executados;

n : Número de variáveis independentes;

P_c : Número de pontos centrais.

Dessa forma, tendo-se duas variáveis e quatro pontos centrais para o estudo, tem-se um total de 12 testes a serem executados, onde as condições de cada experimento são apresentadas na Tabela 7:

Tabela 7 - Matriz das variáveis de delineamento composto central rotacional

Experimentos	Concentração do adsorvente (g/L)		Tempo de Contato (min)	
	Codificado	Real	Codificado	Real
1	-1	0,55	-1	22,16
2	-1	0,55	1	105,00
3	1	3,00	-1	22,16
4	1	3,00	1	105,00
5	-1,41	0,04	0	63,58
6	1,41	3,51	0	63,58
7	0	1,78	-1,41	5,00
8	0	1,78	1,41	122,16
9	0	1,78	0	63,58
10	0	1,78	0	63,58
11	0	1,78	0	63,58
12	0	1,78	0	63,58

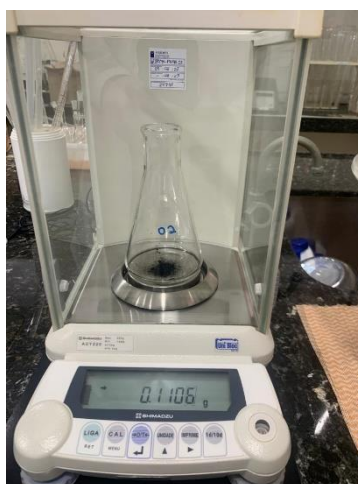
Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

3.4 Execução dos testes

Para executar os testes de adsorção, utilizou-se um carvão ativado pulverizado PWI 185, desenvolvido especificamente para o tratamento de água e nas indústrias vinícolas em geral, conforme citado pelo próprio fabricante Guaramex. Este carvão possui origem vegetal e é fabricado a partir de madeira ativada com vapor. Possui certificação pela ANSI/NSF Standard 61, tendo um pH alcalino, 12% de cinzas (valor máximo), uma densidade aparente (g/cc) variando entre 0,20 e 0,75 e número de iodo (mg/cm^3) 600 (valor mínimo). Sua validade é de 3 anos.

Para simular todas as condições estabelecidas anteriormente, foram utilizados agitadores magnéticos e Erlenmeyers de 250 mL, variando as concentrações do adsorvente e o tempo de contato, a fim de obter o melhor resultado, em termos de remoção da concentração de nitrato e redução da condutividade elétrica. Inicialmente, com o auxílio da balança analítica, foram pesadas as massas de carvão ativado em seus respectivos Erlenmeyers, que foram previamente identificados com o valor da massa de carvão do ensaio. A Figura 6 ilustra essa etapa inicial:

Figura 6 - Etapa inicial de pesagem do carvão ativado



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Após a pesagem, utilizou-se 200 mL da água do poço escolhido para estudo em cada um dos Erlenmeyers, a fim de simular todas as concentrações que foram estabelecidas na Tabela 07. Em seguida, foram levadas para agitadores magnéticos, a uma rotação de 100 rpm, variando também os tempos de contato, conforme apresentado na Tabela 07. É possível observar essa etapa na Figura 7:

Figura 7 - Execução dos testes de adsorção variando tempo de contato e concentração



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Com o auxílio de um cronômetro, foi feito o monitoramento dos respectivos tempos de contato. Após a finalização de cada tempo, a amostra era retirada do agitador e submetida a um processo de filtração usando papel de filtro, conforme Figura 8:

Figura 8 - Filtração do carvão ativado após processo de adsorção



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Quando realizado esse procedimento com todas as amostras, elas foram submetidas a novas análises de nitrato, condutividade e pH, para então realizar um comparativo com os dados

da água bruta estudada. Para determinar a eficiência de remoção, foi calculado o percentual de remoção conforme Equação (3):

$$\text{Remoção}(\%) = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100 \quad (3)$$

Onde: C_i é a concentração inicial de nitrato na solução e C_f é a concentração de nitrato final na solução, após o processo de adsorção.

Além de avaliar a remoção de nitratos como objetivo principal, observou-se também o comportamento da condutividade através da determinação do percentual de remoção conforme Equação (3). Lima, Franca e Loiola (2014) explicam que além de representar a capacidade da água em conduzir eletricidade, a condutividade também está diretamente relacionada à quantidade de sais dissolvidos sob a forma de íons, sendo que um dos maiores problemas relacionados ao uso de águas subterrâneas é o aumento da concentração dos íons nelas presentes. A cada teste também foi monitorado o pH de cada amostra, observando se houve aumento ou diminuição em relação ao pH da amostra bruta.

Após a realização dos ensaios, foi utilizado o *software* Statistica (versão 5.0, StatSoft), com a finalidade de realizar a interpretação dos dados e análise das respostas. A partir disso, foi analisado se os erros de ajustamento são independentes e normalmente distribuídos através do gráfico dos ensaios *versus* resíduos e do gráfico normal dos resíduos.

Em seguida foram determinados os efeitos das variáveis independentes nas respostas desejadas e identificados quais deles são estatisticamente significativos através do gráfico de Pareto, ou seja, foi possível analisar os efeitos das variáveis no processo e a partir disso selecionar os fatores de maior importância para o estudo. Em posse desses resultados, foi gerado um modelo matemático de 2º ordem para determinar a relação entre as variáveis independentes e as dependentes, ou seja, entre a concentração de carvão ativado e o tempo de contato com a remoção de nitrato, como também entre a concentração e o tempo de contato condutividade.

Por fim, foi realizada a validação do modelo gerado através da Análise de Variância (ANOVA) a fim de verificar a qualidade de ajuste do modelo. A qualidade do ajuste às respostas experimentais pode ser determinada por dois testes principais, sendo o F (distribuição de Fisher), no qual $\frac{F_{calculado}}{F_{tabelado}} > 1$, e o cálculo do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,75$), conforme exposto por Rodrigues e Iemma (2009).

O erro (%) entre as respostas experimentais ($Y_{\text{experimental}}$) e os valores preditos pelo modelo (Y_{modelo}) foram calculados pela Equação (4), assim como nos estudos de Amiri e Sabour (2014).

$$Erro = \frac{Y_{\text{Modelo}} - Y_{\text{Experimental}}}{Y_{\text{Modelo}}} * 100 \quad (4)$$

Além da validação estatística, foi realizada a validação experimental dos modelos gerados. Na Tabela 8 é possível observar as condições utilizadas nos ensaios de validação experimental:

Tabela 8 - Condições dos ensaios de validação experimental

Ensaio de Validação		
Ensaio	Concentração do adsorvente(g/L)	Tempo de Contato(min)
01	0,10	30
02	0,10	30
03	2,00	90
04	2,00	90

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Os valores para os ensaios de validação foram definidos dentro da faixa de estudo das variáveis independentes, conforme definido na Tabela 6. Após validação do modelo foram geradas superfícies de respostas e curvas de contorno para avaliar as interações entre as variáveis nas respostas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das amostras de água bruta

Realizou-se inicialmente uma classificação dos 10 poços coletados, através de códigos que foram seguindo a ordem de coleta. A Tabela 9 apresenta esse código de identificação, informações de vazões e profundidade de cada poço, disponibilizadas pelo Serviço Autônomo de Água e Esgoto – SAAE do município e endereço. Todos estes poços apresentam uma profundidade total de 80 metros.

Tabela 9 - Dados de coleta de água bruta

Código do poço	Endereço	Vazão (L/h)	Profundidade da bomba (m)
PT - 01	Rua Carmo Miléo	900	70
PT - 02	Rua Jose Teodozio de Melo	2800	76
PT - 03	Rua Joaquim Alves Teixeira	3500	70
PT - 04	Rua Francisco Vieira Cavalcante	2000	74
PT - 05	Rua Padre João Epifânio	1200	68
PT - 06	Avenida Sabino Vieira Cavalcante	1200	70
PT - 07	Avenida Doca Célia Mendes	600	76
PT - 08	Rua Antonio Conrado	400	76
PT - 09	Avenida Armando Lins	1500	70
PT - 10	Rua José Florêncio	1200	76

Nota: PT = Poço Tubular

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Em seguida, foi realizada a caracterização da água dos poços, cujos resultados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados da caracterização da água dos poços escolhidos para coleta

Código do Poço	Parâmetros							
	Nitrato (como N) (mg/L)	Nitrito (como N) (mg/L)	Amônia (como N) (mg/L)	Turbidez (uT)	CA (uH)	pH	Cond (uS/cm)	SDT ¹ (mg/L)
PT - 01	8,797	0,003	0,01	0,22	2,5	8,02	1335	734,25
PT - 02	3,094	0,006	0,04	1,58	25,0	7,92	1449	796,95
PT - 03	1,05	0,000	0,01	2,90	10,0	7,62	1917	1054,35
PT - 04	7,599	0,001	0,01	0,35	2,5	7,69	1443	793,65
PT - 05	4,4	0,000	0,01	0,49	2,5	8,11	1579	868,45
PT - 06	9,971	0,029	0,01	0,18	2,5	7,68	2004	1102,20
PT - 07	10,303	0,097	0,01	0,21	2,5	7,63	2410	1325,50
PT - 08	13,796	0,004	0,01	0,30	2,5	7,69	2460	1353,00
PT - 09	8,797	0,003	0,01	0,30	2,5	7,85	1886	1037,30
PT - 10	0,707	0,003	0,01	0,33	25,0	8,29	1092	600,60

Nota: CA = Cor aparente; Cond = Condutividade; SDT = Sólidos dissolvidos totais.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

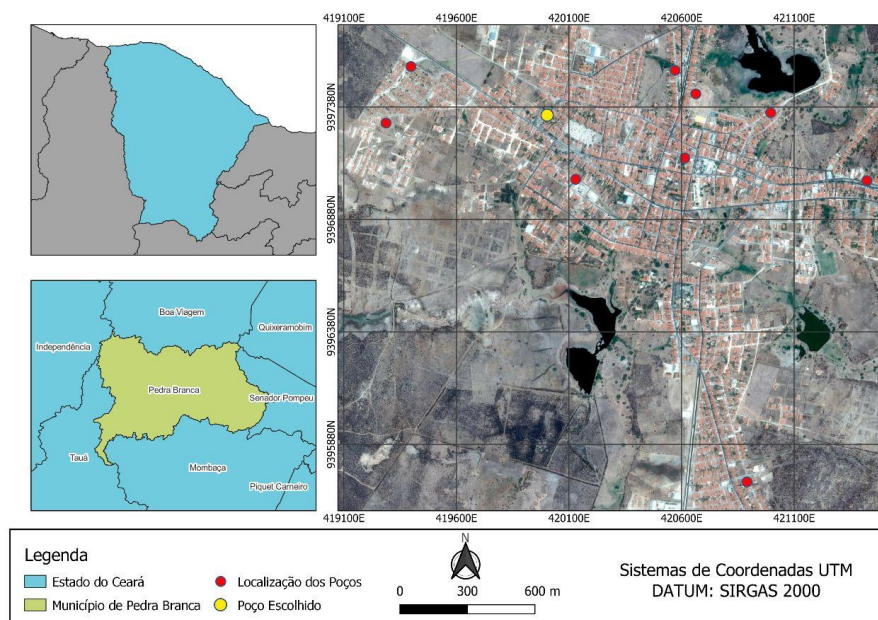
Através da caracterização dos pontos coletados, observou-se que dois deles encontram-se acima do máximo estabelecido na legislação para concentração de nitrato (PT - 07 e PT - 08), que é de 10 mg/L, de acordo com o anexo 9 da Portaria GM/MS n° 888 de 04/05/2021, que apresenta a tabela de padrões de potabilidade para substâncias químicas inorgânicas que representam risco à saúde. Lima (2008) explica ainda que teores acima dos 3 mg/L podem ser indicativos de contaminação em águas subterrâneas, conforme observado nos pontos PT - 01, PT - 02, PT - 04, PT - 05, PT - 06 e PT - 09.

Com relação à turbidez, o anexo 11 da Portaria GM/MS n° 888 de 04/05/2021 traz a tabela de padrões organolépticos de potabilidade, tendo a turbidez um valor máximo permitido de 5 uT. Dessa forma, todos os pontos estão dentro do valor estabelecido. O pH das amostras também se encontra dentro da faixa permitida. Para a amônia, o valor máximo permitido pela legislação é de 1,2 mg/L, enquanto o maior valor encontrado nos poços foi de 0,04 mg/L, estando assim respeitando os valores estabelecidos pela legislação. Para nitrito, todos os poços apresentaram valores abaixo de 1 mg/L (máximo permitido pela legislação).

Como a condutividade elétrica não possui valor máximo especificado na legislação, deve-se observar o valor de sólidos dissolvidos totais, que foi determinado com base na condutividade. De acordo com a Portaria GM/MS n° 888 de 04/05/2021, o valor máximo permitido para este parâmetro é de 500 mg/L e conforme observa-se na tabela, todos os poços apresentaram valores acima do permitido, sendo o maior valor observado no PT - 08.

A partir desses resultados, o PT - 08 (perfurado em 10/01/2017), que apresentou a maior concentração de nitrato, foi escolhido para realização dos ensaios de adsorção de acordo com o que foi estabelecido no planejamento fatorial. Este poço é localizado na Rua Antônio Conrado, Bairro Prainha. A Figura 9 mostra o ponto amarelo que corresponde a sua localização:

Figura 9 - Poço com maior concentração de nitrato e escolhido para estudo



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Para isso, uma nova coleta foi realizada e uma nova caracterização foi feita, acrescentando-se também outros parâmetros para maior conhecimento da amostra. Os resultados das análises realizadas são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11- Caracterização do PT - 08 para estudos de adsorção

Caracterização PT - 08			
Parâmetro	Referência de acordo com APHA, AWWA e WEF (2012)	Resultado	VMP⁽¹⁾
Turbidez (uT)	1030 B - 2	0,46	5
Com aparente (uH)	2120 B	2,5	15
pH	4500 - H ⁺ D	7,65	6 a 9
Condutividade (uS/cm)	2510 B	2430	-
Sólidos dissolvidos totais (SDT) (mg/L)	2510 A	1336,5	500
Cloretos (mg de Cl ⁻ /L)	4500 - Cl ⁻ B	447,21	250
Dureza (mg CaCO ₃ /L)	2340 C	775,70	300
Cálcio (mg de Ca/L)	3500 - Ca B	142,50	-
Magnésio (mg de Mg/L)	3500 - Mg B	100,67	-
Nitrato (mg/L)	4500 - NO ₃ ⁻ E	27,6	10 (como N) ⁽²⁾
Nitrito (mg/L)	4500 - NO ₂ ⁻ B	0,005	1 (como N) ⁽²⁾
Amônia (mg/L)	4500 - NH ₃ D	0,001	1,2 (como N) ⁽²⁾

Notas:

(1) Valor máximo permitido de acordo com a Portaria GM/MS N° 888/2021;

(2) A soma das razões das concentrações de nitrito e nitrato e seus respectivos VMPs, deve atender ao disposto no Art. 38 da Portaria;

uT = Unidade de turbidez;

uH = Unidade de Hazen (mgPt-Co/L)

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Observa-se inicialmente que a concentração de nitrato teve um aumento significativo quando comparado com a primeira coleta, indo de 13,796 para 27,6, podendo ter ocorrido variações no nível da bomba entre os intervalos de coleta. A primeira coleta foi realizada no dia 27/09/2022 e a segunda coleta foi realizada em 30/10/2022, tendo uma diferença de aproximadamente 34 dias. Os parâmetros pH, turbidez, cor aparente, nitrito e amônia continuam dentro dos padrões exigidos pela legislação. Com relação às outras análises, tem-se que os valores de cloretos, dureza e sólidos dissolvidos totais apresentaram-se fora da legislação.

Embora não seja especificado na legislação os valores máximos para cálcio e magnésio, estes também apresentaram valores significativos.

Heller e Pádua (2010) explicam que quando as moléculas de água atingem a superfície, uma série de substâncias são incorporadas à água, como cálcio, magnésio, sódio, bicarbonatos, cloretos, sulfatos e nitratos, traços de alguns metais e compostos orgânicos provenientes dos processos de decomposição que ocorrem no solo. Com isso, as águas superficiais e subterrâneas passam a ter impurezas que sofrem variações de acordo com a geologia local, vegetação, clima e uso do solo.

Ainda segundo os autores, a presença de cloretos em concentrações elevadas pode ser um indicativo de poluição, pois a sua concentração costuma estar diretamente associada à alteração de gosto, podendo interferir no tratamento da água e causar problemas de saúde. Com relação à dureza, Heller e Pádua (2010) confirmam que valores elevados podem dificultar, por exemplo, banho e lavagem de utensílios, pois ela é caracterizada pela extinção da espuma formada pelo sabão; além disso, os principais íons metálicos que conferem dureza à água são o cálcio e o magnésio. Com relação aos sólidos dissolvidos totais, seu excesso na água pode ocasionar alterações de gosto e problemas de corrosão e, embora a OMS não estabeleça um limite máximo, salienta que níveis altos podem tornar a água de beber impalatável.

Com relação aos níveis elevados de nitrato, Von Sperling (2014) explica que pode estar associada a uma poluição antiga por esgotos a montante, as baixas concentrações de nitrito e amônia trazem coerência para estes resultados, tendo em vista os baixos índices de esgotamento sanitário da cidade e, conforme visto na Figura 5, alguns poços encontram-se ao lado de esgotos a céu aberto.

4.2 Planejamento fatorial aplicado aos testes de adsorção

Com base nas condições estabelecidas com o planejamento fatorial para os testes de adsorção e com o auxílio da Equação (3), obtiveram-se os seguintes resultados:

Tabela 12 – Variáveis independentes e respostas do Delineamento Composto Central Rotacional aplicado na remoção de nitrato

Ensaio	Dosagem (g/L)	Tempo de Contato (min)	CI (Nitrato)	CF (Nitrato)	Remoção (%)
1	0,355000	122,16	27,590	27,590	0,000
2	0,600000	105,00	27,590	27,191	1,450
3	0,110000	105,00	27,590	25,591	7,249
4	0,008518	63,58	27,590	25,590	7,245
5	0,701482	63,58	27,590	30,791	-11,598
6	0,355000	63,58	27,590	25,791	6,524
7	0,355000	63,58	27,590	26,183	5,103
8	0,355000	63,58	27,590	26,294	4,701
9	0,355000	63,58	27,590	26,791	2,899
10	0,110000	22,16	27,590	25,991	5,799
11	0,600000	22,16	27,590	28,392	-2,903
12	0,355000	5,000	27,590	26,792	2,896
V1	0,020000	30,00	27,590	27,192	1,446
V2	0,020000	30,00	27,590	27,200	1,417
V3	0,400000	90,00	27,590	25,200	8,666
V4	0,400000	90,00	27,590	24,692	10,507

Nota: CI = Concentração inicial de nitrato; CF = Concentração final de nitrato

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Através dos resultados da tabela 12, observa-se que a eficiência de remoção do nitrato não foi tão satisfatória, obtendo-se uma melhor remoção no ensaio de validação V4. Além disso, no ensaio 1 não houve remoção e nos ensaios 5 e 11 houve um aumento da concentração. Esses pequenos aumentos podem ter ocorrido por problemas relativos às análises, como por exemplo, pela contaminação de vidrarias ou águas de diluição. Já a baixa eficiência dos resultados em geral pode ser explicada pela necessidade de otimização de outras variáveis que também influenciam no processo de adsorção, como por exemplo o pH de reação. Nesse sentido, indica-se que estudos futuros considerem essa variável nos estudos de otimização e realizem o estudo do pH no ponto de carga zero para caracterização do carvão ativado.

A condutividade também foi objeto de estudo e os resultados estão apresentados a seguir:

Tabela 13 - Variáveis independentes e respostas do Delineamento Central Composto Rotacional aplicado na remoção de condutividade

Ensaio	Dosagem (g/L)	Tempo de Contato (min)	Condutividade (Inicial) (uS/cm)	Condutividade (Final) (uS/cm)	Remoção (%)
1	0,355000	122,16	2430	2202	9,383
2	0,600000	105	2430	2232	8,148
3	0,110000	105	2430	2048	15,720
4	0,008518	63,58	2430	2230	8,230
5	0,701482	63,58	2430	2470	-1,646
6	0,355000	63,58	2430	2275	6,379
7	0,355000	63,58	2430	2380	2,058
8	0,355000	63,58	2430	2430	0,000
9	0,355000	63,58	2430	2380	2,058
10	0,110000	22,16	2430	2400	1,235
11	0,600000	22,16	2430	2460	-1,235
12	0,355000	5,00	2430	2410	0,823
V1	0,020000	30,00	2430	2158	11,193
V2	0,020000	30,00	2430	2215	8,848
V3	0,400000	90,00	2430	2189	9,918
V4	0,400000	90,00	2430	2285	5,967

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Assim como o nitrato, a eficiência de remoção de condutividade também foi baixa, tendo seu melhor resultado no ensaio de validação V1. Os ensaios 5 e 11 não apresentaram remoção e sim um aumento na condutividade da amostra, exatamente os mesmos ensaios que apresentaram aumento da concentração de nitrato, o que mostra que esses parâmetros são relacionados.

O pH da amostra também foi monitorado a cada ensaio e os resultados são apresentados na Tabela 14:

Tabela 14 - Monitoramento do pH a cada ensaio realizado

Ensaio	pH (Inicial)	pH (Final)
1	7,65	8,31
2	7,65	8,43
3	7,65	8,42
4	7,65	8,27
5	7,65	8,55
6	7,65	8,46
7	7,65	8,38
8	7,65	8,44
9	7,65	8,51
10	7,65	8,37
11	7,65	8,44
12	7,65	8,21
V1	7,65	8,32
V2	7,65	8,31
V3	7,65	8,22
V4	7,65	8,25

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Observa-se que houve um aumento no pH, sendo o maior valor encontrado no ensaio 5 (8,55). Para Pedroso e Araújo (2016), o pH do meio, assim como o tempo de contato e a concentração do adsorvente, é um importante fator nos estudos sobre o processo de adsorção, pois quando ocorrem variações no pH, o equilíbrio químico dos grupos iônicos presente no adsorvente em estudo sofre alterações, influenciando assim as suas interações eletrostáticas.

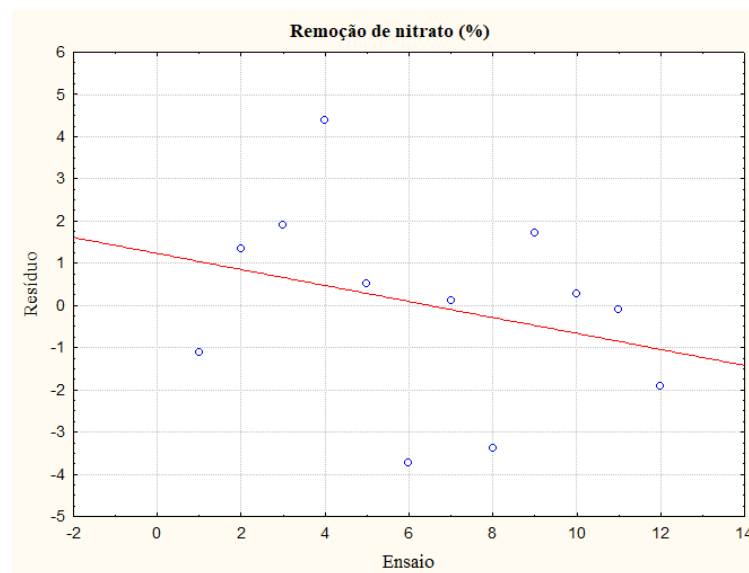
O adsorvente utilizado, o Carvão Ativado Pulverizado PWI 185, apresenta um pH tipicamente alcalino conforme informações do fabricante, o que poderia explicar o aumento no pH da água bruta. A baixa eficiência de remoção pode estar também relacionada com os demais constituintes químicos da amostra de água, que podem interferir na adsorção (ligando-se aos sítios de adsorção do carvão ativado).

Para Nascimento et al. (2020), as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja maior interação eletrostática entre ambos, pois se elas forem iguais o processo de adsorção acaba sendo prejudicado devido a repulsão eletrostática. Eles ainda explicam que a

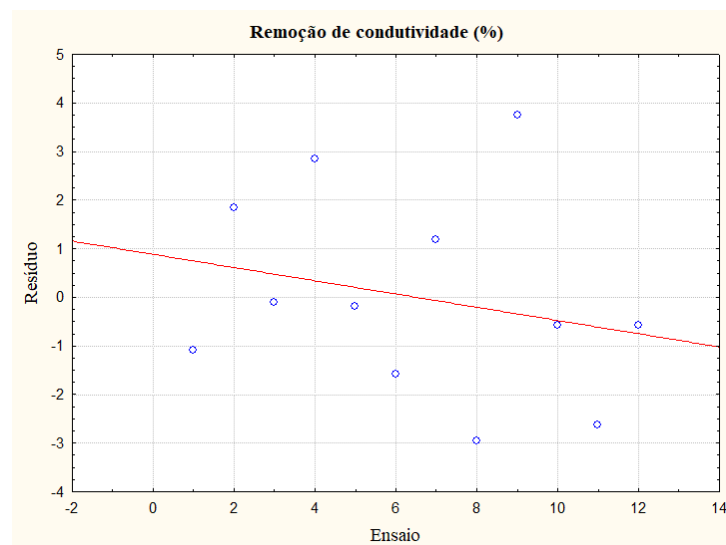
variação do pH pode acabar favorecendo a formação de uma espécie em relação a outras. Esse pode ser um provável motivo para explicar a ineficiência das remoções de nitrato.

Rodrigues e Iemma (2009) explicam que para um modelo estatístico ser utilizado é necessário que os erros de ajustamento sejam independentes e normalmente distribuídos. Os gráficos de resíduos versus ensaios apresentam uma distribuição aleatória, indicando que eles são independentes. Os resíduos dispostos no gráfico indicam a diferença entre os valores que foram observados nos experimentos e os valores preditos pelo modelo. O resultado pode ser observado na Figura 10, o que indica aparente ausência de padrões.

Figura 10 - Resíduos *versus* ensaios para as respostas (a) remoção de nitrato e (b) remoção de condutividade



(a)

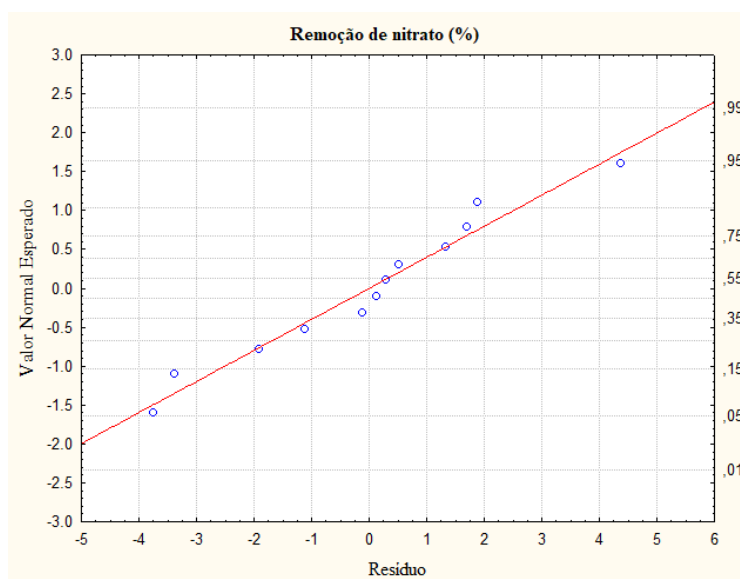


(b)

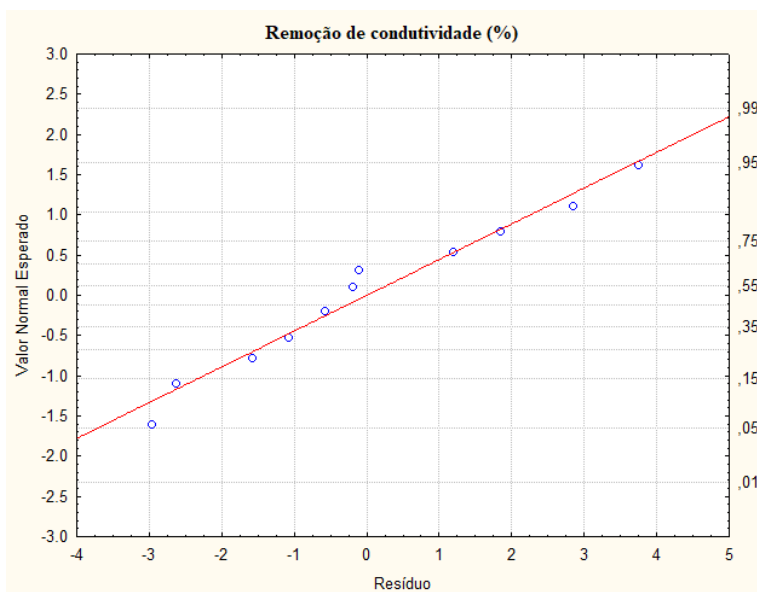
Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Para a remoção de nitrato, os erros dos ensaios 4 e 6 apresentaram-se mais distantes da reta vermelha, enquanto para a remoção de condutividade foram os ensaios 4, 8 e 9. Isso significa que esses ensaios tiveram uma maior diferença entre os valores preditos pelo modelo e os valores experimentais. Na Figura 11 são apresentados os gráficos de normalidade para a remoção de nitrato e condutividade.

Figura 11 - Distribuição dos resíduos na reta normalidade para as respostas (a) remoção de nitrato e (b) remoção de condutividade



(a)



(b)

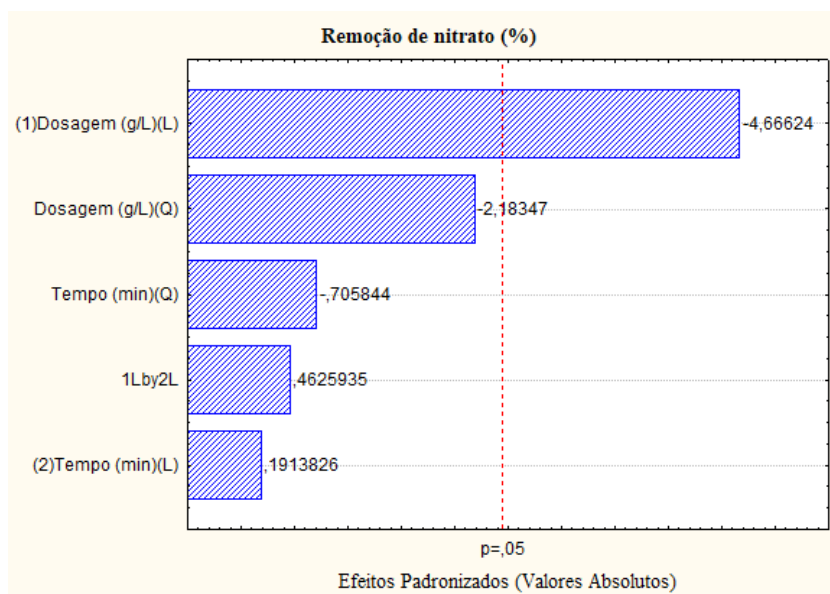
Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

A partir da Figura 11 observa-se que os gráficos de normalidade não apresentam pontos muito distantes da reta, o que indica uma distribuição normal dos resíduos. Desse modo, os erros de ajustamento (resíduos) são independentes e normalmente distribuídos, satisfazendo assim as condições para a geração dos modelos.

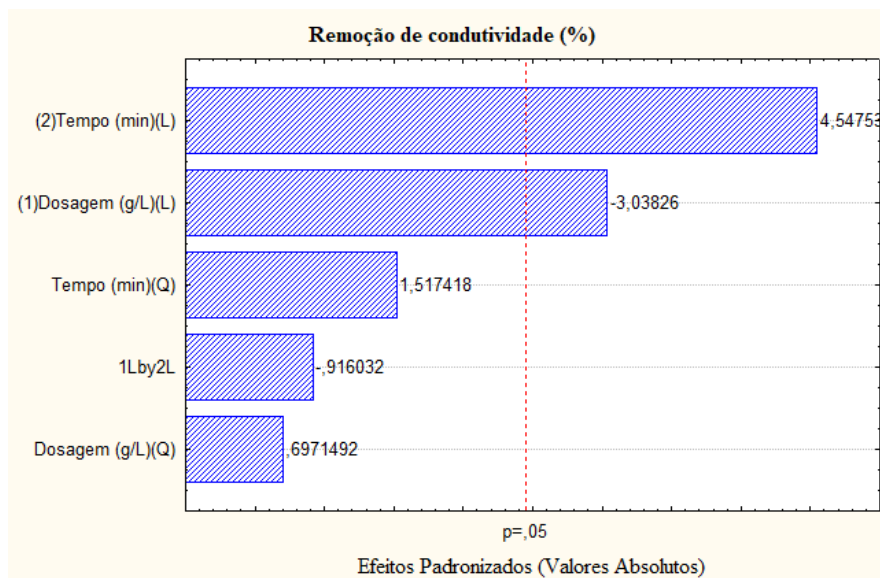
4.3 Determinação do efeito das variáveis nas respostas

Com o auxílio do *software Statistica* (Versão 5.0), foi realizada a análise estatística das variáveis respostas. Selecionou-se no Programa Statistica a opção erro puro (*Pure Error*) para a resposta remoção de nitrato e a soma quadrática do resíduo (*SS Residual*) para a resposta remoção de condutividade, pois essas opções foram as que apresentaram um maior número de variáveis estatisticamente significativas. O gráfico de Pareto, disposto na Figura 12, mostra os efeitos das variáveis nas respostas de remoção de nitrato e de condutividade.

Figura 12 - Diagrama de Pareto com as variáveis significativas para as respostas (a) remoção de nitrato e (b) remoção de condutividade



(a)



(b)

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Os efeitos que ultrapassam o nível de significância $\alpha = 0,05$ são considerados como significativos sobre a respostas analíticas, podendo assim serem considerados na geração dos modelos de regressão. Sendo assim, observa-se que para a remoção de nitrato, somente a componente linear da dosagem apresentou significância, ao passo que a componente quadrática da dosagem e do tempo de contato, a componente linear do tempo de contato e a interação entre a dosagem e o tempo de contato não apresentaram efeitos significativos.

Ao selecionar a opção *Pure Error* para a resposta remoção de nitrato, as componentes que apresentaram efeitos estatisticamente significativos foram ($p < 0,05$, em vermelho): média dos experimentos e componentes linear e quadrática da dosagem (Figura 13).

Figura 13 - Print da tela do Programa Statistica (estimativa dos efeitos)

Effect Estimates; Var.:Remoção de nitrato (%); R-sqr=.79511; Adj:.74957 (Resultado 1) 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Pure Error=2,222767 DV: Remoção de nitrato (%)										
Factor	Effect	Std. Err. Pure Err	t(3)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt	Coeff.	Std. Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
Mean/Interc.	4,1372	0,577421	7,16490	0,005600	2,2995	5,97477	4,13716	0,577421	2,29955	5,97477
(1)Dosagem (g/L)(L)	-10,2739	1,054226	-9,74546	0,002295	-13,6289	-6,91890	-5,13696	0,527113	-6,81447	-3,45945
Dosagem (g/L)(Q)	-5,0273	1,154831	-4,35332	0,022392	-8,7025	-1,35216	-2,51367	0,577415	-4,35126	-0,67608

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Com relação à remoção de condutividade, observa-se que as componentes lineares do tempo de contato e da dosagem foram as mais significativas, enquanto a componente quadrática do tempo e da dosagem e a relação entre dosagem e tempo de contato não apresentaram efeitos significativos.

Ao selecionar a opção *SS residual* para a resposta remoção de condutividade, as componentes que apresentaram efeitos estatisticamente significativos foram ($p < 0,05$, em vermelho): média dos experimentos e componentes lineares da dosagem e do tempo (Figura 14).

Figura 14 - Print da tela do Programa Statistica (estimativa dos efeitos)

Effect Estimates; Var.: Remoção de condutividade (%); R-sqr=.76256; Adj.:.7098 (Resultado 1)										
2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Residual=8,094891										
DV: Remoção de condutividade (%)										
Factor	Effect	Std.Err.	t(9)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	4,27085	0,821329	5,19993	0,000564	2,4129	6,12883	4,27085	0,821329	2,41287	6,128827
(1)Dosagem (g/L)(L)	-6,00912	2,011821	-2,98691	0,015277	-10,5602	-1,45806	-3,00456	1,005910	-5,28009	-0,729032
(2)Tempo (min)(L)	8,99339	2,011826	4,47026	0,001554	4,4423	13,54445	4,49669	1,005913	2,22116	6,772227

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Dessa forma, para as duas variáveis estudadas, as componentes lineares apresentaram os efeitos mais significativos. Para a remoção de nitrato, o efeito da componente linear da dosagem foi negativo, ou seja, a diminuição no valor da dosagem dentro da faixa de estudo, provoca aumento na resposta remoção de nitrato. Concordando com esse resultado, para a remoção de condutividade, entende-se que menores dosagens e maiores tempos de contato, dentro da faixa de estudo, podem resultar em melhores remoções de condutividade.

Pooresmaeil e Namazi (2020) comprovaram através de resultados semelhantes que mesmo que a eficiência de remoção aumente com a concentração de adsorvente devido ao número crescente de sítios ativos, os valores que ocorrem acima de uma dose ótima de adsorvente trazem como resultado uma eficiência permanente e constante, resultando em sítios ativos insaturados.

4.4 Modelo preditivo da resposta em função das variáveis interferentes

Os modelos matemáticos de regressão em função das variáveis significativas dos processos de remoção de nitrato e condutividade, são apresentados nas Equações (5) e (6), respectivamente.

$$Y_1(x) = 6,30 + 1,76 * X_1 - 1,68 * (X_1)^2 \quad (5)$$

Onde:

Y1(x) = Eficiência na remoção de nitrato (%)

X1= Dosagem de carvão ativado (g/L)

$$Y_2(x) = 1,72 - 2,45 * X_1 + 0,11 * X_2 \quad (6)$$

Onde:

Y2(x) = Eficiência na remoção de condutividade (%)

X1= Dosagem de carvão ativado (g/L)

X2= Tempo de Contato (min)

Para a geração dos modelos, somente os efeitos significativos foram considerados, isto é, as componentes linear e quadrática da dosagem para a remoção de nitrato e as componentes lineares dosagem e tempo de contato para remoção de condutividade. Os testes de ANOVA para remoção de nitrato e condutividade são apresentados nas Tabelas 15 e 16, respectivamente.

Tabela 15 - Análise de Variância (ANOVA) para o modelo da resposta de remoção de nitrato

Fonte de Variação do Modelo	Soma Quadrática (SQ)	Grau de Liberdade (GL)	Quadrado Médio (QM)	Fcal	Ftab	Fcal/Ftab
Regressão Linear	253,94	2	126,97	17,46	4,26	4,10
Resíduo	65,44	9	7,27	-	-	-
Total	319,37	-	-	-	-	-
Corrigido						
R ²	0,7951	-	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Tabela 16 - Análise de Variância (ANOVA) para o modelo da resposta de remoção de condutividade

Fonte de Variação do Modelo	Soma Quadrática (SQ)	Grau de Liberdade (GL)	Quadrado Médio (QM)	Fcal	Ftab	Fcal/Ftab
Regressão Linear	233,98	2	116,99	14,45	4,26	3,39
Resíduo	72,85	9	8,09	-	-	-
Total	306,84	-	-	-	-	-
Corrigido						
R ²	0,7626	-	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Os critérios da análise de variância (ANOVA) foram, $F_{cal} > F_{tab}$ e $R^2 > 0,75$, como as duas condições foram atendidas, pode-se considerar que os modelos das duas respostas foram estatisticamente significativos.

Determinou-se também os valores das respostas obtidas pelos modelos preditos. As Tabelas 17 e 18 apresentam os valores obtidos pelos experimentos, pelos modelos e a diferença entre eles, para a remoção de nitrato e condutividade, respectivamente.

Tabela 17 - Respostas observadas e previstas para a remoção de nitrato

Ensaio	Observados (%)	Preditos (%)	Resíduos (%)
1	5,8	6,754	-0,954
2	7,25	6,754	0,496
3	-2,9	-3,570	0,670
4	1,45	-3,570	5,020
5	7,25	6,367	0,883
6	-11,6	-8,255	-3,345
7	2,9	4,092	-1,192
8	0	4,092	-4,092
9	6,52	4,092	2,428
10	5,1	4,092	1,008
11	4,7	4,092	0,608
12	2,9	4,092	-1,192

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Tabela 18 - Respostas observadas e previstas para a remoção de condutividade

Ensaio	Observados (%)	Preditos (%)	Resíduos (%)
1	1,235	2,810	-1,575
2	15,720	11,922	3,798
3	-1,235	-3,192	1,958
4	8,148	5,920	2,228
5	8,230	8,616	-0,385
6	-1,646	0,114	-1,760
7	0,823	-2,091	2,914
8	9,383	10,797	-1,414
9	6,379	4,352	2,026
10	2,058	4,352	-2,295
11	0,000	4,352	-4,353
12	2,058	4,352	-2,295

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Quando se avalia a Tabela 17, observa-se que a maioria dos resíduos foram próximos de 0, afirmando assim que os valores obtidos pelo modelo e os apresentados nos experimentos estão próximos. O maior resíduo foi observado no ensaio 4, ao passo que o menor foi no ensaio 2. Com relação aos dados da tabela 18, observa-se também que os resíduos foram próximos de 0 para a remoção de condutividade, sendo o maior valor, em módulo, apresentado no ensaio 11 e o menor valor no ensaio 5. Dessa forma, tem-se que o modelo gerado pode estimar valores para remoção de nitrato e condutividade, considerando a faixa de estudo para as variáveis independentes. O modelo matemático se torna válido porque os resíduos são próximos de 0.

Para verificar se houve validação experimental do modelo, obteve-se os resultados dos ensaios seguindo as condições dispostas na tabela 08. Em posse das respostas dos experimentos foi possível fazer uma comparação com as respostas previstas pelo modelo. Os valores experimentais e os determinados pelos modelos são apresentados nas Tabelas 19 e 20, para remoção de nitrato e condutividade, respectivamente. Vale destacar que considerando todos os ensaios realizados, a maior remoção de nitrato (10,51%) foi para o ensaio de validação 4.

Tabela 19 - Respostas observadas, previstas e erro para remoção de nitrato

Ensaio	Valores observados (%)	Valores previstos (%)	Erro (%)
1	1,450	6,458	77,548
2	1,420	6,458	78,012
3	8,670	3,080	181,493
4	10,510	3,080	241,234

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Tabela 20 - Respostas observadas, previstas e erro para remoção de condutividade

Ensaio	Valores observados (%)	Valores previstos (%)	Erro (%)
1	11,193	4,775	134,417
2	8,848	4,775	85,292
3	9,918	6,720	47,585
4	5,967	6,720	11,204

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

De maneira geral, observa-se que o erro entre os valores observados e previstos apresentam uma grande variação, sendo observados valores acima de 100%. Isso mostra que não houve validação experimental, apenas validação estatística.

As explicações para esse tipo de resultado podem ser variadas. O fato de trabalhar com uma amostra de água bruta traz consigo algumas incertezas quanto a possíveis interferências no processo de adsorção. Por apresentar elevada dureza, cloretos e também sólidos, é possível haver competição por sítios ativados durante o processo de adsorção. Teixeira (2014) estudou a remoção de Carbono Orgânico Dissolvido por adsorção com Carvão Ativado Granular (CAG) e seus resultados indicaram que o carvão tem baixa capacidade de adsorver a mistura de microcontaminantes presentes na água de abastecimento, justificando isso principalmente pela falta de afinidade entre muitos compostos com o carvão.

Componentes, como carbonato, fosfato, sulfato, cloreto e matérias orgânicas naturais (DOMs) podem influenciar a adsorção de nitrato (LIU; ZHANG; WANG, 2022). Dessa forma, conforme disposto na Tabela 11, além da elevada concentração de nitrato, também foi

encontrado outros parâmetros elevados, como foi o caso dos cloretos, e nos estudos de Yazdi, Anbia e Salehi (2019) foi constatado que cloretos, carbonatos e os ânions de sulfato diminuíram a adsorção de nitrato, embora tenha usado como adsorvente nanoquitosana/clinoptilolita funcionalizada com pentaetilenohex-amina (Nano-CS/Clino@PEHA).

Para Liu, Zhang e Wang (2022), realizar a modificação da superfície de adsorventes por metal polivalente ou grupo orgânico funcional é uma estratégia para aumentar a capacidade de adsorção, pois isso ocasiona um aumento na quantidade de sítios de adsorção e sua afinidade em direção ao nitrato.

Haro (2011) avaliou a remoção de íons nitrato utilizando carvão ativado, obtendo resultados satisfatórios. Entretanto, este mesmo estudo realizou a modificação do adsorvente com diferentes reagentes, entre eles o Cloreto de Cálcio no tratamento do sólido sorvente, o que lhe forneceu o melhor resultado de remoção. Em seus estudos também foi observado que o melhor pH para remoção foi 6, além de ter obtido como resultado que quanto maior a concentração do reagente utilizado no tratamento do sólido sorvente, menor foi a concentração residual do íon nitrato na solução tratada.

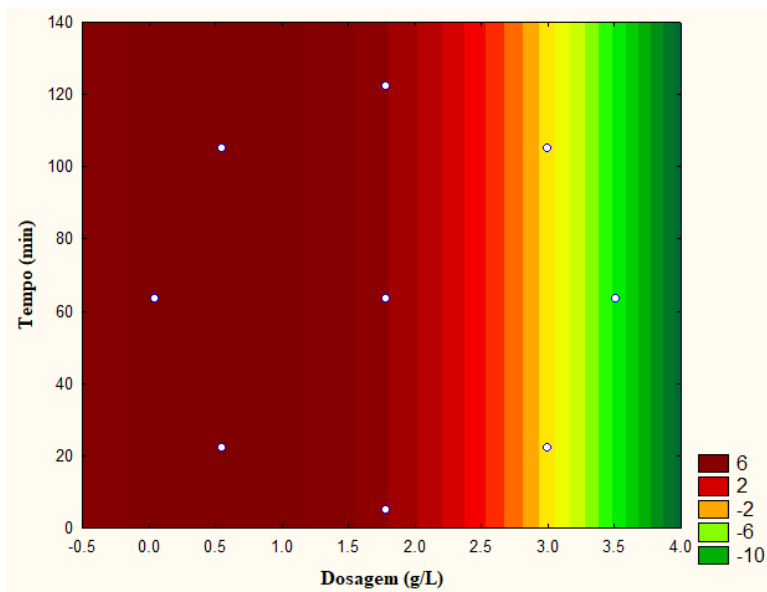
Em estudos de adsorção empregados Carvão Ativado, Silva (2009) e Lucena (2018) também obtiveram resultados satisfatórios. Mas por trabalharem com amostra de água bruta e um efluente têxtil, um pré-tratamento foi realizado por ambos. No caso da água bruta, Silva (2009) somente realizou a adsorção após a água passar pelos processos de dupla filtração e oxidação. A falta de um pré-tratamento da amostra utilizada poderia explicar a baixa eficiência obtida em ambas as remoções, tendo em vista que o tratamento poderia contribuir na remoção de componentes interferentes.

4.5 Definição das faixas operacionais ótimas para remoção de nitrato e condutividade

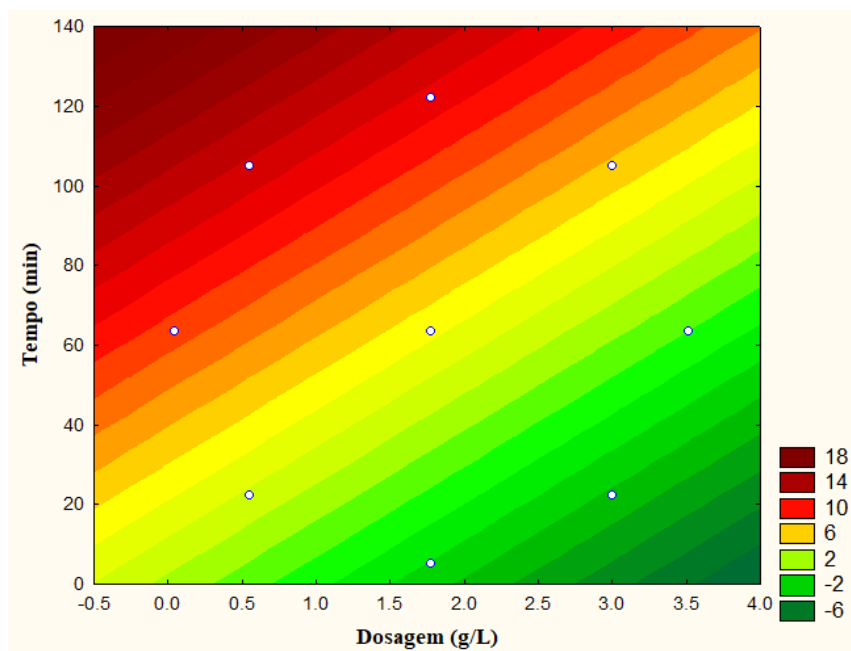
Para cada resposta estudada, foram geradas curvas de contorno com o objetivo de avaliar as interações que ocorreram com as variáveis inerentes no processo de adsorção. Na figura 15 tem-se as curvas de contorno em função da dosagem e tempo de contato para a remoção de nitrato e condutividade.

Figura 15 - Curvas de contorno em função da dosagem e tempo de contato para as respostas:

(a) remoção de nitrato, (b) remoção de condutividade



(a)

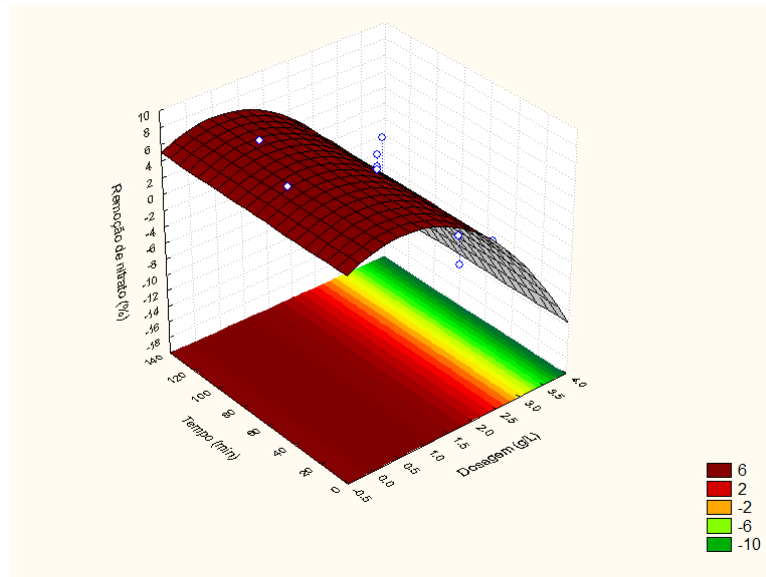


(b)

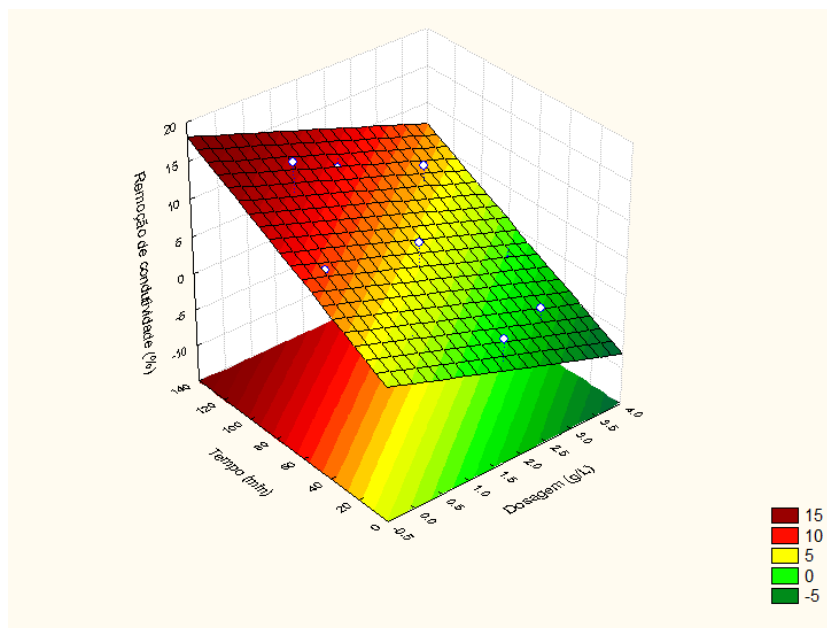
Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Na Figura 16 são apresentadas as superfícies de respostas para as remoções de nitrato e condutividade.

Figura 16 - Superfícies de respostas: (a) remoção de nitrato, (b) remoção de condutividade



(a)



(b)

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Observa-se que as faixas de remoção de nitrato com um melhor desempenho (acima de 2%), representadas pelo vermelho mais intenso no gráfico (Figuras 15a e 16a), estão entre 0,04 e 2,00 g/L para a dosagem e envolvendo toda a faixa de estudo do tempo de contato, isto é, de 5 a 122,16 minutos, o que significa que apenas a variável dosagem foi estatisticamente significativa para essa resposta.

Já para a remoção de condutividade, observa-se que o melhor desempenho (acima de 10%), está entre 60 e 122,16 minutos para o tempo de contato e uma dosagem entre 0,04 e 2,50 g/L, respeitando as faixas de vermelho mais intenso apresentadas nas Figuras 15b e 16b. Pode-se perceber que para essa resposta, a eficiência de remoção foi determinada pelas duas variáveis (dosagem e tempo).

A região que representou uma menor remoção de nitrato (abaixo de 2%), corresponde às dosagens variando entre 2,00 e 3,51 g/L, e a variável tempo não apresentou relevância estatística para esta resposta (Figuras 15a e 16a). Com relação à remoção de condutividade, dosagens variando de 0,04 a 3,51 g/L e um tempo de contato inferior a 60 minutos, resultaram nas menores remoções (menor que 10%) (Figuras 15b e 16b).

De maneira geral, nem sempre um aumento da dosagem ou do tempo de contato irá resultar em melhores remoções. Embora o aumento da concentração do adsorvente possa aumentar a eficiência de remoção, chega um momento que essa eficiência permanecerá constante, resultando em sítios ativos insaturados pela presença excessiva do adsorvente (POORESMAEIL; NAMAZI, 2020). Liu, Zhang e Wang (2022) explicam também que nem sempre um aumento da dosagem de adsorvente melhora a eficiência de remoção de nitrato, a exemplo dos estudos de Garg, Kumar e Gupta (2004), que realizou remoção de corante verde malaquita de solução aquosa por adsorção e obteve um decréscimo de adsorção com o aumento da massa dosada. O autor explica que isso ocorre possivelmente devido a sobreposição ou agregação dos sítios ativados, o que resulta em uma menor área total da superfície de adsorção e um aumento no comprimento do caminho de difusão. O mesmo ocorre com o tempo de contato, cujo valor ideal dependerá de outras variáveis como temperatura, dosagem do adsorvente e natureza do efluente.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi estudada a adsorção de nitrato proveniente de águas de poços tubulares do município de Pedra Branca-CE, por meio da utilização de carvão ativado pulverizado.

Os resultados das análises físico-químicas dos poços estudados mostram que eles atendem os requisitos da legislação com relação aos parâmetros turbidez, pH, nitrito e amônia. Com relação à cor aparente, todos os poços atendem os requisitos, com exceção dos PT 2 e 10. Os valores de sólidos dissolvidos totais estão acima do permitido em todos os pontos. Para a concentração de nitrato, somente os PT 7 e 8 estão acima do permitido.

Com relação ao PT escolhido para estudo (PT – 08), as concentrações de cloretos, dureza e sólidos dissolvidos totais estão acima dos valores estabelecidos pela legislação. Estando os valores de turbidez, cor aparente e pH dentro da faixa permitida.

O planejamento fatorial completo do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) das variáveis interferentes no processo associado à Metodologia de Superfície Resposta, possibilitou a geração de modelos de remoção de nitrato e condutividade, em função das variáveis dosagem e tempo de contato.

O fator que apresentou maior influência na resposta remoção de nitrato foi a componente linear da dosagem, e em segundo lugar, a componente quadrática da dosagem, o tempo não foi uma variável significativa para essa resposta. Já para a remoção de condutividade, as variáveis com maior efeito foram, respectivamente, as componentes lineares da dosagem e do tempo de contato.

A partir da ANOVA, os modelos podem ser considerados estatisticamente significativos, ou seja, houve validação estatística. Por outro lado, os erros entre os valores observados e os valores preditos pelos modelos foram considerados elevados, portanto, os modelos não foram válidos de acordo com a validação experimental.

As maiores remoções de nitrato (acima de 2%) foram encontradas entre 0,04 e 2,00 g/L para a dosagem e envolvendo toda a faixa de estudo do tempo de contato, isto é, de 5 a 122,16 minutos. Já para a remoção de condutividade, observa-se que o melhor desempenho (acima de 10%), encontrou-se entre 60 e 122,16 minutos para o tempo de contato e uma dosagem entre 0,04 e 2,50 g/L. Os resultados apontam que nem sempre um aumento da dosagem resultará em melhores remoções, sendo que o mesmo é válido para o tempo de contato, cujo valor depende de outras variáveis interferentes.

Por fim, salienta-se a necessidade de investigações futuras para a otimização da adsorção de nitrato, com base em outras variáveis interferentes no processo de adsorção, outros adsorventes ou até mesmo uma amostra de água que tenha recebido um pré-tratamento.

,

REFERÊNCIAS

ABAS, Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. Estudos hidrogeológicos.

Disponível em: [https://www.abas.org/publicacoes/estudos-](https://www.abas.org/publicacoes/estudos-hidrogeologicos/#:~:text=HIDROGEOLOGIA%20(Hydrogeology)%20%C3%A9%20o%20r)

[hidrogeologicos/#:~:text=HIDROGEOLOGIA%20\(Hydrogeology\)%20%C3%A9%20o%20r](https://www.abas.org/publicacoes/estudos-hidrogeologicos/#:~:text=HIDROGEOLOGIA%20(Hydrogeology)%20%C3%A9%20o%20r)
[amo,%3B%20Geohidrologia%3B%20Litohidrologia%3B%20Metodologia..](https://www.abas.org/publicacoes/estudos-hidrogeologicos/#:~:text=HIDROGEOLOGIA%20(Hydrogeology)%20%C3%A9%20o%20r) Acesso em: 15 maio 2022.

AMIRI, A.; SABOUR, M. R. **Multi-response optimization of Fenton process for applicability assessment in landfill leachate treatment.** Waste Management, v. 34, n. 12, p. 2528–2536, 2014.

ANA, Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. 2020. Disponível em: <https://www.ana.gov.br/saneamento/>. Acesso em: 10 dez. 2022.

APARECIDA BISCOLA, Tainara; DI BERNARDO DANTAS, Angela; FILOMENA PEREIRA ROSA PASCHOALATO, Cristina; *et al.* Influência das condições de aplicação do carvão ativado pulverizado na eficiência de remoção de azul de metileno no tratamento de água em ciclo completo. **Revista DAE**, v. 68, n. 226, p. 160–178, 2020. Disponível em: http://revistadae.com.br/artigos/artigo_edicao_226_n_1898.pdf. Acesso em: 5 dez. 2022.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater.** 22. ed. Washington, DC: APHA; AWWA; WEF, 2012.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental.** 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844 p.
BERNARDO, Luiz di; DANTAS, Angela di Bernardo; VOLTAN, Paulo Eduardo Nogueira. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água.** 3. ed. São Carlos: Cubo, 2017.

BRASIL Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **RESOLUÇÃO CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008.** Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Publicada no DOU nº 66, de 7 de abril de 2008, Seção 1.

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, Brasília, DF, 07 mai. 2021, seção 1, ed.58, p. 127.

BUTTON, S. T. **METODOLOGIA PARA PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE DE RESULTADOS.** 2016. <http://www.fem.unicamp.br/~sergio1/pos-graduacao/IM317/im317.htm>. Acesso em: 18 out. 2022.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB. **Poluição das águas subterrâneas.** 2022. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/informacoes-basicas/poluicao-das-aguas-subterraneas/>. Acesso em: 10 out. 2022.

CONICELLI, Bruno Pirilo. **Gestão das águas subterrâneas na Bacia Hidrográfica do Alto Tietê (SP)**. 2014. 163 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós - Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Bruno-Conicelli/publication/309619487_Gestao_das_aguas_subterraneas_na_Bacia_Hidrografica_do_Alto_Tiete_SP/links/581a4efe08aeffb294131cce/Gestao-das-aguas-subterraneas-na-Bacia-Hidrografica-do-Alto-Tiete-SP.pdf. Acesso em: 05 jun. 2022.

Decifrando a Terra, Oficina de textos, USP, 2000, Wilson Teixeira, Maria Cristina Motta de Toledo, Thomas Rich Fairchild e Fabio Taioli, Cap. 7, Ivo Karmann.

ECKHARDT, Rafael; DIEDRICH, Viane; FERREIRA, Everaldo; STROHSCHOEN, Eduardo; DEMAMAN, Letícia. **Mapeamento e avaliação da potabilidade da água subterrânea do município de Lajeado, RS, Brasil. Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science**, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 58-80, 30 abr. 2009. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrográficas (IPABHi). <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.74>.

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

FEITOSA, Fernando A. C.. **Programa de Recenseamento de Fontes de Abastecimento por Água Subterrânea no Estado do Ceará: diagnóstico do município de Pedra Branca**. Diagnóstico do Município de Pedra Branca. 1998. Disponível em: https://rigeo.cprm.gov.br/jspui/bitstream/doc/16711/1/Rel_Pedra%20Branca.pdf. Acesso em: 18 jun. 2022.

FERREIRA, Laíne Garcia. **Interação da água superficial e subterrânea como suporte à decisão de outorga na bacia do Rio Verde/SP (UGRHI-04)**. 2021. 166 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Gestão e Regulação de Recursos Hídricos, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – Unesp, Ilha Solteira, 2021. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/213502/ferreira_lg_me_ilha_par.pdf?sequence=3&isAllowed=y. Acesso em: 10 abr. 2022.

FITTS, Charles R.. **Águas Subterrâneas**. 2. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015. 571 p.

Franco de GODOY, M. C. T., Norberto Boin, M., Cristina Sanaiotti, D., & Batista da Silva, J. (2004). **CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR NITRATO EM PRESIDENTE PRUDENTE – SP. Águas Subterrâneas**, (1). Recuperado de <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/23419>.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, mar. 2011.

GARG, V.K; KUMAR, Rakesh ; GUPTA, Renuka. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of Prosopis cineraria. **Dyes and Pigments**, v. 62, n. 1, p. 1–10, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143720803002249?via%3Dihub>. Acesso em: 8 dez. 2022.

GOMES, Marco Antonio Ferreira. PEREIRA, Lauro Charlet. **Cenário mundial dos recursos hídricos subterrâneos**. Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento. Ano 05, Ed. 08, Vol. 15, pp. 79-97. Agosto de 2020. ISSN: 2448-0959, Link de acesso: <https://www.nucleodoconhecimento.com.br/meio-ambiente/cenario-mundial>

HAJJAR, Kalil Lucca El. **Estudo sobre a ocorrência de nitrato nas águas subterrâneas do sistema aquífero serra geral, área urbana do município de Carlos Barbosa - RS**. 2016. 56 f. TCC (Graduação) - Curso de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

HARO, Nathalia Krummenauer. **Avaliação da remoção de íons nitrato utilizando carvão ativado modificado com diferentes reagentes como sólido sorvente**. 2011. 44 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/38518/000823876.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 03 jun. 2022.

HELLER, Léo; PÁDUA, Valter Lúcio de. **Abastecimento de água para consumo humano**. 2. ed. Belo Horizonte: Editora Ufmg, 2010. 459 p.

HIRATA, Ricardo *et al.* **As águas subterrâneas e sua importância ambiental e socioeconômica para o Brasil**. 2019. Disponível em: https://igc.usp.br/igc_downloads/Hirata%20et%20al%202019%20A%20gua%20subterranea%20e%20sua%20importancia.pdf. Acesso em: 20 maio 2022.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pedra Branca**. 2022. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ce/pedra-branca/panorama>. Acesso em: 19 jun. 2022.

IPECE, Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará -. **Abastecimento de água nos domicílios cearenses é alvo de análise em estudo publicado pelo Ipece**. 2020. Disponível em: <https://www.ipece.ce.gov.br/2020/05/28/n-abastecimento-de-agua-nos-domicilios-cearenses-e-alvo-de-analise-em-estudo-publicado-pelo-ipece/#:~:text=Dos%2072%2C4%20milh%C3%B5es%20de,nascente%20ou%20por%20outra%20forma..> Acesso em: 15 jun. 2022.

IPECE, Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará. **Perfil Básico Municipal de Pedra Branca**. 2017. Disponível em: https://www.ipece.ce.gov.br/wp-content/uploads/sites/45/2018/09/Pedra_Branca_2014.pdf. Acesso em: 20 jun. 2022.

KONZEN, Raquel de Almeida. **Aplicação de carvão pulverizado e óxido de grafeno na remoção de bisfenol da água**. 2018. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2018. Disponível em: https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/3825/1/CT_PPGCTA_M_Konzen%2C%20Raquel%20de%20Almeida_2018.pdf. Acesso em: 19 jun. 2022.

LIMA, Jamerson Cavalcante de. **Avaliação da concentração de nitratos nas águas subterrâneas no bairro do Farol, em Maceió, Alagoas**. 2008. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2008. Disponível em:

<http://www.repositorio.ufal.br/bitstream/riufal/5274/1/Avalia%C3%A7%C3%A3o%20da%20concentra%C3%A7%C3%A3o%20de%20nitrato%20nas%20%C3%A1guas%20subterr%C3%A2neas%20no%20bairro%20do%20Farol%2C%20em%20Macei%C3%B3%2C%20Alagoas.pdf>. Acesso em: 02 jun. 2022.

LIMA, José O. G. de; FRANÇA, Antonia Mayza M. ; LOIOLA, Helena G. Hydrochemical Implications of Electrical Conductivity and Chloride Ion on the Quality of Groundwater from Region Semi-arid of Ceará. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, 2014. Disponível em: <<http://static.sites.s bq.org.br/rvq.s bq.org.br/pdf/v6n2a08.pdf>>. Acesso em: 8 dez. 2022.

LIU, Y.; ZHANG, X.; WANG, J. A critical review of various adsorbents for selective removal of nitrate from water: Structure, performance and mechanism. **Chemosphere**, v. 291, p. 132728, mar. 2022.

LUCENA, Luis Medeiros de. **ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO COM O CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DO ENDOCARPO DE COCO (COCCUS NUCIFERA L.) PARA REMOÇÃO DE COR, DQO E TOXICIDADE DE EFLUENTE TÊXTIL**. 2018. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós- Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/30444/1/DISSERTA%c3%87%c3%83O%20Luis%20Medeiros%20de%20Lucena.pdf>. Acesso em: 28 nov. 2022.

MANTOVANI, Daniel *et al.* **Tecnologia não convencional: Uso de membranas de ultra e nanofiltração para remoção de nitrato em águas**. In: ENCONTRO INTERNACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA, 10., 2017, Maringá. Anais X EPCC. Maringá: -, 2017.

MESTRINHO, SUELY. Qualidade e classificação das águas subterrâneas. In: GIAMPÁ, CARLOS; GONÇALES, VALTER. (Org.). **Águas Subterrâneas e poços tubulares profundos**: São Paulo: Oficina de Textos, 2013, p. 109-143.

MEZZARI, Isabela Anna. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/83191/184683.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 15 jun. 2022.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do; LIMA, Ari Clecius Alves de; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego de Quadros; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária Ufc, 2020. 309 p.

NOBRE, Rosane Cunha Maia. **AValiaÇÃO DE RISCO PARA O USO E PROTEÇÃO DE AQUÍFEROS. ESTUDO DE CASO: REGIÃO METROPOLITANA DE MACEIÓ-AL**. 2006. 311 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

OLIVO, Andréia de Menezes; ISHIKI, Hamilton Mitsugu. **BRASIL FRENTE À ESCASSEZ DE ÁGUA**. Colloquium Humanarum, [S.L.], v. 11, n. 3, p. 41-48, 20 dez. 2014. Associação Prudentina de Educação e Cultura (APEC). <http://dx.doi.org/10.5747/ch.2014.v11.n3.h170>.

PEDROSO, Aniely Sodré; ARAÚJO, Cleide Sandra Tavares. Caracterização e avaliação da influência do pH na adsorção de íons Ni (II) em águas utilizando cascas trituradas de Barú (*Dipteryx alata*). In: CONGRESSO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO DA UEG, 3., 2016, Pirenópolis. **Inovação: Inclusão social e direitos**. Pirenópolis: Cepe, 2016.

PELUCO, Ariane Aparecida. **Qualidade das águas subterrâneas na cidade de Adamantina/SP e classificação das atividades potencialmente contaminadoras**. 2020. 111 f. Tese (Doutorado) - Curso de Geografia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Três Lagoas, 2020. Disponível em: https://ppggeografiaptl.ufms.br/files/2021/03/DISSERTACAO_ARIANE.pdf. Acesso em: 15 nov. 2022.

POMPEU, CID; BARTH, FLÁVIO. Gerenciamento de recursos hídricos. In: GIAMPÁ, CARLOS; GONÇALES, VALTER. (Org.). **Águas Subterrâneas e poços tubulares profundos**: São Paulo: Oficina de Textos, 2013, p. 429-454.

POORESMAEIL, M.; NAMAZI, H. Application of polysaccharide-based hydrogels for water treatments. In: **Hydrogels Based on Natural Polymers**. Elsevier, 2020.

REBOUÇAS, A; FEITOSA, F; DEMÉTRIO, J. Elementos de hidrologia subterrânea. In: GIAMPÁ, CARLOS; GONÇALES, VALTER. (Org.). **Águas Subterrâneas e poços tubulares profundos**: São Paulo: Oficina de Textos, 2013, p. 81-106.

REBOUÇAS, Aldo da C.. **Água na região Nordeste: desperdício e escassez**. 1997. Disponível em: <https://www.revistas.usp.br/eav/article/view/8976/10528>. Acesso em: 21 maio 2022.

REBOUÇAS, ALDO. Águas Subterrâneas. In: GIAMPÁ, CARLOS; GONÇALES, VALTER. (Org.). **Águas Subterrâneas e poços tubulares profundos**: São Paulo: Oficina de Textos, 2013, p. 17-56.

RESENDE, Álvaro Vilela de. Agricultura e qualidade da água: **Contaminação da água por nitrato**. 2002. Disponível em: https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CPAC-2009/24718/1/doc_57.pdf. Acesso em: 10 jun. 2022.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2. ed. Campinas, SP: Cárita Editora, 2009. 358 p.

SIAGAS, Sistema de Informações de Águas Subterrâneas. **Coleta, Consistência, Armazenamento e Difusão de Informações Hidrogeológicas**. 2020. Disponível em: https://rigeo.cprm.gov.br/jspui/bitstream/doc/21996/3/rel_anual_2020_siagas.pdf. Acesso em: 30 de maio de 2022.

SILVA, Giulliano Guimarães. **TRATAMENTO DE ÁGUA DE LAGO POR DUPLA FILTRAÇÃO, OXIDAÇÃO E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR**. 2009. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Ciências do Ambiente, Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2009. Disponível em: <https://ww2.uft.edu.br/download/?d=74454894-13a9-4498-bb5b-197809b34e40:giulliano2009.pdf>. Acesso em: 30 nov. 2022.

SPERLING, Marcos von. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** Belo Horizonte, MG: Editora UFMG, 2014. 470 p. (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias ; v.1). ISBN 8570411146 (boch.).

TEIXEIRA, Marina Bergamaschi. **REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR.** 2014. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

TERÁN, Augusto Fachín; PIZA, Adriana Araújo Pompeu. **Kit mergulhe mais fundo: uma metodologia para o ensino aprendizagem sobre os recursos hídricos em espaços não formais.** 2011. Disponível em: <https://pos.uea.edu.br/data/area/publicacoes/download/3-3.PDF>. Acesso em: 04 maio 2022.

TUNDISI, José Galizia. **Ciclo Hidrológico e Gerenciamento Integrado.** Disponível em: <http://cienciaecultura.bvs.br/pdf/cic/v55n4/a18v55n4.pdf>. Acesso em: 29 mar. 2022.

VICENTINI, Fernando Campanhã *et al.* Planejamento Fatorial e Superfície de Resposta: Otimização de um Método Voltamétrico para a Determinação de Ag(I) Empregando um Eletrodo de Pasta de Nanotubos de Carbono. **Química Nova**, São Carlos, v. 34, n. 5, p. 825-830, 25 mar. 2011. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/BLhYQKZKNfHP5F74tpvsf9f/?lang=pt&format=pdf>. Acesso em: 21 jun. 2022.

YAZDI, Fatemeh; ANBIA, Mansoor; SALEHI, Samira. Characterization of functionalized chitosan-clinoptilolite nanocomposites for nitrate removal from aqueous media. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 130, p. 545–555, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813018364122>>. Acesso em: 8 dez. 2022.

ZOBY, José Luiz Gomes. **Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil.** Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/23802/15867>. Acesso em: 26 maio 2022.