



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

WESLLEN MELO DA COSTA

UTILIZAÇÃO DE ADSORVENTES ARGILOMINERAIS VISANDO
REDUÇÃO DE DUREZA COMO ALTERNATIVA DE PRÉ-
TRATAMENTO AO USO DA OSMOSE REVERSA

FORTALEZA

2022

WESLLEN MELO DA COSTA

**UTILIZAÇÃO DE ADSORVENTES ARGILOMINERAIS VISANDO
REDUÇÃO DE DUREZA COMO ALTERNATIVA DE PRÉ-
TRATAMENTO AO USO DA OSMOSE REVERSA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, área de concentração Saneamento Ambiental, do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Centro de Tecnologia, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos
pelo(a) autor(a)

M486u Melo, Wesllen Melo da Costa.

Utilização de adsorventes argilominerais visando redução de dureza como alternativa de pré-tratamento ao uso da osmose reversa / Wesllen Melo da Costa
melo. – 2023.

140 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2023.

Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Coorientação: Prof. Dr. Fernando José Araújo da Silva.

1. águas subterrâneas. 2. índices de qualidade de água. 3. abrandamento. 4. argilas. 5. adsorção. I. Título.

CDD 628

WESLLEN MELO DA COSTA

UTILIZAÇÃO DE ADSORVENTES ARGILOMINERAIS VISANDO
REDUÇÃO DE DUREZA COMO ALTERNATIVA DE PRÉ-
TRATAMENTO AO USO DA OSMOSE REVERSA

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, área de concentração Saneamento Ambiental, do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Centro de Tecnologia, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Fernando José Araújo da Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Iran Eduardo Lima Neto
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Eliezer Fares Abdala Neto
Centro Universitário Unichristus

Prof. Dr. Francisco Wagner de Sousa
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFCE)

Ainda que eu ande pelo vale da sombra da morte, não temerei mal nenhum, porque tu estás comigo; o teu bordão e o teu cajado me consolam.

Salmo 23

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida, sabedoria, paciência e coragem nos momentos mais difíceis nessa jornada.

Ao meu orientador Prof.(a) Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento pela orientação, compreensão e apoio durante o período de realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fernando José Araújo pela disponibilidade sempre solicitada, amizade, incentivo e valiosos conselhos que levarei para sempre comigo.

Aos alunos, bolsistas e demais pesquisadores dos Laboratórios do Departamento de Físico-Química da UFC pelo apoio e amizade, em especial ao Me. Fabio Erlan pela realização dos inúmeros ensaios laboratoriais sem os quais este trabalho não seria viável.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará.

Aos funcionários, amigos e colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE Campus Acaraú pela disponibilização dos laboratórios (LQTA e Labiaq) sem os quais esse projeto não teria sido realizado com êxito.

Aos alunos e Professores do IFCE Campus Acaraú pelo apoio e amizade na realização dos inúmeros ensaios laboratoriais, obrigado!

Aos Laboratório de Química analítica do IFCE (LTQ) Campus Fortaleza pela realização de alguns ensaios de caracterização das argilas.

A Empresa Bentonisa que através da Dra. Jackeline Nascimento gentilmente cedeu amostras de argilas para o desenvolvimento dos ensaios laboratoriais.

A Empresa RL Dessalinizadores pelo apoio técnico para visitar os sistemas de dessalinização do Município de Caucaia-CE, pelo fornecimento do equipamento dessalinizador e o conhecimento compartilhado durante todo este projeto.

À minha família e amigos pelo apoio, incentivo e orações.

Em especial, à minha Esposa, Ewelliny, e minha filha, Maria Eduarda, vocês são minha eterna inspiração, sem o companheirismo, incentivo, amizade, cumplicidade e amor de vocês, eu não teria chegado até aqui! Muito obrigado! Amo vocês!!!

RESUMO

A disponibilidade quantitativa das águas subterrâneas do Nordeste brasileiro normalmente é bastante restrita, além disso essas águas são muito mineralizadas. Esses dois fatores estão associados à inúmeros problemas de natureza sanitária, econômica, social e ambiental no semiárido brasileiro. Nesse contexto, a presente pesquisa avaliou amostras de cinco poços profundos situados no Município de Caucaia – CE entre os anos de 2018 e 2020. Os dados de qualidade físico química dos poços profundos foram submetidos à análise de componentes principais (ACP). As águas de todos os poços avaliados possuem elevados teores de dureza total ($DT > 300\text{mgCaCO}_3/\text{L}$) representando um potencial risco de redução na vida útil das membranas dos dessalinizadores de osmose reversa instalados nas localidades. As águas dos poços foram classificadas como cloretadas sódicas de acordo com o Diagrama de Piper. O uso desse tipo de água está associado a problemas de corrosão, sodificação e salinização do solo devido aos elevados teores de condutividade elétrica ($>2250 \mu\text{S}/\text{cm}$) e Razão de Adsorção de Sódio ($\text{RAS}>26$). Foram realizados ensaios de adsorção com o intuito de avaliar o potencial de argilas naturais (AS, AF, ATA, AVB e VLC) e com as argilas ativadas quimicamente com tratamentos básico (NaOH), ácido (HCl) e salino (NaCl) visando o abrandamento de águas duras. Os resultados indicaram que as argilas Sódica (AS) e Férrica (AF) naturais apresentaram eficiência na remoção de dureza total (DT) um pouco superior a 40% nos ensaios de adsorção com solução sintética ($1000\text{mgCaCO}_3/\text{L}$) enquanto que AS alcançou uma eficiência de remoção aproximadamente de 65% para a amostra do poço profundo P₁ ($DT = 533\text{mgCaCO}_3/\text{L}$). Os resultados experimentais para as isotermas de Langmuir e Freundlich sugerem que há um ajuste razoável dos modelos de isotermas aos dados experimentais; Langmuir ($r^2=0,986$ e $Q_e=29,03\text{mg}/\text{g}$) e Freundlich ($r^2=0,946$ e $Q_e= 33,56\text{mg}/\text{g}$). O tratamento ácido (HCl 1,0 mol/L) reduziu a eficiência de todas as argilas em remover os cátions associados à dureza total. Já o tratamento salino (NaCl 1,0 mol/L) não promoveu um incremento significativo na eficiência das argilas no abrandamento das águas. Por fim, as argilas AF e AS apresentaram eficiências de remoção de dureza total de 79% e 88%, respectivamente, após a ativação química com NaOH 1,0mol/L. Portanto, os resultados dos ensaios de adsorção sugerem que a utilização de argilas naturais ou ativadas quimicamente é uma alternativa no pré-tratamento de águas subterrâneas visando o aumento da vida útil das membranas dos dessalinizadores de osmose reversa para assim potencializar a oferta hídrica e a qualidade da água tratada.

Palavras-chave: Águas subterrâneas. Índices de qualidade de água. Abrandamento de águas duras. Argilas. Adsorção.

ABSTRACT

The quantitative availability of groundwater in northeastern Brazil is usually quite restricted, and these waters are highly mineralized. These two factors are associated with numerous health, economic, social and environmental problems in the Brazilian semiarid region. In this context, the present research evaluated samples from five deep wells located in the Municipality of Caucaia - CE between the years 2018 and 2020. The physical-chemical quality data from the deep wells were submitted to principal component analysis (PCA). The waters of all evaluated wells have high levels of total hardness ($TH > 300\text{mgCaCO}_3/\text{L}$) representing a potential risk of reduction in the useful life of the membranes of reverse osmosis desalinators installed in the locations. The water from the wells was classified as sodium chloride according to the Piper Diagram. The use of this type of water is associated with problems of corrosion, sodification and salinization soil due to the high levels of electrical conductivity ($>2250 \mu\text{S}/\text{cm}$) and Sodium Adsorption Ratio ($\text{RAS}>26$). Adsorption tests were carried out in order to evaluate the potential of natural clays (AS, AF, ATA, AVB and VLC) and with chemically activated clays with basic (NaOH), acid (HCl) and saline (NaCl) treatments aiming at the hard water softening. The results indicated that the natural Sodic (AS) and Ferric (AF) clays showed efficiency in the removal of total hardness (TH) a little over 40% in the adsorption tests with synthetic solution ($1000\text{mgCaCO}_3/\text{L}$) while AS reached an efficiency removal rate of approximately 65% for the P1 deep well sample ($TH = 533\text{mgCaCO}_3/\text{L}$). The experimental results for the Langmuir and Freundlich isotherms suggest that there is a reasonable fit of the isotherm models to the experimental data; Langmuir ($r^2=0.986$ and $Q_e=29.03\text{mg}/\text{g}$) and Freundlich ($r^2=0.946$ and $Q_e=33.56\text{mg}/\text{g}$). The acid treatment (HCl 1.0 mol/L) reduced the efficiency of all clays in removing the cations associated with total hardness. On the other hand, the saline treatment (NaCl 1.0 mol/L) did not promote a significant increase in the efficiency of clays in softening the water. Finally, AF and AS clays showed total hardness removal efficiencies of 79% and 88%, respectively, after chemical activation with 1.0mol/L NaOH. Therefore, the results of the adsorption tests suggest that the use of natural or chemically activated clays is an alternative in the pre-treatment of groundwater, aiming at increasing the useful life of reverse osmosis desalination membranes in order to enhance water supply and quality of treated water.

Key-words: Groundwater. Water quality indices. Softening hard water. Clays. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de avaliação do risco de sodificação e salinização do solo.....	35
Figura 2 – Esquema de interpretação do índice de Permeabilidade.....	37
Figura 3 –%Na versus CE.	38
Figura 4 – Diagrama de Piper.....	40
Figura 5 – Diagrama de Gibbs: a) aniônico; b) catiônico.....	41
Figura 6 - Localização da Área de Estudo.....	60
Figura 7 - Localização do município de Caucaia em relação aos domínios sedimentares e cristalino do estado do Ceará.....	61
Figura 8 – Localização da área estudada e dos pontos amostrados no Município de Caucaia – CE.....	62
Figura 9 – Sistemas de Abastecimento das localidades estudadas.....	63
Figura 10 - Pluviometria 2018 a 2020 no Posto 38 - Município de Caucaia – CE.....	65
Figura 11 – Fluxograma das etapas da pesquisa.....	68
Figura 12 – Matriz de correlação dos parâmetros físico-químicos.	83
Figura 13 - Clusters dos parâmetros físico-químicos das amostras de água subterrânea para os períodos de 2018, 2019 e 2020.	84
Figura 14 – Diagrama de Piper para os Poços estudados.....	86
Figura 15 – Diagrama de Gibbs aniônico dos poços.....	87
Figura 16 – Diagrama de Gibbs catiônico dos poços.....	88
Figura 17 – Diagrama de Chadha para os poços profundos.....	89
Figura 18 – Diagrama USLL para os poços profundos estudados.....	98
Figura 19 – Eficiência de remoção das argilas de acordo com as dosagens.....	103
Figura 20 – Capacidade de Adsorção (Q_e) das argilas sob diferentes dosagens.....	104
Figura 21 - Isotermas de Langmuir e Freudlich para argila sódica.....	107
Figura 22 – Tempo de adsorção de utilizando 1,0g da argila sódica.....	109
Figura 23 - pH_{PCZ} para as argilas VLC, AS, AVB, AF e ATA.	110
Figura 24 - Eficiência de remoção de dureza total para as argilas utilizadas sem tratamento químico e as tratadas quimicamente no 1º ciclo de ativação química.....	114
Figura 25 - Eficiência das argilas AF e AS naturais e ativadas quimicamente.....	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos valores obtidos com a aplicação do LSI	28
Tabela 2 - Interpretação do Índice de Estabilidade Ryznar.	29
Tabela 3 - Interpretação do Índice de Puckorius.	30
Tabela 4 - Interpretação do índice de agressividade.....	30
Tabela 5 - Interpretação do índice de Larson-Skold.....	31
Tabela 6 – Interpretação do carbonato residual de sódio.....	36
Tabela 7 – Classes e padrões de qualidade de águas subterrâneas	43
Tabela 8 – Valores máximos de alguns cátions e ânions listados na Resolução 396/2008 CONAMA.	44
Tabela 9 – Valores máximos de alguns cátions e ânions listados para Padrão de potabilidade previstos na Portaria GM/MS Nº 888/2021	44
Tabela 10 - Aspectos Atmosféricos do Município de Caucaia	64
Tabela 11 - Dados dos poços profundos pesquisados.....	68
Tabela 12 – Resumo dos parâmetros físico-químicos das águas dos poços profundos..	77
Tabela 13 – Classificação de águas com base na concentração de sólidos totais dissolvidos	78
Tabela 14 - Resultados das cargas da ACP.	85
Tabela 15 – Resultados da Classificação das águas dos Poços em relação ao ISL.	90
Tabela 16 – Classificação das águas dos poços em relação ao índice de Larson-Skold.	91
Tabela 17 – Resultados do índice de Larson para as águas dos poços	93
Tabela 18 – Resultados da Classificação das águas pelo índice de Ryznar.....	94
Tabela 19 – Resultados do índice de Puckorius para as águas dos poços.....	95
Tabela 20 – Resultados do índice de agressividade dos poços.....	96
Tabela 21 – Resultados de RAS para as águas dos poços avaliados.....	97
Tabela 22 – Resultados do RCS para os poços profundos.....	99
Tabela 23 – Resultados da %Na para os poços avaliados.....	100
Tabela 24 – Resultados do índice de permeabilidade do solo para as águas dos poços...	101
Tabela 25 – Ensaio de adsorção e dessorção com argilas sódica e Férrica.....	105
Tabela 26 – Parâmetros para isotermas de Langmuir e Freudlich.....	107
Tabela 27 – Resultados de alguns estudos com adsorventes visando remoção de dureza.....	108

Tabela 28 – Resultados dos ensaios de adsorção entre as amostras bruta e tratada.....112

Tabela 29 – Resultados de eficiência de remoção (R%) e de capacidade de adsorção (Qe) de dureza total para as argilas tratadas quimicamente.....113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CE	Condutividade Elétrica
STD	Sólidos Totais Dissolvidos
COGERH	Companhia de Gestão de Recursos Hídricos do Ceará
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
FUNCEME	Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos
ISL	Índice de Saturação de Langelier
IRy	Índice de Ryznar
PCKs	Índice de Puckorius
IA	Índice de Agressividade
ILSk	Índice de Larson-Skold
RAS	Razão de Adsorção de Sódio
CSR	Carbonato de Sódio Residual
%Na	Percentual de Sódio
IP	Índice de Permeabilidade
BI	Balanço Iônico
USLL	United States Salinity Laboratory
VRQ	Valores de Referência de Qualidade natural
VMP	Valor Máximo Permitido
LQP	Limites de Quantificação Praticáveis
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
MS	Ministério da Saúde
OR	Osiose Reversa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	177
<i>1.1. Considerações iniciais</i>	<i>177</i>
<i>1.2. Motivação da pesquisa</i>	<i>18</i>
<i>1.3. Hipóteses da pesquisa</i>	<i>18</i>
1.4. Objetivos	19
<i>1.4.1. Objetivo Geral</i>	<i>19</i>
<i>1.4.2. Objetivos Específicos</i>	<i>19</i>
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. Escassez Hídrica	20
2.2. Águas subterrâneas	21
2.3. Águas subterrâneas no semiárido brasileiro/cearense	24
2.4. Índices de qualidade de água	27
<i>2.4.1. Índices de estabilidade de água</i>	<i>28</i>
<i>2.4.1.1 Índice de Estabilidade de Langelier (ISL)</i>	<i>28</i>
<i>2.4.1.2 Índice de Riznar (IRZ)</i>	<i>30</i>
<i>2.4.1.3 Índice de Puckorius (PCKs)</i>	<i>30</i>
<i>2.4.1.4 Índice de Agressividade (IA)</i>	<i>31</i>
<i>2.4.1.5 Índice de Larson - Skold (ILK)</i>	<i>32</i>
2.5 Razões iônicas e índices de água para irrigação	34
<i>2.5.1 Razão de Adsorção de Sódio (RAS)</i>	<i>34</i>
<i>2.5.2 Residual de Carbonato de Sódio (RCS)</i>	<i>36</i>
<i>2.5.3 Índice de Permeabilidade (IP)</i>	<i>37</i>
<i>2.5.4 Percentual de Sódio (%Na)</i>	<i>39</i>
2.6 Análise Hidroquímica	40
<i>2.6.1 Balanço Iônico (BI)</i>	<i>40</i>
<i>2.6.2 Diagrama de Piper</i>	<i>41</i>
<i>2.6.3 Diagrama de Gibbs</i>	<i>42</i>
2.7 Legislação para Águas Subterrâneas	42
2.8 Águas Duras	46
2.9 Dessalinização via Osmose Inversa	48
2.10. Dessalinizadores no Nordeste brasileiro	51

2.11	Adsorção com Argilominerais.....	55
2.11.1	<i>Potencial de Carga Zero (pH_{PCZ})</i>	55
2.11.2	<i>Isotermas de Adsorção</i>	56
2.11.3	<i>Argilas</i>	58
3.	METODOLOGIA	65
3.1	Localização e caracterização da área de estudo.....	65
3.2	Dados da pesquisa.....	65
3.3	Análise Hidroquímica e de qualidade.....	66
3.4	Experimentos de Adsorção.....	66
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.1.	Balanço Iônico das amostras de águas subterrânea	75
4.2.	Composição Química das águas subterrâneas	75
4.3.	Diagrama de Piper do Poços.....	85
4.4.	Diagrama de Gibbs Aniônico e Catiônico.....	86
4.5.	Diagrama de Chada	88
4.6.	Índices de Estabilidade dos Poços	89
4.6.1.	<i>Índice de Saturação de Langelier</i>	89
4.6.2.	<i>Índice de Larson-Skold</i>	91
4.6.3.	<i>Índice de Ryznar</i>	92
4.6.4.	<i>Índice de Puckorius</i>	93
4.6.5.	<i>Índice de Agressividade</i>	95
4.7.	Razões iônicas e índices de água para irrigação dos Poços.....	96
4.7.1.	<i>Razão de Adsorção de Sódio</i>	96
4.7.2.	<i>Residual Carbonato de Sódio</i>	97
4.7.3.	<i>Porcentagem de Sódio</i>	99
4.7.4.	<i>Índice de Permeabilidade</i>	100
4.8.	Resultados dos ensaios de Adsorção.....	100
4.8.1.	<i>Estudo do efeito da dosagem das argilas</i>	100
4.8.2.	<i>Ensaios de adsorção com argilas AF e AS</i>	103
4.8.3.	<i>Isotermas de Adsorção</i>	105
4.8.4.	<i>Estudo do pH_{pcz}</i>	108
4.8.5.	<i>Ensaios com argila sódica em amostra de água subterrânea</i>	110

<i>4.8.6.Ensaio de adsorção com argilas ativadas quimicamente</i>	112
5. CONCLUSÕES	119
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	120
7. REFERÊNCIAS	121

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações iniciais

O Nordeste brasileiro é uma região que historicamente sempre esteve submetida a escassez hídrica o que causa uma série de problemas de natureza social, econômica, ambiental e sanitária visto que as águas da região são extremamente mineralizadas devido à constituição geológica associada aos fatores climáticos inerentes ao semiárido.

Nesse contexto, é de suma importância pensar cada vez mais em estratégias de convivência com o semiárido que possam ampliar a oferta hídrica da região, garantindo água em quantidade e qualidade suficientes para atender os mais diversos usos múltiplos.

Entre as alternativas de convivência com o semiárido estão a implantação dos dessalinizadores de osmose reversa que são equipamentos capazes de tratar águas salobras/salgadas gerando uma água com elevada qualidade físico-química e microbiológica dentro do que estabelece o padrão de potabilidade descrito na Portaria no. 888/2021 do Ministério da Saúde do Brasil, além de representar uma ampliação da oferta hídrica principalmente para aquelas comunidades isoladas nas regiões rurais.

Contudo, percebe-se que a qualidade da água bruta é um fator chave para a manutenção e funcionamento adequado desses equipamentos, pois naturalmente ocorre uma maior concentração de alguns íons na superfície das membranas de osmose reversa, tais como cálcio e magnésio, por exemplo, que podem causar incrustações de natureza inorgânica (*scaling*) reduzindo o desempenho dos dessalinizadores de osmose reversa em relação à quantidade de água tratada produzida (permeado) bem como à sua qualidade, representando assim um custo financeiro além do esperado para a manutenção das bombas, filtros e principalmente das membranas.

Entre as alternativas visando o aumento da vida útil das membranas dos dessalinizadores de osmose reversa está o pré-tratamento da água bruta visando a redução dos constituintes associados aos problemas de incrustações inorgânicas originadas por águas com elevados teores de dureza total. A busca por alternativas eficientes e de baixo custo para redução da dureza total em águas subterrâneas está associada a um melhor desempenho dos dessalinizadores de osmose reversa. Sendo assim, a utilização da adsorção com argilas naturais e ativadas quimicamente visando o abrandamento da água bruta dos sistemas de abastecimento com dessalinizadores de osmose reversa é uma

alternativa que está associada ao aumento da vida útil das membranas desses equipamentos potencializando a oferta hídrica e a qualidade do permeado para os usuários desses sistemas de tratamento de água que são tão importantes para a região Nordeste.

1.2. Motivação da pesquisa

Na América Latina, a disponibilidade de água potável está sendo ameaçada por vários fatores, incluindo o crescimento populacional, a rápida urbanização, a contaminação da água e o aumento da demanda hídrica. Como consequência do crescimento populacional e do desenvolvimento econômico, há um maior desequilíbrio entre a procura e a oferta de recursos hídricos globais (HUANG et al., 2015).

Nesse contexto, as águas subterrâneas são uma alternativa à crise hídrica, principalmente nos períodos de estiagem. As águas subterrâneas compreendem os volumes hídricos que preenchem os vazios das matrizes litológicas. Em geral, por apresentarem uma proteção natural maior em relação às águas superficiais, as subterrâneas apresentam melhores condições de qualidade em relação à contaminação, não sendo imunes, contudo, à ação humana (LIU et al., 2017).

Diversos parâmetros alteram a qualidade das águas subterrâneas, e sob essa perspectiva, Dhok & Ghole (2013) pontuam que a Dureza Total da água subterrânea é um parâmetro muito importante para determinar a qualidade das águas subterrâneas principalmente para o uso doméstico propósito.

1.3. Hipóteses da pesquisa

As águas subterrâneas do semiárido nordestino tendem a ser bastante mineralizadas e sua utilização para fins potáveis pressupõe um tratamento para remoção dos elevados teores de sais dissolvidos, que é realizado através de dessalinizadores. Os sistemas que empregam a tecnologia de osmose reversa são os mais frequentes. Contudo, esses equipamentos possuem uma vida útil reduzida devido à ausência do pré-tratamento da água bruta. Desta forma, as argilas naturais podem ser uma alternativa visando o abrandamento de águas duras deixando a membrana direcionada para reduzir a concentração dos outros sais normalmente presentes nas águas subterrâneas. Ampliando a vida útil das membranas dos dessalinizadores de osmose reversa.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo Geral

Investigar a eficiência de argilas naturais no abrandamento de águas subterrâneas com elevado teor de dureza total.

1.4.2. Objetivos Específicos

- a) Avaliar o conteúdo iônico das águas subterrâneas de cinco poços profundos no Município de Caucaia – CE para diferentes usos através de índices de estabilidade, de irrigação e de salinidade;
- b) Investigar o potencial de cinco argilas naturais e tratadas quimicamente na remoção de dureza total;
- c) Aferir a viabilidade de regeneração das argilas tratadas quimicamente para reutilização no abrandamento de águas com dureza total elevada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Escassez Hídrica

Estudos relataram que mais de 50% da população global vive sob grave escassez de água potável, que provavelmente aumentará nos próximos anos por causa de uma população crescente (TIYASHA et al., 2021; ESCASSEZ, 2020; MEKONNEN & HOEKSTRA, 2016).

A escassez hídrica pode ser definida como o desequilíbrio entre a disponibilidade de água potável e a sua demanda, aspectos que variam de acordo com as condições da região estudada (FAO, 2012; ISO, 2014). Esse desequilíbrio entre demanda e disponibilidade pode considerar apenas o aspecto quantitativo do volume de água (escassez física), como definido na norma ISO 14046 (ISO, 2014), ou abranger aspectos de qualidade da água (uso degradativo) e acesso da população à água, como definido pela FAO (2012).

O semiárido brasileiro é pobre em drenagem superficial devido à variabilidade das chuvas e as características geológicas dominantes com a predominância de um solo raso sobre rochas cristalinas. Como consequência ocorre uma reduzida infiltração e percolação da água no subsolo que resulta em um escoamento superficial rápido e uma rede de rios temporários sendo a grande exceção o Rio São Francisco (SILVA et al 2017).

No semiárido brasileiro, existe uma grande preocupação em se conseguir implantar tecnologias para que os efeitos dessas secas prolongadas não atinjam tanto a população dessa região. Porém, todas as ações já desenvolvidas pelo poder público ainda não foram suficientes para amenizar esses impactos, sejam eles de ordem física, econômica ou social, principalmente para aqueles que vivem nas áreas rurais (MENEZE & OLIVEIRA, 2017).

O déficit hídrico da região Nordeste, principalmente no semiárido, fez com que a população desenvolvesse novas técnicas de adaptações, tais como o acúmulo de água em cisternas, dessalinizadores solares e barragens subterrâneas, por exemplo, no que tange ao poder público, o desenvolvimento de medidas eficazes para a convivência com a seca precisa ser eficiente e a curto prazo. (Ministério do Desenvolvimento Sustentável, 2013).

2.2 Águas subterrâneas

Em todo o mundo, cerca de 38% das áreas irrigadas dependem de águas subterrâneas. Tal fato responde pelo aumento em dez vezes no consumo de água para irrigação nos últimos 50 anos. Ao mesmo tempo, cerca de metade da população mundial depende de águas subterrâneas para atender à demanda de consumo. Há ainda uma estimativa de aumento da demanda hídrica, principalmente dos setores de indústria, energia e uso doméstico, o que potencializará a disputa por recursos hídricos e, possivelmente, terá impacto na alocação de água para irrigação que se apresenta como o maior consumidor de águas. (UNESCO, 2016).

Os mananciais subterrâneos são águas que preenchem os vazios das matrizes litológicas e têm surgido como uma alternativa viável para a crise hídrica no Nordeste brasileiro, principalmente durante as estiagens. Quando se trata de contaminação, são naturalmente mais protegidas do que as águas superficiais, embora isso não signifique que sejam imunes à ação humana (LIU et al., 2017).

A quantidade e a qualidade das águas subterrâneas foram significativamente impactadas pelas crescentes demandas de suprimentos municipais, indústria e agricultura em todo o mundo (SRINIVASAN et al., 2013). As águas de substrato vêm sendo progressivamente exploradas em ambientes secos para superar o déficit hídrico superficial (ALFARRAH; WALRAEVENS, 2018). Isso tem causado uma série de restrições relacionadas à gestão da qualidade dessas águas (RAHIMI-FEYZABAD et al., 2021).

A água subterrânea é um recurso hídrico valioso para abastecimento público e privado no Brasil. Com extrações de águas subterrâneas superiores a 557 m³/s (17,5 km³/ano), através de mais de 2,5 milhões de poços tubulares, esse recurso é fundamental para a economia (valor de R\$ 56 bilhões por ano) e para a saúde da população, seja nas zonas rurais ou urbanas (Hirata et al., 2019).

No Nordeste do Brasil, estima-se que tenham sido perfurados cerca de 100 mil poços. Como a maior parte do semiárido nordestino consiste em formações cristalinas, a perfuração de poços para suprir as diferentes necessidades está sujeito às seguintes limitações: baixo fluxo, na maioria dos casos até 2 m³/h; em parte significativa dos poços, teores de sal acima das recomendações para consumo humano descritas na Portaria 888/2021 do Ministério da Saúde; e muitos poços secos (SILVA et al 2017).

Hitara e Suhogusoff (2019) comentam sobre a importância de se reconhecer que um dos principais problemas da hidrogeologia é a falta de informação sobre os aquíferos, sobre sua qualidade e os riscos que podem levá-los à contaminação. Essa escassez de dados afetou e limitou a gestão adequada e eficiente dos recursos hídricos subterrâneos. Assim, é fundamental a introdução de programas de monitoramento que estimulem o registro de poços em todo o país, para incutir eficiência na gestão dos recursos e trazer benefícios para toda a sociedade.

Cavazzana et al. (2012) relatam que as condições de ocorrência das águas subterrâneas numa região são muito variadas, na medida em que dependem da interação de fatores climáticos, intemperismo e de aspectos geológicos. Tais aspectos determinam a forma de recarga, estocagem, circulação e descarga.

Uma das alternativas para garantir o acesso à água nessas regiões é o aproveitamento de águas subterrâneas. Contudo Hitara & Suhogusoff (2019) comentam que os solos cristalinos localizados nas regiões áridas e semiáridas, como no Nordeste brasileiro, onde a alta salinidade afeta a qualidade natural das águas subterrâneas. A salinização ocorre devido à intensa evaporação da água presente no solo ou infiltrada em pouca profundidade. A origem de muitos íons, principalmente cloreto e parte do sódio, vem da umidade trazida do Oceano Atlântico.

A água subterrânea faz parte do ciclo hidrológico, sendo a fração da precipitação que percola nos solos. Água subterrânea é toda a água que está abaixo da superfície da Terra preenchendo os poros ou vazios das rochas sedimentares, ou as fraturas, falhas e fissuras das rochas compactadas, ela é essencial para a manutenção da umidade do solo, fluxos dos rios, lagos e brejos (ABAS, 2015).

Nas regiões próximas a superfície da terra, os poros contêm água e ar, essa região é chamada de zona de aeração. As espessuras dessas zonas são variadas, dependendo das características de cada região. Em regiões úmidas essas espessuras são próximas a zero e em regiões áridas apresentam algumas centenas de metros. A água das zonas de aeração não podem ser consideradas como uma fonte de água, pois estão presas as partículas do solo por forças capilares impedindo sua captação (VESILIND; MORGAN, 2010).

Abaixo da zona de aeração se encontra a zona saturada, ou água subterrânea onde os poros estão cheios de água. As camadas que apresentam uma quantidade substancial de água são chamadas de aquíferos e a superfícies desses aquíferos são chamados de lençol freático (ABAS, 2015).

A partir do século vinte, o uso das águas subterrâneas se intensificou. O crescimento populacional, progresso científico e tecnológico e uso na agricultura são alguns fatores responsáveis pelo maior foco mundial nesse recurso (UNESCO, 2012). Siebert et al. (2010) estimam que as águas de substrato contribuem com 20% das águas utilizadas em irrigação, com 40% das águas utilizadas por indústrias e com 50% das águas utilizadas no abastecimento público.

A água subterrânea é o recurso natural mais extraído do subsolo brasileiro. O total de água bombeada, pelos mais de 2,5 milhões de poços tubulares, supera os 17.580 m³/ano (557 m³/s), ou seja, volume suficiente para abastecer a cada ano a população atual brasileira ou 10 regiões metropolitanas do porte de São Paulo, o equivalente a 217 milhões de pessoas (IBGE, 2017).

Apesar dos benefícios e aportes econômicos vinculados ao uso dos aquíferos, a exploração das águas subterrâneas traz consequências concernentes à sua qualidade e quantidade. Já foram verificadas reduções nos níveis de água em diversos aquíferos por todo o mundo, em razão de taxas de retirada muito superiores às de recarga. A salinização das águas de substrato é também problema emergente e que pode estar ligado a superexploração dos aquíferos e diminuição do nível de água deles. Saneamento deficiente, disposição inadequada de rejeitos, uso de produtos químicos no solo e mineração são outros fatores interferem na qualidade das águas subterrâneas (UNESCO, 2012; SALIFU et al., 2013; WADA, 2010).

A qualidade da água subterrânea depende da composição da água de recarga, da interação rocha-água e a qualidade da água pode fornecer informações sobre os ambientes pelos quais a água circulou. Cada sistema de águas subterrâneas na área tem uma carga iônica única adquirida como resultado da alteração química da água meteórica recarregando o sistema (RAJU et al., 2014, 2015; BIKUNDIA; MOHAN, 2014).

O clima, a vegetação, a pluviosidade, a evaporação, a permeabilidade do solo, as propriedades das rochas que compõem o aquífero também são fatores que interferem na composição química de águas subterrâneas (SARAVANAN et al., 2015).

2.3 Águas subterrâneas no semiárido brasileiro (destaque para o Ceará)

O semiárido do Brasil, que ocupa uma superfície equivalente a 69,2% da região Nordeste, sempre apresentou problemas socioeconômicos influenciados muito mais pela má distribuição temporal e espacial das precipitações do que pela insuficiência global deste recurso (BRASIL, 2005).

Essa região é composta por 1.262 municípios, dos estados do Maranhão, Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco, Alagoas, Sergipe, Bahia e Minas Gerais (BRASIL, 2017).

O caso da região Nordeste é algo peculiar. Ela é, historicamente, a região brasileira mais afetada pela escassez de água, principalmente em função dos grandes períodos de seca. Nessa região, a demanda por água tem crescido sem o restabelecimento hábil dos volumes hídricos e em paralelo, tem havido um declínio na qualidade da água. Essa combinação constitui grande vulnerabilidade em cenário de curto prazo, principalmente em Estados mais vulneráveis à escassez hídrica (BOLSON; HAONAT, 2016).

Com uma precipitação anual máxima de 800 mm, insolação média de 2.800 h.ano⁻¹, temperaturas médias anuais de 23 °C a 27 °C, evaporação média de 2.000 mm.ano⁻¹ e umidade relativa do ar média em torno de 50%, o semiárido brasileiro, caracteristicamente, apresenta forte insolação, temperaturas relativamente altas e regime de chuvas marcado pela escassez, irregularidade e concentração das precipitações em um curto período, em média, de três a quatro meses, apresentando volumes de água insuficientes em seus mananciais para atendimento das necessidades da população (EMBRAPA, 2010).

O Ceará pertence a duas províncias hidrogeológicas: o escudo oriental e a província costeira. Cerca de 70% da área do Ceará é composta de embasamento cristalino, representando 21% do total do cristalino nordestino (500.000 Km²), sendo caracterizado por solos de pequena espessura (≤ 2 m). O embasamento cristalino apresenta, em princípio, baixo potencial de exploração, pois a condutividade hidráulica é pequena ($1,3 \times 10^{-1}$ a $7,5 \times 10^{-2}$ m/s), assim como a porosidade média (0,001%), a permeabilidade ($1,2 \times 10^{-8}$ a $6,9 \times 10^{-9}$ m²) e a abertura de vazios (0,27 - 0,38 mm) (MANOEL FILHO, 2000).

Há também bacias sedimentares como as de Iguatu, do Apodi, do Araripe e da Ibiapaba. Além dos aquíferos existentes nestas conformações, existem áreas de aluviões, e o sedimento costeiro que é formado por sistemas dunas, paleodunas e

formação barreiras. Esta formação caracteriza-se por uma expressiva variação faciológica com intercalações de níveis mais ou menos permeáveis, o que confere parâmetros hidrogeológicos diferenciados, de acordo com o contexto local. Sua recarga é proveniente da pluviosidade e da contribuição dos rios nos meses de inverno (AGUIAR et al., 2000).

As águas subterrâneas da região costeira estão localizadas em dois sistemas aquíferos: dunas e Formação Barreiras (AGUIAR et al., 2007). A Formação Barreiras é uma seqüência constituída de sedimentos areno-argilosos, pouco ou não litificados, de coloração avermelhada, creme ou amarelada, muitas vezes com aspecto mosqueado, mal selecionados, de granulação variando de fina a média, mostrando horizontes conglomeráticos e níveis lateríticos.

As dunas são formadas a partir da acumulação de sedimentos removidos da fase de praia pela deflação eólica e distribuem-se como um cordão contínuo, disposto paralelamente à linha de costa, somente interrompido pela presença de planícies fluvio-marinhas, ou, ainda, pela penetração até o mar de sedimentos da Formação Barreiras e promotórios formados por cangas lateríticas e quartzosas (AGUIAR et al., 2007).

As regiões onde os recursos hídricos do substrato são notáveis estão representadas pelas áreas sedimentares. Isto ocorre devido à porosidade e permeabilidade destas rochas, que as transformam em excelentes corpos armazenadores (DA SILVA; ARAÚJO; SOUSA, 2007).

No domínio dos terrenos cristalinos, o contexto hidrogeológico está intimamente associado aos fendilamentos, pois suas rochas possuem uma porosidade primária quase nula, conferindo-lhes uma permeabilidade extremamente baixa (AGUIAR et al., 2000).

Para aumentar as limitações hídricas da região Nordeste, 85% da área se encontra sobre rochas cristalinas impermeáveis, onde a água subterrânea de má qualidade se acha nas fraturas das rochas. Associado à escassez de água, ocorre o problema da falta de garantia de oferta hídrica, uma vez que no semiárido ocorrem os fenômenos das secas e, em sua grande maioria, os rios não são perenes (PALÁCIO et al., 2009).

O armazenamento no cristalino, litologia dominante no Ceará, é limitado, em razão da alta resistência à infiltração, ocorrendo principalmente quando do preenchimento de regiões abertas, ou fraturas. Para prospecção adequada, é exigido bom reconhecimento estrutural da área, acompanhada de levantamentos geofísicos. Em geral, regiões de cristalino são consideradas inviáveis ou péssimas fontes de água subterrânea. Entretanto,

vazões médias apresentadas em alguns estudos (SRH, 1992; CPRM, 2000) sugerem que vários municípios cearenses podem dispor do recurso de maneira significativa.

No Estado do Ceará, os principais problemas envolvendo reservas hídricas primárias decorrem da má distribuição espacial e temporal das chuvas e dos fenômenos de seca. As escassas reservas subterrâneas de qualidade adequada ao consumo são o resultado de quatro fatores: i) solo, em geral, pouco espesso para o armazenamento de água; ii) recarga fácil, como nas dunas, tornando a reserva vulnerável; iii) evaporação alta das águas de recarga; e iv) temperatura elevada, favorecendo processos endógenos que influenciam na salinização. Assim, a salinidade das águas subterrâneas é alta na maior parte do Estado, provocada por processos físicos e geoquímicos que dependem de parâmetros como temperatura, geologia e estratigrafia (MESQUITA et al., 2016).

A água subterrânea situada no embasamento cristalino fica condicionada a uma porosidade secundária representada por fraturas e fendas, caracterizando os reservatórios como aleatórios e descontínuos, comumente chamados de “aquíferos fissurais” (LIRA, 2009). Nesse tipo de aquífero, a água, em função da falta de circulação e dos efeitos do clima semiárido, é normalmente enriquecida no conteúdo iônico.

Em regiões semiáridas o parâmetro salinidade tem uma significância muito maior do que em outras regiões, visto ser o diferencial para o uso mais nobre (dessedentação humana) e por tratar-se de áreas que além de altas taxas de evaporação, apresentam em sua maioria, condições hidrogeológicas favoráveis a teores elevados de sais nos corpos d'água. Nessas regiões, o uso de todos os parâmetros para avaliação da qualidade da água, segundo estabelecido pela legislação, não se justifica na maioria dos casos, uma vez que muitos pressupõem cenários de poluição normalmente não correspondentes à realidade da região semiárida tão pouco industrializada (OLIVEIRA et al., 2010).

A água salobra é aquela superficial ou subterrânea com um teor de sal geralmente na faixa de 1-25 g/L, e sua salinidade é maior do que a água doce (< 1 g/L) e inferior à água do mar (\approx 35 g/L) (SACHIT; VEENSTRA, 2014; PORADA et al., 2013). Na grande parte dos casos a utilização das águas subterrâneas do Nordeste brasileiro, seja para o dessedentação humana ou para a irrigação, há o obstáculo da elevada concentração de sais. Nas regiões das rochas cristalinas do semiárido brasileiro, os teores de sólidos totais dissolvidos (STD) nas águas subterrâneas superam os 2.000 mg L⁻¹ em 75 % dos casos (REBOUÇAS, 1999).

Shahadat et al. (2015) destacam que os excessos de minerais contidos nas águas subterrâneas causam uma série de problemas à saúde humana. Du et al. (2020) afirmam que o consumo de água salobra com elevado teor de sais por um longo período está associado às doenças digestivas, infecções de pele, hipertensão, pedras nos rins e até mesmo vários tipos de neoplasias.

Faria et al. (2009) ressaltam que para avaliar e classificar as águas quanto à salinidade, sodicidade e alcalinidade podem-se utilizar as características CE, pH, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , CO_3^{2-} e HCO_3^- e suas interrelações - razão de adsorção de sódio (RAS), porcentagem de sódio (PS), carbonato de sódio residual (CSR), índice de saturação (IS), índice de estabilidade (IE), equivalente carbonato de cálcio (ECaCO_3), entre outras.

2.4 Índices de qualidade de água

Os usos múltiplos da água demandam diferentes tipos de análises, o que, em alguns casos, pode tornar dispendiosos os processos de avaliação de qualidade (OZLEM et al., 2013). Diante disso, os índices de qualidade de água aparecem como atalhos simplificadores para a avaliação da qualidade de corpos hídricos a partir de um conjunto de parâmetros físico-químicos e biológicos (TYAGI et al., 2013).

Os índices são ferramentas munidas de aparatos matemáticos capazes de transformar um conjunto de dados complexos em informações mais entendíveis. Eles podem identificar distúrbios e tendências de um corpo hídrico em um determinado tempo específico (SREEDHAR et al., 2017). As informações decorrentes dos índices podem ser utilizadas para identificar um certo estado da água e, assim, impedi-lo ou corrigi-lo, evitando ou diminuindo custos operacionais e de manutenção de equipamentos (MIRZABEYGI et al., 2016).

A escolha de índices e indicadores de qualidade de água deve ser pautada no interesse e nos usos pretendidos, na consistência do índice para a determinada situação, na sua capacidade de utilizar as características peculiares dos corpos hídricos e na disponibilidade dos dados necessários ou na facilidade de obtenção destes (OTT, 1978 apud AL-MASHAGBAH, 2015; ANDRADE et al., 2014).

2.4.1 Índices de estabilidade de água

Os índices de estabilidade se relacionam com o potencial de corrosão e de incrustação das águas. Ambos os fenômenos decorrem de interações físico-químicas entre materiais e o seu entorno, as águas que passam por eles. A corrosão tem natureza eletroquímica e resulta em mudanças na estrutura dos materiais envolvidos através da troca de elétrons. A incrustação é um fenômeno multifásico, no qual íons são depositados na superfície de materiais (ALENCAR, 2019).

O fenômeno da corrosão pode acarretar vazamentos de água em tubulações, resultante de mudanças na qualidade da água devido à dissolução dos componentes do material corroído. Incrustações podem reduzir a área de tubos, aumentando custos com transporte e energia (DAVIL et al., 2009; EDZWALD, 2011; TAGHIPOUR et al., 2012).

Diferentes fatores podem afetar os processos de corrosão e incrustação, dentre os quais são destacados: temperatura, dureza, pH, acidez, alcalinidade, sólidos totais dissolvidos, gases e sais dissolvidos (HOSEINZADEH et al., 2013). A partir do nível de saturação e equilíbrio de certos íons em água, pode-se determinar se ela está supersaturada com o íon e suscetível à incrustação, ou se está insaturada e suscetível à corrosão (SIEGLER et al., 2017).

Apesar dos complexos processos e interações químicos, físicos e biológicos que podem ocorrer entre a água e os diferentes tipos de materiais que compõem um sistema de distribuição, por exemplo, os índices de estabilidade de água são capazes de condensar tais processos em informações gerais a respeito do possível estado da água (IMRAN et al., 2005).

2.4.1.1 Índice de Saturação de Langelier (LSI)

O comportamento agressivo ou incrustante das águas subterrâneas é verificado através da correlação entre o pH medido e o pHe, que é o pH de equilíbrio (LASTORIA, 2002; FEITOSA, 2008). Sua tendência corrosiva/incrustante determina se ocorrerão estas alterações no sistema de exploração e podem ser avaliadas pelo Índice de Saturação de Langelier (LSI - *Langelier Saturation Index*) e pelo Índice de Estabilidade de Ryznar (RSI - *Ryznar Stability Index*).

O Índice de Saturação de Langelier foi desenvolvido em 1936 por Wilfred F. Langelier e é um dos índices mais utilizados quando se deseja mensurar o potencial de

corrosão ou incrustação de águas. O referido índice está associado com condições de equilíbrio entre a água e o carbonato de cálcio. Seu cálculo indica a habilidade da água em promover a dissolução ou a precipitação de carbonato de cálcio, sendo ambos os casos danosos a processos industriais que utilizam água (SHAH et al., 2019).

Devido às características hidrogeológicas de percolação por meios de porosidade intergranular e fissuras, bem como a capacidade de carrear substâncias desses meios, as águas subterrâneas podem conter diferentes concentrações de sólidos totais dissolvidos, do íon cálcio, e de alcalinidade, que determinam suas propriedades corrosivas ou incrustantes (FEITOSA, 2008). O índice de Saturação de Langelier é expresso pela equação abaixo:

$$LSI = pH - pHe \quad (1)$$

Em que pH é o da amostra de água e pHe é o pH de saturação, calculado pela equação 2 e suas componentes:

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

$$A = (\log[STD] - 1)/10 \quad (3)$$

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

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

$$D = \log[Alc] \quad (6)$$

Em que: [STD] é a concentração de sólidos totais dissolvidos em mg/L, T é a temperatura em °C, $[Ca^{2+}]$ é a concentração de Ca^{2+} como $CaCO_3$ em mg/L e [Alc] é a alcalinidade total como $CaCO_3$ em mg/L. Segundo Grades (2004) a avaliação do índice de Saturação de Langelier está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação dos valores obtidos com a aplicação do LSI, adaptado de Grades (2004)

Valor de LSI	Indicação
$LSI > 4$	Incrustação severa
$4 \leq LSI < 3$	Incrustação moderada
$3 \leq LSI < 1$	Incrustação suave
$1 \leq LSI < 0,5$	Incrustação muito suave
$0,5 \leq LSI < -0,5$	Balanceado
$-0,5 \leq LSI < -2,0$	Corrosão suave
$-2,0 \leq LSI < -5,0$	Corrosão moderada
$LSI < -5,0$	Corrosão severa

Fonte: Grades (2004).

2.4.1.2 Índice de estabilidade de Ryznar (RSI)

Baseado no Índice de Langelier, o Índice de Estabilidade Ryznar (RSI) foi desenvolvido a partir de observações práticas de incrustações formadas em metais que mantiveram contato com soluções aquosas (SHANKAR, 2014). Proposto em 1944 (FERRAZ, 2007; GRADES, 2004; McNEILL, 2000) aponta para o estado de saturação de carbonato de cálcio, representado na Equação 7 e a interpretação dos resultados conforme apresentado na Tabela 2

$$RSI = 2.pHe - pH \quad (7)$$

Em que: pH é o pH da água medido e pHe é o pH de equilíbrio calculado como indicado na equação 2. A Tabela 2 apresenta a interpretação do índice.

Tabela 2 - Interpretação do Índice de Estabilidade Ryznar.

Valor de RSI	Indicação
RSI < 5,0	Incrustação severa
5,0 ≤ RSI < 6,0	Incrustação média
6,0 ≤ RSI < 7,0	Pouca incrustação ou corrosão
7,0 ≤ RSI < 7,5	Corrosão média
7,5 ≤ RSI ≤ 9,0	Corrosão elevada
RSI > 9,0	Corrosão severa

Fonte: Carrier (1965).

2.4.1.3 Índice de Incrustação de Puckorius (PSI)

O Índice de Incrustação de Puckorius (PSI) leva em consideração dois outros parâmetros críticos: a capacidade tamponante da água (i.e. alcalinidade total) e a quantidade máxima de precipitado que pode se formar em condições de equilíbrio (PRISYAZHNIUK, 2007; SHEIKHOESLAMI, 2005).

O índice utiliza o pH de saturação (equação 8) para determinar o estado de supersaturação da água e, assim, quantificar a relação entre uma condição de supersaturação em carbonato de cálcio e a capacidade tampão da água (PRISYAZHNIUK, 2007). Esse índice fornece uma indicação mais precisa das tendências à incrustação do carbonato de cálcio (PUCKORIUS; BROOKE, 1991). O índice é calculado de acordo com a equação 8.

$$PSI = 2 \cdot pH_S - pH_{EQ} \quad (8)$$

$$pH_{EQ} = 1,465 \cdot \log[Alc] + 4,54 \quad (9)$$

O termo pH_S é o pH de saturação calculado como indicado na equação 2. $[Alc]$ é a concentração da alcalinidade total como $CaCO_3$ em mg/L e o termo pH_{EQ} (Equação 9) se refere à quantidade máxima de $CaCO_3$ que seria precipitada em um estado de equilíbrio, capacidade tampão da água. A interpretação dos valores do PSI está descrita na Tabela 3.

Tabela 3 - Interpretação do Índice de Puckorius.

Valor de PSI	Indicação
PSI < 4,5	Tendência à incrustação
$4,5 \leq PSI \leq 6,5$	Faixa ideal, com baixa tendência de incrustação e corrosão
PSI > 6,5	Tendência à corrosão

Fonte: Vasconcelos et al. (2015).

2.4.1.4 Índice de Agressividade

O Índice de Agressividade (IA) mede a tendência da água em deteriorar a estrutura de tubos de cimento-amianto (fibrocimento) (IMRAN et al., 2005). Esse índice considera os efeitos do pH, da alcalinidade e da concentração de cálcio (DAVIL et al., 2009; TAGHIPOUR et al., 2012) O índice de agressividade é dado por:

$$AI = pH + \log[(Alc) \cdot (CaH)] \quad (10)$$

Em que: pH é o pH da amostra analisada, (alc) é a alcalinidade total desta, em mg/L de $CaCO_3$, e (CaH) é a dureza de cálcio, também em mg/L de $CaCO_3$. A interpretação dos valores do IA está descrita na Tabela 4.

Tabela 4 – Interpretação do índice de agressividade.

Valor de IA	Indicação
AI < 10	Água agressiva (corrosiva)
$10 \leq AI < 12$	Água moderadamente agressiva
AI ≥ 12	Água não agressiva (incrustante)

Fonte: Imran et al. (2005).

2.4.1.5 Índice de Larson-Skold (ILKs)

Originalmente feito para avaliar o potencial corrosivo das águas dos Grandes Lagos de Michigan, o Índice de Larson-Skold incorpora os efeitos corrosivos dos íons cloreto e sulfato, além dos efeitos incrustantes dos íons carbonato e bicarbonato (IMRAN et al., 2005; BENSON, 2009).

O Índice de Larson-Skold define a corrosividade da água em tubos de aço com baixo teor de carbono e amostras de aço (LARSON; SKOLD, 1958). O índice pode ser calculado da seguinte forma:

$$ILSk = \frac{[Cl^-] + [SO_4^{2-}]}{[HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} \quad (11)$$

Em que: $[Cl^-]$, $[SO_4^{2-}]$, $[HCO_3^-]$ e $[CO_3^{2-}]$ são as concentrações dos respectivos íons expressas em miliequivalentes/L. A interpretação dos valores do IL está descrita na Tabela 5.

Tabela 5 – Interpretação do índice de Larson-Skold.

Valor de ILS	Indicação
ILS < 0,8	Cloretos e sulfatos provavelmente não interferem na formação natural de uma camada;
0,8 < ILS < 1,2	Cloretos e sulfatos podem interferir na formação de um filme natural;
ILS > 1,2	Alta tendência de corrosão local conforme o índice for aumentando.

Fonte: Vasconcelos et al. (2015).

2.5 Índices de água para irrigação

O contínuo crescimento populacional, a intensidade cada vez maior da agricultura e a atividade industrial causaram uma elevada demanda por recursos hídricos subterrâneos em regiões áridas e semiáridas. Devido ao abastecimento inadequado oriundo de águas superficiais, a maioria das pessoas dependem principalmente dos recursos hídricos subterrâneos para uso doméstico, usos industriais e de irrigação. A utilização das águas subterrâneas ocorre em um contexto crítico e a necessidade da gestão

dos recursos hídricos em termos de quantidade e qualidade são fundamentais para a sustentabilidade desse recurso (REDDY et al., 2000).

A utilização das águas subterrâneas para fins agrícolas exige uma série de cuidados, principalmente relacionados aos impactos decorrentes das características físico-químicas da água de irrigação, que podem afetar o solo, as culturas, os sistemas de distribuição e os próprios mananciais hídricos locais (AYERS; WESTCOT, 1994).

A salinização do solo é um problema global que tem afetado 833 milhões de há de terras agrícolas em mais de 100 países (Zaman et al., 2018). Globalmente, 833 milhões de hectares de solos são afetados pela salinidade (FAO, 2021). Aproximadamente 20% das terras cultivadas do mundo e 33% das terras irrigadas são afetadas pela salinidade (Machado & Serralheiro, 2017). A salinização do solo está se espalhando à taxa de 1-2 milhões de ha.ano⁻¹ globalmente, afetando uma parte da produção agrícola e tornando as terras impróprias para o cultivo (HOPMANS et al., 2021).

O conhecimento e compreensão da qualidade das águas subterrâneas é importante porque é um fator que decide sua adequação para sua utilização sustentável em diferentes usos. A taxa de esgotamento dos níveis de águas subterrâneas e a deterioração da qualidade das águas subterrâneas devido à urbanização, industrialização e aumento das atividades de irrigação é uma grande preocupação em muitas partes do mundo (RAJU et al., 2014, 2015; BIKUNDIA; MOHAN, 2014).

As ações humanas que contribuem para o acúmulo de sais são variadas: utilização de água com elevados teores de sais (DALIAKOPOULOS et al., 2016); prática de irrigação sem sistema de drenagem; aplicação de fertilizantes e defensivos agrícolas com alta concentração de sais (KANZARI et al., 2012; PEDROTTI, 2015; SALVATI; FERRARA, 2015).

Portanto, um solo adequado associado a estratégias de gestão da água tem sido necessário para sustentar a produção das culturas nas áreas áridas e semiáridas ao redor do mundo (DEVKOTA et al. 2022).

Uma forma de se organizar os dados em um formato sintético é o uso de indicadores ou índices de qualidade de água, os chamados IQAs. Esses índices objetivam dar um valor agregado para a qualidade da água de uma determinada fonte, com base em

um ou outro sistema que traduz os constituintes e as respectivas concentrações, presentes em uma amostra (ABBASI; ABBASI, 2012).

Os índices mais usuais na avaliação da qualidade de águas para irrigação e agricultura incluem a Razão de Adsorção de Sódio (RAS), o Carbonato de Sódio Residual (RCS), o Índice de Permeabilidade (IP), a Razão de Magnésio (RMg) e a Razão de Kelly (IKy) (SALIFU et al., 2013; REDDY, 2013; KHAN et al., 2013).

2.5.1 Razão de Adsorção de Sódio

A classificação das águas para irrigação é determinada pela concentração de alguns íons, tais como o sódio, potássio, cloreto, sulfato e borato, e parâmetros como os sais dissolvidos, condutividade elétrica e a concentração total de cátions, que influenciam de maneira diferenciada no crescimento de cada espécie vegetal (GHALIB, 2017). Dentre os critérios para classificação da água para fins de irrigação, um dos mais aceitos atualmente é a classificação proposta pelo *United States Salinity Laboratory* (USSL). Esta classificação baseia-se na Razão de Adsorção de Sódio (RAS) e na condutividade elétrica da água.

A Razão de Adsorção de Sódio é um dos índices mais empregados para avaliar como a água pode afetar a estrutura do solo. A RAS indica a tendência de trocas iônicas entre os cátions de sódio presentes na água e os cátions de cálcio e magnésio presentes no solo (KHAN et al., 2013).

O termo SAR significa Sodiun Adsorption Ration ou Razão de Adsorção de Sódio (RAS) e consiste em uma ferramenta utilizada para a classificação das águas para fins de irrigação, juntamente com a condutividade elétrica. O RAS é uma razão que indica a porcentagem de sódio contido na água que pode ser adsorvido pelo solo (BATISTA, 2019). O Laboratório de Salinidade do Departamento de Agricultura dos EUA recomenda a razão de adsorção de sódio por causa de sua relação direta com a adsorção de sódio pelo solo e é definida pela equação 12 (Laboratório de Salinidade dos EUA, 1954)

$$RAS = \frac{[Na^+]}{\sqrt{\frac{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]}{2}}} \quad (12)$$

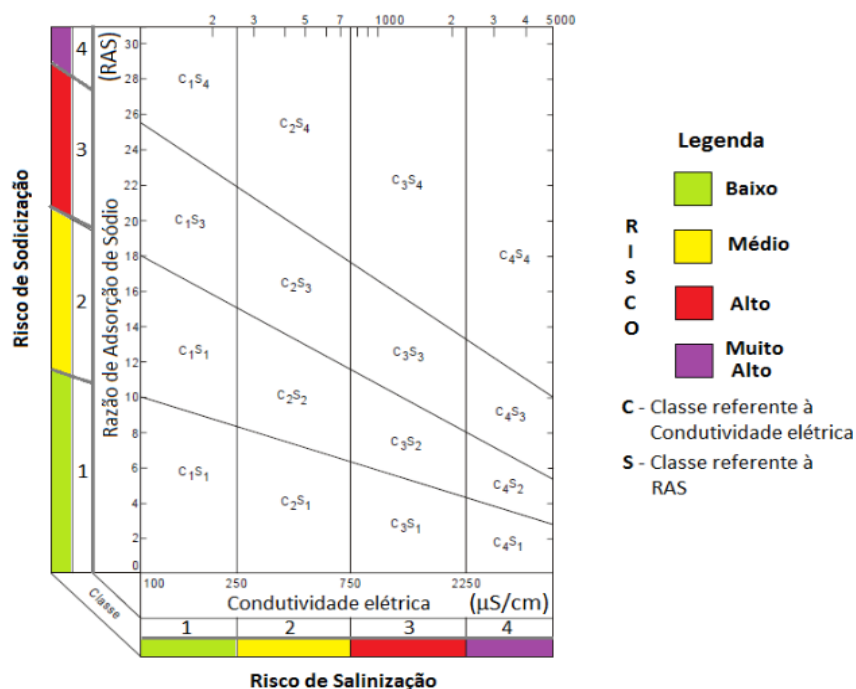
Em que: $[Na^+]$, $[Ca^{2+}]$ e $[Mg^{2+}]$ representam as concentrações, em miliequivalente/L, dos cátions de sódio, de cálcio e de magnésio, respectivamente.

O laboratório de Salinidade dos Estados Unidos (USSL) integrou ambos os parâmetros, RAS e CE (medida diretamente relacionada ao STD), e propôs um diagrama para avaliar o potencial risco de salinização e sodificação do solo (JASMIN et al., 2015; HOWLADAR, 2017).

Na avaliação da USSL, o risco de salinização é denominado C e o de sodificação, S. Cada risco apresenta quatro classes divididas de 1 a 4 (baixa, média, alta e muito alta), a combinação dos riscos gera um total de 16 classes de qualidade. Em função da classificação dada, há várias restrições e cuidados quanto ao uso da água (ALMEIDA, 2010). A Figura 1 apresenta o diagrama da USSL.

A maior salinidade nas águas de irrigação está associada à redução da atividade osmótica das plantas impedindo que a água chegue nas partes mais altas das plantas resultando em uma menor produtividade (DEEPALI et al., 2010). Já o alto nível de sódio trocável ocasiona a degradação da estrutura do solo, a dispersão da argila e a toxidez nas plantas podendo até impedir a germinação das sementes e o desenvolvimento das raízes (SMITH et al., 2009).

Figura 1 – Diagrama de avaliação do risco de sodificação e salinização do solo.



Fonte: Adaptado de Richards (1954).

2.5.2 Residual de Carbonato de Sódio (RCS)

Um excesso de bicarbonato e carbonato de sódio influencia as propriedades físicas do solo devido a dissolução de matéria orgânica no solo que deixa uma mancha escura em sua superfície na secagem (KUMAR et al., 2007a). Esse índice é usado para determinar os efeitos perigosos do $\text{CO}_3 + \text{HCO}_3$ em relação a qualidade da água subterrânea para fins de irrigação. Esse excesso é chamado Residual de Carbonato de Sódio (RSC) e é determinado pela fórmula Ragunath (1987):

$$RCS = \{[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]\} - \{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]\} \quad (13)$$

Em que: $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{Ca}^{2+}]$ e $[\text{Mg}^{2+}]$ representam as concentrações, em miliequivalentes/L, dos íons bicarbonato, carbonato, cálcio e magnésio, respectivamente.

Segundo Wilcox et al. (1954) quando ocorre o excesso de carbonatos e bicarbonatos associados a evapotranspiração, a solução do solo fica mais concentrada e parte do Ca^{2+} e do Mg^{2+} da solução e adsorvidos precipitam como carbonatos de cálcio e

ou de magnésio, permanecendo no solo o carbonato de sódio solúvel e sódio adsorvido nos colóides. A Tabela 6 resume a interpretação dos valores de RCS.

Tabela 6 – Interpretação do carbonato residual de sódio.

Valor de RCS	Indicação
RCS < 1,25	Bom (Aceitável)
1,25 ≤ RCS < 2,50	Regular (Tolerável)
RCS > 2,50	Ruim (Inadequado)

Fonte: Richards (1954).

2.5.3 Índice de Permeabilidade (IP)

O inconveniente do índice RAS não incluir os efeitos dos precipitados, deu lugar à introdução feita por Dooneen (1967) do Índice de Permeabilidade (IP), para estimar a precipitação dos carbonatos, como uma função do grau de saturação da solução do solo com CaCO₃. A permeabilidade do solo é capacidade deste em transmitir fluidos. Ela é influenciada por sua estrutura e pelo tamanho de suas partículas (QUIRCK, 1986 apud SHOUSE et al., 2010). A permeabilidade do solo é influenciada pelos teores de sódio, cálcio, magnésio e bicarbonato no solo, o que também influencia na permeabilidade do solo a longo prazo. Dooneen (1964) desenvolveu um critério para avaliar a adequação de água para irrigação com base no IP utilizando a equação abaixo, com as concentrações expressas em miliequivalentes/L.

$$IP = \frac{[Na^+] + \sqrt{[HCO_3^-]}}{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [Na^+]} \quad (14)$$

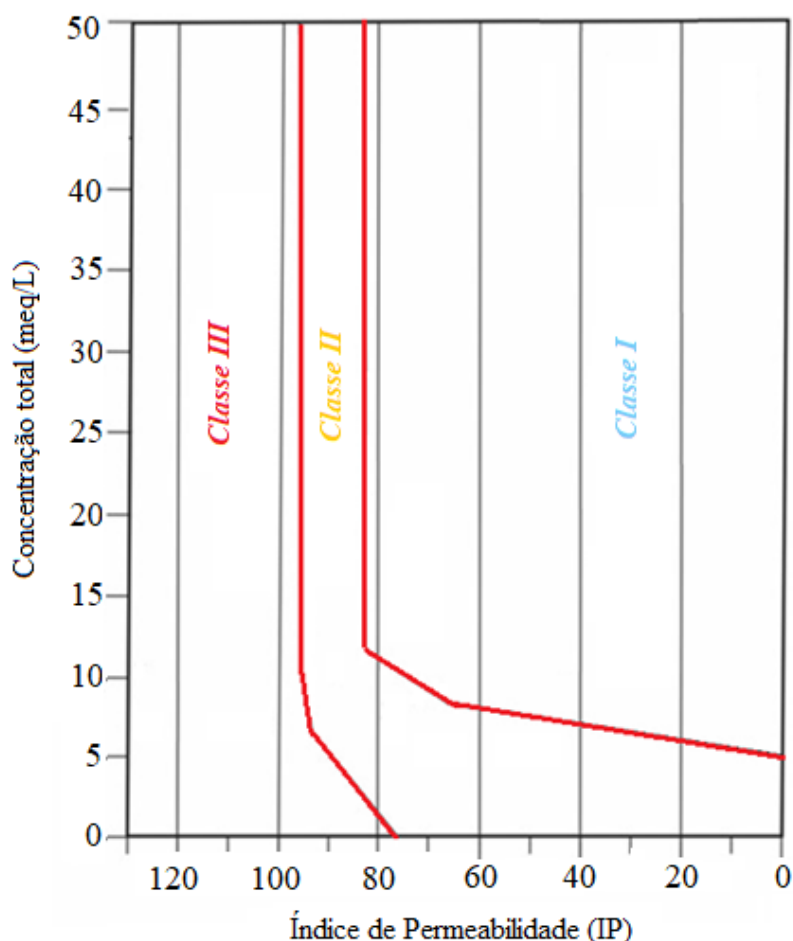
O conhecimento dos efeitos de diferentes níveis de salinidade e sodicidade nas propriedades hidráulicas do solo é essencial para avaliar a extensão e as causas da degradação, solo e planejamento da conservação do solo e da utilização ótima dos recursos naturais (DONGLI et al., 2014).

De acordo com Menezes et al. (2014), altas concentrações de sais na solução do solo têm efeito positivo na estrutura, porém a baixa concentração de sais relacionada com a alta concentração de sódio pode causar degradação estrutural do solo. Ressalte-se que além do sódio, outros elementos prejudicam o solo, pois pesquisas desenvolvidas na

Austrália, Bennett; Marchuk e Marchuk (2016) constataram que o elemento magnésio, quando presente em altas concentrações no solo (acima de 40% da CTC), também tem a capacidade de promover a dispersão das partículas coloidais do solo.

A interpretação do índice se dá através do diagrama de Donnen (Figura 2), o qual divide as águas em três classes em função do índice de permeabilidade e concentração total de íons (NAG et al., 2016; HOWLADAR, 2017). A Classe I é considerada excelente para irrigação, a longo prazo há pouca perda na permeabilidade do solo decorrente do uso de águas Classe I; a Classe II, boa para irrigação, com perdas de 25% a 75% da permeabilidade do solo; e a Classe III, inadequada para este fim, pois ocasiona perdas maiores a 75% da permeabilidade do solo (AGHAZADEH et al., 2010; DAS; NAG, 2015).

Figura 2 – Esquema de interpretação do índice de Permeabilidade.



Fonte: Adaptado de Doneen (1964).

2.5.4 Percentual de Sódio (%Na)

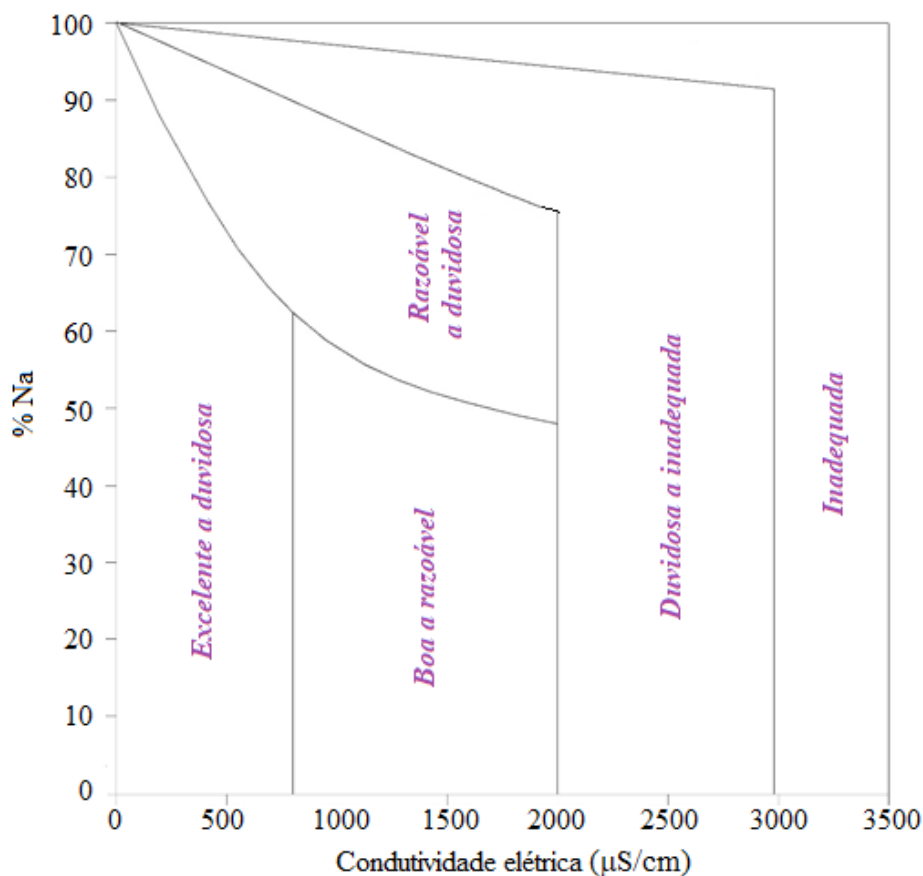
O sódio é um importante íon utilizado para a classificação da água de irrigação devido à sua reação com o solo que reduz sua permeabilidade. A porcentagem de Na^+ é amplamente utilizada para avaliar a adequação da água para fins de irrigação (WILCOX, 1955). O %Na é calculado pela seguinte equação:

$$\text{Na}\% = \left(\frac{[\text{Na}^+] + [\text{K}^+]}{[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]} \right) \times 100 \quad (15)$$

Em que: $[\text{Na}^+]$, $[\text{K}^+]$, $[\text{Ca}^{2+}]$ e $[\text{Mg}^{2+}]$ representam as concentrações de sódio, potássio, cálcio e magnésio, respectivamente, em miliequivalentes por litro.

O Diagrama de Wilcox (Figura 3), relaciona a %Na com a condutividade elétrica, classificando a água em cinco categorias de acordo com sua adequação à irrigação.

Figura 3 – %Na versus CE.



Fonte: Adaptado de Wilcox (1955).

2.6 Análise Hidroquímica

2.6.1 Balanço iônico (BI)

As análises hidroquímicas das águas dependem dos resultados dos ensaios físico-químicos, os quais são suscetíveis à acumulação de diferentes tipos de erros, tais como: erros relativos à precisão do método de análise, erros relacionados à habilidade do medidor, além de erros provenientes de reações químicas envolvendo a amostra estudada, como processos de precipitação, por exemplo. (BUTLER et al., 2017).

O conteúdo iônico da água deve ser verificado quanto à integridade e precisão desses resultados, pois no caso de ocorrer diferenças significativas, pode-se presumir que foi cometido um erro nas análises dos constituintes individuais ou que uma ou mais espécies iônicas foram negligenciadas. Caso o erro calculado exceda os limites aceitáveis, os resultados das análises devem ser reavaliados (TCHOBANOGLIOUS; SCHROEDER, 1985).

Com o intuito de verificar os resultados da pesquisa hidroquímica, uma avaliação das análises realizadas deve ser feita através de um balanço iônico, ou seja, pelo cálculo do erro da análise. Numa análise hidroquímica completa, a concentração total dos cátions deve ser aproximadamente igual à concentração total dos ânions. O desvio percentual desta igualdade é determinado pelo coeficiente de erro da análise (E%) da seguinte maneira:

$$Ep(\%) = \frac{|\sum \hat{\text{ânions}} - \sum \text{cátions}|}{|\sum \hat{\text{ânions}} + \sum \text{cátions}|} \times 100 \quad (16)$$

Em que:

$$\sum \hat{\text{ânions}} = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [Cl^-] + [SO_4^{2-}] + [NO_3^-] \quad (17)$$

$$\sum \text{cátions} = [Na^+] + [K^+] + [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] \quad (18)$$

Unidades em meq/L.

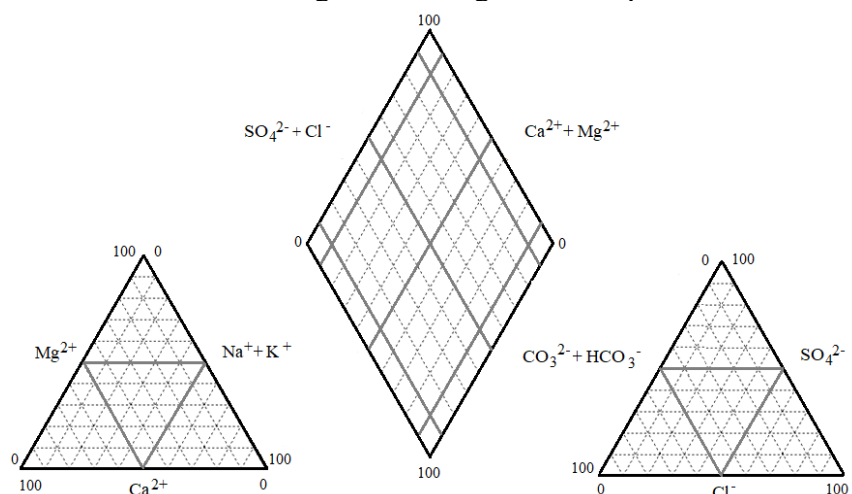
O balanço iônico de uma análise físico-química fica definido quando se verifica que a soma dos ânions é aproximadamente igual à soma dos cátions em meq/L, resultando num coeficiente de erro máximo de 10 % (LOGAN, 1965).

2.6.2 Diagrama de Piper

Diagramas trilineares constituem uma ferramenta útil na interpretação da análise da água. Piper (1944) sugeriu a utilização de um gráfico trilinear em que os triângulos servem para classificar a água baseada nos cátions e ânions dominantes, o qual fornece a distribuição iônica total, isto é, indica a característica química da água e aponta semelhanças entre várias águas (CONCEIÇÃO; BONOTTO, 2002).

Os diagramas de Piper são a representação gráfica da abundância relativa de cátions e ânions individualmente e também a representação combinada dos principais cátions e ânions. O gráfico de Piper (1994) foi usado entender a hidrogeoquímica da água e o processo envolvido com isso. As fácies do diagrama são uma função da litologia, cinética da solução e fluxo padrões do aquífero.

No diagrama de Piper (Figura 4) um dos diagramas ternários representa os cátions (sódio, potássio, magnésio e cálcio), o segundo diagrama ternário representa os ânions (cloreto, sulfato, carbonato e bicarbonato), e um diagrama losangular representa a matriz dos diagramas catiônicos e aniônicos. A localização dos ânions e cátions nos diagramas ternários são projetados no diagrama losangular, que representa a relação total dos íons (CHADA, 1999).



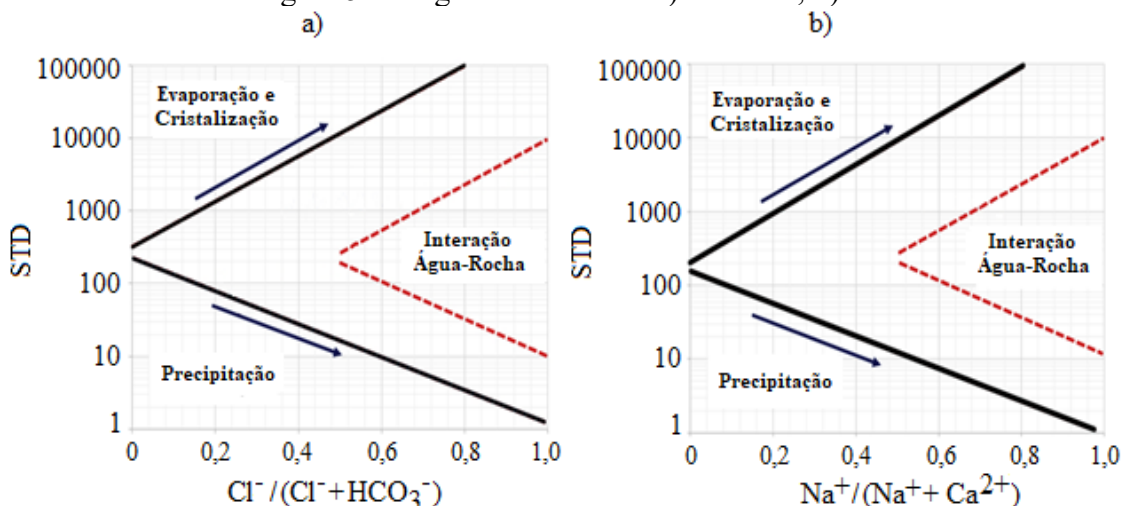
Fonte: Adaptado de *Software Diagrammes* (2022).

2.6.3 Diagrama de Gibbs

Com base em uma análise de 135 amostras de água coletadas e analisadas em todo o mundo, Gibbs propôs um diagrama agora amplamente utilizado (GIBBS, 1970; MARGHADE et al., 2011; RAJU et al., 2011) para representar as razões de $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ e $\text{Cl} / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ versus sólidos totais dissolvidos (STD). Esses diagramas foram projetados para identificar a relação entre a composição da água e o mecanismo que controla os constituintes químicos da água. Além disso, também é usado para avaliar a origem dos minerais dissolvidos, incluindo precipitação atmosférica, dominância de rochas e cristalização por evaporação.

A resposta do diagrama (Figura 5) é a identificação do tipo de domínio, dentre os domínios de precipitação, de interação rocha-água e de evaporação-cristalização, que mais influência na composição dos constituintes das águas (KUMAR et al., 2009).

Figura 5 - Diagrama de Gibbs: a) aniônico; b) catiônico.



Fonte: adaptado de Hamdi et al. (2017).

2.7 Legislação para águas subterrâneas

De acordo com Toscano et al. (2008), o uso de águas subterrâneas a partir de poços nas cidades requer atividades de gestão, tendo em vista os possíveis problemas como a possibilidades de contaminação, perda de eficiência devido à interferência de perímetros vizinhos, possibilidade de intrusão salina, entre outros. Ademais outras

dificuldades são frequentemente verificadas, como a deficiência de estudos de caracterização de aquíferos ou a ausência ou inadequação de legislação específica.

No Brasil, o tema águas subterrâneas, sob a ótica legal, não é de fácil abordagem haja vista o ordenamento jurídico que é especial uma vez que a Constituição Federal de 1988 determina o domínio das águas subterrâneas pertencente aos Estados. No entanto, apenas um pequeno número deles, dispõe de leis específicas sobre proteção de águas subterrâneas. Outro pequeno conjunto, de apenas cinco estados, aborda a proteção das águas subterrâneas no contexto das suas políticas estaduais de recursos hídricos. Um terceiro conjunto de estados não faz sequer referência à proteção das águas subterrâneas. Os demais estados prevêm medidas gerais de proteção (TOSCANO et al., 2008).

A Resolução CONAMA 396/2008, em seu turno, trata da classificação e diretrizes ambientais gerais para o enquadramento das águas subterrâneas. Nela os aquíferos se apresentam em diferentes contextos hidrogeológicos e podem ultrapassar os limites de bacias hidrográficas. As águas subterrâneas possuem características físicas, químicas e biológicas intrínsecas com variações hidrogeoquímicas. Dessa forma é necessário que a divisão destas em classes de qualidade seja pautada nessas especificidades (MESTRINHO, 2012).

Ainda segundo a Resolução 396/08, o enquadramento é proposto como meta de qualidade da água a ser alcançado ou mantido em um aquífero ou conjunto de aquíferos. Classes são definidas em função do conjunto de condições e padrões de qualidade para atender aos usos atuais e futuros, que incluem consumo humano, dessedentação de animais, irrigação e recreação. Valores de Referência de Qualidade natural (VRQ) e Valores Máximos Permitidos para cada uso preponderante (VMP) foram utilizados para a diferenciação das classes, sendo observado os Limites de Quantificação Praticáveis (LQP). Os referidos valores são determinados por órgãos competentes e estão listados na resolução.

As águas subterrâneas foram divididas em cinco classes de qualidade e enquadradas de acordo com os usos preponderantes: consumo humano, dessedentação de animais, irrigação e recreação. Os padrões das Classes 1 a 4 deverão ser estabelecidos com base nos VRQ e nos VMP. A Tabela 7 sumariza as classes e os padrões de qualidade utilizados na divisão das águas subterrâneas.

Tabela 7 - Classes e padrões de qualidade de águas subterrâneas.

<i>Classe</i>	<i>Comentário</i>	<i>Padrão de Qualidade</i>
1 (Especial)	Destinadas à preservação de ecossistemas em Unidades de Conservação de Proteção Integral ou que alimentem corpos hídricos superficiais de classe especial.	Todos os parâmetros VRQ abaixo dos VMP mais restritivos.
2	Mantém qualidade natural, e não necessitam de qualquer tratamento, sendo, por suas características hidrogeoquímicas, aptas a todos os usos.	Há pelo menos um VRQ acima dos VMP mais restritivo.
3	Apresentam alteração da qualidade natural. Tais águas, em função do seu uso, devido não à alteração antrópica, mas às condições hidrogeoquímicas, podem necessitar de tratamento, para estarem aptas a todos os usos.	Todos os VRQ estar abaixo dos VMP mais restritivo, exceto se for condição natural da água.
4	Apresentando alteração por ação antrópica da qualidade natural, e por estarem contaminadas e sem tratamento só podem ter uso em atividades que não têm requisitos de qualidade para uso, a não ser que seja realizado tratamento.	Todos os VRQ devem atender aos VMP menos restritivos, exceto se for condição natural da água.
5	Apresentando alteração da qualidade natural, por ação antrópica, e por estarem contaminadas, somente podem ser destinadas a atividades que não têm requisitos de qualidade para uso.	Não especificado.

Fonte: Adaptado de CONAMA (2008).

Segundo a Resolução CONAMA 396/2008, os parâmetros a serem selecionados para subsidiar a proposta de enquadramento das águas subterrâneas em classes devem ser escolhidos em função dos usos preponderantes, das características hidrogeológicas, hidrogeoquímicas, das fontes de poluição e outros critérios técnicos definidos por órgãos competentes. Dentre os parâmetros selecionados, deverão constar, no mínimo, pH, sólidos totais dissolvidos (STD), turbidez, condutividade elétrica, nitrato, coliformes termotolerantes e medição de nível de água.

Com base nos parâmetros selecionados, os órgãos competentes deverão monitorar a condição de qualidade da água subterrânea utilizada. A frequência de monitoramento deverá ser no mínimo semestral e definida em função das características hidrogeológicas e hidrogeoquímicas dos aquíferos, das fontes de poluição e dos usos pretendidos, podendo ser reavaliada após períodos representativos. Os órgãos competentes deverão realizar, a cada cinco anos, uma caracterização da qualidade da água contemplando todos os parâmetros listados no Anexo 1 da Resolução, bem como outros que sejam considerados necessários (CONAMA, 2008).

A Portaria GM/MS N° 888/2021 dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2021).

Na Tabela 8 são listados alguns parâmetros para águas subterrâneas, seus valores máximos permitidos e o limite de quantificação praticável, de acordo com os usos preponderantes da Resolução 396/2008. Na Tabela 9 os valores máximos de alguns cátions e ânions listados para Padrão de potabilidade previstos na Portaria GM/MS N° 888/2021.

Tabela 8 - Valores máximos de alguns cátions e ânions listados na Resolução 396/2008 CONAMA.

Analito	Uso Preponderante da água				Limite de Quantificação Praticável (LQP)
	Consumo Humano	Dessedentação Animal	Irrigação	Recreação	
Cloreto	250	-	100 – 700	400	2
Fluoreto	1,5	2	1	-	0,5
Ferro	0,3	-	5	0,3	1
Nitrito (como N)	1	10	1	1	0,02
Nitrato (como N)	10	90	-	10	0,3
Sulfato	250	1000	-	400	5
Sódio	200	-	-	300	1
STD	1000	-	-	-	2

Tabela 9 - Valores máximos de alguns cátions e ânions listados para Padrão de potabilidade previstos na Portaria GM/MS N° 888/2021

Analito	VMP (mg.L ⁻¹)
Cloreto	250
Dureza total	300
Ferro	0,3
Fluoreto	1,5
Sódio	200
Nitrito (como N)	1
Nitrato (como N)	10
STD	500
Sulfato	250

Fonte: adaptado de GM/MS N° 888/2021

2.8 Águas duras

Entre os vários parâmetros utilizados para avaliar a qualidade das águas subterrâneas é a dureza total, que pode ser definida como a soma das durezas individuais atribuídas à presença em concentrações excessivas de cátions multivalentes – cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) (ABDEL AZIZ, 2019). A Organização Mundial da Saúde recomenda limites de 75 mg.L^{-1} de Ca^{2+} e de 50 mg.L^{-1} de Mg^{2+} na água potável (RABEH et al., 2019).

Sengupta (2014) comenta que águas duras também afetam o ambiente e a saúde. Potenciais problemas de saúde relacionados ao consumo de águas duras são pedras nos rins, dermatites, lesões nos tecidos reprodutivos e câncer pancreático. Além disso, atribui-se efeito laxativo, sabor desagradável e influência na litogênese renal a águas dessa natureza (ABDALLA et al., 2010). Nesse contexto, as águas duras são um problema importante, porém amplamente ignorado, em todo o mundo. Os íons cálcio e magnésio são liberados na água à medida que dissolvem rochas e minerais (SKIPTON; DVORAK, 2014).

A dureza da água resulta na precipitação do sabão. É produzido por vários cátions metálicos polivalentes dissolvidos. Predominantemente, é causada por íons Ca^{2+} e Mg^{2+} . No entanto, outros cátions como Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} e Zn^{2+} também contribuem para a dureza da água (DU et al., 2020). Tradicionalmente, a dureza total é definida como a soma das concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} expressas em mg.L^{-1} de CaCO_3 .

Os principais íons responsáveis pela dureza das águas são Ca^{2+} e Mg^{2+} com concentrações excessivas e superiores a 60 mg.L^{-1} (ABDEL AZIZ et al., 2019). A Organização Mundial da Saúde recomendou concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} inferiores a 75 mg.L^{-1} e 50 mg.L^{-1} na água potável, respectivamente (RABEH et al., 2019).

De acordo com Sperling (2014), a dureza total da água deve-se a sais de bicarbonatos (HCO_3^-), sulfatos (SO_4^{2-}), cloretos (Cl^-) e nitratos (NO_3^-) e dependendo do ânion com a qual ela está associada pode ser classificada como dureza carbonato ou temporária (predominância de bicarbonatos e carbonatos de cálcio e magnésio). A dureza carbonato é sensível ao calor, causando precipitação em elevadas temperaturas. Já a dureza não carbonato ou permanente é decorrente da predominância de sulfatos de cálcio e magnésio, cloretos de cálcio e magnésio e nitratos de cálcio e magnésio.

A sua origem natural está associada à dissolução de rochas calcárias ou outros minerais que contenham cálcio e magnésio. Contudo, a origem antropogênica está tem

relação com despejos industriais. A dureza da água é medida geralmente em mg/L de carbonato de cálcio (mg/L de CaCO_3) (SPERLING, 2014)

- a) Água Mole (< 50 mg/L CaCO_3);
- b) Moderada (50 a 150 mg/L CaCO_3);
- c) Dura (150 a 300 mg/L CaCO_3);
- d) Muito dura (> 300 mg/L CaCO_3).

O cálcio e o magnésio são importantes para a estrutura óssea e circulação coronária do organismo humano. Por esta razão, águas com baixas quantidades destes elementos quando consumidas permanentemente, ocasionam problemas para a saúde pública. Por outro lado, existem indícios da possibilidade de um aumento na incidência de cálculo renal em cidades abastecidas com águas duras e em determinadas concentrações, a dureza da água causa sabor desagradável e pode ter efeitos laxativos. (RICHTER, 2009).

A dureza das águas naturais foi considerada segura para a saúde humana, até que Kobayaski (1957) mostrou uma relação entre a dureza da água e a incidência de doenças.

Em relação aos efeitos colaterais à saúde humana, a dureza associada a Ca^{2+} e Mg^{2+} está relacionada a problemas como diarreia, dermatite, câncer de pâncreas, mortalidade cerebrovascular, doença cardiovascular, doença de Alzheimer, diabetes, malformações do sistema nervoso central, dermatite atópica infantil, pedras nos rins, problemas na saúde digestiva, prisão de ventre, na saúde reprodutiva e na densidade óssea (GHADAMNAN et al., 2019).

Embora o cálcio possa interagir com o ferro, zinco, magnésio e fósforo dentro do intestino, reduzindo assim a absorção destes minerais, os dados disponíveis sugerem que estes minerais podem esgotar-se quando os seres humanos consomem dietas contendo cálcio acima do recomendado. A preocupação com o excesso de ingestão de cálcio é dirigida principalmente àqueles que são propensos a desenvolver síndrome alcalina (a presença simultânea de hipercalemia, alcalose metabólica e insuficiência renal) e hipercalemia (WHO, 2011).

A principal causa de hipermagnesemia é a insuficiência renal associada com uma diminuição significativa na capacidade de excretar magnésio. O aumento da ingestão de sais de magnésio pode causar uma mudança adaptável temporária nos hábitos

intestinais (diarreia). Mesmo no caso de água potável, em que tanto o magnésio e o sulfato estão presentes em concentrações elevadas (acima de cerca de 250 mg/L) pode ocorrer um efeito laxativo (WHO, 2011).

Águas de elevada dureza reduzem a formação de espuma, o que implica em um maior consumo de sabões e xampus, além de provocar incrustações nas tubulações de água quente, caldeiras e aquecedores, devido às reações químicas que provocam a precipitação dos sais. Importante considerar que em corpos d'água de reduzida dureza, a biota é mais sensível à presença de substâncias tóxicas, já que a toxicidade é inversamente proporcional ao grau de dureza da água. Para águas de abastecimento, o padrão de potabilidade estabelece o limite de 300 mg/L CaCO_3 . Valores desta magnitude usualmente não são encontrados em águas superficiais no Brasil, ocorrendo, no entanto, em aquíferos subterrâneos (BRASIL, 2021).

É importante destacar a relevância socioeconômica quando é abordado o tema do tratamento da água. Estima-se que a melhora na produção da água, com o intuito de preencher a lacuna mundial entre a oferta e a demanda, irá custar entre US\$ 50 e US\$ 60 bilhões por ano, ao longo dos próximos 20 anos (UNESCO, 2016). De acordo com essa problemática, das várias medidas que devem ser implementadas para aliviar o estresse hídrico destacam-se a conservação da água e a atualização dos sistemas de abastecimento de água (ELIMELECH; PHILLIP, 2012). A Associação Internacional da Água (IWA) indicou que a dessalinização é uma solução prática para a escassez de água devido ao seu valor e uso de energia consideravelmente menor (IWA, 2016).

2.9 Dessalinização via osmose reversa.

De acordo com a Associação Internacional de dessalinização (IDA, 2017), a capacidade global de dessalinização aumentou cerca de 66 milhões de m^3 nos últimos 20 anos. Em 2017, a capacidade de dessalinização era de cerca de 92,5 milhões de m^3 de água por dia que atendeu mais de 300 milhões de pessoas. Cerca de 19.372 plantas de dessalinização estavam operacionais, localizadas em 150 países e territórios em todas as principais regiões do mundo (IDA, 2017). Entre 2019 e 2020, foram contratadas e instaladas 155 novas usinas de dessalinização em todo o mundo, proporcionando uma capacidade instalada adicional de 5,2 milhões de m^3/dia (GWI, 2020).

Gao, Yoshikawa, Iseri, Fujimori e Kanae, (2017) estimaram o futuro crescimento do uso de processos de dessalinização com base em dados econômicos desta tecnologia. De acordo com as projeções dos autores, a dessalinização pode atender até 1,76 bilhão de pessoas até 2050. No Brasil, a dessalinização é um recurso utilizado em nove estados e fornece água potável para cerca de 100.000 pessoas em todo o país.

O termo “osmose” foi introduzido por Dutrechet na década de 1820, para caracterizar o fluxo de líquido através de uma barreira permeável (SINGH, 2005).

A osmose reversa (RO) é um processo de dessalinização que usa uma membrana semipermeável para transferir uma solução de um meio hipertônico (alto teor de sal) para um meio hipotônico (baixo teor de sal). Esta técnica requer energia para criar uma pressão maior do que a pressão osmótica, forçando a água a inverter seu fluxo na direção oposta da osmose. O resultado é a passagem de água através da membrana que retém os sais dissolvidos do lado pressurizado e água doce do outro (GUERREIRO, 2009).

A taxa de rejeição varia entre 95 e 99% dependendo do tipo de membrana, temperatura e água de alimentação. Existem várias aplicações de osmose reversa, incluindo dessalinização marinha ou salobra e recuperação e reutilização. A pressão transmembrana geralmente varia entre 5 bar para água salobra a 84 bar para água do mar (FILMTECH, 2020).

O coração da separação via osmose inversa é a membrana semipermeável que permite a passagem preferencialmente de moléculas de água, obstruindo a passagem de sais sob a influência de uma pressão aplicada externamente (SHENVI et al., 2015).

A osmose inversa tem recebido muita atenção nos últimos anos devido a uma ampla gama de aplicações potenciais (BRUNETTI et al, 2015), incluindo água salobra ou dessalinização de água do mar (NGUYEN et al., 2015). Contudo, Imbrogno et al. (2017) comentam que as incrustações nas membranas ocasionam efeitos negativos no processo de dessalinização via osmose inversa através de depósitos orgânicos (formação de biofilme) e inorgânicos (incrustações minerais), e quando ocorre essa deposição nas membranas há uma redução do seu desempenho.

O pré-tratamento é essencial para garantir maior eficiência no processo de OR, uma vez que aumenta a vida útil dos materiais e diminui a quantidade de sólidos totais dissolvidos (STD). Este último está proporcionalmente ligado à demanda de

pressão, sendo responsável por minimizar os custos de energia, o que são o principal custo para este tipo de processo (SANTOS, 2013).

Um dos problemas mais comuns na utilização do processo de dessalinização por osmose inversa é a ocorrência de incrustações quando a qualidade da água de alimentação do sistema possui determinados constituintes físicos, químicos e biológicos que no decorrer do tempo causam a perda da eficiência na produção de água dessalinizada devido à redução da área de permeação das membranas pela deposição de substâncias na superfície das mesmas (BRASIL, 2011).

Para manter o desempenho desejável (rejeição de sal e um fluxo de permeação economicamente aceitável com volume acumulado), duas limitações de transferência de massa devem ser minimizadas. Elas incluem a concentração de polarização (CP), que é o resultado da retenção de espécies que não interagem e a incrustação nas membranas, conforme destacam Imbrogno et al. (2017).

A polarização de concentração refere-se ao fenômeno no qual a concentração de sais dissolvidos próximo à superfície da membrana é maior que a concentração média da água que flui mais distante da superfície da membrana. Devido a este fato a eficiência de separação da membrana diminui gradualmente à medida que a camada de solução concentrada de sais vai paulatinamente aumentando de espessura. Acompanhando o aumento de sais dissolvidos na interface, há um aumento da pressão osmótica da solução, o que, por sua vez, diminui a pressão que impede a passagem da água através da membrana. A polarização por concentração também leva à destruição das superfícies sensíveis da membrana (DOW LATIN AMERICA, 1996).

Se a quantidade de sais na zona de concentração-polarização ultrapassar o limite de solubilidade os sais poderão precipitar na membrana. O controle dos processos de precipitação de sais é um dos principais condicionantes de projetos em sistemas de OR (BRASIL, 2011).

Portanto, é necessário selecionar um processo de pré-tratamento adequado porque o material particulado, microorganismos e a matéria orgânica que não são removidos da água tratada atuam como precursores de incrustação das membranas (KAVITHA et al., 2019; CAI et al., 2021; CHEN et al., 2022).

Geralmente, as incrustações são de origem inorgânica causadas pela precipitação ou cristalização de íons de minerais inorgânicos como cálcio, magnésio, carbonatos, sulfatos e fosfatos (KARABELAS et al., 2017). O carbonato de cálcio pode

existir na forma de íons de cálcio e bicarbonato em efluentes industriais, águas salobras e salgadas sendo o tipo mais comum de incrustante alcalino nas membranas de osmose inversa (PIYADASA et al., 2017).

A extensão da incrustação em membranas de osmose inversa depende fortemente da dureza de cálcio e da alcalinidade de bicarbonato, além do pH, temperatura e do teor de sólidos totais dissolvidos da água de alimentação (GOH et al., 2018).

2.10 Dessalinizadores no Nordeste brasileiro.

A oferta de água no semiárido é um dos maiores desafios para os governos e para a sociedade, no que tange à escassez para a produção de alimentos e para o abastecimento. O crescimento populacional nessas áreas tem exigido enormes volumes de água, inclusive nos anos de seca. No embasamento cristalino, o problema agrava-se ainda mais, visto que o solo da depressão sertaneja é raso, pedregoso e com pouca drenagem, afetando a quantidade e a qualidade da água subterrânea (PINHEIRO et al, 2018).

O semiárido nordestino ocupa 12% do território nacional e sofre com a escassez de água há séculos. Secas severas destroem as terras agrícolas e o gado, fazendo com que milhões de pessoas sofram com escassez de água potável, fome e pobreza. No entanto, mais de 19 bilhões de m³/ano de água poderiam ser extraídos dos solos nordestinos sem o risco de esgotamento dos mananciais (LOPES et al., 2020).

Os elevados teores de sais das águas subterrâneas do semiárido nordestino inviabilizam a utilização desse tipo de recurso hídrico e entre as estratégias utilizadas para a mitigação dos problemas referentes à qualidade de água na região, a instalação de dessalinizadores tem sido umas das alternativas empregadas (AMARAL et al, 2020).

Anteriormente ao início da instalação dos sistemas de dessalinização nessa região, as comunidades rurais possuíam como fonte de abastecimento de água potável, a água advinda de cisternas e de carros pipas. Inicialmente, na década de 90 (Programa Água Boa), dessalinizadores foram instalados nas comunidades, sem que elas possuíssem qualquer orientação para sua manutenção a longo prazo, o que findava no sucateamento das máquinas (OLIVEIRA, 2011).

De acordo com as experiências iniciais das comunidades rurais do semiárido brasileiro, os dessalinizadores eram instalados e funcionavam por um determinado tempo,

e ao longo deste período, a água produzida piorava em qualidade, devido à falta de manutenção de filtros e membranas (MMA, 2012).

As pesquisas desenvolvidas por Amaral et al (2020) sobre problemas relacionados aos sistemas de dessalinização no Nordeste brasileiro indicaram que o fator “manutenção” foi responsável por 74% das causas do mau funcionamento dos equipamentos que incluem relatos como: mau funcionamento da bomba do sistema e bomba do poço (bomba queimada ou com baixa potência, implicando em nenhuma ou baixa produção de água), entupimento dos filtros do dessalinizador e vazamentos das caixas d’água.

Além disso, a tecnologia dos dessalinizadores de osmose reversa tem sido adotada tanto em escala doméstica como na industrial em todo o mundo para produzir água com elevada qualidade (Wenten e Khoiruddin, 2016). No entanto, a geração do rejeito concentrado (águas residuais) neste processo é outro desafio emergente (Mamta et al., 2020).

Com o intuito de ampliar a oferta de água no Nordeste brasileiro foi criado o Programa Água Doce (PAD) responsável pela implantação, recuperação e gestão de sistemas de dessalinização no semiárido brasileiro tendo como compromisso a garantia do uso sustentável dos recursos hídricos (PINHEIRO et al, 2018).

O Programa Água Doce é uma ação do Governo Federal, coordenada pelo Ministério do Meio Ambiente em parceria com instituições federais, estaduais, municipais e sociedade civil, que visa estabelecer uma política pública permanente de acesso à água de qualidade para o consumo humano, incorporando cuidados técnicos, ambientais e sociais na implantação, recuperação e gestão de sistemas de dessalinização de águas salobras e salinas. Lançado em 2004, o PAD foi concebido e elaborado de forma participativa durante o ano de 2003, unindo a participação social, proteção ambiental, envolvimento institucional e gestão comunitária local (MMA, 2012).

A partir de 2011, o Programa Água Doce (PAD) assumiu a meta de aplicar sua metodologia na recuperação, implantação e gestão de 1.200 sistemas de dessalinização no Nordeste brasileiro até 2018, com investimentos de cerca de R\$ 258 milhões, beneficiando, aproximadamente, 500 mil pessoas. Para o atingimento desta meta foram firmados 10 convênios com os estados de Alagoas, Bahia, Ceará, Maranhão, Minas Gerais, Paraíba, Pernambuco, Piauí, Sergipe e Rio Grande do Norte. Os convênios estão estruturados em três fases: 1. Diagnósticos técnicos, sociais e ambientais; 2. Recuperação

e implantação dos sistemas de dessalinização; e 3. Monitoramento e Manutenção dos sistemas de dessalinização implantados ou recuperados (MMA, 2012)

Assim como descrito no Documento Base do Programa Água Doce (MMA, 2012, p. 269), cada sistema de dessalinização deve conter os seguintes elementos:

- a) Dessalinizador;
- b) Abrigo de proteção para o dessalinizador;
- c) Reservatórios para armazenamento de água do poço e água doce;
- d) Tanques para contenção do concentrado;
- e) Chafariz;
- f) Poço;
- g) Abrigo de proteção para a bomba do poço;
- h) Cercamento do sistema;
- i) Cercamento dos tanques.

Quase metade dos dessalinizadores do Programa foi implantada no Ceará resultado de um investimento de cerca de R\$50 milhões, 252 sistemas de dessalinização do Programa Água Doce (PAD) estão beneficiando comunidades de 44 cidades do Ceará com aproximadamente 120 mil pessoas (CEARÁ, 2021).

No Ceará, a Coordenação Estadual é representada pela Secretaria de Recursos Hídricos que também se divide em quatro componentes, sendo estes Sustentabilidade Ambiental, Mobilização Social, Obras Cíveis e Dessalinização.

O Sisar (Sistema Integrado de Saneamento Rural) é responsável por garantir a manutenção e o bom funcionamento dos 252 dessalinizadores instalados pelo PAD nos municípios cearenses contemplados pelo programa (SISAR, 2021).

De acordo com o Governo do Estado do Ceará, está prevista a construção da maior usina de dessalinização de água do mar do País. O equipamento terá a capacidade de produzir 1 m³/s de água, e o empreendimento vai incrementar a oferta de água na capital e Região Metropolitana em 12%. Ainda segundo o Governo do Estado, cerca de 720 mil pessoas serão beneficiadas na capital, abrangendo a área dos bairros Papicu, Varjota, Cidade 2000, Praia do Futuro, Caça e Pesca, Cais do Porto, Serviluz, Vicente Pinzón, Dunas, Aldeota e adjacências (XIMENES, 2022).

A incrustação por substâncias inorgânicas, orgânicas, coloidais e biológicas é uma questão complexa para o tratamento de água por osmose reversa (Lunevich et al 2016; Jiang et al 2017; Warsinger et al 2017; Lakretz et al 2018). Especialmente, as incrustações inorgânicas de CaCO₃ e CaSO₄ que são frequentes em sistemas de osmose

reversa que tratam águas salobras (Greenlee et al 2009) e podem reduzir substancialmente a produção de permeado e a vida útil da membrana (VOUTCHKOV, 2017).

Quando o sistema não apresenta um sistema de pré-tratamento adequado, as membranas recebem uma limpeza química com mais frequência. O pré-tratamento tem o objetivo de reduzir o potencial de incrustações na água de alimentação do sistema, devido à remoção de partículas micropoluentes e microrganismos, bem como a prevenção da formação de incrustação inorgânica, melhorando assim a qualidade da água de alimentação num nível que resultará numa maior segurança de operação do sistema (MOURA et al, 2008).

Tendo em vista que cerca de 70% dos poços da região semiárida do Brasil apresentam águas salobras ou salinas, e que a água subterrânea muitas vezes é a única fonte disponível para as comunidades, coube, à época, ao Ministério do Meio Ambiente estruturar uma metodologia para que esta tecnologia tivesse mais sucesso em sua implantação, e as comunidades recebessem de forma permanente uma água segura para beber (MMA, 2022)

A manutenção dos sistemas de dessalinização via osmose inversa visando o aumento da vida útil de suas membranas é um ponto bastante crítico, e de acordo com Hasson et al. (2001) quando os limites de solubilidade de alguns sais presentes na água bruta em sistemas de dessalinização alcançam níveis de supersaturação, eles tendem a precipitar e formar incrustações na superfície da membrana que afetam a produtividade nos processos de osmose reversa.

Nesse contexto, uma série de tecnologias foram desenvolvidas para remoção e recuperação de íons metálicos, incluindo filtração, precipitação química, adsorção, troca iônica, eletrodeposição e sistemas de membrana (KHAIRY et al., 2014).

Embora a troca iônica seja muito eficiente na remoção dos cátions associados à dureza total. Por outro lado, a adsorção é um método promissor, que pode ser efetivamente usado para abrandamento da água dura (JAYALAKSHMI et al., 2014). Ndaroglu et al. (2010) comentam que as características mais importantes da tecnologia de adsorção que determinam sua elevada eficiência são o fácil manuseio e acesso a diferentes adsorventes de materiais de baixo custo.

2.11 Adsorção com argilominerais

A tecnologia de adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção (RUTHVEN, 1984).

Segundo Schneider (2008) a adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido em que se explora a capacidade de determinados sólidos em concentrar em sua superfície de certas substâncias presentes em soluções líquidas ou gasosas, o que possibilita separá-las de outros componentes que estejam presentes nessas soluções.

A adsorção é amplamente utilizada para remoção e recuperação de íons metálicos devido à sua simplicidade de operação, além da possibilidade de usar adsorventes sólidos para numerosos ciclos de remoção sem reduzir a eficiência de adsorção (EL-SAFETY et al., 2015).

As características mais importantes da tecnologia de adsorção que determinou sua alta eficiência são o fácil manuseio e acesso de diferentes adsorventes, além do baixo custo dos materiais (NADAROGLU et al., 2010).

Além disso, a adsorção depende das propriedades do sistema, tais como pH, temperatura, velocidade de agitação, área de superfície do adsorvente e seletividade (EL-BAYAA et al., 2009). Kadir et al. (2017) comentam que o desenvolvimento de novos adsorventes de baixo custo tornou-se uma motivação primária para pesquisadores na área, conforme apontado nesse escopo temático, destacam-se as argilas.

Kadir et al. (2017) relatam que o desenvolvimento de novos adsorventes de baixo custo tornou-se uma motivação primária para pesquisadores nessa área. A argila coloidal bentonita, por exemplo, tornou-se um potencial adsorvente visando o abrandamento de águas duras devido a sua capacidade de permitir a adsorção de cátions. As argilas são minerais lamelares caracterizados por elevadas área específica e capacidade de troca catiônica devido a substituições isomórficas na sua estrutura cristalina. Devido a estas propriedades, esses materiais têm um elevado potencial para

sorção de cátions inorgânicos, tais como os principais cátions de águas naturais (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+) (ROBIN et al., 2015).

2.11.1 pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Uma das principais propriedades de superfície dos materiais adsorventes que governam suas aplicações é a carga superficial, a qual pode ser encontrada pela determinação do pH_{PCZ} . Este parâmetro é o valor de pH no qual a superfície do adsorvente tem uma carga líquida igual a zero (AGHAEI et al., 2017).

Em valores de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície do material apresentará carga positiva, favorecendo a interação com espécies aniônicas, por outro lado, quando o valor de $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície do material assumirá carga negativa, favorecendo a interação com espécies catiônicas. Em pH inferior ao valor de pH_{PCZ} , as espécies H^+ interagem com os grupos funcionais localizados na superfície do adsorvente, tornando-a inadequada para a adesão de cátions metálicos (SAFINEJAD et al., 2017). Entretanto, em pH superior ao valor de pH_{PCZ} , a superfície adsorvente torna-se desprotonada, facilitando a interação com espécies catiônicas.

2.11.2 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são expressões que correlacionam a quantidade de soluto adsorvido e a concentração de soluto na fase fluida, em uma dada temperatura constante (COONEY, 1999). A equação de Langmuir foi originalmente desenvolvida para representar a quimissorção em um conjunto de sítios de adsorção distintamente localizados (RUTHVEN, 1984). O modelo de Langmuir apresenta os seguintes pressupostos (LANGMUIR, 1918):

- As moléculas de adsorvato são adsorvidas em um número fixo de sítios de adsorção;
- Cada sítio de adsorção pode reter apenas uma espécie de adsorvato;
- Todos os sítios de adsorção são energeticamente equivalentes;

- Não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos;
- A adsorção ocorre em monocamada.

A isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1906) é um modelo empírico baseado numa adsorção em superfície heterogênea, uma vez que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os diversos tipos de sítios de adsorção, que possuem energias de adsorção distintas. Além disso, o modelo de Freundlich assume que a adsorção ocorre de forma desigual na superfície do adsorvente, uma vez que a distribuição da energia na superfície não é uniforme, sendo um modelo termodinamicamente inconsistente (MOHSENI-BANDPI et al., 2016). Este modelo é aplicado em processos não ideais de adsorção, assumindo a formação de multicamadas e não prevê a saturação da superfície.

As equações 19 e 20 são empregadas para construção das isotermas de adsorção, conforme os modelos de Langmuir (Equação 19) e Freundlich (Equação 20), para prever a capacidade máxima de adsorção do material, bem como o ajuste aos dados experimentais pelo método não linear.

$$q_e = \frac{(q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e)}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (19)$$

Em que: C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L); q_e é a massa de adsorvato por unidade de massa do adsorvente (mg/g); q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção (mg/g), e; K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (20)$$

Em que: C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L); q_e é a massa de adsorvato por unidade de massa do adsorvente (mg/g); $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície e; K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)}(\text{g}^{-1})\text{L}^{1/n}$)

Nascimento et al. (2014) comentam que um indicativo bastante usado no modelo de Langmuir, correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, é o valor de R_L (fator de separação), o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de q_{\max} e K_L .

Cooney (1999) atenta que a constante R_L indica a forma da curva de isoterma baseado na afinidade do adsorvato pelo adsorvente. Desta forma, quando o soluto prefere a fase sólida a fase líquida (resultando em uma boa adsorção) $R_L < 1$. Se $R_L > 1$, a isoterma tem um formato côncavo, indicando que o soluto prefere a fase fluida a fase sólida, não sendo um caso comum. Quando $R_L = 1$, a isoterma tem a forma linear.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (21)$$

Em que: C_0 é a concentração inicial do adsorvato (mg/L); K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir.

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (DELLE-SITE, 2001).

2.11.3 Argilas

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecida com água, certa plasticidade. Quimicamente as argilas são formadas, principalmente, por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, contendo ainda teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos, além de matéria orgânica e outras impurezas (SANTOS, 1989).

O termo argila apresenta diversos significados, essa terminologia sofre variação nos setores científicos e tecnológicos que se utilizam desse tipo de material. São constituídas por partículas cristalinas de um número restrito de minerais conhecidos por argilominerais. Também podem conter minerais como calcita, dolomita, quartzo, matéria orgânica e outras impurezas. A sua composição depende muito da sua gênese, ou seja, do tipo de rocha que sofreu intemperismo hidrotermal ou deutérico, propiciando sua

formação, e variando, assim, significativamente de um local para o outro (SANTOS, 1989).

As argilas são minerais lamelares caracterizados por elevadas áreas específicas e capacidade de troca catiônica devido a substituições isomórficas na sua estrutura cristalina. Devido a estas propriedades, esses materiais têm um elevado potencial para adsorção de cátions inorgânicos, tais como os principais de águas naturais (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , e Mg^{2+}) (ROBIN et al., 2015).

As superfícies dos argilominerais são caracterizados pela presença de sítios ativos, estes pontos podem ser descritos com base na sua localização (aresta vs superfície), arranjo geométrico dos átomos na superfície, composição química e acessibilidade (SANTOS, 1989).

As argilas contêm cátions trocáveis e ânions mantidos em superfície e por essa razão, a atenção de cientistas em todo o mundo tem se voltado para o uso de argilas naturais ou modificadas como adsorventes para tratamento de água (SRINIVASAN, 2011).

Os minerais da argila têm propriedades tais como, grande área superficial específica, a capacidade de troca catiônica (CTC) e acidez superficial que conferem propriedades adsorptivas além de capacidades catalíticas em apoio a eles. Estes resultados implicam em vários usos benéficos de minerais de argila, tais como estimulação da biodegradação e sorção de substâncias tóxicas para a finalidade de controle ambiental (BRIGHT; FLETCHER, 1983; FLETCHER; MARSHALL, 1982; KOSITA et al., 2002; MURRAY, 2000; SHELOBOLINA et al., 2004; WARR et al., 2009).

As argilas, por ser um material natural e considerado barato, estão sendo muito estudadas nos últimos anos como adsorventes alternativos. Estes minerais são filossilicatos hidratados que, devido ao fenômeno de substituição isomórfica na sua estrutura cristalina lamelar, por exemplo, de Si^{4+} por Al^{3+} , apresentam cátions trocáveis entre as lâminas e por isto possuem alta capacidade de troca catiônica (NEUMANN, 2000).

Experimentos recentes sugerem que as frações de argilas em solos atuam como concentradores de metais. Vários estudos foram desenvolvidos (RAYMAHASHAY, 1987; OBUKHOVSKAYA, 1982; DAS; BANDYOPADHYAY,

1991; GUPTA; SHARMA, 1994; PEREIRA et al., 2004), quando se utilizaram argilominerais para o controle da poluição ambiental.

De acordo com Zhao et al. (2014) a presença de Ca^{2+} na água buta pode causar a deposição de CaCO_3 e $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que são os mais comuns constituintes da água de alimentação em aplicações em sistemas de tratamento de água com membranas resultando em problemas de incrustações nas membranas de osmose reversa.

Neste contexto, o estudo aqui proposto trata de tema relevante em processos de dessalinização por osmose reversa, que é o incremento da vida útil das membranas de tais sistemas de tratamento, conforme destacam Matina et al. (2019).

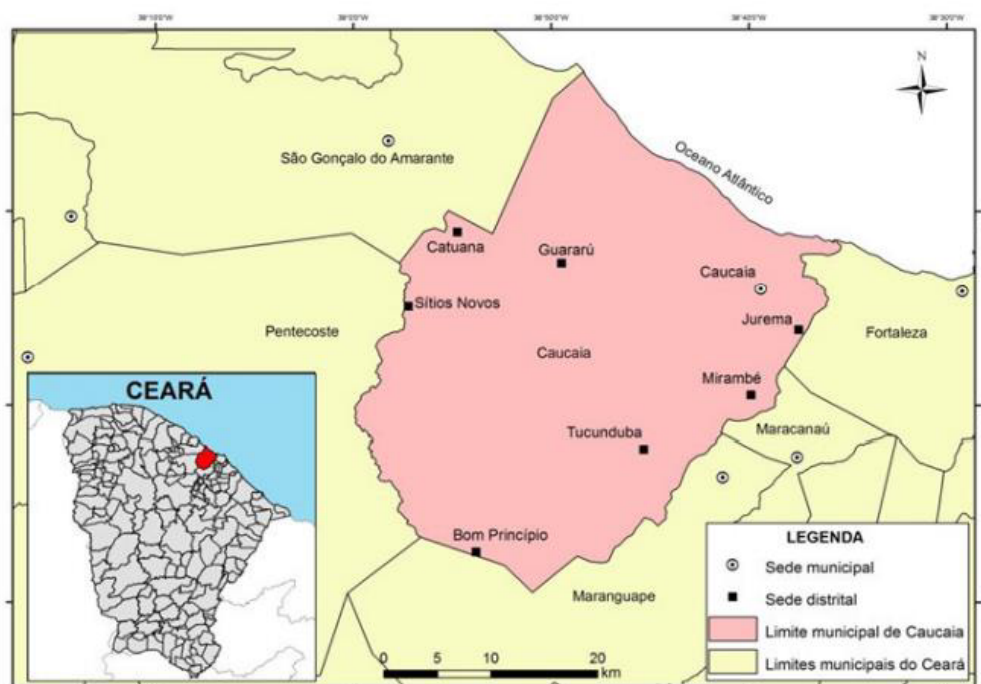
3. METODOLOGIA

3.1 Localização e caracterização da área de estudo

O município de Caucaia (Figura 6) limita-se ao Norte com o Oceano Atlântico e com São Gonçalo do Amarante, a Sul com Pentecoste e Maranguape, a Oeste com São Gonçalo do Amarante, Pentecoste e Maranguape e a Leste com Maranguape, Maracanaú e o município de Fortaleza (IPECE, 2010)

O acesso ao município de Caucaia é feito principalmente pelas rodovias BR-020 e CE-085, além de estradas secundárias. Caucaia está distante 16 Km rodoviários de Fortaleza, estando as duas cidades interligadas através da ponte José Martins Rodrigues sobre o rio Ceará, que liga a Avenida Leste-Oeste à rodovia estadual CE-225, interligada com a BR-222 (MORAIS, 2010).

Figura 6 – Localização da Área de Estudo



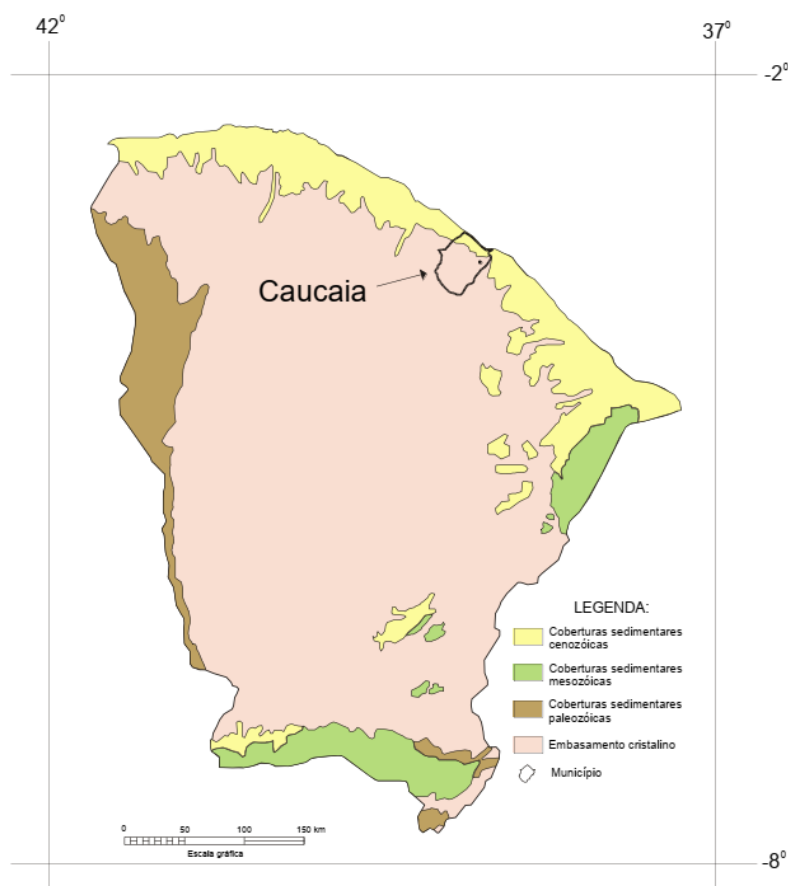
Fonte: IPECE, 2010

Os poços estudados nessa pesquisa estão localizados no município de Caucaia, Ceará. Caucaia possui uma área de 1.227,93 km² com uma população estimada em 361.400 habitantes (IBGE, 2019).

A área estudada (Figura 07) é caracterizada geologicamente pela ocorrência de terrenos cristalinos pré-cambrianos, denominados Complexo Gnaíssico-Migmatíticos, e coberturas sedimentares cenozóicas, representadas pela Formação Barreiras, Coberturas Colúvio-Eluviais, Paleodunas, Dunas Móveis, Depósitos Flúvio-Aluvionares e Mangues (BRANDÃO, 1995).

As rochas cristalinas são predominantes na área e representam o que é denominado comumente de “aquífero fissural”. Como basicamente não existe uma porosidade primária nesse tipo de rocha, a ocorrência da água subterrânea é condicionada por uma porosidade secundária representada por fraturas e fendas, o que se traduz por reservatórios aleatórios, descontínuos e de pequena extensão. Dentro deste contexto, em geral, as vazões produzidas por poços são pequenas e a água, em função da falta de circulação e dos efeitos do clima semiárido é, na maior parte das vezes, salinizada. Essas condições atribuem um potencial hidrogeológico baixo para as rochas cristalinas (CPRM, 1998).

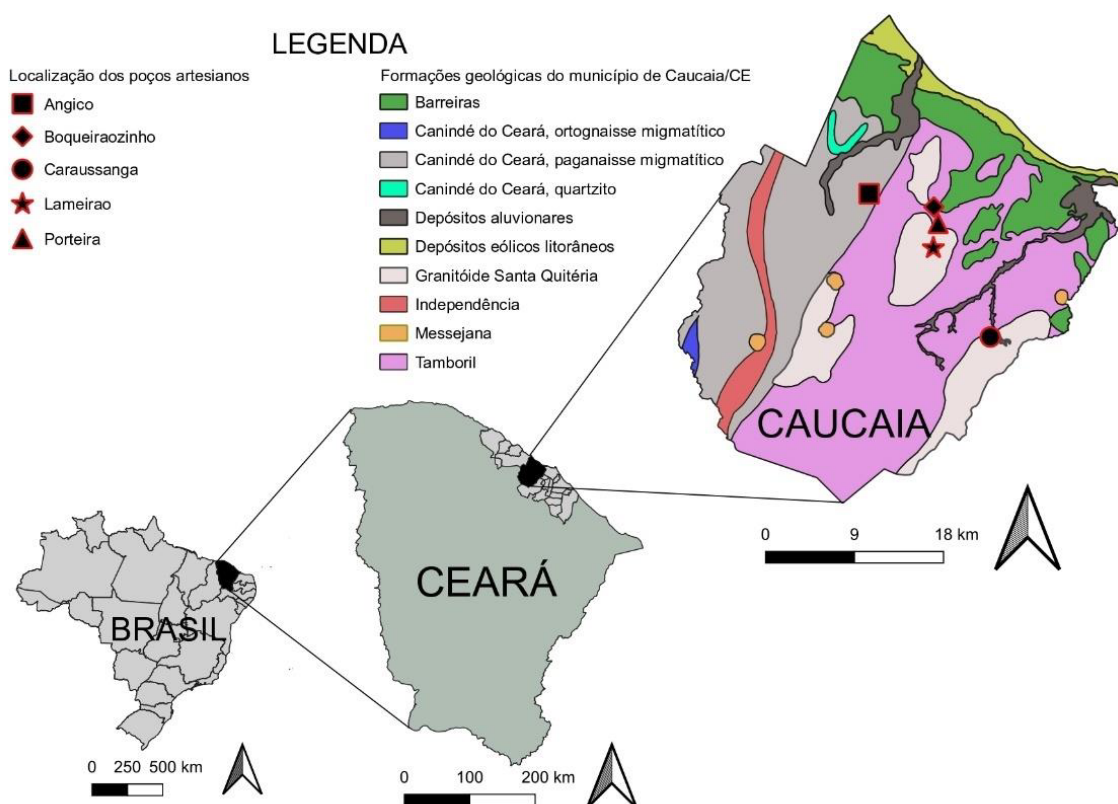
Figura 07 – Localização do Município de Caucaia em relação aos domínios sedimentares e cristalino do estado do Ceará.



Fonte: BRASIL, 2008

Os poços do estudo estavam situados na zona rural do Município de Caucaia – CE que está localizado à Região Metropolitana de Fortaleza (Figura 8). Nos locais em que os poços estão instalados, há dessalinizadores de osmose inversa com vazões entre 400 até 1000L/H que fornecem água tratada para as populações nessas localidades. Em algumas comunidades como Porteira (P₂) e Boqueirãozinho (P₄) é comum a utilização da água bruta dos poços para finalidades domésticas como tomar banho e lavar roupas. Os sistemas de dessalinização das localidades estudadas podem ser visualizados na Figura 9.

Figura 8: Localização da área estudada e dos pontos amostrados no Município de Caucaia – CE (baseado no Atlas da CPRM, 2019)



Fonte: O Autor, 2022

Figura 9 – Sistemas de Abastecimento das localidades estudadas com Poço profundo e Dessalinizador (a) Caraussanga (P1); (b) Porteira (P2); (c) Lameirão (P3); (d) Boqueirãozinho (P4) e (e)Angico (P5)



3.1.1 Condições climáticas

A classificação do clima na região é Aw (Köppen e Geiger), com temperatura média anual entre 26 a 28°C (IPCE, 2017). A Tabela 10 resume alguns dos fatores atmosféricos dos municípios que fazem parte da Bacia Hidrográfica Metropolitana.

Tabela 10 - Aspectos Atmosféricos do Município de Caucaia – CE.

Aspecto	Valores
Temperatura Média Anual	26,8 °C
Média das temperaturas mínimas	22° C
Média das temperaturas máximas	33 °C
Umidade relativa média anual	65%
Período de maior umidade relativa	Março a Maio
Período de menor umidade relativa	Setembro a Novembro
Irradiação Incidente Total	2,73 MJ/m ²
Período de maior insolação	Agosto a Setembro
Período de menor insolação	Fevereiro a Maio
Velocidade média anual dos ventos	3,16 m/s
Período de maior ventania	Julho a Novembro
Período de menor ventania	Janeiro a Junho

Fonte: COGERH (2010).

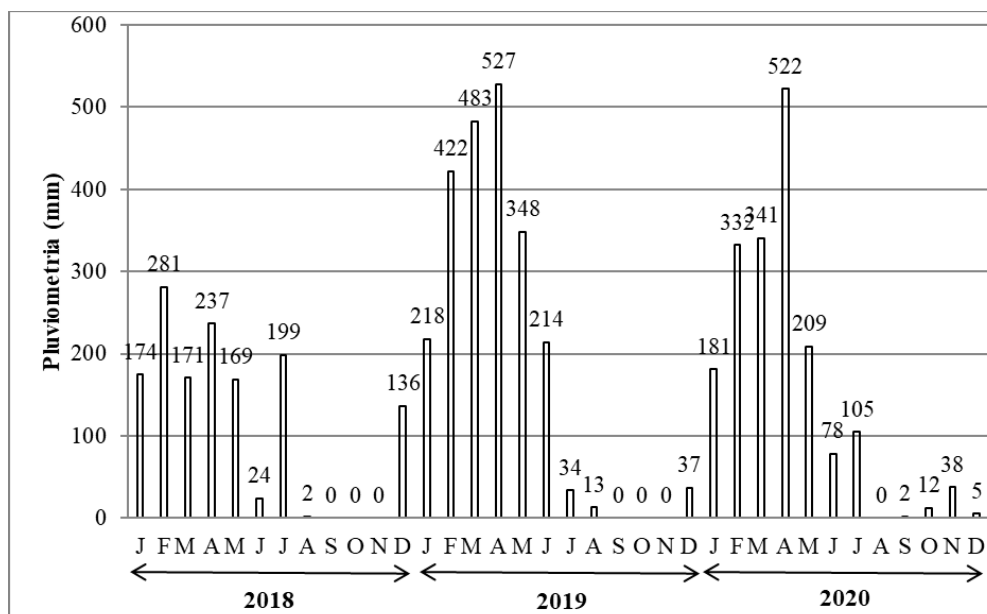
3.1.2 Pluviometria na área

A região de estudo apresenta um regime pluviométrico marcado por intensa irregularidade de chuvas no tempo com baixa dispersão no espaço. Dois períodos distintos são verificados, um seco de baixo índice pluviométrico e outro chuvoso (COGERH, 2011; CPRM, 1998).

O período chuvoso, concentrado de janeiro a junho, apresenta março e abril como os meses de maior média pluviométrica, resultado da presença da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) nesse período do ano, que ocasiona a formação de massas de nuvens no estado, indicando uma alta probabilidade de precipitação no período (TEIXEIRA, 2008; FUNCEME, 2009).

O segundo semestre é marcado por altas pressões atmosféricas e baixa quantidade de fenômenos atmosféricos causadores de chuva, sendo agosto e setembro os meses de menor média pluviométrica (CEARÁ, 2010). A pluviosidade na região de acordo com o Posto Meteorológico de Caucaia (Número 38) situado as margens da BR-222, (FUNCEME, 2021) é mostrada na Figura 10.

Figura 10 – Pluviometria 2018 a 2020 no Posto 38 localizado no Município de Caucaia – CE.



3.1.3 Vegetação

Vinculadas às características naturais locais, a região de estudo é composta predominantemente por vegetação gramíneo-herbácea no litoral, floresta à retaguarda das dunas, misto de caatinga e mata serrana nos tabuleiros e a típica caatinga arbustiva densa.

3.1.4 Recursos hídricos

A Região Hidrográfica é constituída por uma série de bacias independentes onde se destacam as que têm os rios Choró, Pacoti, São Gonçalo, Pirangi, Ceará e Cocó, como coletores principais de drenagem e os sistemas Ceará/Maranguape e Cocó/Coaçu (CEARÁ, 2009)

O município de Caucaia situa-se na região hidrográfica Metropolitana, e seus rios de maior porte são o Ceará e o Cauípe. Os recursos hídricos da região de estudo compreendem recursos superficiais (rios, açudes e lagoas) e subterrâneos (poços tubulares e amazonas).

3.1.4.1 Recursos hídricos superficiais

A bacia Metropolitana apresenta uma área de drenagem de cerca de 15.085 km², 10% do estado do Ceará. As sub-bacias metropolitanas caracterizam-se por apresentarem um volume hidrográfico de pequeno porte e de pouca representatividade, no entanto, importantes por banharem áreas urbanas. Possuem um total de 693 reservatórios (COGERH, 2008), destes, 512 apresentam área superior a 5 ha (FUNCEME, 2008).

No Município de Caucaia os principais rios são o Cauípe, o Anil e o Ceará que corta o município em sua maior extensão, dirigindo-se de sudoeste a Nordeste, com um curso de aproximadamente 50 km. Já os reservatórios Cauípe e Sítios Novos possuem capacidades de acumulação de 126.000.000 m³ e 12.000.000m³, respectivamente (CEARÁ, 2009).

No que tange à qualidade dos recursos hídricos superficiais, de acordo com Ceará (2009), os reservatórios da região são classificados como oligotróficos, mesotróficos e eutróficos. Ressalte-se que essa classificação tende a variar de acordo com o quanto as águas foram renovadas durante o período chuvoso. No quesito salinidade, os reservatórios apresentam águas próprias para o consumo humano (concentração de cloretos inferior a 250 mg/L). Quanto às características de salinidade para irrigação, as águas dos reservatórios classificam-se tanto de salinidade baixa, média e alta. Por fim, os resultados das análises realizadas mostram que estas águas possuem baixo risco de sodicidade.

3.1.4.2 Recursos hídricos subterrâneos

Na Bacia Metropolitana é possível encontrar dois sistemas aquíferos: o das rochas sedimentares (porosos e aluviais) e os das rochas cristalinas (fissurais) (CEARÁ, 2009). Os sedimentos se caracterizam como mais importantes por possuírem uma porosidade primária e, nos termos arenosos, uma elevada permeabilidade, traduzindo-se em unidades geológicas com excelentes condições de armazenamento e fornecimento d'água.

O embasamento cristalino é composto por rochas ígneas ou metamórficas, as quais apresentam espaços intergranulares, praticamente, inexistentes, de forma que o fluxo de água pelas rochas se dá através de fendas e fraturas nas mesmas (BANKS, 2002;

INESP, 2008). Poços situados em embasamento cristalino apresentam, geralmente, baixa produtividade hídrica e águas cloretadas, bicarbonatadas e bicarbonatadas e cloretadas (MENDO, 2009).

Segundo Ceará (2009), a partir dos dados da CPRM, do cadastro de poços da Funceme, Sohidra, Cogerh, DNOCS, Funasa, SDR e empresas privadas, até 2006, mostram a existência de 17.969 pontos d'água, sendo: 16.019 poços tubulares; 1.945 poços amazonas; e 5 fontes naturais. Sendo que no município de Caucaia há o registro de 1774 poços tubulares, 246 poços amazonas, 2 fontes naturais totalizando 2022 pontos de água.

3.1.5 Aspectos Agro-econômicos

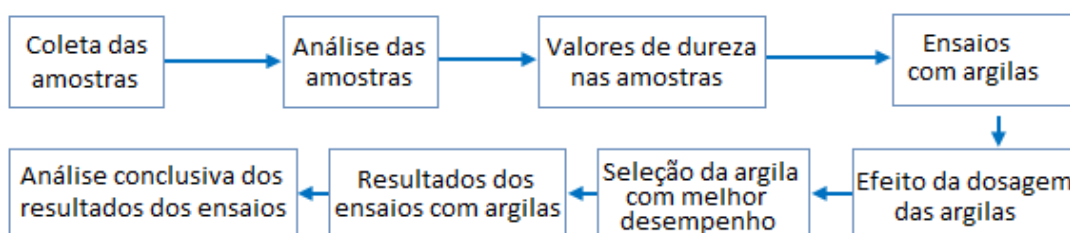
A principal atividade econômica reside no turismo e na agricultura de subsistência de feijão, milho, mandioca monocultura de algodão, cana-de-açúcar, castanha de caju e frutas diversas. Na pecuária extensiva destaca-se criação de bovinos, ovinos, caprinos, suínos e aves. Dados do IBGE (2007) indicam um efetivo bovino de 20.631, um efetivo caprino de 5.806 e um efetivo ovino de 9.291. O município possui uma produção de arroz de 56 ton/ano, 764 ton/ano de feijão e de 954 ton/ano de milho.

O extrativismo vegetal resume-se na fabricação de carvão vegetal e extração de madeiras diversas para lenha e construção de cercas e obtenção de produtos e subprodutos da carnaúba. Na área de mineração, a extração de rochas ornamentais, rochas para cantaria, brita, fachadas e usos diversos na construção civil (gnaiesses, granitos, migmatitos e fonólitos) é bastante desenvolvida. Da mesma forma, a extração de areia, argila e diatomito (utilizados na fabricação de telhas e tijolos), bem como a extração de rocha calcária (utilizada na fabricação de cal), encontram-se difundidas no âmbito do município (IPECE, 2017).

3.2 Dados da pesquisa

A pesquisa foi desenvolvida de acordo com as etapas descritas no fluxograma disposto na figura 11.

Figura 11: Fluxograma das etapas da pesquisa.



Um conjunto de 5 poços, como descrito na tabela 11, serviu como ponto de amostragem para a coleta das águas subterrâneas. Os poços foram escolhidos devido à distância deles em relação à sede do Município de Caucaia devido à facilidade de acesso às zonas rurais em que os poços estão localizados. Os poços encontram-se dispersos na área de estudo, apresentando profundidades variáveis e são caracterizados como do tipo tubular. Eles estão situados sob o tipo litológico cristalino. As três coletas das amostras ocorreram em Setembro de 2018, Dezembro de 2019 e Agosto de 2020 meses caracterizados como quadra seca na região. Isso foi realizado com o intuito de avaliar as condições mais severas em termos de mineralização das águas subterrâneas.

Tabela 11: Dados dos poços profundos em que foram coletadas as águas para o estudo.

Localidade	Latitude	Longitude	Profundidade (m)	Nível Estático (m)	Nível Dinâmico (m)	Vazão (L/H)
Caraussanga (P ₁)	9575374	533047	80,0	2,2	65,4	2.200
Porteira (P ₂)	9586943	526441	85,0	5,5	58,0	3500
Lameirão (P ₃)	9584028	533480	90,0	4,4	35,8	12.000
Boqueirãozinho (P ₄)	9588487	525907	88,0	8,0	64,0	3650
Angico (P ₅)	9591376	512704	72,0	7,0	62,0	2700

Fonte: CEARÁ (2019).

O sistema de abastecimento com dessalinizador da localidade Caraussanga (P₁) fornece água tratada para 30 famílias e a água dessalinizada é utilizada apenas para fins potáveis. Já na comunidade Porteira (P₂) 180 famílias usam diariamente 15.000 litros da água bruta do poço profundo para todas as atividades domésticas, menos para a preparação dos alimentos e na localidade Lameirão (P₃) 30 famílias e uma escola de ensino fundamental com 200 alunos utilizam diariamente 4000 litros da água bruta do poço para finalidades tais como lavagem de roupas, louça, banheiro além de tomar banho, sendo que os dessalinizadores destas duas comunidades encontram-se fora de uso devido a problemas de manutenção dos equipamentos. Na localidade Boqueirãozinho (P₄), são

consumidos 15000 litros/dia da água bruta do poço profundo para tomar banho, lavagem de roupa e utensílios domésticos, dessedentação animal e alguns moradores utilizam a água do poço para irrigar hortaliças em seus quintais. O dessalinizador desta comunidade tem uma capacidade de 1200 litros/hora, porém, devido a problemas de manutenção na estrutura metálica, na bomba booster e no vaso de pressão, a vazão de água tratada é de 700 litros/hora, além do indicativo de incrustações resultam numa baixa eficiência na remoção de sais das membranas, visto que em julho de 2021, o dessalinizador estava fornecendo um permeado com uma concentração média de STD de 650mg/L e na ausência de outras fontes hídricas de melhor qualidade, os moradores dessa localidade permaneciam consumindo esse tipo de água. Na localidade Angico (P₅), 15 pessoas são beneficiadas pela água tratada pelo dessalinizador que possui uma capacidade de produzir 400 litros/hora de permeado.

As amostras obtidas na região de estudo foram submetidas a análises físico-químicas, sendo realizadas no Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LabPOA) do Departamento de Química Analítica da UFC. Os procedimentos dos métodos empregados nas análises estão descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

As amostras de água foram coletadas em 2018, 2019 e 2020 e armazenadas em garrafas plásticas de 2,0 dm³ devidamente limpas e estéreis. Em seguida, todas as amostras foram refrigeradas e transportadas em caixa de isopor (contendo gelo) para análises físico-químicas. Os parâmetros analisados foram o potencial hidrogeniônico (pH), Condutividade elétrica (C.E.) e temperatura (in loco) com sonda multiparamétrica modelo EC-400 da Extech, sódio (Na⁺, mg/L), potássio (K⁺, mg/L) com fotômetro de chama da marca tecnal modelo 910M, Cálcio (Ca²⁺, mg/L), Magnésio (Mg²⁺, mg/L), Dureza total (mg CaCO₃/L), cloreto (Cl⁻, mg/L), carbonato (CO₃²⁻, mg/L), bicarbonato (HCO₃²⁻, mg/L), hidróxido (mg OH⁻/L), Alcalinidade total (mg CaCO₃/L) e Nitratos (mg N-NO₃⁻/L) por titulometria, Sulfato (SO₄²⁻, mg/L) com turbidímetro da Hanna modelo HI98703, Ferro (mg Fe²⁺/L) com multiparâmetro da Hanna modelo HI 83200 e Fosfatos (mg PO₄²⁻/L) com espectrofotômetro UV/VIS - Mettler Toledo modelo GT7229 segundo as recomendações de Eaton et al. (2005).

3.3 Análise Hidroquímica e de qualidade

A avaliação das águas subterrâneas foi dividida em quatro etapas. Primeiramente foi realizada a análise hidroquímica, a confiabilidade dos resultados foi avaliada através do balanço iônico, em seguida foi realizada a verificação da conformidade das águas com a Portaria GM/MS nº 888/2021 e a Resolução CONAMA 369/2008. Também foram utilizados diagramas de Piper e de Gibbs, índices de estabilidade para caracterização dessas águas subterrâneas em relação ao potencial corrosivo e incrustativo. Na última etapa, foi realizada a verificação dos índices e razões iônicas voltados para irrigação visando a viabilidade de utilização dessas águas subterrâneas para fins agrícolas.

Foi utilizado o software *Diagrammes* para a plotagem dos diagramas de Piper, Gibbs, RAS, %Na e IP. Os resultados das análises hidroquímicas também foram submetidos a testes de estatística multivariada. A distinção entre os parâmetros no período de estudo entre os poços avaliados e os parâmetros físico-químicos foi verificada a partir de teste de análise de variância paramétrico (ANOVA) e não paramétrico (Kruskal-Wallis), a fim de determinar a ocorrência de diferenças estatisticamente significativas entre os dados.

A análise de componentes principais (ACP) foi aplicada aos dados para avaliar as associações entre as variáveis físico-químicas na qualidade das águas. Nas análises estatísticas utilizou-se o software PAST. Os dados utilizados foram normalizados para padronização e escalonamento dos dados de diversas ordens de grandeza e unidades específicas de medida, em valores compatíveis, passíveis de comparação (Moita Neto e Moita, 1998). Utilizou-se o pacote estatístico SPSS 15.0 no coeficiente de correlação, nas análises de componentes principais e análise de agrupamento.

3.4 Experimentos de Adsorção

Inicialmente avaliou-se a faixa de dureza total (titulometria de complexação - APHA, 2017) das amostras de água subterrâneas dos poços do estudo para preparação de uma solução sintética contendo carbonato e cálcio para os ensaios de adsorção baseada nas concentrações de dureza total encontradas nas amostras de água subterrânea.

Os adsorventes utilizados nos experimentos pertencem a dois tipos de argila: do grupo das esmectitas ou montmorilonita (Argila Verde Lodo Cálcica – VLC; Argila Sódica – AS; Argila Verde Brasil – AVB; e Argila Férrica – AF e argila do tipo fibrosa

(Argila Atapulgita – ATA) que foram gentilmente doadas pela empresa Bentonisa situada no estado da Paraíba.

Em seguida, foi realizado um estudo pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ}) das cinco argilas conforme metodologia proposta por Ponnusami et al. (2009). Em que 0,05g do material adsorvente foram adicionados a 20 mL de solução NaCl 0,1 mol.L⁻¹. Os valores de pH inicial foram ajustados (com HCl 0,1N ou NaOH 0,1N) para 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11. As misturas foram agitadas durante 24h a 250rpm. Os valores de pH final das soluções foram determinados utilizando o medidor de pH TEC- 5 (Tecnal). O valor de pH_{PCZ} foi obtido a partir do gráfico $pH_i - pH_f$ versus pH_i . Portanto, o valor de pH_{PCZ} é estimado quando $pH_i - pH_f$ é igual a zero.

Nas condições experimentais avaliadas foram usadas concentrações de argilas variando entre 0,25g até 1,00g em 50mL de solução sintética com dureza total de 1000 mg CaCO₃/L. Alíquotas de solução sintética de Cálcio (expresso como CaCO₃) foram submetidas a ensaios de adsorção durante 24h em mesa agitadora a 200rpm de agitação, temperatura ambiente (28±2°C) e pH 6,0 para avaliar o desempenho das argilas na remoção de dureza total. Após o intervalo de tempo adequado, as amostras foram centrifugadas a 5000rpm durante 5min, sendo o sobrenadante filtrado em membrana de 0,45µm, para analisar a concentração de dureza total remanescente por titulometria de complexação (APHA, 2005). A temperatura e o pH antes e após os ensaios em batelada também foram medidos. A eficiência de remoção (%) de Dureza total (DT, mgCaCO₃/L) nos ensaios foi calculada através da seguinte equação:

$$\%Remoção = \frac{(C_i - C_e) \times 100}{C_i} \quad (22)$$

Em que: C_i é a Concentração inicial do adsorvato (DT, mg CaCO₃/L); C_e é a Concentração do adsorvato no equilíbrio (DT, mg CaCO₃/L).

Os experimentos, para estimar a capacidade de adsorção das argilas, foram realizados em triplicata, com Erlenmeyers de 125mL contendo massa do adsorvente e 50 mL de solução sintética mono-elementar com concentração de DT de 1000mg CaCO₃/L, em pH 6,0 mantidos sob agitação e à temperatura ambiente (28±2°C) durante 24 h. A capacidade de adsorção do adsorvente, q_e (mg CaCO₃/g do adsorvente) foi determinada com base na diferença de concentração de dureza total na forma de CaCO₃, usando-se a Equação 23.

$$qe = \frac{(Co-Ce)V}{m} \quad (23)$$

Em que: q_e é a capacidade de adsorção (mg/g), C_o é a concentração inicial do adsorvato (mg/L), C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L), V é o volume da solução (L), m é a massa do adsorvente (g).

Os dados experimentais do adsorvente, que apresentaram o melhor desempenho em termos de remoção de dureza total, foram utilizados para construção das isotermas de adsorção, conforme os modelos de Langmuir (Equação 19) e Freundlich (Equação 20), que foram empregados para prever a capacidade máxima de adsorção do material, bem como o ajuste aos dados experimentais pelo método não linear.

3.4.1 Estudo do efeito de dosagem

Todas as argilas utilizadas nos experimentos apresentaram granulometria entre 150 e 250 μ m. O efeito da concentração do adsorvente na remoção de DT foi avaliado para concentrações de adsorvente por 24h em 0,25g, 0,50g, 0,75g e 1,00g à temperatura ambiente (28 \pm 2 $^{\circ}$ C), com solução de DT de 1000 mg CaCO₃/L e pH 6,0. Foram adicionadas para cada concentração de argila 50 mL de uma solução 1000mg CaCO₃/L e mantidas sob agitação durante 24h. Tal concentração foi escolhida por representar um valor médio de dureza total das amostras dos poços profundos escolhidos. Em seguida, determinou-se a capacidade de adsorção da argila, de acordo com a Equação 23.

3.4.2 Estudo do tempo de adsorção

O estudo do tempo de adsorção foi conduzido em sistema de batelada, como segue: Em erlenmeyers de 125 mL contendo 1,00 g do adsorvente foram adicionados 50 mL de solução sintética de dureza total 1000mg CaCO₃/L, em pH 6,0, sob agitação constante 200rpm. Em intervalos pré-determinados (5min, 10min, 30min, 60min e 120min) as amostras dos erlenmeyers correspondentes foram centrifugadas, filtradas e

suas concentrações residuais determinadas por titulometria de complexação. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e à comparação de médias com base no teste de Tukey (p limite = 0,05).

3.4.3 Experimento de Ativação Química das Argilas

As ativações químicas (básica e ácida) foram realizadas nas amostras de argilas naturais (AS, AF, AVB, VLC). Para ativação ácida colocaram-se as amostras em contato com solução de HCl 1,0 mol.L⁻¹ sob agitação magnética por 1 hora, sendo posteriormente filtrada, lavada com água destilada até que o efluente da lavagem das argilas atingisse um pH constante, para que então as argilas fossem secadas a temperatura de 100°C em estufa para ser posteriormente ocorrer a pulverização com almofariz e pistilo. Já para ativação básica foi feito o mesmo procedimento sendo que utilizando solução de NaOH 1,0 mol.L⁻¹. Para a ativação química salina foi utilizada solução de NaCl 1,0 mol.L⁻¹ em condições semelhantes as descritas anteriormente. Após os ensaios de adsorção com as argilas ativadas quimicamente, os resíduos das argilas eram colocados em estufa durante 2h a 100°C. Em seguida, as argilas eram pulverizadas e novamente ativadas quimicamente como descrito anteriormente. Esse procedimento foi repetido com o intuito de avaliar a possibilidade de reutilizar as argilas no abrandamento de águas duras. Quando ocorresse uma redução significativa na eficiência da argila em remover dureza total, essa argila não seria mais utilizada nos ensaios de adsorção.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Balanço Iônico

O balanço iônico (BI) das águas dos cinco poços profundos foram avaliadas através do erro prático que segundo Eaton (2005) é o cálculo do erro das análises sendo utilizado para confirmar a consistência dos resultados das análises laboratoriais. Para o presente estudo, os resultados do erro prático foram inferiores a 10% em todos os períodos estudados, com valores de: Caraussanga – P₁ (-1,8% a 4,6%), Porteira – P₂ (< 0%), Lameirão – P₃ (< 0%), Boqueirãozinho – P₄ (< 0%), Angico - P₅ (-6,3% a 2,9%).

Schoeller (1962) e Weight (2000) admitem ideal o erro do balanço iônico inferior a 5%. Entretanto, valores abaixo de 10% são apontados como aceitáveis para que a análise possa ser considerada analiticamente correta (Feitosa e Manoel Filho, 2000). Os dados físico-químicos são representativos das águas analisadas, tendo em vista os desvios de eletroneutralidade são considerados ideais (< 5,0%). Nos poços P₂, P₃, P₄ e P₅ ocorreu uma predominância de erros práticos negativos, indicando um maior número de ânions em relação aos cátions.

4.2 Composição Química das águas subterrâneas

Os resumos dos valores médios dos resultados da composição química das águas da região de estudo são apresentados na Tabela 12 que contém as concentrações dos componentes químicos das águas subterrâneas, além dos limites máximos admissíveis de cada constituinte propostos pelo Ministério da Saúde (Portaria GM/MS nº 888/2021). É importante ressaltar que a referida Portaria não leva em consideração os parâmetros Condutividade Elétrica e a concentração dos íons K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻ e CO₃²⁻ na análise da qualidade de águas de substrato.

De maneira geral, ocorre uma grande variabilidade na composição química na água dos poços, como indica a Tabela 12. Foram obtidos elevados valores de desvio padrão e coeficiente de variação para a maioria dos parâmetros analisados (exceto pH), resultado da grande variação da concentração dos componentes químicos de um poço para outro, o que demonstra uma enorme complexidade dos processos associados a

composição química das águas de cada poço que estão situados numa região de transição (formação barreiras).

Para o período de setembro de 2018, os valores de pH variaram entre 7,5 e 7,8, com um valor médio de 7,7. Em dezembro de 2019, o pH médio verificado foi de 7,3 com um mínimo de 7,0 e um máximo de 7,7. Já em agosto de 2020 o valor médio do pH foi de 7,1 com uma variação entre 6,8 e 7,5. Os dados indicam um caráter moderadamente alcalino das amostras de água e que o pH de todas as amostras estavam de acordo com o limite mínimo de permissibilidade de pH determinado pela Portaria 888/2021 (6,0 – 9,0). A análise de anova para os resultados de pH para três períodos estudados indicou uma ligeira diferença ($p < 0,05$) entre o pH das amostras e o teste de Tukey demonstrou que o pH do período de agosto de 2020 é diferente dos demais períodos (setembro/2018 e dezembro/2019). Este fato sugere uma relação com a quadra chuvosa dos períodos em que foram realizadas as coletas, pois o aporte da água da chuva (2019 e 2020) provavelmente causou a redução do pH das águas subterrâneas visto que as águas pluviais normalmente apresentam um pH ligeiramente mais ácido promovendo um efeito de diluição dos íons bicarbonatos.

Os Sólidos Totais Dissolvidos (STD) se referem ao total de constituintes orgânicos e inorgânicos dissolvidos na água, tendo origem relacionada a vários processos naturais e antropogênicos (DEVESA et al., 2018). As amostras estudadas apresentaram elevados valores de STD, a média para os três períodos avaliados foram de 3046, 2823 e 2455mg/L, respectivamente. Mesquita et al. (2016) comentam que a salinidade das águas subterrâneas é alta na maior parte do Estado do Ceará, provocada por processos físicos e geoquímicos que dependem de parâmetros como temperatura, geologia e estratigrafia. Nur et al. (2012a) identificaram a relação entre sistemas de fluxos subterrâneos e as fácies químicas. No trabalho de Nur et al. (2012b) foi constatado que o sistema de fluxo é complexo e influencia a variabilidade espacial natural da química nas águas subterrâneas em escala regional e local.

Tabela 12 - Resumo dos parâmetros químicos das águas dos poços profundos.

Período	Poço	pH	HCO ₃ ⁻	Alcal. Total	CE	DT	DT - NC	STD	T _{urb}	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
set/18	P ₁ - Carausanga	7,85	913,6	748,8	4377	861,9	113,1	2920	1,5	892,0	18,5	83,7	43,5	1139,0	71,3	8,4
set/18	P ₂ - Porteira	7,54	428,7	351,4	5080	1473,4	1122,0	2960	0,2	835,6	10,1	155,9	72,3	1746,6	138,9	3,5
set/18	P ₃ - Lameirão	7,82	1311,6	1075,1	8080	2051,9	976,7	4620	0,2	1621,8	11,0	179,9	106,8	2911,2	16,4	3,3
set/18	P ₄ - Boqueirão	7,50	410,0	336,1	2813	739,6	403,5	1860	0,2	493,0	5,2	75,7	36,7	929,8	21,6	0,7
set/18	P ₅ - Angico	7,72	937,4	768,3	5727	784,5	16,1	2870	0,2	1112,8	11,0	53,3	32,0	1621,0	7,7	0,7
dez/19	P ₁ - Carausanga	7,31	129,3	106,0	4540	337,6	231,6	2370	1,5	845,3	3,3	112,2	3,8	1234,6	91,9	8,2
dez/19	P ₂ - Porteira	7,31	73,2	60,0	5510	546,6	486,6	2876	0,2	750,5	14,0	171,0	8,0	1554,5	115,2	15,4
dez/19	P ₃ - Lameirão	7,25	183,0	150,0	8350	770,9	620,9	4359	0,2	1398,3	10,5	173,7	22,5	2554,2	29,9	2,5
dez/19	P ₄ - Boqueirão	6,98	65,9	54,0	2935	276,6	222,6	1532	0,2	434,5	5,9	83,7	4,5	829,7	36,9	6,0
dez/19	P ₅ - Angico	7,66	134,2	110,0	5710	546,6	436,6	2981	0,2	948,0	19,0	171,9	7,8	1759,5	11,9	4,7
ago/20	P ₁ - Carausanga	6,95	548,6	449,6	3300	520,0	70,4	1723	0,5	870,0	4,0	26,7	30,2	1066,3	90,0	10,1
ago/20	P ₂ - Porteira	7,15	269,3	220,7	4100	942,2	721,5	2140	0,4	800,0	20,0	41,9	55,8	1436,2	119,9	2,6
ago/20	P ₃ - Lameirão	7,48	746,1	611,6	7920	1282,2	670,6	4134	1,0	1521,8	16,0	76,6	72,7	2272,4	102,0	7,9
ago/20	P ₄ - Boqueirão	6,77	248,4	203,6	2089	440,0	236,4	1090	0,3	490,0	8,0	16,9	26,5	753,1	39,0	1,3
ago/20	P ₅ - Angico	7,48	458,5	375,8	6110	1295,6	919,7	3189	0,7	1453,0	27,0	21,4	82,8	2103,8	39,0	4,3
Portaria GM/MS nº 888/2021		6,0 - 9,0	-	-	-	300	-	500	1	200	-	-	-	250	250	10

Fonte: O autor. DT – Dureza Total, DT – NC: Dureza Total Não Carbonatada, STD: Sólidos Totais Dissolvidos. Todos os parâmetros estão em mg/L, exceto pH (unidades), CE (µS/cm) e DT, DT-NC e Alcalinidade total (mg CaCO₃/L). a) Portaria GM/MS nº 888 (BRASIL, 2021). b) Resolução CONAMA 369/2008 (BRASIL, 2008).

Conforme a Resolução CONAMA nº 357/2005, águas podem ser classificadas de acordo com a quantidade de Sólidos Totais Dissolvidos nelas presentes. A Tabela 13 traz a classificação apresentada pela resolução.

Tabela 13 – Classificação de águas com base na concentração de sólidos totais dissolvidos.

Classificação	Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)
Água Doce	$\leq 0,5 \text{ ‰}$
Água Salobra	$0,5 \text{ ‰} - 30\text{‰}$
Água salina	$> 30\text{‰}$

Fonte: BRASIL (2005).

De acordo com esta classificação, todas as amostras dos poços estudados apresentam águas do tipo salobra (500 – 30.000mg/L) e de acordo com a Portaria 888/2021, elas estão desconformes quanto ao limite de STD (<500mg/L). A análise de anova não indicou diferença estatística entre as amostras dos poços nos períodos estudados ($p > 0,05$) demonstrando que em relação ao teor de STD elas pertencem ao mesmo grupo de águas.

A condutividade elétrica, juntamente com os sólidos totais dissolvidos, é o parâmetro que melhor expressa a salinidade das águas, se trata da medida da habilidade de um material em conduzir eletricidade, também sendo entendida como uma medida indireta da quantidade de substâncias ionizáveis na água (COSTA *et al.*, 2006; RAO *et al.*, 2012; SHARMA, *et al.*, 2013).

Foi possível perceber uma imensa variação nos valores de condutividade elétrica dos poços, porém todos apresentaram elevados valores em todos os períodos de estudo, P₁ (4072uS/cm), P₂ (4896 uS/cm), P₃ (8116,67uS/cm), P₄ (2612 uS/cm) e P₅ (5849 uS/cm). Na localidade Lameirão (P₃) foram encontrados resultados de condutividade elétrica de 8.350 (uS/cm). Isto é preocupante, pois cerca de 50 famílias utilizam esse tipo de água para atividades domésticas como tomar banho e lavar roupa, visto que não há outra fonte hídrica na região. As pessoas dessa localidade relataram que irritações na pele são recorrentes entre aqueles que utilizam a água bruta do poço para tomar banho. Além disso, alguns moradores da localidade Boqueirãozinho (P₄) afirmaram utilizar esse tipo de água para cultivos em suas propriedades.

Apesar de não ser um parâmetro contido na Portaria nº 888/2021, elevados valores de condutividade elétrica podem representar riscos à agricultura e à indústria, águas com salinidade superior à 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$ podem ser utilizadas em práticas agrícolas, mas práticas especiais de controle devem ser aplicadas em tais locais (EMBRAPA, 2001).

O aproveitamento da água salobra para irrigação, como alternativa à água doce, é, portanto, bastante desafiador. Se usado de forma inadequada, o uso de água salobra pode produzir graves ameaças à produção agrícola (HASSANLI E EBRAHIMIAN, 2016).

As águas da região estudada são fortemente mineralizadas, principalmente com cloreto e sódio. As variações de sódio foram entre 493 e 1621mg/L em 2018, de 434 a 1398 mg/L em 2019 e de 490 a 1521mg/L em 2020. Já em relação ao cloreto as variações foram de 929 a 2911mg/L em 2018, de 829 a 2554mg/L em 2019 e de 753 a 2272mg/L em 2020. De acordo com anova não houve diferença estatística entre os períodos estudados ($p > 0,05$) para as concentrações de sódio e cloreto indicando que as águas desses poços pertencem ao mesmo grupo de águas. Contudo, todos os poços apresentam concentrações de Na^+ e Cl^- muito superiores aos limites máximos permitidos, 200mg Na^+/L e 250mg Cl^-/L , pela Portaria 888/2021.

As elevadas concentrações de sódio e cloreto são preocupantes. O consumo excessivo de sódio é um dos principais fatores de risco para a hipertensão arterial e também está associado a doenças como acidentes vasculares cerebrais e doenças renais (SARNO *et al.*, 2013). Hounslow (1995) já indicava a relação entre doenças do sistema circulatório e o consumo de água com elevadas concentrações de sódio.

Os teores de cálcio variaram entre 53,3 e 180,0mg CaCO_3/L no período de setembro de 2018. Já em dezembro de 2019 a variação permaneceu entre 83,7 e 173,7mg CaCO_3/L e em agosto de 2020, as concentrações de cálcio oscilaram entre 30,2 e 82,8mg CaCO_3/L . Os resultados da anova ($p < 0,05$) sugerem uma diferença estatística entre as águas subterrâneas no período estudo e através do teste de tukey os teores de cálcio de agosto de 2020 são diferentes dos demais sugerindo mais uma vez que a quadra chuvosa mais intensa no período que antecedeu a coleta de 2020 foi um fator importante na diluição desse cátion e que de acordo com os resultados os teores mais elevados de cálcio foram encontrados em dezembro de 2019, momento caracterizado pelo final da

quadra seca em que ocorre uma maior concentração dos constituintes minerais das águas subterrâneas.

As concentrações de magnésio indicam uma diferença estatística das águas subterrâneas de dezembro de 2019 para os outros períodos estudados de acordo com anova ($p < 0,05$). Em relação à dureza total das amostras, as águas dos poços são consideradas muito duras ($DT > 300 \text{ mg/L CaCO}_3$) e estão com os valores muito superiores aos estabelecidos pelo Ministério da Saúde determinado pela Portaria 888/2021 ($< 300 \text{ mg/L CaCO}_3$) representando risco sanitário ao consumir essa água sem o devido tratamento.

Estudos indicam que o aumento da dureza total (Ca^{2+} e Mg^{2+}) foi associada a vários impactos ambientais, de saúde e econômicos. Geralmente causa incrustações nas tubulações, bem como nos aquecedores de água que resultaram em complicações e efeitos adversos no desempenho desses equipamentos. A deposição de Ca^{2+} e Mg^{2+} na forma de camadas de carbonato com espessura de mais de 1 mm dentro das máquinas causam um aumento no consumo da energia em 12% e uma queda significativa na sua eficiência (ALGHAMDI et al., 2019; SZYMANEK et al., 2020). Isto é um indicativo de que entre os problemas relacionados à manutenção dos dessalinizadores de osmose reversa, as incrustações de origem inorgânica (scaling) resultado dos elevados teores de dureza total das águas subterrâneas, reduzam a vazão dos equipamentos e comprometam a superfície das membranas, prejudicando o adequado funcionamento dos dessalinizadores.

As concentrações de dureza não carbonática variaram entre 16 e $1122 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ em 2018, entre 222 e $620 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ em 2019 e de 70 a $720 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ em 2020. Em relação as amostras de 2018, é possível perceber que de maneira geral houve uma redução da concentração da dureza permanente nos anos de 2019 e 2020. Isto pode estar associado ao efeito de diluição das concentrações dos íons de cálcio devido ao aporte das águas pluviais durante à quadra chuvosa.

No setor de tratamento de água, a literatura indica que entre os problemas mais estudados no processo de dessalinização estão àqueles relacionados principalmente à incrustação e vida útil das membranas (GOH et al., 2018). Por esse motivo, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas com o intuito de fornecer um pré-tratamento adequado para minimizar o risco de incrustações e a precipitação de sais que reduzem a vida útil e o desempenho das membranas (BENITO et al., 2017).

As cinco localidades estudadas possuem dessalinizadores de osmose reversa que frequentemente precisam receber manutenção devido aos elevados teores de sais da água bruta dos poços profundos. Logo, é necessário implantar alternativas visando o pré-tratamento da água bruta, pois caso contrário a frequência de manutenção dos dessalinizadores dessas comunidades provavelmente irá aumentar mais que o necessário gerando custos financeiros elevados devido a saturação das membranas dos equipamentos. Sendo estes equipamentos dessalinizadores de osmose reversa a única alternativa para fornecimento de água tratada nessas localidades, essa situação é extremamente crítica do ponto de vista sanitário e ambiental, pois colabora negativamente para o aumento da escassez hídrica da região.

O nitrato é a principal forma de nitrogênio que ocorre em águas superficiais e subterrâneas, podendo ser derivado de origem natural ou antropogênica, sendo a última mais relevante, pois ocorre na forma de despejos domésticos, industriais e decorrentes de atividades agrícolas (CONCEIÇÃO *et al.*, 2014; PALADINO *et al.*, 2018). Os resultados indicaram concentrações de nitrato superiores ao limite estipulado (10mg/L) em apenas um dos poços (P₂ – dezembro de 2019), para os respectivos períodos de estudo. Sperling (2014) comenta que o consumo de águas com elevados teores de nitrato está associado a doenças como metemoglobinemia (Síndrome do bebê azul). Isto é bastante crítico, pois na comunidade Porteira (P₂) cerca de 180 famílias utilizam a água bruta desse poço para finalidades domésticas.

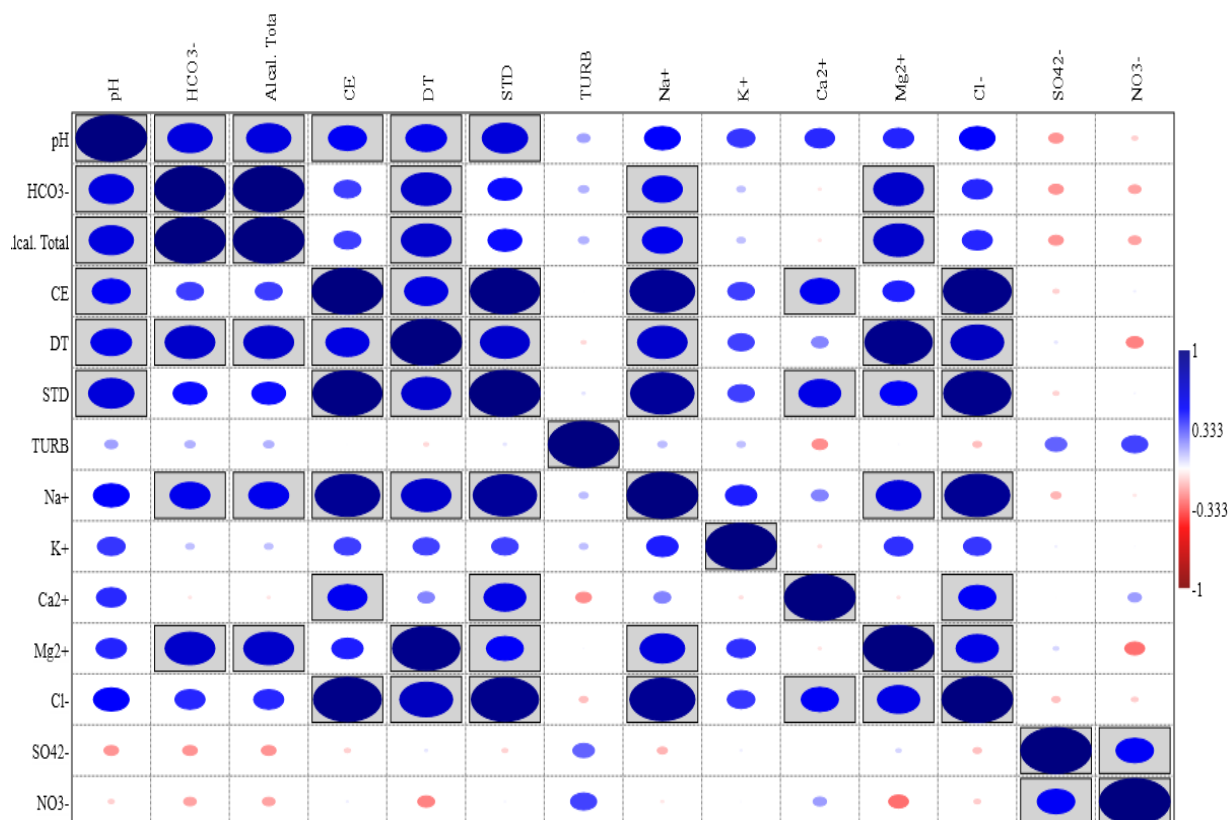
A análise de correlação é um método empregado para estudar a possível associação entre duas variáveis contínuas. Nesse sentido, o coeficiente de correlação de Pearson (r) mede o grau de correlação linear entre duas variáveis quantitativas, podendo variar de -1 a 1, em que valores absolutos altos indicam uma melhor dependência estatística linear entre as variáveis (BERMUDEZ-EDO; BARNAGHI; MOESSNER, 2018). Dancey e Reidy (2013) apontam que valores de correlação (r) entre 0,10 e 0,30 são considerados como fracos; valores de r entre 0,40 e 0,60 como moderados; e valores de r entre 0,70 e 1,0 como fortes.

A matriz de correlação (Figura 12) dos resultados dos parâmetros físico-químicos dos poços profundos no período de estudo indica os valores significativos com $p < 0,05$. Observa-se que dos 119 pares de coeficiente de correlação apenas 10% apresentam valores significativos. Destes, apenas 7% são considerados como indicativos de uma

correlação forte ($0,7 \leq |r| \leq 1,0$). O restante, aproximadamente 3%, está no intervalo de correlação moderado ($0,4 \leq |r| \leq 0,6$).

A matriz de correlação (Figura 12) mostra que a condutividade elétrica possui forte correlação com os sólidos totais dissolvidos, sódio e cloreto indicando a influência desses parâmetros na salinidade das águas da região. A dureza total apresentou forte correlação com o magnésio, sendo este um dos principais responsáveis pelos elevados teores de dureza total nas águas. Também houve uma forte correlação entre os íons de sódio e cloreto, indicando que eles são provenientes da dissolução dos minerais presentes na formação geológica da região.

Figura 12 – Matriz de correlação dos parâmetros físico-químicos dos poços profundos.

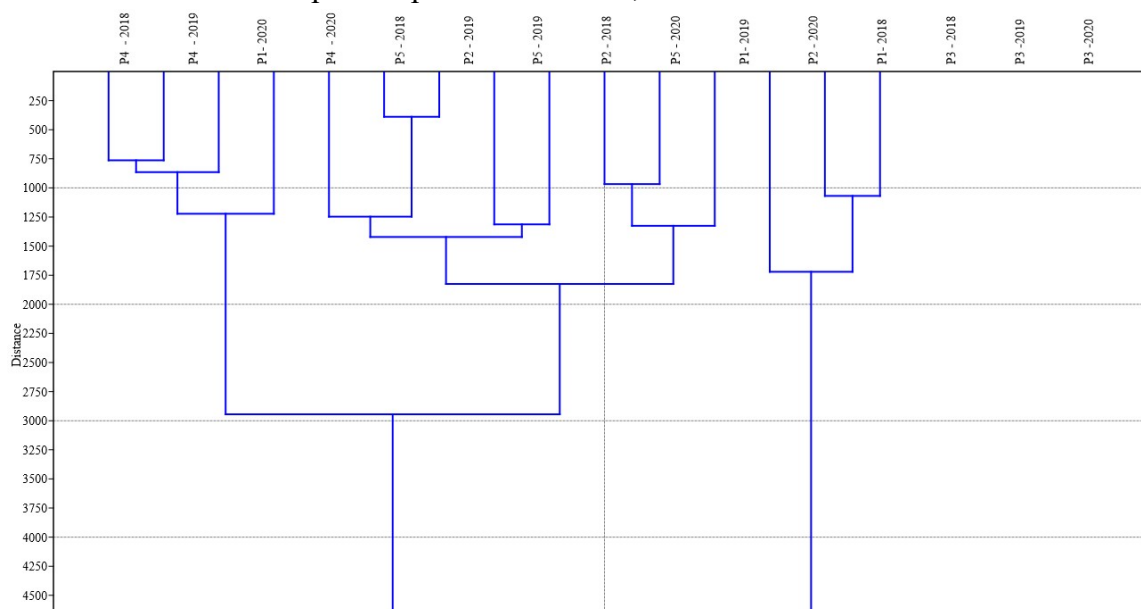


Na análise de agrupamentos (*cluster analysis*) a similaridade entre duas amostras pode ser expressa com uma função da distância entre os dois pontos representativos destas amostras no espaço dimensional (MOITA NETO; MOITA, 1998; VEGA et al., 1998). A técnica de agrupamento interliga as amostras por suas associações, produzindo um dendrograma onde as amostras semelhantes, segundo as variáveis

escolhidas, são agrupadas entre si, sendo que quanto menor a distância entre os pontos, maior a semelhança entre as mesmas.

Os dados de qualidade físico-química dos poços profundos para os três períodos estudados (2018, 2019 e 2020) foram submetidos à técnica de clusterização. A partir dessas informações (Figura 13), foi possível concluir que nos anos de 2018, 2019 e 2020 o poço P₄ forma um agrupamento com o Poço P₁ - 2020 devido à proximidade dos valores encontrados para os parâmetros CE, STD e sódio enquanto os poços P₁-2018, P₁-2019, P₂ e P₅ apresentaram valores intermediários para os atributos físico-químicos avaliados formando um outro agrupamento. Já o poço P₃ foi o que apresentou as águas mais mineralizadas formando um agrupamento isolado. No período de 2020, é possível perceber que ocorreu uma redução, principalmente, dos valores de CE, STD, sódio e cloreto nos poços P₁ e P₂ fazendo com que eles formassem um agrupamento juntamente com o poço P₄. Contudo, no poço P₅ houve um incremento na concentração dos cátions e ânions em relação aos anos anteriores enquanto aconteceu uma redução da concentração dos cátions e ânions no poço P₃ considerando os anos anteriores o que ocasionou a formação de um agrupamento (P₃ e P₅) no ano de 2020.

Figura 13 – Clusters dos parâmetros físico-químicos das amostras de água subterrânea para os períodos de 2018, 2019 e 2020.



Bengraine Marhaba (2003) definem a Análise de Componentes Principais (ACP) como um método indicado para a análise de variações espaciais e temporais da qualidade de água como também para o estudo das possíveis relações entre uso e

ocupação do solo e qualidade de água. O método das componentes principais consiste essencialmente em reescrever as coordenadas das variáveis em outro sistema de eixo mais conveniente para a análise dos dados. Em outras palavras, as n-variáveis originais geram, por meio de suas combinações lineares, n-componentes principais, cuja principal característica, além da ortogonalidade, é que são obtidas em ordem decrescente de máxima variância (ANDRADE et al., 2007) Após a realização da ACP, fez-se a análise das variáveis que explicavam 70 % dos resultados obtidos na análise de componentes principais.

Fez-se uma análise de componentes principais (ACP) para verificar quais variáveis físico-químicas mais explicam as variações dos dados entre os diferentes pontos de amostragem e períodos de observação, permitindo visualizar as variações na qualidade da água subterrânea avaliadas no espaço e no tempo. Para realização da análise de componentes principais (ACP) foi feito o escalonamento dos dados de qualidade de água dos poços profundos para cada variável através do método *z-scores*. Durante a avaliação de ACP, os componentes PC1 (46,9%), PC2 (13,75%) e PC3 (11,47%) explicam aproximadamente 70% da variância acumulada nos dados. Para o componente PC1 as variáveis discriminantes em sua formação apresentaram as seguintes cargas: CE (0,317), dureza total (0,326), STD (0,335), sódio (0,325) e cloretos (0,333) sendo estes os principais parâmetros relacionados à variação da qualidade da água. Na tabela 14 estão os resultados das cargas dos 3 principais componentes da ACP.

Tabela 14 - Resultados das cargas dos 3 principais componentes da ACP dos poços profundos estudados (2018, 2019, 2020).

	PC 1	PC 2	PC 3		PC 1	PC 2	PC 3
<i>pH</i>	0.26596	-0.086975	0.067128	<i>Turbidez</i>	0.0011172	-0.068911	0.6172
<i>Temperatura</i>	0.26977	0.074624	-0.059609	<i>Na⁺</i>	0.32492	0.038555	0.060713
<i>HCO₃⁻</i>	0.24873	-0.42957	0.12815	<i>K⁺</i>	0.18257	0.080669	0.12431
<i>Alcal. Total</i>	0.24873	-0.42957	0.12815	<i>Ca²⁺</i>	0.14372	0.43965	-0.16502
<i>CE</i>	0.31689	0.24156	-0.025662	<i>Mg²⁺</i>	0.28501	-0.22965	0.081111
<i>DT</i>	0.32613	-0.11273	0.012757	<i>Cl⁻</i>	0.33357	0.18843	-0.10459
<i>DT - NC</i>	0.23757	0.22035	-0.094094	<i>SO₄²⁻</i>	-0.039294	0.2539	0.48736
<i>STD</i>	0.33558	0.19414	0.0062842	<i>NO₃⁻</i>	-0.057623	0.31899	0.51675

*CE – condutividade elétrica, DT – Dureza total, DT-NC – dureza total não carbonática,

STD – Sólidos totais dissolvidos.

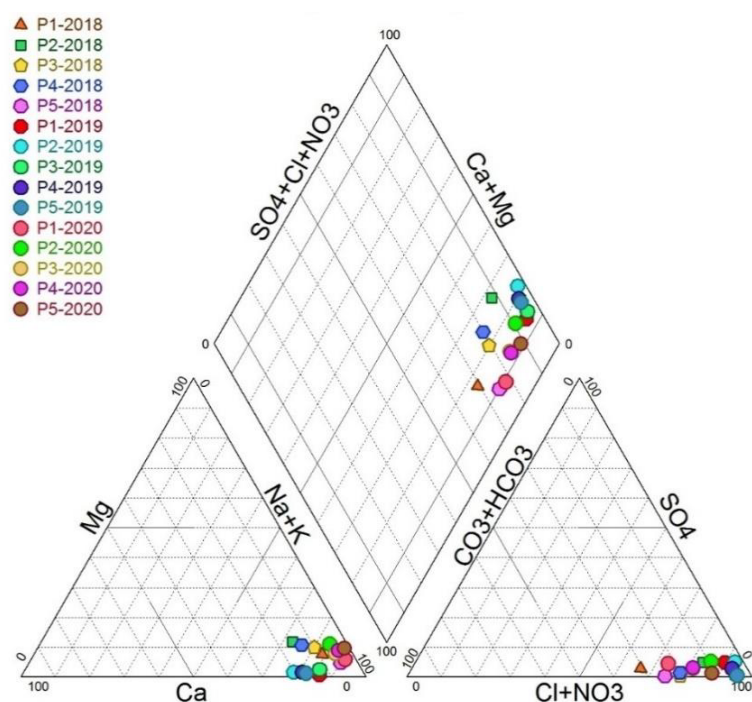
4.3 Diagrama de Piper dos Poços

As águas dos poços avaliados foram quimicamente classificadas através do diagrama de Piper, como ilustra a Figura 14.

As águas dos poços são classificadas como cloretadas sódicas havendo um predomínio aniônico de águas cloretadas. Os resultados preliminares apontam que não foram verificadas variações temporais significativas com relação aos ânions presentes nas águas de um período para o outro, o que indica uma estabilidade iônica do cloreto (Cl^-) nas águas das regiões estudadas.

A presença de íons cloreto em águas de aquíferos cristalinos é uma característica comum em regiões semiáridas, estando associada aos efeitos de sais cíclicos, ao meio geológico local e águas bem desenvolvidas, sem novas recargas (MELO et al., 2008; PEREIRA et al., 2006). De acordo com Santos (2008), os poços cristalinos do semiárido apresentam como íon predominante o cloreto, sendo este superior a 50% da composição aniônica das águas da região. Com relação aos cátions, prevalece o domínio sódico-potássico ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$). Os resultados dos cátions e ânions e do Diagrama de Piper permitem determinar que as águas subterrâneas avaliadas apresentam as seguintes relações iônicas: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ e $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$.

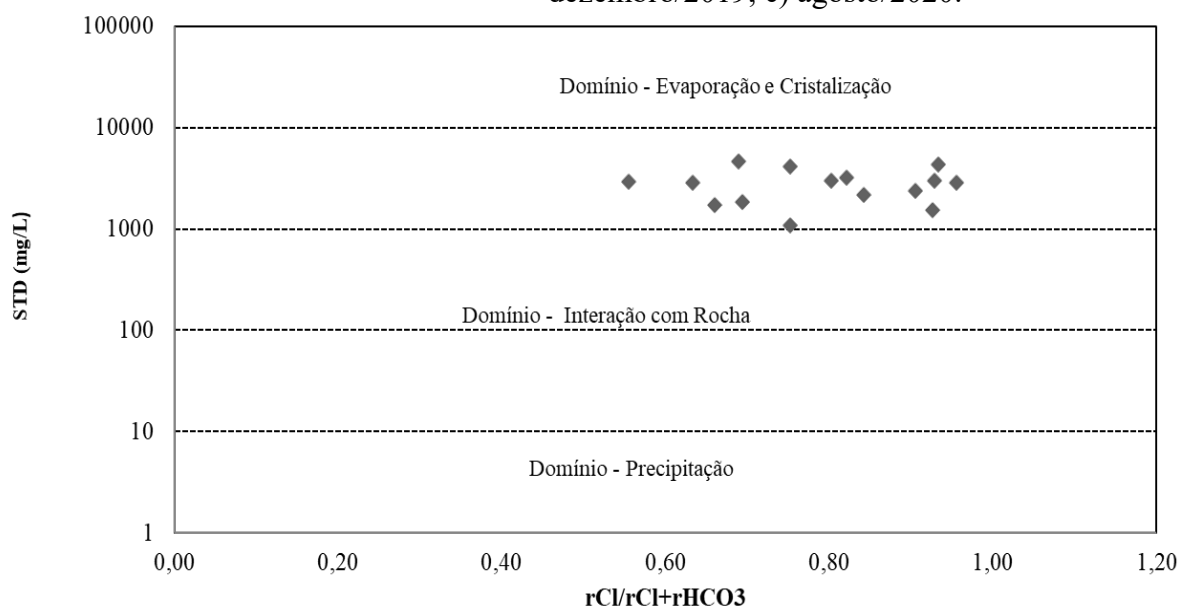
Figura 14 – Diagrama de Piper para os Poços estudados



4.4 Diagrama de Gibbs

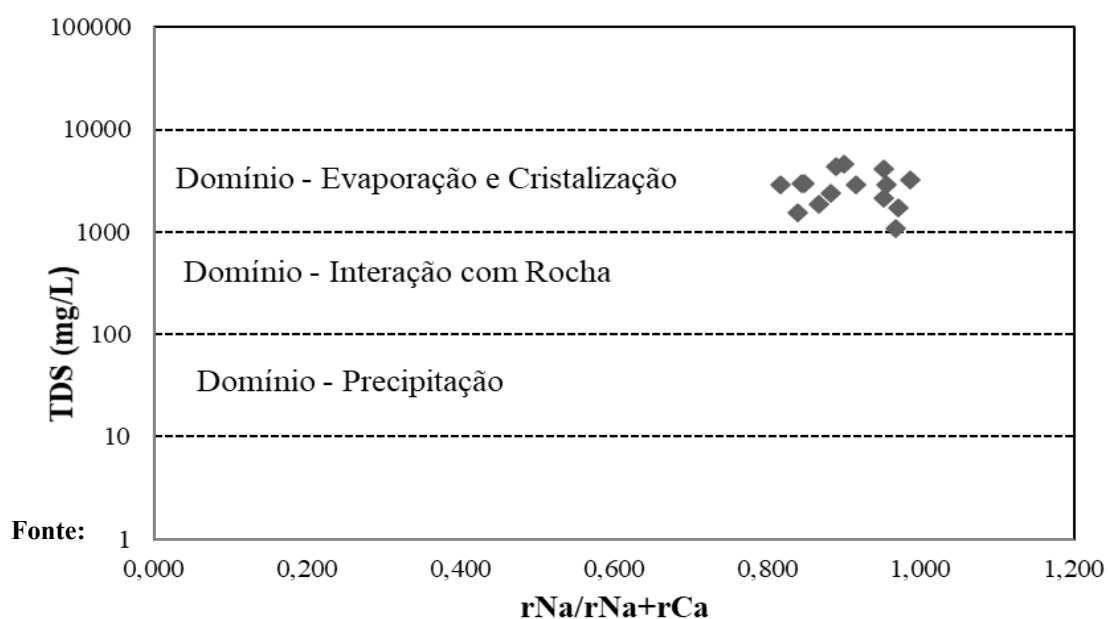
Através dos diagramas de Gibbs (Figuras 15 e 16), é possível sugerir que entre os processos que explicam a qualidade dessas águas subterrâneas predominam a evaporação/cristalização. Águas em domínio de evaporação e cristalização tendem a apresentar elevada concentração salina devido aos sólidos totais dissolvidos, resultado da concentração dos íons presentes nas águas associados à evaporação e da cristalização de novos sais (Wen et al., 2005). Mesquita et al. (2016) comentam que na evaporação, a salinidade, expressa como Sólidos Totais Dissolvidos (STD mg/L), aumenta mantendo a relação com os cloretos mais solúveis. A condição de STD acima de 1000 mg/L favorece a cristalização de carbonatos, aumentando as razões $rCl/(rCl + rHCO_3)$ e $rNa/(rNa + rCa)$.

Figura 15 – Diagrama de Gibbs aniônico dos poços: a) setembro/2018; b) dezembro/2019; c) agosto/2020.



Fonte: O autor, 2020.

Figura 16 – Diagrama de Gibbs catiônico dos poços a) setembro/2018; b) dezembro/2019; c) agosto/2020.



Fonte:

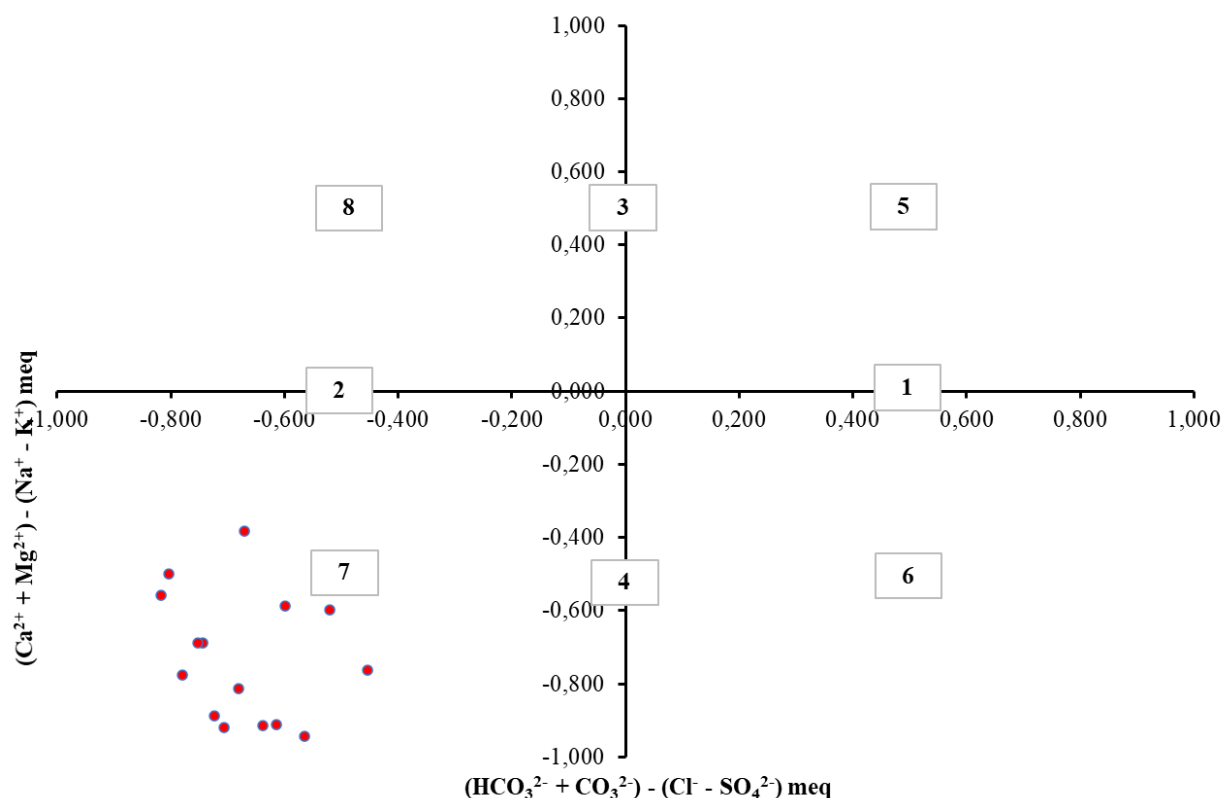
Fonte: O autor, 2020.

4.5 Diagrama de Chadha

O diagrama de Chadha (1999) é utilizado para estudar os vários processos hidroquímicos, como troca de cátions base, mistura de águas naturais, sulfatos em águas salinas e outros processos hidroquímicos relacionados às águas subterrâneas.

Na Figura 17, as regiões numeradas indicam alguns parâmetros hidroquímicos das águas subterrâneas. As águas dos cinco poços foram classificadas na região 7 do gráfico indicando um tipo de água com problemas para usos doméstico e irrigação devido ao excesso de metais alcalinos (Na^+ e K^+) em relação aos alcalinos terrosos (Ca^{2+} e Mg^{2+}) e dos ânions fortemente ácidos (Cl^- e SO_4^{2-}) sobre os ânions (HCO_3^{2-} e CO_3^{2-}) causando problemas de salinização dos solos que venham a receber água com tais características. Isto deve ser observado com atenção visto que na comunidade Boqueirãozinho (P4), moradores utilizam este tipo de água para irrigação de culturas em suas residências.

Figura 17 – Diagrama de Chadha para os poços profundos a) setembro/2018; b) dezembro/2019; c) agosto/2020.



Fonte: O Autor, 2020.

4.6 Índices de Estabilidade dos Poços

4.6.1 Índice de Saturação de Langelier (ISL)

A aplicação do ISL nas águas da região durante o período de estudo indica que os poços apresentam de maneira geral águas com baixo potencial de incrustação ou baixo potencial de corrosão para o período de estudo. Os resultados da aplicação do referido índice estão na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados da Classificação das águas dos Poços em relação ao ISL

Período	Poços	ISL	Classificação
Set/2018	P01	1,1	Incrustação Média
Set/2018	P02	0,8	Incrustação Baixa
Set/2018	P03	1,6	Incrustação Média
Set/2018	P04	0,4	Balanceado
Set/2018	P05	0,8	Balanceado
Dez/2019	P01	-0,2	Balanceado
Dez/2019	P02	-0,2	Balanceado
Dez/2019	P03	0,1	Balanceado
Dez/2019	P04	-0,9	Corrosão Baixa
Dez/2019	P05	0,4	Balanceado
Ago/2020	P01	-0,5	Balanceado
Ago/2020	P02	-1,0	Corrosão Baixa
Ago/2020	P03	0,0	Balanceado
Ago/2020	P04	-1,8	Corrosão Baixa
Ago/2020	P05	-0,8	Corrosão Baixa

De acordo com os resultados, os poços em litologia Granitóide-Santa Quitéria (P₁ e P₃) apresentam, no período de 2018, águas com características de baixo potencial de incrustação seguidos por dois períodos com águas apresentando condições de equilíbrio em relação ao potencial de incrustação, ou seja, têm características próximas à neutralidade. O poço P₂ demonstrou águas com baixo potencial de incrustação no ano de 2018, passando para uma condição de neutralidade em 2019 e chegando num estado de baixa capacidade de corrosão em 2020. Já os poços P₄ e P₅ situados na litologia Tamboril

e ortognaisse migmático, respectivamente, apresentaram características variando entre um estado de neutralidade e com baixa capacidade de incrustação para o período estudado.

Os baixos valores de dureza e alcalinidade indicam baixa capacidade de formação de depósitos de carbonato de cálcio e, por conseguinte, maior possibilidade da ocorrência de fenômenos corrosivos (ALSAQQAR et al., 2014; SHAH et al., 2019). Já os elevados teores de dureza e alcalinidade aumentam a capacidade de tais águas de formar incrustações de carbonato de cálcio. Levando-se em conta, as baixas concentrações de carbonato e bicarbonato, e as elevadas concentrações de dureza total é possível inferir que ocorra a formação outros sais em função da disponibilidade do cálcio e do magnésio estarem susceptíveis à formação de sais com cloretos ou sulfatos.

4.6.2 Índice de Larson-Skold

A agressividade natural da água a tubos de aço e de ferro fundido pode ser verificada através do Índice de Larson-Skold (ILSk). Esse índice deduz o poder corrosivo da água a partir da proporção de agentes corrosivos, cloretos e sulfatos, e agentes inibidores, propriedades protetoras do bicarbonato e carbonato (IMRAN et al., 2005).

Este indicador, como os dois indicadores LSI e RSI, é usado para determinar o potencial de incrustação ou corrosão em equipamentos industriais. De acordo com Larson e Skold (1958), a alcalinidade da água pode reduzir corrosão. Por outro lado, Cl^- e SO_4^{2-} podem aumentar o potencial de corrosão.

Os resultados do índice de Larson-Skold são apresentados na Tabela 16. Todos os poços apresentam águas corrosivas, provavelmente devido aos elevados teores de cloretos nas águas avaliadas, não havendo nenhum poço com águas classificadas como de potencial incrustativo.

Tabela 16 - Classificação das águas dos poços em relação ao índice de Larson-Skold

Período	Poços	LSK	Classificação
Set/2018	P01	2,24	Corrosão Elevada
Set/2018	P02	7,42	Corrosão Elevada
Set/2018	P03	3,83	Corrosão Elevada
Set/2018	P04	0,07	Corrosão Baixa
Set/2018	P05	2,98	Corrosão Elevada
Dez/2019	P01	17,33	Corrosão Elevada
Dez/2019	P02	38,54	Corrosão Elevada
Dez/2019	P03	24,22	Corrosão Elevada
Dez/2019	P04	22,38	Corrosão Elevada
Dez/2019	P05	22,67	Corrosão Elevada
Ago/2020	P01	3,55	Corrosão Elevada
Ago/2020	P02	9,74	Corrosão Elevada
Ago/2020	P03	5,41	Corrosão Elevada
Ago/2020	P04	5,42	Corrosão Elevada
Ago/2020	P05	8,00	C. Elevada

4.6.3 Índice de Larson

A agressividade natural da água pode ser verificada através do índice de Larson (LR). Esse índice dá uma indicação do poder de corrosão da água, que está diretamente ligado à sua alcalinidade. Águas com LR próximo a 0,1, em geral, não apresentam tendências corrosivas (GRANJEIRO et al., 2009).

As águas dos poços em todos os períodos estudados (Tabela 17) apresentaram elevada capacidade de corrosão. Este fato provavelmente está associado aos elevados teores do íon cloreto em relação ao teor de alcalinidade das amostras avaliadas. O íon cloreto quando encontrado em elevadas concentrações na água naturais pode estar associado a grande capacidade de corrosão dessas águas.

Abreu et al. (2019) comentam que os cloretos induzem a um alto nível de corrosão por ser um íon de diâmetro bastante pequeno, podendo penetrar na estrutura intergranular metálica. Este tipo de ataque resulta, frequentemente, em corrosão do tipo localizada. Ressalte-se que essas informações são extremamente relevantes sob a ótica de manutenção de bombas submersas e tubulações dos poços profundos e a bomba booster

ou vaso de pressão dos dessalinizadores que podem necessitar de serviços de manutenção preventivos visando uma maior vida útil dos equipamentos supracitados devido a possíveis problemas de corrosão dessas estruturas.

Tabela 17 – Resultados do índice de Larson para as águas dos poços

Período	Poços	LR	Classificação
Set/2018	P01	2,25	Corrosão Elevada
Set/2018	P02	7,42	Corrosão Elevada
Set/2018	P03	3,84	Corrosão Elevada
Set/2018	P04	3,97	Corrosão Elevada
Set/2018	P05	2,99	Corrosão Elevada
Dez/2019	P01	17,34	Corrosão Elevada
Dez/2019	P02	38,55	Corrosão Elevada
Dez/2019	P03	24,23	Corrosão Elevada
Dez/2019	P04	22,39	Corrosão Elevada
Dez/2019	P05	22,68	Corrosão Elevada
Ago/2020	P01	3,55	Corrosão Elevada
Ago/2020	P02	9,75	Corrosão Elevada
Ago/2020	P03	5,42	Corrosão Elevada
Ago/2020	P04	5,42	Corrosão Elevada
Ago/2020	P05	8,01	Corrosão Elevada

4.6.4 Índice de Ryznar

A tabela 18 apresenta os resultados obtidos com o Índice de Ryznar. O Índice de Estabilidade de Ryznar (RSI) infere sobre o potencial de incrustação de uma solução aquosa. Considera a quantidade de carbonato de cálcio potencialmente a ser formada e prevê a corrosividade de águas não formadoras de incrustação (MILLETTE et al., 1980).

Tabela 18 – Resultados da Classificação das águas pelo índice de Ryznar

Período	Poços	RSI	Classificação
Set/2018	P01	5,56	Incrustação Elevada
Set/2018	P02	6,03	Incrustação Média
Set/2018	P03	4,69	Incrustação Severa
Set/2018	P04	6,74	Balanceado
Set/2018	P05	6,06	Incrustação Média
Dez/2019	P01	7,68	Corrosão Média
Dez/2019	P02	7,71	Corrosão Média
Dez/2019	P03	6,96	Corrosão Média
Dez/2019	P04	8,78	Corrosão Elevada
Dez/2019	P05	6,84	Corrosão Média
Ago/2020	P01	7,89	Corrosão Média
Ago/2020	P02	9,16	Corrosão Severa
Ago/2020	P03	7,48	Corrosão Média
Ago/2020	P04	10,34	Corrosão Severa
Ago/2020	P05	8,99	Corrosão Elevada

Este índice empírico também é usado em combinação com outros indicadores, como o LSI, para determinar a tendência da água de precipitar e dissolver CaCO_3 em tubulações (RYZNAR, 1944).

O RSI é uma extensão prática do Índice de Saturação de Langelier com base em registro e compilação de práticas e experimentos. Assim, o RSI oferece uma correspondência mais próxima entre os resultados previstos e os obtidos no campo (AL-RAWAJFEH, 2004).

Em 2018, as águas dos poços apresentavam características incrustantes classificadas em elevada (P_1), média (P_2 e P_5) e severa (P_3) provavelmente devido ao estado de saturação do carbonato de cálcio presente nas águas subterrâneas. Já no período de 2019, os resultados do RSI de praticamente todos os poços sugerem águas consideradas com capacidade medianamente corrosivas, enquanto os resultados de RSI para o período de 2020 demonstraram que os poços P_2 , P_4 e P_5 passaram a ter águas com elevada capacidade de corrosão. Tais informações reforçam a necessidade do pré-tratamento da água bruta dos sistemas de dessalinização via osmose reversa, pois caso contrário os equipamentos terão sua vida útil comprometida.

4.6.5 Índice de Puckorius

A tabela 19 apresenta os resultados obtidos a partir da utilização do Índice de Puckorius nas águas estudadas. O Índice de Incrustação de Puckorius (PSI) leva em consideração dois outros parâmetros críticos: a capacidade tamponante da água (i.e., alcalinidade total) e a quantidade máxima de precipitado que pode se formar em condições de equilíbrio (PRISYAZHNIUK, 2007; SHEIKHOLESAMI, 2005). O PSI quantifica a relação entre o estado de supersaturação da água e a formação de incrustação levando em consideração a capacidade tampão da água (CORTES *et al.*, 2016; PRISYAZHNIUK, 2007). Esse índice fornece uma indicação mais precisa das tendências à incrustação do carbonato de cálcio (PUCKORIUS; BROOKE, 1991). Todos os poços apresentaram águas com tendência à corrosão para os períodos estudados (PSI > 6,5) devido a significativa diferença entre as concentrações de STD na água e a alcalinidade total resultado das baixas concentrações de carbonatos e bicarbonatos na água bruta dos poços.

Tabela 19 – Resultados do índice de Puckorius para as águas dos poços

Período	Poços	PSI	Classificação
Set/2018	P01	9,65	Tendência à Corrosão
Set/2018	P02	9,00	Tendência à Corrosão
Set/2018	P03	10,14	Tendência à Corrosão
Set/2018	P04	8,99	Tendência à Corrosão
Set/2018	P05	9,81	Tendência à Corrosão
Dez/2019	P01	7,70	Tendência à Corrosão
Dez/2019	P02	6,98	Tendência à Corrosão
Dez/2019	P03	8,21	Tendência à Corrosão
Dez/2019	P04	7,18	Tendência à Corrosão
Dez/2019	P05	7,40	Tendência à Corrosão
Ago/2020	P01	9,90	Tendência à Corrosão
Ago/2020	P02	8,80	Tendência à Corrosão
Ago/2020	P03	9,76	Tendência à Corrosão
Ago/2020	P04	9,07	Tendência à Corrosão
Ago/2020	P05	9,14	Tendência à Corrosão

4.6.6 Índice de Agressividade

A Tabela 20 apresenta os resultados obtidos com o Índice de Agressividade. O Índice de Agressividade (IA) mede a tendência da água em deteriorar a estrutura de tubos de cimento-amianto (fibrocimento) (IMRAN et al., 2005). Esse índice considera os efeitos do pH da amostra, da alcalinidade total (mg CaCO₃/L) e da concentração de cálcio, expressa como mg CaCO₃/L (TAGHIPOUR et al., 2012).

Tabela 20 – Resultados do índice de agressividade dos poços

Período	Poços	AI	Classificação
Set/2018	P01	13,05	Não Agressiva
Set/2018	P02	12,68	Não Agressiva
Set/2018	P03	13,50	Não Agressiva
Set/2018	P04	12,30	Não Agressiva
Set/2018	P05	12,73	Não Agressiva
Dez/2019	P01	11,78	Moderadamente Corrosiva
Dez/2019	P02	11,72	Moderadamente. Corrosiva
Dez/2019	P03	12,06	Não Agressiva
Dez/2019	P04	11,03	Moderadamente. Corrosiva
Dez/2019	P05	12,33	Não Agressiva
Ago/2020	P01	11,43	Moderadamente Corrosiva
Ago/2020	P02	11,51	Moderadamente Corrosiva
Ago/2020	P03	12,55	Não Agressiva
Ago/2020	P04	10,71	Moderadamente Corrosiva
Ago/2020	P05	11,78	Moderadamente Corrosiva

Em 2018, as águas dos cinco poços foram classificadas como não agressivas (AI>12). Contudo, nos períodos seguintes, as águas dos poços já passaram a ser classificadas como moderadamente corrosivas (10 < AI < 12). Isto sugere que o aporte de águas pluviais (2019 e 2020) que normalmente são mais acidificadas tenham contribuído para a redução do pH das águas subterrâneas tornando-as moderadamente agressivas de acordo com os resultados deste índice.

4.7 Razões iônicas e índices de água para irrigação

4.7.1 Razão de Adsorção de Sódio

Os resultados da RAS, tabela 21, indicam que nos períodos de 2018 e 2019, as águas dos poços ofereceram um maior risco de salinização do que de sodificação do solo e que ocorreu uma redução do risco de salinização no período de 2020 provavelmente relacionada com a época das coletas das amostras, pois em 2018 e 2019 a amostragem foi realizada em momentos críticos da quadra seca enquanto que em 2020 a amostragem foi feita no mês seguinte àquele considerado como sendo o final da quadra chuvosa na região, ou seja, este é um indicativo de que as águas pluviais exercem um efeito de diluição dos íons que estão relacionados com a salinidade das águas subterrâneas. Entretanto, ressalte-se que 86% das amostras de águas subterrâneas apresentaram um risco de sodificação do solo considerado muito forte e um risco de salinização que variou entre alto e excepcionalmente muito alto para a utilização desse tipo de água na agricultura irrigada.

Tabela 21 – Resultados de RAS para as águas dos poços avaliados

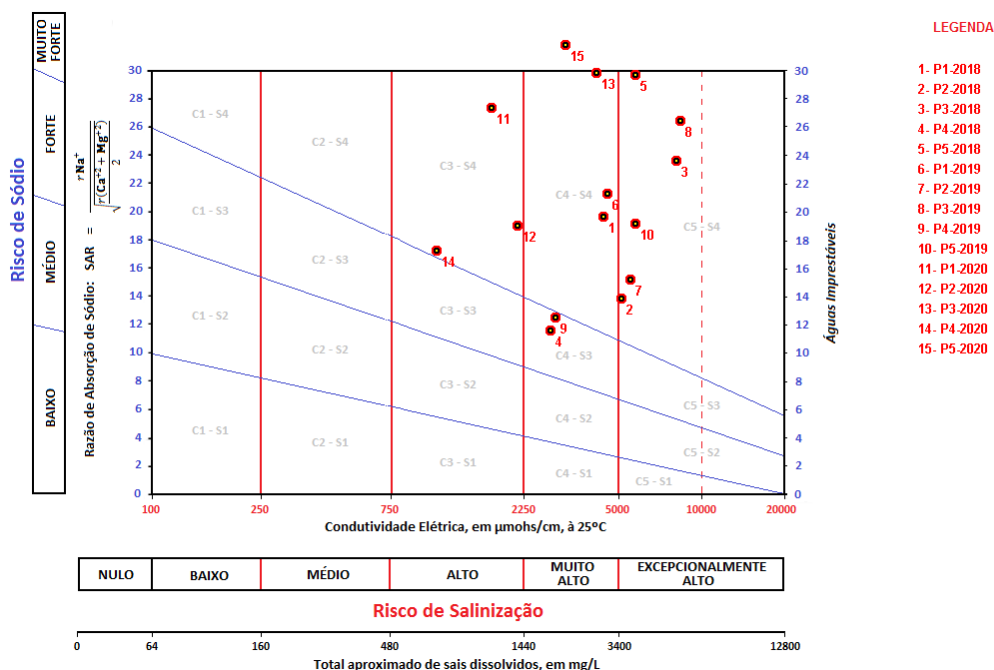
Período	Poços	RAS	Classificação
Set/2018	P01	19,70	C4 - S4
Set/2018	P02	13,87	C5 - S4
Set/2018	P03	23,66	C5 - S4
Set/2018	P04	11,63	C4 - S3
Set/2018	P05	29,75	C5 - S4
Dez/2019	P01	21,36	C4 - S4
Dez/2019	P02	15,22	C5 - S4
Dez/2019	P03	26,50	C5 - S4
Dez/2019	P04	12,53	C4 - S3
Dez/2019	P05	19,19	C5 - S4
Ago/2020	P01	27,39	C3 - S4
Ago/2020	P02	19,04	C3 - S4
Ago/2020	P03	29,89	C4 - S4
Ago/2020	P04	17,33	C3 - S4
Ago/2020	P05	31,84	C4 - S4

Segundo Silva et al. (2016), solos com elevada salinidade são problemas recorrentes em áreas semiáridas e áridas, como o Nordeste brasileiro, devido às condições naturais somadas a irrigações sem estudo prévio e a drenagens pouco eficientes.

A razão de adsorção de sódio (RAS) mede o grau em que o sódio substitui o Ca e o Mg adsorvidos no solo, tendo implicação sobre o processo de salinização. Águas com valores de RAS elevados implicam em diminuição da permeabilidade do solo (AYERS e WESTCOT, 1992). Nas amostras pesquisadas os teores de sódio são bem superiores às concentrações de cálcio e magnésio, justificando o elevado grau de restrição no uso desse tipo de água devido a possíveis problemas de salinização e sodificação do solo. Na figura 18 é possível visualizar os riscos de sodificação e salinização das amostras avaliadas.

Este fato merece bastante atenção visto que é comum a utilização da água bruta dos poços em algumas localidades para irrigação de hortas em algumas propriedades o que representa um risco de salinização do solo.

Figura 18 – Diagrama USLL para os poços profundos estudados



4.7.2 Residual Carbonato de Sódio

A tabela 22 apresenta os resultados do índice residual de carbonato de sódio nos poços. No período de setembro de 2018, as amostras dos poços P₁, P₃ e P₅ foram

classificadas como inadequadas para utilização, enquanto nos poços P₂ e P₄ foram classificados como aceitáveis. Já em dezembro de 2019, as águas de todos os cinco poços foram classificadas como aceitáveis. O RCS das águas desses cinco poços variou entre -7,99 e -3,47 nesse período. Os resultados de RCS inferiores a 1,25 são um indicativo de que as águas da região apresentam concentração dos ânions carbonato e bicarbonato inferiores à dos cátions cálcio e magnésio, o que diminui a probabilidade de formação de precipitados carbonatados, tornando as águas seguras para uso em irrigação, levando em conta esse aspecto. Tais precipitados afetam a matéria orgânica do solo, empobrecendo-o, principalmente em condições de seca (BARIK et al., 2019). Entretanto, em agosto de 2020, a água do poço P₁ passou a ser classificada como inadequada (RCS = 5,17), enquanto as amostras dos poços P₂, P₄ e P₅ foram consideradas aceitáveis para uso na agricultura irrigada.

Tabela 22 – Resultados do RCS para os poços profundos

Período	Poços	RCS	Classificação
Set/2018	P01	7,22	Inadequada
Set/2018	P02	-6,70	Aceitável
Set/2018	P03	3,73	Inadequada
Set/2018	P04	-0,08	Aceitável
Set/2018	P05	10,07	Inadequada
Dez/2019	P01	-3,79	Aceitável
Dez/2019	P02	-7,99	Aceitável
Dez/2019	P03	-7,52	Aceitável
Dez/2019	P04	-3,47	Aceitável
Dez/2019	P05	-7,02	Aceitável
Ago/2020	P01	5,17	Inadequada
Ago/2020	P02	-2,27	Aceitável
Ago/2020	P03	2,42	Tolerável
Ago/2020	P04	1,05	Aceitável
Ago/2020	P05	-0,37	Aceitável

4.7.3 Porcentagem de Sódio

Os resultados do percentual de Sódio (%Na), Tabela 23, indicam que as águas dos poços foram classificadas entre ruim e de péssima qualidade para uso na irrigação devido aos elevados teores de condutividade elétrica que é superior a 3000 ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

Othman et al. (2018) comentam que as águas nessas condições tendem a prejudicar o solo, uma vez que o excesso de sódio nas águas de irrigação tende a ser absorvido por partículas do solo, deslocando os íons de cálcio e magnésio ali presentes, ocasionando a redução da infiltração de água, a redução da condutividade hidráulica e a formação de crostas na superfície do solo.

Os fenómenos de salinização do solo referem-se a diferentes tipos de desequilíbrios de sais, como sejam o excesso de sais solúveis (salinidade) ou a percentagem de sódio (%Na) de troca no complexo de troca do solo (sodicidade) (DALIAKOPOULOS et al., 2016).

Tabela 23 – Resultados da %Na para os poços avaliados

Período	Poços	%Na	Classificação
Set/2018	P01	84%	Péssima
Set/2018	P02	73%	Ruim
Set/2018	P03	80%	Péssima
Set/2018	P04	76%	Ruim
Set/2018	P05	90%	Péssima
Dez/2019	P01	86%	Péssima
Dez/2019	P02	78%	Ruim
Dez/2019	P03	85%	Péssima
Dez/2019	P04	81%	Péssima
Dez/2019	P05	82%	Péssima
Ago/2020	P01	91%	Péssima
Ago/2020	P02	84%	Péssima
Ago/2020	P03	87%	Péssima
Ago/2020	P04	88%	Ruim
Ago/2020	P05	89%	Péssima

4.7.4 Índice de Permeabilidade

Baseado nos resultados presentes na Tabela 24, as águas desses poços são consideradas como de boa a excelente qualidade no que diz respeito ao índice de permeabilidade para o período de estudo. Os resultados variaram entre 78% a 98%.

De acordo com Faria et al. (2008), a redução de infiltração de águas no solo é uma das principais consequências da utilização de águas com baixa qualidade. Contudo, as águas subterrâneas avaliadas não sugerem o surgimento de problemas relacionados à permeabilidade do solo.

Tabela 24 – Resultados do índice de permeabilidade do solo para as águas dos poços.

Período	Poços	IP (%)	Classificação
Set/2018	P01	92%	Boa a Excelente
Set/2018	P02	78%	Boa a Excelente
Set/2018	P03	85%	Boa a Excelente
Set/2018	P04	85%	Boa a Excelente
Set/2018	P05	97%	Boa a Excelente
Dez/2019	P01	90%	Boa a Excelente
Dez/2019	P02	81%	Boa a Excelente
Dez/2019	P03	88%	Boa a Excelente
Dez/2019	P04	85%	Boa a Excelente
Dez/2019	P05	85%	Boa a Excelente
Ago/2020	P01	98%	Boa a Excelente
Ago/2020	P02	89%	Boa a Excelente
Ago/2020	P03	92%	Boa a Excelente
Ago/2020	P04	96%	Boa a Excelente
Ago/2020	P05	93%	Boa a Excelente

4.8 Resultados dos ensaios de adsorção

4.8.1 Estudo do efeito da dosagem das argilas na Remoção de Dureza Total

Sob as condições experimentais avaliadas com velocidade de agitação de 200rpm, temperatura ambiente (25°C) e tempo de agitação de 24hs, as argilas férricas

(AF) e sódica (AS) apresentaram as maiores remoções de dureza total ($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$) 43% e 44%, respectivamente com a dosagem de 1,00g em 50mL soluções de dureza total de $1000\text{mgCaCO}_3/\text{L}$ o que são ótimos resultados para as condições estudadas. Enquanto as argilas verde lodo cálcica (VLC) com as dosagens de 0,75g e 1,00g e a argila atapulgita (ATA) com praticamente todas as dosagens testadas apresentaram remoções máximas em torno de 20%.

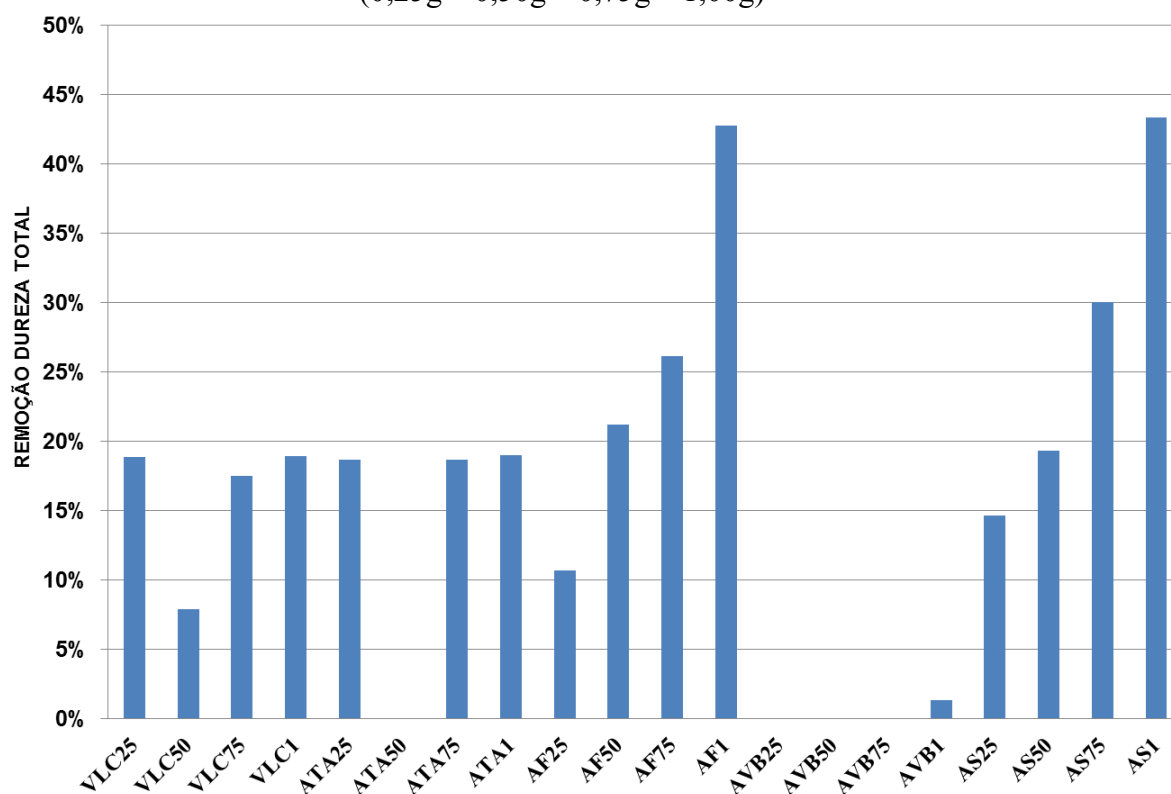
De acordo com Teixeira (2015) na argila atapulgita existe uma quantidade considerável de cálcio 53,54% o que pode ser um indicativo da baixa eficiência dessa argila na remoção de dureza total.

A argila verde brasil (AVB) não se demonstrou eficiente na remoção de dureza total nas dosagens estudadas visto que com a dosagem máxima utilizada (1,00g do adsorvente), essa argila só alcançou 1% de remoção da solução sintética de $1000\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ de dureza total. Apesar dessa argila possuir uma quantidade considerável de potássio em sua constituição, ela não apresenta uma capacidade de troca catiônica tão elevada quando comparada com as demais argilas. Isto sugere que este potássio não está na forma de cátions trocáveis e sim na composição química do feldspato (TEIXEIRA, 2015).

Os resultados de eficiência das argilas sódica e férrica em suas formas naturais se configuram em mais uma alternativa no sentido de remoção da dureza total em águas subterrâneas que estão associadas à problemas de incrustação das membranas de osmose reversa. O uso de argilas naturais visando a remoção de dureza total em sistema batelada são um indicativo de uma tecnologia de baixo custo e sustentável para o aumento da vida útil dos dessalinizadores de osmose reversa.

Os resultados da eficiência de remoção das argilas com as dosagens testadas são apresentados na Figura 19.

Figura 19 - Eficiência de remoção das argilas de acordo com as dosagens
(0,25g – 0,50g – 0,75g – 1,00g)



Fonte: O autor, (2021)

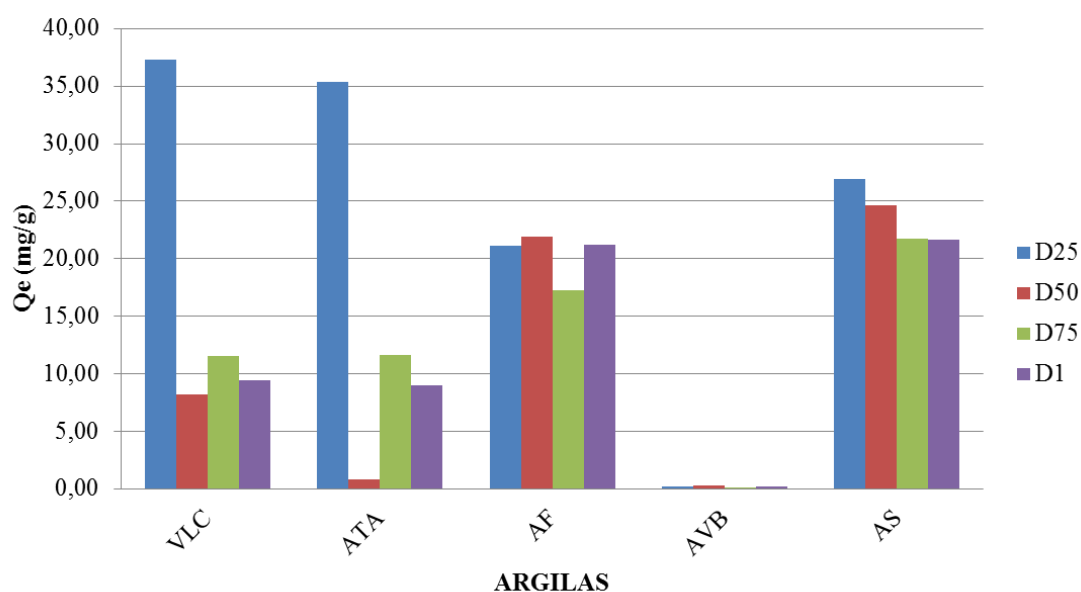
Os resultados de eficiência na remoção de dureza total das argilas foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste de tukey. Os dados avaliados sugerem que há diferença estatística entre as eficiências das argilas na remoção de dureza total ($p < 0,05$) e o teste de tukey indicou que não há diferença estatística entre as eficiências de remoção de dureza total das argilas férrica (AF) e sódica (AS) para as dosagens de 1,00g. Ressalte-se que de acordo com Teixeira (2015) a argila sódica apresenta em sua composição química o mineral montmorilonita que possui muito mais sítios de adsorção negativos que os outros argilominerais estudados nesta pesquisa.

Já em relação à capacidade de adsorção das argilas (Figura 20), é possível inferir que as argilas VLC e ATA apresentam elevados Q_e para as dosagens de D25 (0,25g) sugerindo que apesar das reduzidas eficiências (+/-20%) em termos de remoção de dureza total devido a pequena diferença entre a concentração antes e depois dos ensaios de adsorção utilizando a solução sintética de 1000mg CaCO_3/L , as menores dosagens das argilas (0,25g) fazem com que sejam obtidos maiores valores de capacidade de adsorção (Q_e). Foram obtidas capacidades de adsorção médias de 21mg/g para as argilas férrica (AF) e sódica (AS) nas dosagens de 1,00g, condição em que as duas argilas apresentaram

a maiores eficiências de remoção de dureza total para as condições experimentais avaliadas.

Os resultados acima podem ser justificados pelas pesquisas realizadas por Teixeira (2015) que estudando as mesmas argilas visando a remoção de metais pesados encontrou os seguintes valores de capacidade de troca catiônica AS (13,6 meq/100g); AVB (2,2 meq/100g); VLC (16,1 meq/100g), AF (11,9 meq/100g) e ATA (1,0 meq/100g).

Figura 20 – Capacidade de Adsorção (Q_e) das argilas estudadas sob diferentes dosagens.



Fonte: O autor, (2021).

4.8.2 Ensaios de adsorção com argilas férrica e sódica

Devido aos maiores resultados de eficiência para remoção de dureza total obtidos com as argilas sódica (AS) e férrica (AF), foram realizados ensaios de adsorção e dessorção com as duas argilas para avaliar o efeito da troca iônica de determinados cátions e ânions durante os ensaios de adsorção.

A partir dos resultados da tabela 25, foi possível verificar que houve um incremento na condutividade elétrica e da concentração de sólidos totais dissolvidos na amostra tratada em aproximadamente de 10% após os ensaios de adsorção. Esse aumento provavelmente está relacionado à liberação de sódio, potássio e cloreto durante o processo

de adsorção. A liberação de sódio e potássio provavelmente está relacionada à troca iônica entre os cátions presentes na estrutura das argilas (Na^+ e K^+) e os cátions responsáveis pela dureza total da amostra sintética (Ca^{2+}). As amostras tratadas com a argila sódica e a férrica apresentaram uma concentração final de sódio de $173\text{mgNa}^+/\text{L}$ e de $167\text{mgNa}^+/\text{L}$, respectivamente. Enquanto ocorreu uma redução na concentração de dureza total de 48% após o tratamento com a argila sódica e de 45% utilizando a argila férrica. Tais resultados são muito interessantes tendo em vista o potencial de usar essas argilas em sistema de batelada como pré-tratamento de amostras de águas subterrâneas com elevada dureza em sistemas de dessalinização de osmose reversa e assim aumentar a vida útil das membranas desses equipamentos, evitando ou pelo menos reduzindo problemas relacionados a incrustações inorgânicas na superfície das membranas.

Tabela 25 – Ensaio de adsorção e dessorção com argilas sódica e Férrica.

<i>Parâmetro</i>	<i>Unidade</i>	<i>Amostra Sintética (1000 mgCaCO₃/L)</i>	<i>Argila Sódica</i>	<i>Argila Férrica</i>
C.E.	uS/cm	2500	2805	2759
STD	mg/L	1675	1879	1849
pH	-	6	8	8
Sódio	mg/L	0	173	167
Potássio	mg/L	0	3	4
Cloreto	mg/L	1	35	33
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	951	491	522
Dureza de Cálcio	mg CaCO ₃ /L	936	436	431
Alcalinidade Total	mg CaCO ₃ /L	13	39	45
Ferro total	mg/L	0	0	0

Fonte: O autor, (2021)

Teixeira (2015) comenta que a montmorilonita tem a sua deficiência de cargas positivas balanceada pela presença do cátion cálcio ou sódio juntamente com moléculas de água presentes na posição interlamelar. As superfícies das camadas desse argilomineral estão disponíveis para a hidratação e troca de cátions devido a uma fraca interação entre as diferentes folhas tetraédricas.

Também ocorreu a liberação de espécies químicas durante os ensaios de adsorção que fizeram com que o pH das amostras ficasse levemente alcalino (pH = 8,0). A intensa agitação das amostras (200rpm) na mesa agitadora durante os ensaios de

adsorção pode ser um indicativo da entrada de gás carbônico nas amostras fazendo com que ocorresse um aumento da alcalinidade total das amostras tratadas com as argilas.

Os métodos analíticos utilizados não identificaram a presença de ferro nas amostras tratadas com as argilas AF e AS. Contudo, baseado nos resultados de eficiência de remoção de dureza total, optou-se por prosseguir os experimentos utilizando a argila sódica que é do tipo montmorilonita, um filossilicato em que cada camada consiste em uma proporção de 2:1 de uma folha octaédrica colocada entre duas folhas tetraédricas de sílica, e tem carga negativa permanente devido à substituição isomórfica, que é equilibrado por cátions como Ca^{2+} e Na^+ entre as camadas (Shainberg & Levy, 2004). Devido a esta carga estrutural, a montmorilonita é altamente eficaz na remoção de poluentes catiônicos, e tem baixa eficiência na remoção de poluentes neutros ou aniônicos (WU et al. 2019).

4.8.3 *Isotermas de Adsorção*

A Figura 21 demonstra o ajuste dos resultados experimentais para as isotermas de Langmuir e Freundlich utilizando a argila sódica. É possível perceber que há um ajuste razoável dos modelos de isotermas aos dados experimentais. Porém, o modelo de Langmuir ($r^2 = 0,986$) apresenta um ajuste melhor aos dados experimentais do que a isoterma de Freundlich ($r^2 = 0,946$). As capacidades de adsorção (Q_e) calculadas pelos métodos não lineares de Langmuir foi de 29,03mg/g e a de Freundlich 33,56mg/g.

Os resultados do fator de separação (R_L) variaram entre 0,20 e 0,94 sugerindo que o processo de adsorção foi favorável, pois na maioria das situações de adsorção, o adsorvato prefere a fase sólida à líquida e a adsorção é dita favorável, $0 < R_L < 1$. Quando $R_L > 1$, há o indicativo de que o soluto prefere a fase líquida à sólida. $R_L = 1$ corresponde a uma isoterma linear (ERDOGAN et al., 2005).

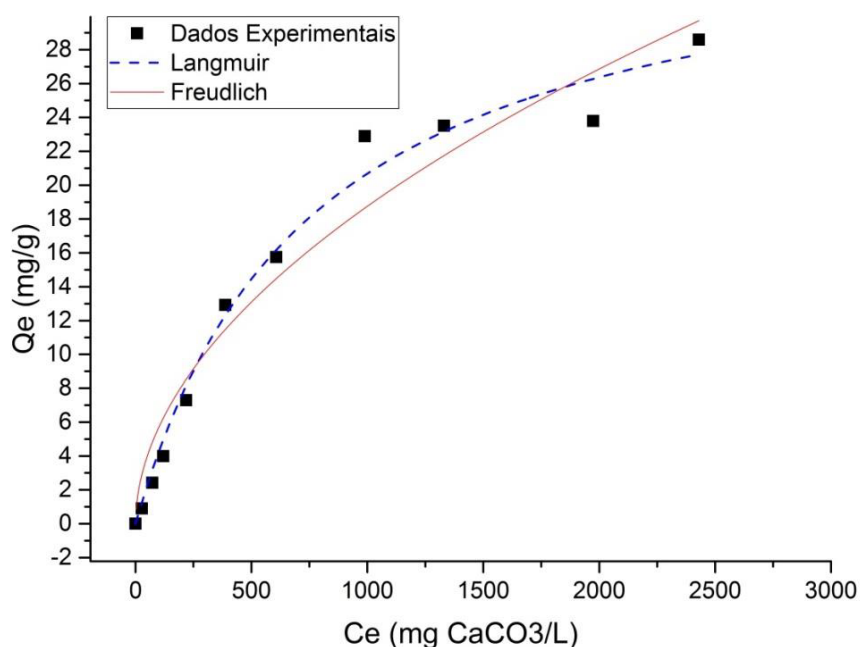
Cooney (1999) atenta que a constante R_L indica a forma da curva de isoterma baseado na afinidade do adsorvato pelo adsorvente. Desta forma, quando o soluto prefere a fase sólida a fase líquida (resultando em uma boa adsorção) $R_L < 1$. Se $R_L > 1$, a isoterma tem um formato côncavo, indicando que o soluto prefere a fase fluida a fase sólida, não sendo um caso comum. Quando $R_L = 1$, a isoterma tem a forma linear.

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a

interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (DELLE-SITE, 2001).

A Tabela 26 apresenta os resultados obtidos das isotermas de Langmuir e Freundlich através dos métodos lineares e não lineares.

Figura 21 – Isotermas de Langmuir e Freundlich para argila sódica.



Fonte: O autor, (2021)

Tabela 26 – Parâmetros para isoterma linear e não linear de Langmuir e Freundlich

Método Linear					
Langmuir			Freundlich		
$Q_{máx}$	K_L	r^2	$1/n$	K_F	r^2
35,71	$1,35 \times 10^{-3}$	0,89	1,29	1,2075	0,75
Método Não-Linear					
Langmuir			Freundlich		
$Q_{máx}$	K_L	r^2	$1/n$	K_F	r^2
36,36	$1,32 \times 10^{-3}$	0,99	0,52	0,522	0,95

Fonte: O autor, (2021)

A superfície do adsorvente se torna mais heterogênea à medida que o valor de $1/n$ (altos valores de n) se aproxima de zero. Um valor de $1/n$ menor que 1 indica um processo favorável, enquanto a unidade implica que a partição entre a fase líquida e a fase sólida são independentes da concentração. Por outro lado, quando $1/n$ é maior que 1, sugere-se adsorção cooperativa (DADA et al., 2012; KAREEM, 2016).

Desta forma, os resultados obtidos com o método não linear da isoterma de Freundlich sugerem um processo de adsorção favorável ($1/n < 1,0$). A maioria dos coeficientes de correlação (R^2) apresentaram valores superiores a 0,9 mostrando que os modelos se ajustam bem aos resultados experimentais. Contudo, o modelo não linear de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais do que o de Freundlich. A isoterma de Langmuir assume uma adsorção em monocamada e explica que nenhuma outra adsorção ocorra uma vez que os sítios ativos estejam totalmente ocupados (DESTA, 2013).

A Tabela 27 apresenta os resultados de alguns adsorventes em relação à capacidade de adsorção visando à remoção de dureza em que podemos perceber que os resultados do presente estudo estão de acordo com alguns trabalhos com essa perspectiva.

Tabela 27 – Resultados de alguns estudos com adsorventes visando remoção de dureza.

Adsorvente	Capacidade de Adsorção (mg/g)	Referência
Vermiculita tratada com NaCl	57,13	Lima (2017)
Bentonita modificada com Surfactante	14,63	Kadir <i>et al.</i> (2017)
Casca de Melão (carvão ativado)	1,8	Mustapha <i>et al.</i> (2016)
Cortiça (pó)	25,1	Medeiros Filho (2018)
Montmorilonita	25,0	(presente estudo)

Fonte: O autor, (2021)

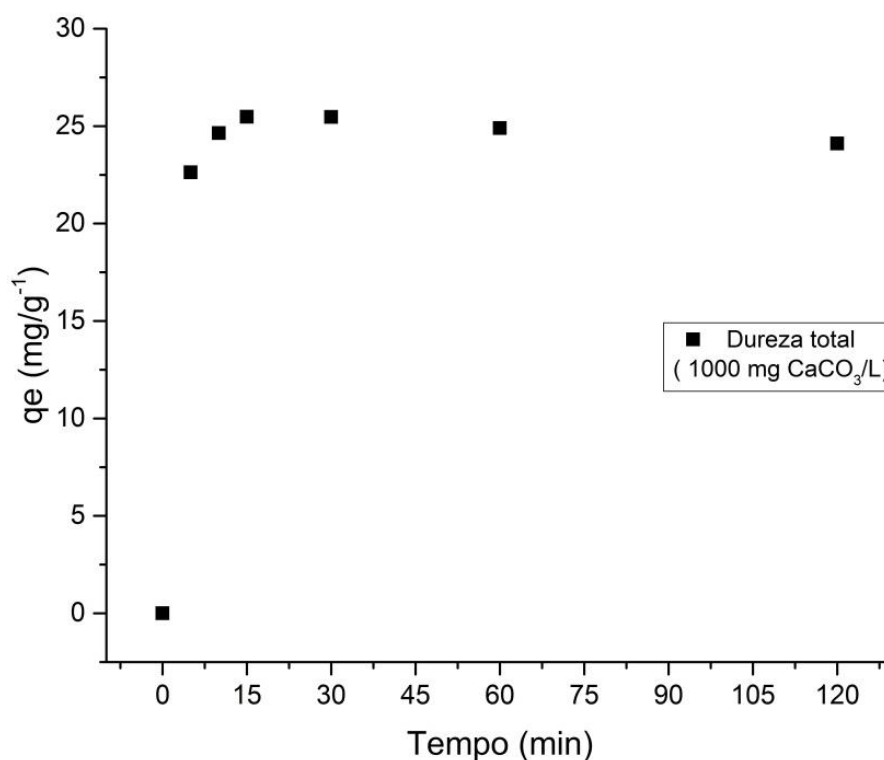
Nascimento et al (2014) comentam que o tempo de contato é um parâmetro importante porque este fator indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorvato.

Em relação aos ensaios para avaliar o tempo de contato e a eficiência de remoção de dureza total em solução sintética 1000mg CaCO_3/L utilizando a argila sódica percebe-se através dos resultados da Figura 22 que o equilíbrio é rapidamente alcançado durante os primeiros 15 minutos. Em concentrações mais baixas, os íons responsáveis

pela dureza total interagem com os sítios de adsorção. Já em concentrações mais elevadas ocorre uma saturação dos sítios de adsorção causando uma redução na capacidade de adsorção da argila sódica.

Após a etapa inicial e com a proximidade do equilíbrio do sistema, ocorre uma redução de 5% na taxa de adsorção em relação ao valor de Q_e (25,48mg/g) dos primeiros 15 minutos do experimento sugerindo a existência de inúmeros sítios disponíveis no início da adsorção, mas ao longo do tempo essa disponibilidade diminui e os efeitos de repulsão interferem na continuidade da adsorção (EREN et al., 2010). A remoção foi rápida (53% em 15 minutos) nas fases iniciais do contato entre adsorvente e adsorvato (Figura 22) diminuindo gradativamente até o equilíbrio.

Figura 22: Tempo de Contato utilizando 1,0g da argila sódica em pH 6,0 e intervalo de 0 a 120 min a 25°C em solução 1000 mg CaCO_3/L de Dureza Total.



Fonte: O autor, (2021)

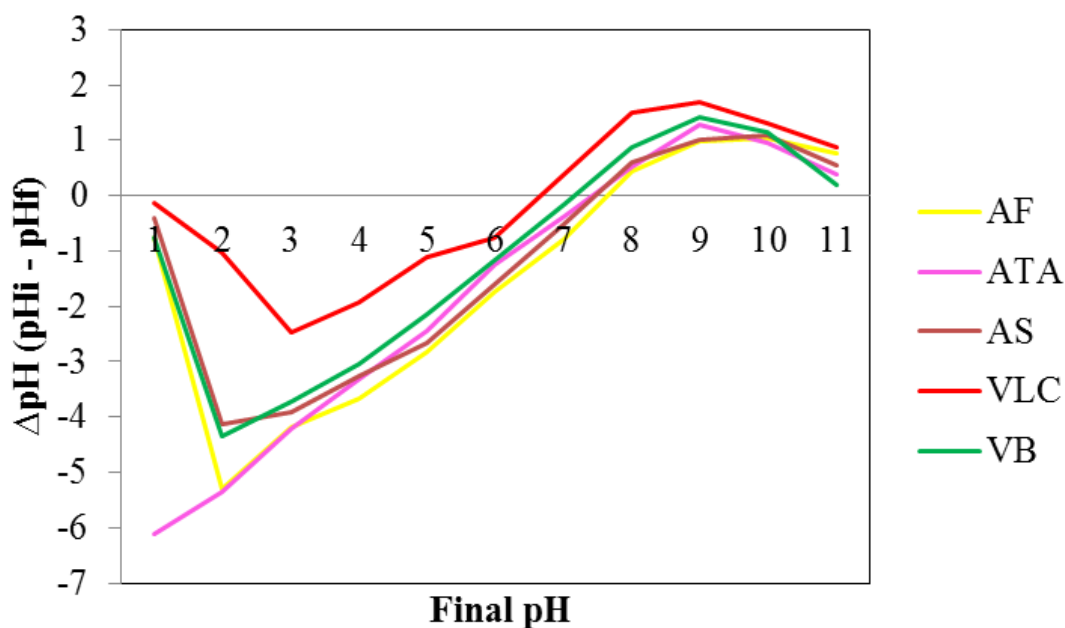
4.8.4 Estudo do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Uma das principais propriedades de superfície dos materiais adsorventes que governam suas aplicações é a carga superficial, a qual pode ser encontrada pela

determinação do pH_{pcz} . Este parâmetro é o valor de pH no qual a superfície do adsorvente tem uma carga líquida igual a zero (AGHAEI et al., 2017).

Em valores de $pH < pH_{pcz}$, a superfície do material apresentará carga positiva, favorecendo a interação com espécies aniônicas, por outro lado, quando o valor de $pH > pH_{pcz}$, a superfície do material assumirá carga negativa, favorecendo a interação com espécies catiônicas. Em pH inferior ao valor de pH_{pcz} , as espécies H^+ interagem com os grupos funcionais localizados na superfície do adsorvente, tornando-a inadequada para a adesão de cátions metálicos (SAFINEJAD et al., 2017). Entretanto, em pH superior ao valor de pH_{pcz} , a superfície adsorvente torna-se desprotonada, facilitando a interação com espécies catiônicas.

Na Figura 23 estão os valores de pH_{PCZ} das cinco argilas estudadas. Os resultados encontrados foram como segue: VLC (7,6), AS (8,6), AVB (8,3), AF (8,6) e ATA (8,5). Isso significa que a adsorção de cátions é favorecida em $pH > pH_{PCZ}$, enquanto que a adsorção de ânions é favorecida quando $pH < pH_{PCZ}$. Nesse caso, como os principais íons responsáveis pela dureza das águas são o Ca^{2+} e Mg^{2+} , logo a adsorção desses cátions é favorecida quando o pH da solução for superior ao pH_{PCZ} das argilas. Importante ressaltar que o pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção em solução, pois ele determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (TOLEDO et al, 2005). Além disso, o monitoramento do pH da água bruta em sistemas de dessalinização via osmose reversa é bastante importante, pois apesar de ser um parâmetro simples

Figura 23 – pH_{PCZ} para as argilas VLC, AS, AVB, AF e ATA.

Fonte: O autor, (2021)

4.8.5 Ensaios com argila sódica em amostra de água subterrânea

Os resultados dos ensaios de adsorção em que foram utilizados erlenmeyers de 125mL com 50mL de água de poço profundo da localidade de Carausanga (P₁) sendo adicionados 1,0g de argila sódica (AS1) em cada recipiente. Os erlenmeyers com as amostras de água de poço profundo e argila sódica permaneceram sob agitação em mesa agitadora a 200 rpm durante 24hs em temperatura ambiente estão na Tabela 28. Os resultados do teste anova apresentaram valores de $p < 0,05$ para os resultados de concentração de dureza total e dureza de cálcio nas amostras bruta (poço) e tratada, indicando diferença estatística resultante da eficiência da argila sódica em remover dureza total em amostras reais.

Em termos de remoção, a argila sódica demonstrou uma eficiência de 66% e 69% para dureza total (mgCaCO_3/L) e de cálcio (mgCaCO_3/L), respectivamente nos ensaios com a amostra de água do poço profundo, resultados de eficiência de remoção superiores aos encontrados com a argila sódica quando foi utilizada solução sintética ($1000\text{mgCaCO}_3/\text{L}$) de dureza total em que ocorreu uma eficiência de remoção de 44%. Isto provavelmente ocorreu porque a amostra de água do poço P₁ tinha uma menor concentração de dureza total ($533\text{mgCaCO}_3/\text{L}$) o que colaborou para uma maior disponibilidade dos sítios ativos da argila sódica para adsorção dos cátions responsáveis

pela dureza da água. Contudo, ocorreu um incremento da concentração de sódio (24%) e potássio (50%). Teixeira (2015) comenta que a presença de K nas argilas é quase que totalmente devido a feldspato ou cátions trocáveis que são fundamentais para a remoção de íons metálicos, governada pela troca iônica. Além disso, também houve um aumento de 21% de cloreto nas amostras tratadas com argila sódica.

Robin et al. (2015) comentam que as argilas são minerais lamelares caracterizados por elevadas área superficial específica e capacidade de troca iônica devido a substituições isomórficas na sua estrutura cristalina. Por causa dessas propriedades, elas têm um elevado potencial para sorção de cátions inorgânicos, tais como os principais cátions das águas naturais (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+). Outro ponto que merece atenção foi a redução da capacidade de adsorção da argila sódica que foi de 22,1 mg/g (solução sintética 1000mg/L CaCO_3) para 17,8 mg/g (amostra de poço profundo). Esse resultado provavelmente está associado à competição pelos sítios ativos disponíveis da argila sódica por outros cátions presentes na amostra de água do poço.

Ressalte-se que a utilização da argila sódica como adsorvente demonstra ser uma tecnologia promissora e de baixo custo na redução de dureza total em águas subterrâneas. Esse processo é interessante sob a perspectiva de pré-tratamento de águas brutas com elevada dureza total em sistemas de dessalinização via osmose reversa, pois um dos principais problemas que causam redução na vida útil nas membranas são as incrustações que ocorrem devido aos elevados teores de cátions relacionados à dureza total.

Tabela 28 – Resultados dos ensaios de adsorção entre as amostras bruta e tratada.

Parâmetro	Unidade	Poço P ₁	AS1
CE	uS/cm	3700	3491
STD	mg/L	2405	2269
pH	-	7,91	8,48
Na^+	mg/L	750	930
K^+	mg/L	4	6
Cloreto	mg/L	1066	1300
Dureza Total	mg CaCO_3 /L	533	178
Cálcio	mg CaCO_3 /L	99	30
Alcalinidade Total	mg CaCO_3 /L	452	397
Alcalinidade Carbonatos e Bicarbonatos	mg CaCO_3 /L	0	22
Alcalinidade Bicarbonatos	mg CaCO_3 /L	452	376

4.8.6 Ensaios de adsorção com argilas ativadas quimicamente

Os resultados de eficiência de remoção de dureza total para as argilas tratadas quimicamente estão na tabela 29. A análise da variação do pH não indica diferenças bruscas entre o pH inicial e o pH final das amostras tratadas com as argilas ativadas quimicamente. Em termos gerais, os dados indicam que a eficiência das argilas em remover dureza total foi reduzida quando elas foram submetidas ao tratamento ácido utilizando HCl. Wanderley (2009) comenta que a ativação ácida não é tão eficiente provavelmente porque a ativação com HCl faz com que ocorra a destruição da estrutura cristalina da argila, pois os cátions de ferro e alumínio estruturais são dissolvidos. Além disso, a lixiviação provoca um aumento na quantidade de microporos e por isso as argilas ativadas com HCl não adsorveram mais cátions do que as argilas naturais.

Tabela 29 – Resultados de eficiência de remoção (R%) e de capacidade de adsorção (Qe) de dureza total para as argilas tratadas quimicamente

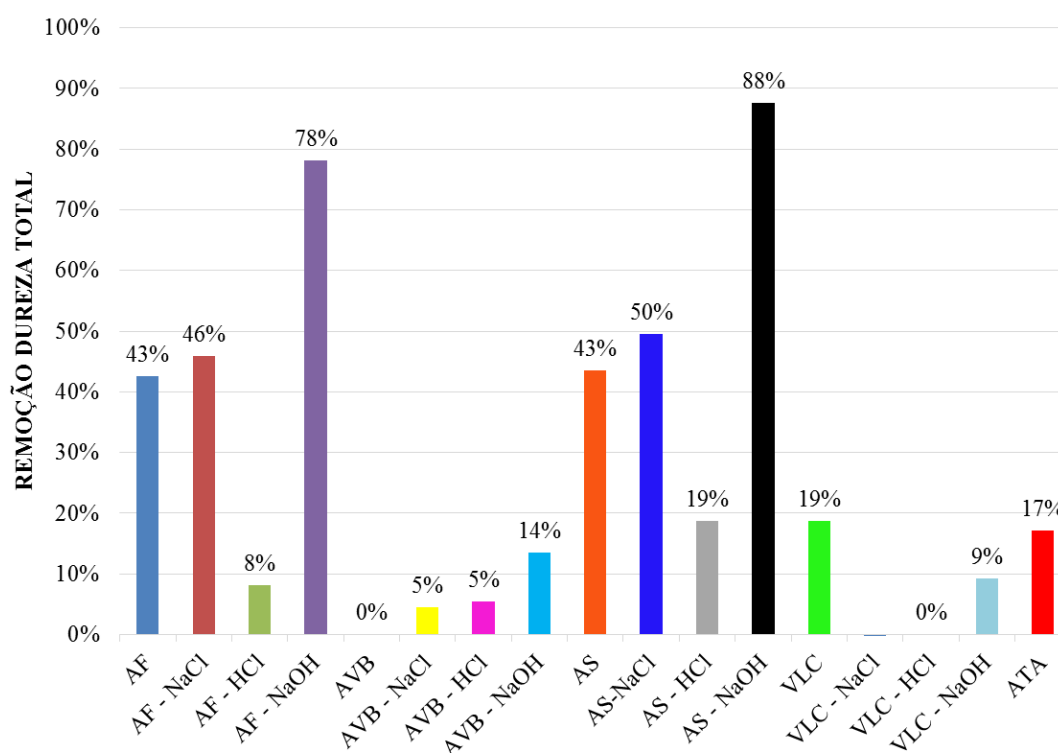
Fase	Argila	Remoção (%)	Qe (mg/g)	pHi	pHf
STQ	AF	43%	21,00	8,3	8,5
	AVB	0%	0,00	7,7	7,7
	AS	43%	21,44	8,2	8,5
	ATA	17%	8,44	8,0	7,8
	VLC	19%	9,22	7,7	7,8
1º CICLO	AS1-NaCl	51%	26,00	8,3	8,3
	AS1-HCl	21%	10,78	2,7	2,7
	AS1-NaOH	88%	44,78	8,9	8,9
	AF1-NaCl	48%	24,22	8,2	8,0
	AF1-HCl	11%	5,56	2,7	2,6
	AF1-NaOH	79%	40,11	8,4	8,3
	AVB1-NaCl	7%	3,78	6,8	7,4
	AVB1-HCl	8%	4,22	3,3	3,3
	AVB1-NaOH	16%	8,22	7,4	7,5
	VLC1-NaCl	3%	1,44	6,8	7,0
	VLC1-HCl	2%	0,89	2,8	2,7
VLC1-NaOH	12%	6,11	7,4	7,7	
2º CICLO	AS2-NaCl	18%	8,44	8,0	8,1
	AS2-HCl	15%	7,11	2,6	2,4
	AS2-NaOH	86%	40,11	8,6	8,8
	AF2-NaCl	25%	11,61	7,9	8,2
	AF2-HCl	12%	5,78	2,8	2,6
	AF2-NaOH	35%	16,44	8,4	8,4
3º CICLO	Na3-NaOH	47%	20,48	8,65	8,46
	Fe3-NaOH	46%	19,32	8,48	8,41

STQ – Argilas Naturais Sem Tratamento Químico.

A eficiência para remover dureza total foi um pouco aumentada através do tratamento salino (NaCl) para a maioria das argilas como por exemplo no caso das argilas férrica (AF) que teve sua eficiência de remoção aumentada em cerca de 3% e a argila sódica (AS) que aumentou em 7% sua eficiência de remoção de dureza total. Contudo, as eficiências de remoção foram bastante potencializadas com a ativação química usando NaOH, principalmente para as argilas AF atingindo uma eficiência de remoção de dureza

total de 79% e AS que alcançou (88%) para as condições estudadas conforme pode ser visualizado na figura 24. Nessas condições as argilas AF e AS obtiveram capacidades de adsorção de 40,11mg/g e 44,78mg/g, respectivamente. A análise de anova ($p < 0,05$) sugeriu diferença estatística entre os resultados de eficiência das argilas tratadas quimicamente e o teste de tukey mostrou que não há diferença estatística entre as eficiências de abrandamento das argilas AF1-NaOH e AS1-NaOH. Provavelmente a utilização da ativação química com NaOH 1M saturou os sítios ativos das argilas AF e AS com hidroxilas favorecendo a formação de uma carga superficial negativa e assim promovendo a remoção dos cátions responsáveis pela dureza total nas amostras tratadas. Tais informações são muito importantes do ponto de vista da viabilidade do processo de tratamento de águas duras, pois é possível reativar a capacidade de adsorção do adsorvente para posteriores utilizações. Devido à reduzida eficiência de remoção das argilas AVB e VLC, foram utilizadas apenas as argilas AF1-NaOH e AS1-NaOH para o prosseguimento dos demais ensaios de adsorção.

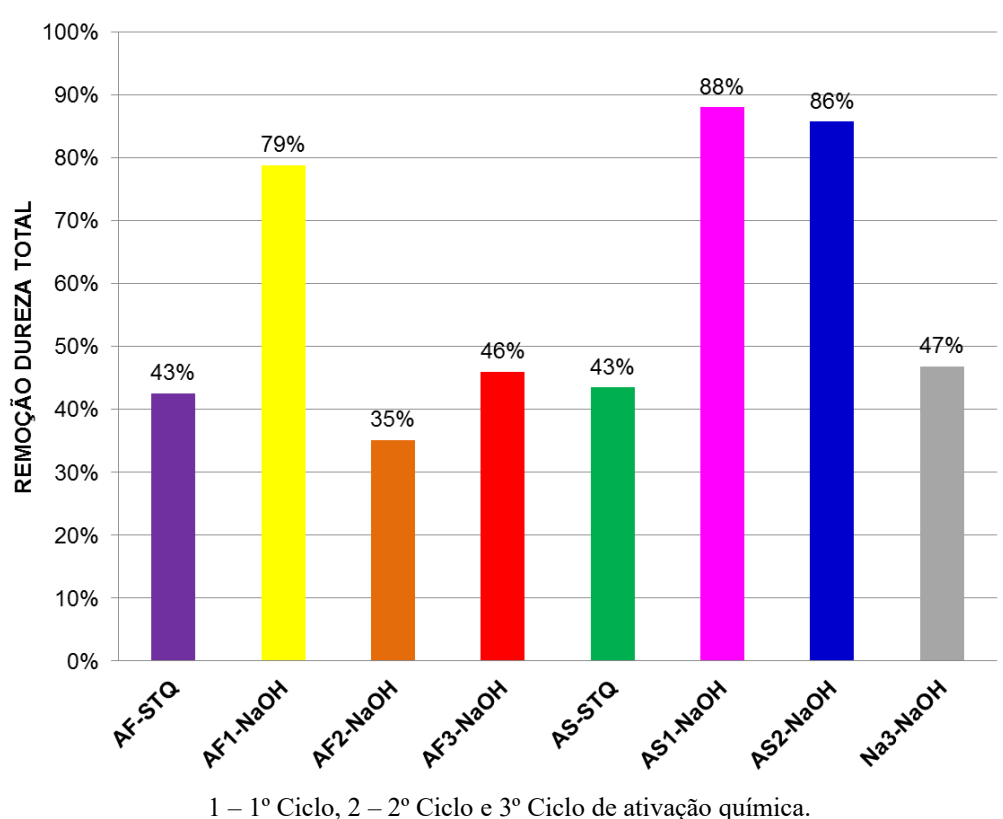
Figura 24 – Eficiência de remoção de dureza total para as argilas utilizadas sem tratamento químico e as tratadas quimicamente no 1º ciclo de ativação química.



Fonte: O autor, 2022.

Contudo, a partir do segundo ciclo de ativação química já é possível perceber uma acentuada redução na eficiência da argila AF1-NaOH de acordo com a figura 25. Isto provavelmente indica que nesse momento já não é mais possível desorver os cátions de cálcio adsorvidos nos sítios ativos da AF em que ela já atingiu sua capacidade de saturação. Já a Argila sódica (AS) permanece com elevada eficiência (86%) no segundo ciclo de ativação química. Os testes de ANOVA ($p < 0,05$) e tukey nesta situação demonstraram que há diferença significativamente estatística entre os resultados de eficiência das argilas AF2-NaOH e AS2-NaOH. Entretanto, a argila AS3-NaOH já apresentou uma elevada redução em termos de eficiência de remoção no 3º ciclo de ativação química (47%) em que através da análise da Anova ($p > 0,05$) e o teste de tukey indicam que ela é estatisticamente igual a argila sódica natural (AS-STQ). Isto indica um resultado interessante, pois em termos de desempenho, mesmo após três ciclos de remoção de dureza total, a argila sódica (AS-NaOH) permaneceu com o mesmo desempenho da argila sódica que não recebeu nenhum tratamento químico (AS-STQ).

Figura 25 – Eficiência de remoção de dureza total das argilas AF e AS naturais e ativadas quimicamente.



No que tange ao abrandamento, a remoção da dureza da água, os métodos usuais são a precipitação química, troca iônica com resinas, utilização de carvão ativado entre outros menos utilizados, conforme apontado por Silva et al (2013). No caso da utilização de resina, a principal desvantagem é devido à necessidade de regenerar a resina após a exaustão da capacidade de troca iônica do material, destacando o destino que deve ser dado ao efluente gerado na recarga.

A precipitação química para a remoção da dureza é uma tecnologia bem estabelecida, contudo o processo exige utilização de produtos químicos, além de geração de lodo como resíduo final (SILVA; CARVALHO, 2020). Tal desvantagem não ocorre com a utilização das argilas como alternativa de pré-tratamento para remoção de dureza total, visto que os resultados indicaram a possibilidade de regenerar as argilas mantendo elevada eficiência no processo de abrandamento da água.

Hailu et al. (2019) observaram diferentes variáveis para a remoção da dureza total de uma amostra, cuja concentração inicial era de 658,3 mg/L de CaCO_3 . Através de contato com resina de troca iônica (zeólito) e com os parâmetros ajustados de pH, tamanho de partícula, dosagem de zeólito, tempo de tratamento e temperatura sendo ajustados a, respectivamente, 6,9, 1,0 mm, 50 g/L, 30 minutos e 25°C, a concentração inicial de dureza foi reduzida para 125 mg/L, ou seja, uma remoção de 81,0% da dureza total. Após a regeneração do zeólito, a 90°C em solução de 3 mol de cloreto de sódio, os autores obtiveram uma remoção da dureza total de 80,6%.

Nas condições experimentais utilizadas, os resultados das eficiências de remoção de dureza total obtidos nos experimentos de adsorção em sistemas em batelada com as argilas férrica (79%) e sódica (88%) ativadas quimicamente com NaOH é possível perceber que foram obtidos resultados semelhantes aos trabalhos de Hailu et al (2019), porém com a ressalva de usar uma dosagem muito inferior das argilas (20g/L). Sendo que no caso da segunda regeneração da argila sódica ainda foi possível alcançar uma remoção de 86% utilizando uma solução sintética com uma concentração superior (1000mg CaCO_3 /L) enquanto nos experimentos de Hailu et al (2019) foram utilizadas águas com teores de dureza total de 658mg CaCO_3 /L. Tais resultados indicam uma viabilidade do processo em termos de eficiência de remoção de dureza total para preservar o desempenho das membranas de osmose reversa.

Outro ponto que deve ser levado em consideração é o custo das resinas utilizadas para abrandamento das águas, pois o preço do litro da resina catiônica varia entre R\$ 38,00 e R\$ 45,00, ressalte-se que ainda devem ser considerados os custos

associados a regeneração da resina, aquisição do equipamento abrandador, das tubulações e demais obras necessárias para sua instalação e funcionamento.

Despesas relacionadas com a sua aquisição e substituição das membranas de osmose reversa podem representar até 20% dos custos operacionais totais, sem contar a necessidades energéticas (BHOJWANI et al., 2019; MOREIRA et al., 2021).

Um levantamento relacionado as membranas importadas para Brasil previram que cerca de 1.800 toneladas de módulos de OR seriam descartados no Brasil até 2024 (Grossi et al., 2021). Do ponto de vista mundial, é estimado que a taxa de descarte de membranas de osmose reversa alcance valores superiores a 14.000 toneladas anuais (Landaburu-Aguirre et al., 2016). É possível perceber que a problemática da falta do pré-tratamento da água nos sistemas de dessalinização com osmose reversa também está relacionada com a questão da geração dos resíduos sólidos visto que as membranas saturadas com incrustações são descartadas como lixo e que o pré-tratamento utilizando os argilominerais tem o potencial de contribuir com o aumento da vida útil das membranas evitando que as mesmas sejam precocemente descartadas.

Desta forma, mais pesquisas devem ser realizadas com as argilas sódica e férrica ativadas quimicamente com NaOH em escala real para aferir a viabilidade técnico-econômica deste processo na remoção de dureza total em águas subterrâneas visando o aumento da vida útil das membranas de dessalinizadores de osmose reversa.

Os fabricantes de membranas de osmose reversa geralmente indicam que a durabilidade delas é entre 3 e 5 anos, porém, devido aos inúmeros problemas de incrustação causados principalmente pela qualidade água bruta dos poços que não recebe nenhum tipo de pré-tratamento adequado antes de chegar às membranas, o desempenho dos dessalinizadores de osmose reversa é comprometido causando a redução na vazão e na qualidade do permeado devido à redução na eficiência das membranas que na prática não duram mais do que 2 anos, na maioria das situações. Levando-se em conta o custo médio unitário das membranas utilizadas para águas salobras, R\$ 1800,00, e que normalmente um dessalinizador possui pelo menos duas membranas (Vazão de Permeado 400L/H), a utilização das argilas tratadas quimicamente em sistema de batelada são uma alternativa muito interessante sob a ótica de manutenção dos equipamentos dessalinizadores preservando a durabilidade prevista pelos fabricantes das membranas e assim aumentando a oferta hídrica de regiões que historicamente sofrem com a escassez hídrica e são muito comprometidas do ponto de vista econômico-social.

É importante perceber que a adsorção com argilominerais visando a remoção de dureza total é uma tecnologia sustentável sob a perspectiva da recuperação das argilas. Além disso, ressalte-se o potencial da adsorção com argilominerais para melhorar as condições operacionais dos dessalinizadores de osmose reversa incrementando a vida útil das membranas, reduzindo a frequência de manutenção dos equipamentos e assim ampliando a oferta hídrica quantitativa e qualitativa na região Nordeste.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho avaliou o conteúdo iônico de águas subterrâneas de cinco poços profundos situados no Município de Caucaia - CE. Os dados físico-químicos de qualidade de água dos poços foram relacionados a alguns índices iônicos para subsidiar ensaios de adsorção com argilas naturais e tratadas quimicamente visando abrandamento de águas. De acordo com os resultados obtidos e discutidos anteriormente, pontuam-se as seguintes conclusões:

1. As argilas sódica (AS) e férrica (AF) que não receberam tratamento químico apresentaram eficiências de remoção de dureza total de 44% e 43%, respectivamente, em sistema em batelada com solução sintética $1000\text{mgCaCO}_3/\text{L}$ enquanto a AS alcançou uma eficiência de remoção aproximadamente de 65% para a amostra do poço profundo P₁ (DT = $533\text{mgCaCO}_3/\text{L}$) demonstrando ser uma alternativa eficiente no abrandamento de águas duras com potencial para aumentar a vida útil de membranas de osmose reversa.
2. A ativação química em solução NaOH 1M conseguiu aumentar significativamente as eficiências das argilas Férrica (79%) e Sódica (88%) na remoção de dureza total sendo uma opção promissora visando a reutilização das argilas bem como o aumento da vida útil de membranas de osmose reversa.
3. Quanto ao potencial de corrosão e de incrustação, depreende-se que as águas estudadas apresentam forte potencial corrosivo devido as elevadas concentrações de cloreto. Enquanto, os teores de dureza total indicam um potencial incrustativo das águas avaliadas.
4. Em relação à utilização dessas águas para irrigação, os resultados indicam que elas são classificadas entre ruim e de péssima qualidade para uso na irrigação devido aos elevados teores de condutividade elétrica das águas que é superior a $3000\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ e sugerem problemas de sodificação (RAS > 26) e salinização do solo caso venham a ser utilizadas para esta finalidade.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Testar em escala real a utilização das argilas sódica natural e ativada quimicamente com NaOH em sistema batelada no abrandamento de águas duras como alternativa de pré-tratamento em sistemas de dessalinização via osmose inversa visando o aumento da vida útil das membranas desses equipamentos.
2. Avaliar a capacidade de adsorção e a eficiência de remoção de dureza total das argilas naturais e ativadas quimicamente utilizando amostras de poços profundos com elevados teores de dureza total.
3. Realizar a reativação química das argilas ativadas após os ensaios de adsorção com amostras de águas subterrâneas, com o intuito de verificar o número de vezes que as argilas podem ser recuperadas sem redução significativa da sua eficiência de abrandamento.
4. Verificar os índices de estabilidade nas amostras de água subterrâneas após o tratamento com argilominerais.
5. Realizar análises de MEV e DRX com o intuito de avaliar alterações estruturais na composição dos argilominerais após os ensaios de adsorção com águas subterrâneas.
6. Avaliar a viabilidade econômica da ativação química das argilas e da implantação do sistema de abrandamento em escala real.

7. REFERÊNCIAS

- ABAS, Associação Brasileira de Águas Subterrânea. Educação. São Paulo, 2015. Disponível em: <<http://www.abas.org/educacao.php#ind1>>. Acesso em 20 de JAN de 2021.
- ABBASI, T.; ABBASSI, S. A. Water quality indices. **Environmental earth sciences**, v. 71, p. 4625 – 4628, 2014.
- ABBASI, T., ABBASI, S.A., 2012, **Water quality indices**. Elsevier, UK, 384pp
- ABDEL AZIZ, N. I., 2019. Optimization of pH and Contact Time of Media in Removing Calcium and Magnesium from Groundwater. **International Journal of Integrated Engineering**, 11 (2019) 063–072.
- ABREU, R. S. DE A., OLIVEIRA, R. T., GUIMARÃES, R. F., PARENTE, R. F., VALENTE, M. M., FREITAS, F. N. C. (2019). Corrosão em tubulações de aço carbono pertencentes ao sistema STU-85 da Base Operacional Geólogo Pedro de Moura (BOGPM) - PETROBRAS / URUCU-AM: estudo de caso. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 24, n. 1, p. e-12292. DOI: 10.1590/s1517-707620190001.0629.
- ALFARRAH, N., WALRAEVENS, K., 2018. Groundwater overexploitation and seawater intrusion in coastal areas of arid and semi-arid regions. **Water** 10 (143), 1–24.<https://doi.org/10.3390/w10020143>.
- AGHAEI, E.; ALORRO, R.; ENCILA, A.; YOO, K. Magnetic Adsorbents for the Recovery of Precious Metals from Leach Solutions and Wastewater. **Metals**, v. 7, n. 12, p. 529, 2017. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2075-4701/7/12/529>. Acesso em: 20 fev. 2022.
- AGHAZADEH, N.; MOGADDAM, A. A. Assessment of groundwater quality and its suitability for drinking and agricultural uses in the Oshnavieh area, Northwest of Iran. **Journal of environmental protection**, v.1, p. 30 – 40, 2010.
- AGUIAR, R. B., SANTIAGO, M.M.F., MENDES FILHO, J., FRISCHKORN, H. (2000) A origem dos sais nas águas subterrâneas dos aquíferos costeiros no município de Caucaia-Ceará. **Joint World Congress on Groundwater**, v.1. p. 1-14.
- ALENCAR, F. K. M. Qualidade de águas subterrâneas em área do sertão central do Ceará com base em índices iônicos. **Dissertação** (mestrado). Universidade Federal do Ceará. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2019.
- ALGHAMDI, M. M.; EL-ZAHHAR, A. A.; IDRISA, A.M.; SAID, T. O.; SAHLABJI, T.; EL NEMR, A. 2019. Synthesis, characterization, and application of a novel polymericbentonitemagnetite composite resin for water softening. **Sep. Purif. Technol.** 224, 356–365.

AL-MASHAGBAH, A. F.; Assessment of surface water quality of King Abdullah Canal, using physico-chemical characteristics and water quality index, Jordan. **Journal of water resource and protection**, v. 7, p. 339 – 352, 2015.

ALMEIDA, O.A. **Qualidade de água para irrigação. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária** (Brasil). Cruz das Almas, BA, 2010. 227 p.

AL-RAWAJFEH, A. E. Modelling and simulation of CO₂ release in multiple effect distillers for seawater desalination. **Shaker**, 2004.

ALSAQQAR, A. S.; KHUDAIR, B. H.; ALI, S. K. Evaluating water stability índices from water treatment plants in Baghdad city. **Journal of water resource and protection**, v. 6; p. 1344 – 1351, 2014.

AMARAL, K. D. S.; MACHADO, N. D. S. S.; NAVONI, J. A. Implantação de sistemas de dessalinização em comunidades rurais do semiárido do Rio Grande do Norte: percepção social da água potável e das ações voltadas a ampliar o seu acesso. *Desenvolv. Meio Ambiente*, v. 54, 362-378, jul./dez. 2020. DOI: 10.5380/dma.v54i0.70737 e-ISSN 2176-9109

ANDRADE, T. S.; MONTENEGRO, S. M. G. L.; MONTENEGRO, A. A. A.; RODRIGUES, D. F. B. Variabilidade espaço-temporal da condutividade elétrica da água subterrânea na região semiárida de Pernambuco. **Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental**, v. 16, p. 496 – 504, 2014.

ANDRADE, E. M.; ARAÚJO, L. F. P.; ROSA, M. F.; DISNEY, W.; ALVES, A. B. Seleção dos indicadores da qualidade das águas superficiais pelo emprego da análise multivariada. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 27, n. 3, p. 683-690, 2007. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-69162007000400011>.

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st Edition, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC. 2005.

AYERS, R.S.; WESTCOT, D.W. **Water Quality for agriculture**. 3rd. ed. Rome: FAO, 1994. 174 p. (FAO. Irrigation and Drainage Paper, 29).

AYERS, R. S.; WESTCOT, D. W. A qualidade da água na agricultura, Campina Grande: UFPB, 1999. 153p.

BANKS, D.; ROBINS, N. An introduction to groundwater in crystalline bedrock. **Norges geologiske undersokelse**, NGU, 2002.

BARIK, R.; PATTANAYAK, S. K. Assessment of groundwater quality for the green space in the Rourkela city of Odisha, India. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 8, p. 428-438, 2019.

BATISTA, A. C. O. N. Alterações hidroquímicas em reservatórios do semiárido cearense. Tese (**Doutorado**) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2019.

BENITO, A., GARCIA, G., GONZALEZ-OLMOS, R. Fouling reduction by UVbased pretreatment in hollow fiber ultrafiltration membranes for urban wastewater reuse, **J. Membr. Sci.** 536 (2017) 141–147.

BENGRAINE, K.; MARHABA, T. F. Using principal component analysis to monitor spatial and temporal changes in water quality. **Journal of Hazardous Materials**, v.100, n. 1/3, p. 179-195, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00104-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00104-3).

BENNETT, J. McL.; MARCHUK, A.; MARCHUK, S. An alternative index to the exchangeable sodium percentage for an explanation of dispersion occurring in soils. **Soil Research**, Victoria, v. 54, n.8, p. 945-957, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1071/SR15281>>.

BENSON, A. S. Evaluation of iron corrosion release models for water distribution systems. Master of Science In **Environmental Sciences & Engineering**. Blacksburg, VA, 2009. 80 p.

BERMUDEZ-EDO, M.; BARNAGHI, P.; MOESSNER, K. Analysing real world data streams with spatio-temporal correlations: Entropy vs. Pearson correlation. **Automation in Construction**, v. 88, p. 87-100, 2018.

BIKUNDIA, D.S., MOHAN, D., 2014. Major ion chemistry of the ground water at the Khoda Village, Ghaziabad, India. **Sustain. Water Qual. Ecol.** 3, 133–150.

BOLSON, S. H.; HAONAT, Â. I. A governança da água, vulnerabilidade hídrica e os impactos das mudanças climáticas no Brasil. **Veredas do Direito: Direito Ambiental e Desenvolvimento Sustentável**, 2016. v. 13, n. 25, p. 223.

BHOJWANI, S.; TOPOLSKI, K.; MUKHERJEE, R.; SENGUPTA, D.; EL-HALWAGI, M. M. 2019. Technology review and data analysis for cost assessment of water treatment systems. **Sci. Total Environ.** 651, 2749–2761. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.363>.

BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais do Brasil – Serviço Geológico do Brasil. Programa de recenseamento de fontes de abastecimento por água subterrânea no Estado do Ceará. Diagnóstico do município de Caucaia. CPRM, 15p. 1998.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA N° 396, de 03/04/2008. Dispõe sobre A classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento de águas subterrâneas e dá outras providências.

BRASIL. Ministério da Integração Nacional. Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste. Resolução SUDENE N° 115/2017. Dispõe sobre o acréscimo de municípios no semiárido– SUDENE, 2017. Publicado em: 05/12/2017. Edição: 232. Seção: 1. Página: 26-27-34

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. **Relação Anual de Informações Sociais – RAIS**. Disponível em: <<http://bi.mte.gov.br/bgcaged/login.php>>. Acesso em 10 fev. 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Documento Base Programa Água Doce. Disponível em

https://antigo.mdr.gov.br/images/stories/aguadoce/ArquivosPDF/ANEXO_I_-_PAD_-_Documento_Base_Final_2012.pdf Acesso em 15 de Ago. 2020

BRASIL. 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**, n. 85, p. 127, 7 maio 2021.

BREHANT, A., BONNELYE, V., PEREZ, M., 2003. Assessment of ultrafiltration as a pretreatment of reverse osmosis membranes for surface seawater desalination. **Water Science and Technology: Water Supply** 3 (5–6), 437–445.

BRUNETTI, A.; MACEDONIO, F.; BARBIERI, G.; DRIOLI, E. Membrane engineering for environmental protection and sustainable industrial growth: options for water and gas treatment, **Environmental Engineering Research** 20 (2015) 307–328.

BUTLER, B. A.; FORD, R. G. Evaluating relationships between total dissolved solids (STD) and total suspended Solids (TSS) in a mining-influenced watershed. **Mine water and the environment**, v. 37, p. 18-30, 2017.

CAVAZZANA, G. H.; LASTORIA, G.; GABAS, S. G.; BEZERRA, C. M. P. Análise de agressividade e incrustação das águas subterrâneas na região urbana de Campo Grande – MS. **Águas Subterrâneas**, v. 26, p. 83 – 97, 2012.

CEARÁ. Assembleia Legislativa do Estado do Ceará. Cenário atual dos recursos hídricos do Ceará. Fortaleza, 176 p., 2008.

CEARÁ. Assembleia Legislativa. Caderno regional das bacias Metropolitanas / Conselho de Altos Estudos e Assuntos Estratégicos, Assembleia Legislativa do Estado do Ceará; Eudoro Walter de Santana (Coordenador). – Fortaleza: INESP, 2009.

CEARÁ. Plano territorial de desenvolvimento rural e sustentável: território sertão central. 194 p., 2010.

CEARÁ. Programa Água doce Seção Ceará/Programa Todos pela água. Secretaria de Recursos Hídricos (SRH) do governo estadual do Ceará. Disponível em <http://saladeimprensa.ceara.gov.br/todospelaagua/?p=29964#:~:text=Resultado%20de%20um%20investimento%20de,10%20estados%20atendidos%20pelo%20PAD>. Acesso em 20 de julho de 2022.

CHADHA, D. K. A proposed new diagram for geochemical classification of natural waters and interpretation of chemical data. **Hydrogeology Journal**, v. 7, p. 431 – 439, 1999.

CHEN, G.-Q., WU, Y.-H., FANG, P.-S., BAI, Y., CHEN, Z., XU, Y.-Q., WANG, Y.-H., TONG, X., LUO, L.-W., WANG, H.-B., ZHANG, Z.-W., IKUNO, N., HU, H.-Y., 2022. Performance of different pretreatment methods on alleviating reverse osmosis membrane fouling caused by soluble microbial products. **J. Membr. Sci.** 641, 119850.

CONCEIÇÃO, F. T.; BONOTTO, D. M. Relações hidroquímicas aplicadas na avaliação da qualidade da água e diagnóstico ambiental na bacia do Rio Corumbataí (SP). **Geochimica Brasiliensis**, v.16, n.1, p.1-21, 2002.

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: CRC Press, 1999.

CORTES, J. E.; MUÑOZ, L. F.; GONZALEZ, C. A.; NIÑO, J. E.; POLO, A.; SUSPES, A.; SIACHOQUE, S. C.; HERNÁNDEZ, A.; TRUJILLO, H. Hydrogeochemistry of the formation waters in the San Francisco field, UMV basin, Colombia - A multivariate statistical approach. **Journal of Hydrology**, v. 539, p. 113-124, 2016.

CPRM. Atlas Digital de Geologia e Recursos Minerais do Ceará. Fortaleza: CPRM, 2003.

DADA, A. O.; OLALEKAN, A. P.; OLANTUNYA, A. M.; DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin – Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. **IOSR Journal of Applied Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 38–45, 2012.

DALIAKOPOULOS, I.N., TSANIS, I.K., KOUTROULIS, A., KOURGIALAS, N.N., VAROUCHAKIS, A.E., KARATZAS, G.P., RITSEMA, C.J. The threat of soil salinity: a European scale review. **Science of The Total Environment**, v.573, p.727-739, 2016.

DA SILVA, F. J. A.; ARAÚJO, A. L.; SOUZA, R. O. Águas subterrâneas no Ceará – poços instalados e salinidade. **Revista tecnológica Fortaleza**, v. 28, p. 136 – 159, 2007.

DAS, N.C. and BANDYOPADHYAY, M.; Removal of lead by vermiculite medium. **Applied Clay Science**, v. 6, n0 3, p.221-231, 1991.

DAS, S.; NAG, S. K. Deciphering groundwater quality for irrigation and domestic purposes – a case study in Suri I and II blocks, Birbhum District, West Bengal, India. **Journal of earth system science**, v. 5, p. 965 -992, 2015.

DAVIL, M. F.; MAHVI, A. H.; NOROUZI, M.; MAZLOOMI, S.; AMARLUI, A.; TARDASTI, A.; KARAMITABAR, Y; Survey of corrosion and scaling potential produced water from Ilam water treatment plant. **World applied science journal**, v. 13, p. 01 – 06, 2009.

DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, p. 187 – 439, 2001. Disponível em: <<http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd598.pdf>>. Acesso em: 16 jan. 2021.

DEEPALI, MALPE, D.B., ZADE, A.B., 2010. Geochemical characterization of groundwater from northeastern part of Nagpur urban, Central India. **Environmental Earth Science** 62, 1419–1430. <http://dx.doi.org/10.1007/s00254-008-1652-y>.

DEVESA, R.; DIETRICH, A. M.; Guidance for optimizing drinking water taste by adjusting mineralization as measured by total dissolved solids (STD). **Desalination**, v. 439, p. 147 – 157, 2018.

DEVKOTA, K. P.; DEVKOTA, M.; REZAEI, M.; OOSTERBAAN, R. Managing salinity for sustainable agricultural production in salt-affected soils of irrigated drylands,

Agricultural Systems, Volume 198, 2022, 103390, ISSN 0308-521X, <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2022.103390>.

DONEEN, L.D. Notes on water quality in agriculture. **Water science and engineering paper**, 1964.

DONGLI, S.; XUEMEI, G.; PENG, W.; WENTAO, X.; YINGYING, L.; YI, L. Comparison of soil hydraulic properties with different levels of soil salinity and sodicity. **Arabian Journal of Geosciences**, v.8, n.8, p. 5351 -5361, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12517-014-1514-8>>.

EATON, F.M. Significance of carbonates in irrigation waters. **Soil science**, v. 59, n. 2, p. 123-134, 1950.

EL-BAYAA, A.A., BADAWEY, N.A., ABD ALKHALIK, E., 2009. Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral. **J. Hazard. Mater.** 170, 1204. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.100>.

EL-SAFTY, S.A., KHAIRY, M., SHENASHEN, M.A., ELSHEHY, E., WARKOCKI, W., SAKAI, M., 2015. Optical mesoscopic membrane sensor layouts for water-free and blood-free toxicants. **Nano Res.** <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-015-0815-x>.

EMBRAPA. In: SA, I. B.; SILVA, P. C. G. da. (Ed.). *Semiárido brasileiro: pesquisa, desenvolvimento e inovação*. Petrolina: Embrapa Semiárido, 2010 (a).

EMBRAPA, ALMEIDA, O. A. *Qualidade da Água de Irrigação*. 2010 (b)

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. *Qualidade de Água para fins de Irrigação: Conceitos Básicos e Práticos*. Petrolina, PE. 32p. 2001.

ERDOGAN, S. Y. et al. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. *Applied Surface Science*, v. 252, p. 1324-1331, 15 dez. 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433205003971>> Acesso em: 07 mai. 2021.

FARIA, F. H. S.; LIMA, L. A.; RIBEIRO, M. S.; SANTOS, S. R.; RIBEIRO, K. M. Avaliação da qualidade das águas subterrâneas para irrigação em Jaíba e Janaúba: sodicidade e alcalinidade. **Águas subterrâneas**, 2009.

FAO. *Coping with water scarcity: an action framework for agriculture and food security*. Rome: FAO, 2012. Disponível em: Acesso em: 20 fev. 2022.

FAO, 2021. *The World Map of Salt Affected Soil [WWW Document]*. FOOD Agric. Organ, UNITED NATIONS. URL. <https://www.fao.org/soils-portal/data-hub/soil-map-s-and-databases/global-map-of-salt-affected-soils/en/> (Acesso em 12 Maio 2022).

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

FilmTec™ Reverse Osmosis Membranes Technical Manual, 2020 <https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/watersolutions/public/documents/en/45-D01504-en.pdf>.

FLETCHER, M., MARSHALL, K.C., 1982. Are solid surfaces of ecological significance to aquatic bacteria? **Adv. Microb. Ecol.** 6, 199–236.

FREUNDLICH, H.M. (1906) Over the Adsorption in Solution. **Journal of Physical Chemistry A**, 57, 385-470.

FUNCEME. Disponível em: <<http://www.funceme.br/app/calendario>> Acesso em: 13 de Junho de 2021.

GHALIB, H. B. Groundwater chemistry evaluation for drinking and irrigation utilities in east Wasit province, Central Iraq. **Applied Water Science**, v. 7, n. 7, p. 3447-3467, 2017.

GOH, P. S.; LAU, W. J.; OTHMAN, A.; F. SMAIL. Membrane Fouling in Desalination and its mitigation strategies. **Desalination** v. 425, p. 130 – 155, 2018.

GRADES, E. des A. Modelling and simulation of CO2 release in multiple-effect distillers for seawater desalination. jordanien, 2004. p 78-84. **Dissertation** (Doktor-Ingenieur). Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in Tafilah.

GRANJEIRO, M. L.; SANTIAGO, M. M. F.; SILVA, C. M. S. V.; FRISCHKORN, H.; TEIXEIRA, Z. A.; FILHO, J. M. Razões iônicas e índices de Langelier e Larson no estudo hidrogeoquímico das águas subterrâneas de Quixeré – Ceará. **XVIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**, 2009.

GREENLEE, L. F.; LAWLER, D. F.; FREEMAN, B. D.; MARROT, B.; MOULIN, P. Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges, **Water Res.** 43 (2009) 2317–2348, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.010>

Grossi, L.B., da Silva, B.R.S., Neves, E.F.O., Lange, L.C., Amaral, M.C.S., 2021. Reverse osmosis elements waste assessment: screening and forecasting of emerging waste in Brazil. **Desalination** 517, 115245. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115245>.

HAMDI, M.; ZAGRRNI, M. F.; JERBI, H.; TARHOUNI, J. Hydrogeochemical and isotopic investigation and water quality assessment of groundwater in the Sisseb El Alem Nadhour Saouaf Aquifer (SANS), Northeastern Tunisia. **Journal of African earth sciences**, v. 141, p. 148 – 163, 2018.

HAILU, Y; TILAHUN, E; BRHANE, A; RESKY, H; SAHU, O. Ion exchanges process for calcium, magnesium and total hardness from groundwater with natural zeolite. **Groundwater For Sustainable Development**, [S.L.], v. 8, p. 457-467, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gsd.2019.01.009>.

HASSANLI, M.; EBRAHIMIAN, H. 2016. Cyclic use of saline and non-saline water to increase water use efficiency and soil sustainability on drip irrigated maize in a semi-arid region. Span. **J. Agric. Res.** 14 (4), 1–15.

HIRATA, R. & SUHOGUSOFF, A.V. How much do we know about the groundwater quality and its impact on Brazilian society today? **Acta Limnologica Brasiliensia**, 2019, vol. 31, e109.

HIRATA, R.; SUHOGUSOFF, A.; MARCELLINI, S.; VILLAR, P.; MARCELLINI, L. As águas subterrâneas e sua importância ambiental e socioeconômica para o Brasil São Paulo: Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, **Instituto Trata Brasil**, CEPAS|USP, 2019. 64 p.

HOPMANS, J.W.; QURESHI, A.S.; KISEKKA, I.; MUNNS, R.; GRATTAN, S.R.; RENGASAMY, P.; BENGAL, A.; ASSOULINE, S.; JAVAUX, M.; MINHAS, P.S. 2021. Critical knowledge gaps and research priorities in global soil salinity. **Adv. Agron.** 191.

HOSEINZADEH, E.; YUSEFZADEH, A.; RAHIMI, N. Evaluation of corrosion and scaling potential of a water treatment plant. **Archives of hygiene sciences**, v. 2, p. 41–47, 2013.

HOWLADAR, M. F.; DEB, P.; MUZEMDER, A. S. H. Monitoring the underground roadway water quantity and quality for irrigation use around the Barapukuria Coal Mining Industry, Dinajpur, Bangladesh. **Groundwater for sustainable development**, v. 4, p. 23–34, 2017

HUANG, J. et al. Reducing agricultural water footprints at the farm scale: a case study in the Beijing Region. **Water**, v. 7, n. 12, p. 7066-7077, 2015.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia Estatística. Censo 2010. Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/default.shtm> >. Acesso em 21 out. 2018.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia Estatística. **Censo Agropecuário**. Rio de Janeiro, 1996.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia Estatística. **Censo Agropecuário**. Rio de Janeiro, 2006.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia Estatística. **Censo Agropecuário**. Rio de Janeiro, 2017.

IMBROGNO, J.; KEATING, J. J.; KILDUFF, J.; BELFORT, G. Critical aspects of RO desalination: A combination strategy. **Desalination** 401 (2017) 68–87. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2016.06.033>

IMRAN, S. A.; DIETZ, J. D.; MUTOTI, G.; TAYLOR, J. S.; RANDALL, A. A. Modified Larsons ratio incorporating temperature, water age, and electroneutrality effects on red water release. **Journal of environmental engineering**, v. 131, n. 11, p. 1514-1520, 2005.

IPECE – Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará. Anuário Estatístico do Ceará 2010. 2010.

IPECE – Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará. Perfil Básico Municipal 2017. 2017.

ISO. International Organization for Standardization. ISO 14046 - Environmental Management – Water Footprint – **Principles, Requirements and Guidelines**. Geneva, Switzerland, 2014.

IWA, 2016. Three steps to solving water scarcity and creating climate resilience. [WWW Document] <https://iwa-network.org/three-steps-to-solving-water-scarcity-and-creatingclimate-resilience/> (accessed 11.19.21).

JASMIN, I.; MALLIKARJUNA, P. Evaluation of groundwater suitability for irrigation in the araniar river basin, South India – a case study using gis approach. **Irrigation and drainage**, 2015.

- JIANG, S.; LI, Y.; LADEWIG, B.P. A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies, **Sci. Total Environ.** 595 (2017) 567–583, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.235>.
- KADIR, N.N.A.; SHAHADAT, M.; ISMAIL, S. Formulation study for softening of hard water using surfactant modified bentonite adsorbent coating. **Applied Clay Science**, v. 137, p. 168–175, 2017.
- KANZARI, S.; HACHICHA, M.; BOUHLILA, R; BATTLE-SALES, J. Characterization and modeling of water movement and salts transfer in a semi-arid region of Tunisia (Bou Hajla, Kairouan) - Salinization risk of soils and aquifers. **Computers and Electronics in Agriculture**, v.86, p.34-42, 2012.
- KARABELAS, A.J.; KARANASIOU, A.; SIOUTOPOULUS, D. C. Experimental Study on the effect of polysaccharides on incipient membrane scaling during desalination, **Desalination** 416 (2017) 106 – 121, <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.04.009>.
- KAVITHA, J., RAJALAKSHMI, M., PHANI, A.R., PADAKI, M., 2019. Pretreatment processes for seawater reverse osmosis desalination systems—a review. **J. Water Proc. Eng.** 32, 100926.
- KAREEM, K. A. Removal and Recovery of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution using Avena Fatua Seed Husk. **Journal of Pure & Appl. Sci.**, v. 29, n. 3, p. 179–194, 2016.
- KHAN, T. A.; ADIL, A. M. Synthesis of parameters used to check the suitability of water for irrigation purposes. **International journal of environmental sciences**, v. 3, 2013.
- KOBAYASHI J. 1957. On geographical Relations Between the Chemical Nature of River Water and Death Rate from Apoplexy, Berich. Ohara Inst. Landwirthsh. **biol.**11: 12-21.
- KUMAR, S.K.; RAMOHHAN, V.; SAHAYAM, J.D.; JEEVANADAM, M. Assessment of groundwater quality and hydrogeochemistry of Manimuktha River basin, Tamil Nadu, India. **Environmental monitoring and assessment**, v. 159, p. 341 – 351, 2009.
- KUMAR, M., KUMARI, K., RAMANATHAN, A.L., SAXENA, R., 2007a. A comparative evaluation of groundwater suitability for irrigation and drinking purposes in two intensively cultivated districts of Punjab, India. **Environmental Geology** 53, 553–574.
- LAKRETZ, A.; MAMANE, H.; ASA, E.; HARIF, T.; HERZBERG, M. Biofouling control by UV/H₂O₂ pretreatment for brackish water reverse osmosis process, **Environ. Sci. Water Res. Technol.** 4 (2018) 1331–1344, <https://doi.org/10.1039/C8EW00183A>.
- LANDABURU-AGUIRRE, J.; GARCÍA-PACHECO, R.; MOLINA, S.; RODRÍGUEZ-S' AEZ, L.; RABADAN, ' J.; GARCÍA-CALVO, E. 2016. Fouling prevention, preparing for re-use and membrane recycling. Towards circular economy in RO desalination. **Desalination** 393, 16–30. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.04.002>.
- LANGELIER, W.F. The analytical control of anticorrosion water treatment. **Journal of the american water works association**, v. 28, n. 10, p.1500-1521, 1936.

- LANGMUIR, I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.
- LARSON, T.E; SKOLD, R.V. Laboratory studies relating mineral quality of water to corrosion of steel and cast iron. **Illinois state water survey**, 1958.
- LIMA, J. O. G.; LOPES, F. C. C.; LIMA, J. R. Hidroquímica do carbonato e bicarbonato: efeito na qualidade de águas subterrâneas em Crateús, Ceará, Brasil. **Ambiente e água**, v. 9, p. 540 – 549, 2014.
- LIU, J.; WANG, Y.; YU, Z.; CAO, X.; TIAN, L.; SUN, S.; WU, P. A comprehensive analysis of blue water scarcity from the production, consumption and water transfer perspectives. **Ecological indicators**, v. 72, p. 870 – 880, 2017.
- LIRA, I. F. Caracterização hidroquímica das águas subterrâneas que abastecem a localidade de Boqueirão - Caucaia - CE. Dissertação (Mestrado em Geologia na Área de Hidrogeologia) - Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 83 p. 2009.
- LOGAN, J. **Interpretação de análises químicas d'água**. Recife: US. Agency for international development. 67p. 1965.
- LOPES, M.P.C., Neto, S.A., Branco, D.A.C., Freitas, M.A.V., Fidelis, N.S., 2020. Waterenergy nexus: floating photovoltaic systems promoting water security and energy generation in the semiarid region of Brazil. **J. Clean. Prod.** 273, 122010. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122010>.
- LUNEVICH, L.; SANCILOLO, P.; DUM'EE, L. F.; GRAY, S. R. Silica fouling in high salinity waters in reverse osmosis desalination (sodium-silica system), **Environ. Sci. Water Res. Technol.** 2 (2016) 539–548, <https://doi.org/10.1039/c6ew00065g>.
- MACHADO, R. M. A.; SERRALHEIRO, R. P. 2017. Soil salinity: effect on vegetable crop growth. Management practices to prevent and mitigate soil salinization. **Horticulturae** 3, 30.
- MAMTA, RANA R.M.S., SHARMA, A.K., PARAMBIL, J.V., PRAJAPATI, S.K., 2020. Potential of reverse osmosis reject water as a growth medium for the production of algal metabolites—a state-of-the-art review. **J. Water Process Eng.** 40, 101849 <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101849>.
- MANOEL FILHO, J. Ocorrência das águas subterrâneas. In: FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J. (Ed.). **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. Fortaleza: CPRM, 2000. p. 13-33.
- MARGHADE, D., MALPE, D.B., ZADE, A.B., 2011. Major ion chemistry of shallow groundwater of a fast growing city of Central India. **Environ. Monit. Assess.**
- MATINA, A.; RAHMANB, F.; SHAFIC, H.Z.; ZUBAIRA, S.M. Scaling of reverse osmosis membranes used in water desalination: Phenomena, impact, and control; future directions. **Desalination** v. 455, p. 135-157, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.12.009>
- McNEILL, L. S. Water quality factors influencing iron and lead corrosion in drinking water. Dissertation (Doctor Degree in Civil and Environmental Engineering). Faculty of

the Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, VA, USA, 2000. p 1-12.

MEKONNEN, M.M.; HOEKSTRA, A.Y. 2016. Four Billion People Facing Severe Water Scarcity, pp. 1–7

MENDO, J. Análise das questões sobre os recursos hídricos subterrâneos do país. Relatório Técnico 015. Desenvolvimento de estudos para Elaboração do plano duodecenal (2010 - 2030) de geologia, Mineração e transformação mineral. 2009.

MENEZES, H. R.; ALMEIDA, B. G.; ALMEIDA, C. D. G. C.; BENNETT, J. M.; SILVA, E. M.; FREIRE, M. B. G. S. Use of threshold electrolyte concentration analysis to determine salinity and sodicity limit of irrigation water. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.18, (Suplemento), p.S53–S58, 2014. Disponível em:< <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v18nsupps53-s58>>.

MENEZE, Alexandre Junior de Souza; OLIVEIRA, Adelson Dias de. A água e a indústria da seca: análise político-social no Nordeste. Anais do II Conides. 2017. Acesso em: 30 mai. 2021 Disponível em: <<http://www.editorarealize.com.br/revistas/conidis/resumo.php?idtrabalho=1060>>.

MESQUITA, B. A.; FRISCHKORN, H.; SILVA, C. M. S. V.; FILHO, J. M.; SANTIAGO, M. M. F. Qualidade das águas subterrâneas nas dunas e cristalino em Caucaia-CE. **XIX Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**, 2016.

MESTRINHO, S. S. P. Fundamento da classificação da qualidade das águas subterrâneas. **XVII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVIII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços**, 2012.

MILLETTE, J. R.; HAMMONDS, A. F.; PANSING, M. F.; HANSEN, E. C.; CLARK, P. J. Aggressive water: Assessing the extent of the problem. *Journal (American Water Works Association)*, v. 72, n. 5, p. 262-266, 1980.

Ministério do Desenvolvimento Social e Combate à Fome. 2013. Disponível em:< <http://www.mds.gov.br/segurancaalimentar/desenvolvimentoterritorial/semiario>> Acesso em: 03 jun 2022.

MIRZABEYGI, M.; YOUSEFI, N.; ABBASNIA, A.; YOUZI, H.; ALIKHANI, M.; MAHVI, A. H. Evaluation of groundwater quality and assessment of scaling potencial and corrosiveness of water supply networks, Iran. **Journal of water supply research and technology**, v. 66, p. 416 – 425, 2016.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. Programa Água Doce: Documento Base. Brasília: MMA, 2012. Disponível em:. Acesso em: 15 mai. 2022.

MOHSENI-BANDPI, A.; AL-MUSAWI, T. J.; GHAHRAMANI, E.; ZARRABI, M.; MOHEBI, S.; VAHED, S. A. Improvement of zeolite adsorption capacity for cephalixin by coating with magnetic Fe₃O₄nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 615–624, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.092>>.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. *Química Nova*, São Paulo, v. 21, n. 4, p. 467-469, 1998. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40421998000400016>

MORAIS, L. F. S. Para onde sopram os ventos do Cumbuco. Impactos do turismo no litoral de Caucaia, Ceará. 2010. **Dissertação** de Mestrado do Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geografia - Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza – CE, 128 p.

MOREIRA, V. R.; LEBRON, Y. A. R.; SANTOS, L. V. DE S.; AMARAL, M. C. S.; 2021. Dead-end ultrafiltration as a cost-effective strategy for improving arsenic removal from high turbidity waters in conventional drinking water facilities. **Chem. Eng. J.** 417, 128132 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128132>.

MOURA, J. P.; MONTEIRO, G.; SILVA, J.; PINTO, F. & FRANÇA, K. (2008). Aplicações do processo de osmose reversa para o aproveitamento de água salobra do semi-árido nordestino. *Águas Subterrâneas*. **Águas Subterrâneas**, [S.l.], 2008. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/23343>. Acesso em: 1 ago. 2022.

MUSTAPHA, S., NDAMITSO, M.M., MOHAMMED, U.M., ADEOSUN, N.O., IDRIS, M., 2016. Study on activated from melon (*Citrullus lanatus*) husk as natural adsorbent for removal of hardness in water. **Adv. Anal. Chem.** 6 (1), 1–9.

NADAROGLU, H.; KALKAN, F.; DEMIN, N. Removal of copper from aqueous solution using red mud, **Desalination** 251 (2010) 90–95.

NAG, S. K.; SUCHETANA, B. Groundwater quality and its suitability for irrigation and domestic purposes: a study in Rajnagar Block, Birbhum District, West Bengal, India. **Journal of earth science and climatic change**, v. 7, p. 1 – 15, 2016.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014b.

NEUMANN, M.G., GESSNER, F.; CIONE, A.P.P.; SARTORI, R.A.; SCHMITT C.C. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo - 13560-970 - São Carlos - SP, 2000.

NGUYEN, H.T. NGUYEN, N.C. CHEN, S.S. NGO, H.H. GUO, W. LI, C.W. A new class of draw solutions for minimizing reverse salt flux to improve forward osmosis desalination, **Sci. Total Environ.** 538 (2015) 129–136.

NUR, A., ISHAKU, J. M.; YUSUF, S.N. Groundwater Flow Pattern and Hydrochemical Facies Distribution Using Geographical Information System (GIS) in Damaturu, Northeast, Nigeria. **Scientific Research** 3, n. 5, p. 1096-1106, 2012a.

NUR, A., ISHAKU J. M.; TAYIB, A. Spatial Distribution of Chemical Facies Using Geographical Information System (GIS) in Michika, Northeastern Nigeria. **Research Journal in Engineering and Applied Sciences**, v. 1, n. 2, p. 102-109, 2012b.

OLIVEIRA, C. N.; CAMPOS, V. P.; MEDEIROS, Y. D. P. Avaliação e identificação de parâmetros importantes para a qualidade de corpos d'água no semiárido baiano. Estudo de caso: bacia hidrográfica do rio Salitre. **Quim. Nova**, Vol. 33, No. 5, 1059-1066, 2010.

OLIVEIRA, A. M. Potencial de utilização agrícola das águas “salobras” e residuárias da dessalinização por osmose reversa. Mossoró, **Dissertação** (Mestrado em Ciência do Solo) – UFERSA, 2011.

- OTHMAN, A.; IBRAHEEM, I. M.; GHAZALA, H.; MESBAH, H.; DAHLIN, T. Hydrogeophysical and hydrochemical characteristics of Pliocene groundwater aquifer at the area northwest El Sadat city, West Nile Delta, Egypt. **Journal of africa earth sciences**, v. 150, p. 1 – 11, 2018.
- OTT, W. R. **Environmental Indices: theory and practice**, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, 1978.
- PALÁCIO, H. A. DE Q.; NETO, J. A. C.; TEIXEIRA, A. DOS S.; ANDRADE, E. M. DE. Caracterização da potencialidade de uso das águas subterrâneas no vale do Trussu-CE. **Revista Ciência Agrônômica**, v.35, p.316–324, 2009.
- PALADINO, O.; SEYEDSALEHI, M.; MASSABÒ, M. Probabilistic risk assessment of nitrate groundwater contamination from greenhouses in Albenga Plain (Liguria, Italy) using lysimeters. **Science of the total environment**, v. 634, p. 427 – 438, 2018.
- PEARSON, K. E. The basics of salinity and sodicity effects on soil physical properties. 2003. Disponível em: <http://waterquality.montana.edu/docs/methane/basics_highlight.shtml>.
- PEDROTTI, A.; CHAGAS, R. M.; RAMOS, V. C.; PRATA, A. P. N.; LUCAS, A. A.T.; SANTOS, P. B.; Causas e consequências do processo de salinização dos solos. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 19, n. 2, p. 1308-1324, 2015.
- PEREIRA, L.; SANTIAGO, M.M.F.; FRISCHKORN, H.; ARAÚJO, J.C.; LIMA, J.O.G. A Salinidade das águas superficiais e subterrâneas na bacia da Gameleira, município de Aiuaba/CE. **Águas subterrâneas**, v.20, n.2, p.9-18, 2006.
- PINHEIRO, L. G.; FERREIRA, D. M.; SILVA, F. L.; MEDEIROS, J. A.; MEDEIROS, L. C.; PEIXE, P. D.; MOREIRA, S. A. Avaliação da sustentabilidade do processo de dessalinização de água no semiárido potiguar: Estudo da comunidade Caatinga Grande. **Sociedade & Natureza**, vol. 30, núm. 1, pp. 132-157, 2018.
- PIPER, A. M. 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. **Trans. Am. Geoph vs. Un.**, vol. 25, p. 914-23.
- PONNUSAMI, V.; GUNASEKAR, S.; SRIVASTAVA, N. Kinetics of methylene blue removal from aqueous solution using gulmohar (*Delonix regia*) plant leaf powder: multivariate regression analysis; **J. Hazard. Mat.**, 169 (2009), pp. 119–127
- PORADA, S.; ZHAO, R.; VAN DER WAL, A. PRESSER, V.; BIESHEUVEL, P.M. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization, **Prog. Mater. Sci.** 58 (2013) 1388–1442.
- PRISYAZHNIUK, V. A. Prognosticating scale-forming properties of water. **Applied thermal engineering**, v. 27, n. 8-9, p. 1637-1641, 2007.
- PIYADASA, C. H. H., RIDGWAY, T. R.; YEGAER, M. B.; STEWART, C.; PELEKANI, S. R.; GRAY, et al. The application of eletromagnetic Fields to the control of the scaling and biofouling of reverse osmosis membranes – a review, **Desalination** 418 (2017) 19 – 34, <http://dx.doi.org/10.16/j.desal.2017.05.017>.
- PUCKORIUS, P. R.; BROOKE, J. M. A new practical index for calcium carbonate scale prediction in cooling tower systems. **Corrosion**, v. 47, n. 4, p. 280-284, 1991.

RABEH, T.; ALI, K.; BEDAIR, S.; SADIK, M. A.; ISMAIL, A. Exploration and evaluation of potential groundwater aquifers and subsurface structures at Beni Suef area in southern Egypt, **Journal of African Earth Sciences**, 151 (2019) 9–17.

RAGUNATH, H.M., 1987. **Groundwater**, second ed. Wiley Eastern Ltd, New Delhi.

RAHIMI-FEYZABAD, F., YAZDANPANA, M., GHOLAMREZAI, S., AHMADVAND, M., 2021. Institutional constraints to groundwater resource management in arid and semi-arid regions: a Straussian grounded theory study. **Hydrogeol. J.** 29 (3), 925–947. <https://doi.org/10.1007/s10040-020-02283-y>.

RAJU, N.J., SHUKLA, U.K., RAM, P., 2011. Hydrogeochemistry for the assessment of groundwater quality in Varanasi: a fast-urbanizing center in Uttar Pradesh, India. **Environ. Monit. Assess.** 173, 279–300.

RAJU, N.J., RAM, P., GOSSEL, W., 2014. Evaluation of groundwater vulnerability in the 144 N.J. Raju et al. / Groundwater for Sustainable Development 1 (2015) 135–145 lower Varuna catchment area, Uttar Pradesh, India using AVI concept. **J. Geol. Soc. India** 83, 273–278.

RAJU, N.J., CHAUDHARY, A., NAZNEEN, S., SINGH, S., GOYAL, A., 2015. Hydrogeochemical investigation and quality assessment of groundwater for drinking and agricultural use in Jawaharlal Nehru University (JNU), New Delhi, India. In: Raju, N. J., et al. (Eds.), **Management of Natural Resources in a Changing Environment**. Springer co-published with Capital Publishing Company, ISBN: 978-93-81891-13-1, pp. 3–28.

RAO, N.S., 2006. Seasonal variation of groundwater quality in a part of Guntur District, Andhra Pradesh, India. **Environ. Geol.** 49, 413–429.

RAO, N.S.; RAO, P.S.; REDDY, G.V.; NAGAMANI, M.; VIDYASAGAR, G.; SATYANARAYANA, N.L.V.V. Chemical characteristics of groundwater and assessment of groundwater quality in Varaha River Basin, Visakhapatnam District, Andhra Pradesh, India. **Environmental monitoring and assessment**, v. 184, p. 5189 – 5214, 2012.

RAYMAHASHAY, B.C.; A comparative study of clay minerals for pollution control. **Journal Geological Society of India**, v. 30, n0 5, p.405-413, 1987.

REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. (Ed.). **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. São Paulo: USP/ABC, Escrituras Editoras, 1999. Cap. 2, p. 39- 62.

REDDY, M.R., RAJU, N.J., REDDY, Y.V., REDDY, T.V.K., 2000. Water resources development and management in the Cuddapah district, Andhra Pradesh, India. **Environ. Geol.** 39 (3/4), 342–352

RICHARDS, L.A. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. **Agriculture handbook**. United States Department of Agriculture. Washington, DC, February, 1954. 159p.

ROBIN, V.; TERTREA, E.; BEAUFORT, D.; REGNAULT, O.; SARDINI, P.; DESCOSTE, M. Ion exchange reactions of major inorganic cations (H⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ and K⁺) on beidellite: Experimental results and new thermodynamic database. Toward a better prediction of contaminant mobility in natural environments. **Applied Geochemistry**. v. 59, p. 74–84, 2015.

- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- RYZNAR, J.W., 1944. A new index for determining amount of calcium carbonate scale formed by water. *J. Am. Water Works Assoc.* 36, 472–486. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1944.tb20016.x>
- SACHIT, D.E.; VEENSTRA, J.N. Analysis of reverse osmosis membrane performance during desalination of simulated brackish surface waters, *J. Membr. Sci.* 453 (2014) 136–154.
- SAFINEJAD, A.; GOUDARZI, N.; CHAMJANGALI, M. A.; BAGHERIAN, G. Effective simultaneous removal of Pb (II) and Cd (II) ions by a new magnetic zeolite prepared from stem sweep Effective simultaneous removal of Pb (II) and Cd (II) ions by a new magnetic zeolite prepared from stem sweep. *Materials Research Express*, v. 4, p. 0–16, 2017.
- SALIFU, M. Y. S. M.; OSAE, S. A. Y. S. The influence of the unsaturated zone on the high fluoride contents in groundwater in the Middle Voltaian Aquifers—the Gushegu District, Northern Region of Ghana. *Journal of hydrologic engineering*, 2013.
- SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 2ª ed. São Paulo: Edgar Blücher, vol.1, 1989.
- SANTOS, A. C. **Noções de hidroquímica**. CPRM, LABHID-UFPE, 2008.
- SARAVANAN, K.; SRINIVASAMOORTHY, K.; PRAKASH, R.; GOPINATH, S.; SUMA, C. S. Na Evaluation of Hydrogeochemistry of Groundwater in Upper Vellar Sub – Basin Using Mireral Stability and Solute Transport Modelling. *Aquatic procedia*, v. 4, p. 1119 – 1125, 2015.
- SARNO, F.; CLARO, R. M.; LEVY, R. B.; BANDONI, D. H.; MONTEIRO, C. A. Estimated sodium intake for the brazillian population (2008 – 2009). *Revista saúde pública*, v. 47, p. 1 – 7, 2013.
- SCARCITY, W., 2020. **Water Supply and Water Scarcity**, pp. 1–16.
- SHAINBERG, I.; LEVY, G. J. Flocculation and dispersion, *Encycl. Soils Environ.* 4 (2004) 27–34, <https://doi.org/10.1016/B0-12-348530-4/00363-5>.
- SHEIKHOESLAMI, R. Scaling potential index (SPI) for CaCO₃ based on Gibbs free energies. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, v. 51, n. 6, p. 1782 -789, 2005.
- SHAH, M.; SINCAR, A.; VARSADA, R.; VAISHNANI, S.; SAVALIYA, U.; FALDU, M.; VAIDYA, D.; BHATTACHARYA, P. Assessment of geothermal water quality for industrial and irrigation purposes in the Unai geothermal field, Gujarat, India. *Groundwater for sustainable development*, v. 8, p. 59 – 68, 2019.
- SHANKAR, B. S. Determination of scaling and corrosion tendencies of water through the use of Langelier and Ryznar indices. *Scholars Journal of Engineering and Technology*, v. 2, p. 123 – 127, 2014.
- SHARMA, M.; CHAUDHRY, S. Assessment of ground water quality in vicinity of industries and along Yamuna river in Yamuna Nagar, Haryana, India. *Asian journal Of science and technology*, v. 4, p. 54 – 61, 2013.

SHOUSE, P. J.; GOLDBERG, S.; SKAGGS, T. H.; SOPPE, R. W. O.; AYARS, J. E. Changes in spatial and temporal variability of SAR affected by shallow groundwater management of an irrigated field, California. **Agricultural water management**, v. 97, p. 673 – 680, 2010.

SIEBERT, S.; BURKE, J.; FAURES, J.M.; FRENKEN, K.; HOOGEVEEN, J.; DOH, P.; PORTMANN, F. T. Groundwater use for irrigation. **Hydrology and earth system sciences**, v. 14, p. 1863 – 1880, 2010.

SIEGLER, W. A.; EWING, S. A.; JONES, C. A.; PAYNL, R. A.; BROOKSHIRE, J. E. N.; KLASSEN, J. K.; SMITH, D. J.; WEISSMANN, G. S. Connections among soil, ground, and surface water chemistries characterize nitrogen loss from an agricultural landscape in the upper Missouri River basin. **Journal of hydrology**, v. 556, p. 247 – 261, 2017.

SILVA, B. M.; SILVA, K. G; MACEDO, N. R.; PINHEIRO, R. S.; ROCHA, E. P. A. Modelagem do abrandamento da água por precipitação dos íons Ca⁺² e Mg⁺² e flotação por ar dissolvido. In: X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica, 2013, Vassouras, RJ. **Blucher Chemical Engineering Proceedings 2014**, Vol 1, Nº 1.

SILVA, B. L. O.; SILVA, H. C.; CORDEIRO, I. O.;MIRANDA, R. A.; EGITO, R. H. T.; VASCONCELOS, M. E. G. Water Resources Policy for the Brazilian Semiarid Region. XVI World Water Congress. **International Water Resources Association**. Cancun Quintana Roo. Mexico. 29 May – 3 June, 2017.

SILVA, D. O.; CARVALHO, A. R. P. **Abrandamento**. 2020. Elaborado por Diego de Oliveira e Silva/Antonio R. P. Carvalho. Disponível em: <http://kurita.com.br/index.php/artigostecnicos/abrandamento/>. Acesso em: 19 jul. 2022.

SISAR (2021). Programa Água Doce: por mais 12 meses no Ceará. Disponível em <http://www.sisar.org.br/noticias/iniciada-a-fase-3-do-programa-agua-para-todos-pad/>. Acesso em 15 de julho de 2022.

SMITH, A. P.; CHEN, D.; CHALK, P. M. N₂ fixation by faba bean (*Vicia faba* L.) in a gypsum-amended sodic soil. **Biology and Fertility of Soils**, v.45, p.329-333, 2009.

VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. 4. ed. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 2014. 472 p.

SREEDHAR, Y.; NAGARAJU, A. Groundwater quality around Tummalapalle área, Cuddapah District, Andhra Pradesh, India. **Applied water science**, v. 7, p. 4077 – 4089, 2017.

SRINIVASAN, R. Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water, **Adv. Mater. Sci. Eng.** 2011 (2011) 1–17.

SRINIVASAN, V., SETO, K.C., EMERSON, R., GORELICK, S.M. 2013. The impact of urbanization on water vulnerability: a coupled human–environment system approach for chennai, india. **Global environ. Change** 23 (1), 229–239. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2012.10.002>

SUBBA RAO, N., 1998. Groundwater quality in crystalline terrain of Guntur district, Andhra Pradesh, Visakhapatnam. **Journal of Science** 2 (1), 51–54.

SZYMANEK, K.; CHARMAS, R.; PIASECKI, W.; 2020. A study on the mechanism of Ca²⁺ adsorption on TiO₂ and Fe₂O₃ with the usage of calcium ion-selective electrode. **Chemosphere** 242, 125162.

TAGHIPOUR, H.; SHAKERKHATIBI, M.; POURAKBAR, M.; BELVASI, M. Corrosion and scaling potential in drinking water distribution system of Tabriz, northwestern Iran. **Health promotion perspectives**, v. 2, p. 103, 2012.

TCHOBANOGLIOUS, G; SCHROEDER, E. D. Water quality: characteristics, modeling, modification. **Reading**, Mass.: Addison-Wesley. 1985. 768 p.

TEIXEIRA, R. F. B. O fenômeno da brisa e sua relação com a chuva sobre Fortaleza-CE. **Revista brasileira de meteorologia**, v. 23, p. 282 – 291, 2008.

TEIXEIRA, R. N. P. Remoção de Cu(ii), Ni(ii), Cd(ii) e Pb(ii) de efluentes de indústrias de galvanoplastia usando o sistema híbrido adsorção-eletro-flotação-coagulação. **Tese** (Doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2015.

TIYASHA, T.; BHAGAT, S. K.; FITUMA, F.; TUNG, T. M.; SHAHID, S.; YASEEN, Z. M.; 2021. Dual water choices: The assessment of the influential factors on water sources choices using unsupervised machine learning market basket analysis. **IEEE Access** 9, 150532–150544.

TYAGI, S.; SHARMA, B. SINGH, P.; DOBHAL, R. Water quality assessment in terms of water quality index. **American journal of water resources**, v. 1, p. 34 -38, 2013.

UNESCO - Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura. Groundwater and global change: Trends, Opportunities and Challenges. **United Nation's world water assessment programme**, 2012.

UNESCO - Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura. Relatório mundial das Nações Unidas sobre desenvolvimento dos recursos hídricos 2016: água e emprego, fatos e números. **United Nation's world water assessment programme**, 2016.

US Salinity Laboratory, 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils, In: **Agricultural Handbook** No. 60, USDA, p. 160.

VASCONCELOS, H. C.; FERNÁNDEZ-PÉREZ, B. M.; GONZÁLEZ, S.; SOUTO, R. M.; SANTANA, J. J Characterization of the corrosive action of mineral waters from thermal sources: a case study at Azores Archipelago, Portugal. **Water**, v. 7, p. 3515-3530, 2015.

VEGA, M.; PARDO, R.; BARRADO, E.; DEBAN, L. Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis. **Water Research**, Maryland Heights, v. 32, n. 12 p. 3581-3592, 1998. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00138-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00138-9)

VESILIND, P. AARNE; MORGAN, SUSAN M. **Introdução a Engenharia Ambiental**. 2ª ed. São Paulo, 2010.

VOUTCHKOV, N. Diagnostics of membrane fouling and scaling, pretreat, Reverse Osmosis **Desalination** (2017) 43–64, <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809953-7.00003-6>.

XIMENES, V. Usina de dessalinização em Fortaleza fecha contrato com empresa de Israel. *Diário do Nordeste*. Disponível em: <https://diariodoNordeste.verdesmares.com.br/opiniao/colunistas/victor-ximenes/usina-de-dessalinizacao-em-fortaleza-fecha-contrato-com-empresa-de-israel-1.3207852>. Acesso em 25 de março de 2022.

ZAMAN, M.; SHAHID, S. A.; HENG, L. 2018. Guideline for Salinity Assessment, Mitigation and Adaptation using Nuclear and Related Techniques. **Springer Nature**. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-96190-3>.

ZHAO, S.; HUANG, G.; CHENG, G.; WANG, Y.; FU, H. Hardness, COD and turbidity removals from produced water by electrocoagulation pretreatment prior to Reverse Osmosis membranes. **Desalination** 344 (2014) 454–462. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.04.014>

WADA, Y.; BEEK, L. P. H. V.; KEMPEN, C. M. V.; RECKMAN, J. W. T. M.; VASAK, S.; BIERKEN, M. F. P. Global depletion of groundwater resources. **Hydrology and Land Surface Studies**, v. 37, p. 1 – 5, 2010.

WARR, L.N., PERDRIAL, J.N., LETT, M., HEINRICH-SALMERON, A., KHODJA, M., 2009. Clay mineral-enhanced bioremediation of marine oil pollution. **Appl. Clay Sci.** 46, 337–345

WARSINGER, D. M.; TOW, E.W.; SWAMINATHAN, J.; LIENHARD V, J.H. Theoretical framework for predicting inorganic fouling in membrane distillation and experimental validation with calcium sulfate, **J. Membr. Sci.** 528 (2017) 381–390, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.01.031>.

WEN, X.; WU, Y.; SU, J.; ZHANG, Y.; LIU, F. Hydrochemical characteristics and salinity of groundwater in the Ejina Basin, Northwestern China. **Environmental geology**, v. 48, p. 665 – 675, 2005.

WENTEN, I.G., KHOIRUDDIN, 2016. Reverse osmosis applications: prospect and challenges. **Desalination** 391, 112–125. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.12.011>

WILCOX, L.V. Classification and use of irrigation water. United States Salinity Laboratory. **US department of agriculture, circular No. 969**. Washington, DC, November, 1955. 19p.

WILCOX, L.V.; BLAIR, G.Y.; BOWER, C.A. Effect of bicarbonate on suitability of water for irrigation. **Soil Science**, Baltimore, v.77, p.259- 266. 1954.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Hardness in Drinking-water: Background document for development of WHO: Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva, 2011. Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/hardness.pdf?ua=1. Acesso em: 10 fev. 2022.

WU, C.; WU, X.; QIAN, C.; ZHU, G. Hydrogeochemistry and Groundwater Quality Assessment of High Fluoride Levels in the Yanchi Endoheic Region, Northwest China. **Applied geochemistry**, v. 98, p. 404 – 417, 2019.

WU, M.; ZHAO, S.; TANG, M.; JING, R.; SHAO, Y.; LIU, X.; DONG, Y.; LI, M.; LIAO, Q.; LV, G.; ZHANG, Q.; MENG, Z.; LIU, A. Adsorption of sulfamethoxazole and tetracycline on montmorillonite in single and binary systems, **Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.** 575 (2019) 264–270, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.05.025>.