



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



TESE DE DOUTORADO

USO DA TECNOLOGIA DE TROCA IÔNICA NO TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM NITRATOS DO AQUIFERO DUNAS ó BARREIRAS NATAL/RN ó BRASIL.

Andréa Lessa da Fonseca

Orientadora: Profa. Dra. Josette Lourdes de Sousa Melo

Co-Orientador: Prof. Dr. André Luis Calado de Araújo

Natal/RN

Julho/2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Andréa Lessa da Fonseca

USO DA TECNOLOGIA DE TROCA IÔNICA
NO TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS
COM NITRATOS DO AQUIFERO DUNAS Ó BARREIRAS
NATAL/RN Ó BRASIL.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química sob a orientação dos Professores: Dra. Josette Lourdes de Sousa Melo e Dr. André Luis Calado de Araújo.

Natal/RN
Julho/2008

Divisão de Serviços Técnicos
Catalogação da Publicação na Fonte.
UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Fonseca, Andréa Lessa.

Uso da tecnologia de troca iônica no tratamento de águas contaminadas com Nitrato do Aquífero Dunas-Barreiras, Natal/RN-Brasil / Andréa Lessa Fonseca. ó Natal, RN, 2008.

129 f. : il.

Orientadora: Josette Lourdes Sousa Melo

Co-Orientador: André Luis Calado de Araújo.

Tese (Doutorado) ó Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Tratamento de água ó Tese. 2. Água subterrânea ó contaminação com nitrato ó Tese. 3. Aquífero Dunas-Barreiras ó Cidade de Natal (RN) ó Tese. I. Melo, Josette Lourdes Sousa. II. Araújo, André Luis Calado de. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 628.16(043.2)

FONSECA, Andréa Lessa da ó Uso da tecnologia de troca iônica no tratamento de águas contaminadas com nitrato do aquífero Dunas-Barreiras, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Engenharia Ambiental, Natal/RN, Brasil.

RESUMO: A cidade de Natal-RN abrange uma área de aproximadamente 170 km². O aquífero Dunas-Barreiras, mais importante reservatório da bacia costeira do RN, abastece cerca de 70% da cidade. Devido à ausência de sistema de saneamento municipal e a cidade ter adotado forma de disposição de esgotos através de fossas e sumidouros, este aquífero apresenta-se, em grande parte, contaminado por nitratos. O trabalho em questão se propõe a pesquisar o aproveitamento da água contaminada desse manancial, assim como estimar o custo da água potável através da tecnologia de troca iônica. O estudo da qualidade das águas do aquífero Dunas-Barreiras mostrou que, as águas provenientes de fontes, cacimbas e poços rasos apresentaram-se contaminadas microbiologicamente, enquanto as águas provenientes de poços profundos (superior a 70 m) apresentaram-se isentas, sendo então somente essas adequadas para aproveitamento pela tecnologia de troca iônica. Foram realizados vários experimentos cinético, termodinâmico, utilizando (resina IMAC-HP-555) o método da imersão em volume finito e dinâmicos da adsorção por troca iônica usando-se uma coluna. A partir destes resultados foi projetada uma coluna piloto onde se usou uma resina aniônica, operando no ciclo cloreto, para remoção seletiva de nitrato. Os resultados obtidos indicaram uma temperatura de trabalho de 25°C, velocidade média ideal de trabalho de 13,6 m/h, capacidade de adsorção máxima e média da resina =0,01692 g NO₃⁻¹/g R e 0,0110 g NO₃⁻¹/g R, respectivamente, concentração ideal de dessorção do NaCl de 8% e tempo ideal de dessorção de 80 minutos para as condições de equilíbrio da água do aquífero Dunas-Barreiras. Experiência de projeção de aumento de escala realizada para sistema de coluna de troca iônica para desnitrificação, com as variáveis determinadas, adotou-se um programa de modelagem computacional para projetos de coluna de troca iônica, ROREX-420/2000, onde se obteve um custo da água potável desnitrificada de R\$ 0,16/m³. Para um volume de água potável produzido igual a 2.100 m³/ ciclo de operação foi obtida uma eficiência média de remoção de nitratos de 45%.

PALAVRAS ó CHAVES: Cidade de Natal, água subterrânea, contaminação com nitrato, abastecimento de água, aquífero Dunas - Barreiras, resinas de troca iônica.

BANCA EXAMINADORA E DATA DE DEFESA: 21 DE JULHO DE 2008.

Presidente: Profa. Dra. Josette Lourdes de Sousa Melo ó DEQ/UFRN

Membros: Prof. Dr. André Luis Calado de Araújo ó CEFET/RN

Prof. Dr. Henio Normando de Souza Melo ó DEQ/UFRN

Prof. Dr. Roberto Pereira ó CEFET/RN

Prof. Dr. Carlos Henrique Catunda Pinto ó UERN

Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva ó DEQ/UFPE

Abstract

The city of Natal comprises an area of about 170 km² (65,63 squares miles). The Dunas-Barreiras Aquifer is the most important reservoir of the coastal basin of RN. It is being responsible for the water supplying of about 70% of the population, however, due to the sewage disposal system by cesspools and drains, it is presently affected in a great extent by nitrates contamination. Thus, the present work proposes to research the utilization of contaminated water by nitrates of this fountainhead and find cost of the potable water through the ionic exchange technology. This technology consists in the removal of mineral salts by the exchange of cations for one ion of hydrogen (H⁺), through the passage of water by cationic resin bed and, secondly, by the exchange of the anions for hydroxyl ions (OH⁻) through a anionic resin bed. The obtained results have showed the waters derived from fountains, big water holes and shallow wells were microbiologically contaminated, while the waters derived from deep wells (above 70 m ó 76,58 yards) were free of contamination. Thus, only these ones are suitable to the use of ionic technology. The experiments were conducted with the resin IMAC-HP-555 such as kinetic, thermodynamic, and adsorption by fixed bed studies, being obtained several project variables for the experimental column, as follow: work temperature of 25°C; resin maximum capacity maximum e mean of adsorption ==0,01692 g NO₃⁻¹/g R e 0,0110 g NO₃⁻¹/g R, respectively. On the experimental column were performed breakthrough tests which pointed for an average ideal average speed of work of 13.2 m / h, with an average efficiency of 45% of adsorption, an optimal concentration of NaCl desorption of 8%, and an ideal desorption time of 80 minutes for the equilibrium conditions of water from the Dunas-Barreiras aquifer. Scale projection for ion-exchange column for denitrification, for these variables, using a computer modeling programme, to project the column of ion exchange ROREX-420/2000, obtained a cost for the drinking water denitrified by this system of R\$ 0,16 / m³.

KEYWORDS: Natal city, Groundwater, Nitrates contamination, Water supply, Dunas - Barreiras Aquifer, Water treatment, Resins of ionic exchange.

Dedicatória

Ao Deus todo poderoso, que pela sua misericórdia nos permite a vida e que sem Ele nada se pode fazer, que em seu filho Jesus Cristo nos trouxe a salvação. Aos meus pais, João Batista da Fonseca (in memoriam), Elilde Lessa da Fonseca (minha mãe) e Eliete Lessa (tia). À minha família: meu esposo João, e aos meus filhos Lucas e Mateus, meus tesouros aqui na terra.

Agradecimentos

À professora Josette Lourdes de Sousa Melo,
pela confiança no projeto e apoio incondicional.

Ao CEFET-RN pelo apoio através da Gerência
de Recursos Naturais e ao professor Erivan Sales
do Amaral nosso gerente.

Ao PPGEQ pela deferência que trata todos os
alunos através da sua coordenação e à secretária
Mazinha.

Aos amigos e irmãos em Cristo, Carlos Henrique
Catunda Pinto e Maria de Fátima da Silva Duarte
por todo incentivo.

Aos amigos professores do CEFET-RN,
professores: André Luis Calado Araújo, Roberto
Pereira, Régia Lúcia Lopes, Leci Reis, Milton
Vale, Valdenildo Silva e funcionários
Douglistilson Moraes Ferreira e Paulo Pereira
pelo apoio e incentivo.

Sumário

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	2
1.1. APRESENTAÇÃO	2
1.2.OBJETIVOS	6
1.2.1.OBJETIVO GERAL.....	6
1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	6
1.3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	7
CAPÍTULO 2: ASPECTOS TEÓRICOS	10
2.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	10
2.1.1. SÓLIDOS PRESENTES NA ÁGUA.....	10
2.2. VARIÁVEIS DA QUALIDADE DA ÁGUA	12
2.2.1. PARÂMETROS FÍSICOS.....	12
2.2.2. PARÂMETROS QUÍMICOS.....	12
2.2.3. PARÂMETROS BIOLÓGICOS.....	13
2.2.3.1. INDICADORES DE CONTAMINAÇÃO FECAL	13
2.3. REQUISITOS E PADRÕES DE QUALIDADE DA ÁGUA	14
2.3.1. REQUISITOS DE QUALIDADE.....	14
2.3.2. PADRÕES DE POTABILIDADE	14
2.4. POLUIÇÃO E CONTAMINAÇÃO	16
2.5. NITROGÊNIO, CONTAMINANTE OU ELEMENTO ESSENCIAL A VIDA? ..	22
2.5.1. NITROGÊNIO RELACIONADO ÀS ATIVIDADES HUMANAS.....	24
2.5.2. FORMAS EM QUE O NITROGÊNIO SE APRESENTA NA ÁGUA.....	26
2.6. OS NITRATOS E A SAÚDE.....	27
2.7. O AQUÍFERO DUNAS-BARREIRAS	28
2.8. ADSORVENTES - RESINAS TROCADORAS DE ÍONS.....	30
2.8.1. MECANISMOS	33
2.8.2. TIPOS DE RESINA.....	35
2.8.3. UTILIZAÇÃO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA.....	37
2.8.4. GRUPOS DE RESINA MAIS UTILIZADAS	38
2.9. PROCESSO ADSORTIVO DE SEPARAÇÃO POR TROCA IÔNICA	39
2.9.1. TROCA IÔNICA - EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO NA ADSORÇÃO	41
2.9.2. CINÉTICA DA ADSORÇÃO	43
2.9.3. TROCA IÔNICA EM COLUNA DE LEITO FIXO: CURVAS DE RUPTURA	45
2.9.4. MÉTODO DA IMERSÃO EM VOLUME FINITO DE LÍQUIDO.....	46

2.9.5. BALANÇOS MATERIAIS GLOBAIS	47
2.9.6. ESTIMATIVA DE PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DE CONDIÇÕES OTIMIZADAS	50
CAPÍTULO 3: ESTADO DA ARTE	53
CAPÍTULO 4: METODOLOGIA EXPERIMENTAL	60
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
5.1. ESTUDO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS DO Aqüífero DUNAS-BARREIRAS E ESTABELECIMENTO DE CRITÉRIOS DE ESCOLHA DA FONTE (LOCAL DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA DA COLUNA) E QUALIDADE DA ÁGUA:	68
5.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ADSORVENTE:	70
5.3. TERMODINÂMICA DA TROCA IÔNICA.....	70
5.4 CINÉTICA DE TROCA IÔNICA	74
5.4.1. EFEITO DA TEMPERATURA.....	74
5.4.2. EFEITO DA AGITAÇÃO NA CÉLULA	75
5.5. ADSORÇÃO EM LEITO FIXO ó CURVAS DE RUPTURA	76
5.6. DESSORÇÃO EM LEITO FIXO.....	82
5.7. AUMENTO DE ESCALA	83
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
ANEXO I.....	97

Lista de figuras

Figura 1.1 ó Cidade de Natal - Vista do bairro de Ponta Negra e Parque das Dunas.....	7
Figura 2.1 ó Diagrama das características das impurezas das águas	10
Figura 2.2 ó Diagrama das partículas contidas nas águas Fonte	11
Figura 2.3 ó Poluição da água subterrânea com diferentes origens.....	17
Figura 2.4 ó Comportamento da água subterrânea na natureza.....	217
Figura 2.5 ó Ciclo do nitrogênio.....	233
Figura 2.6 ó Representação esquemática de colunas catiônica e aniônica	322
Figura 2.7 ó Reação em resina catiônica.....	333
Figura 2.8 ó Reação em resina aniônica	33
Figura 2.9 ó Radical sulfônico de resina trocadora de cátions típica	34
Figura 2.10 ó Resina trocadora de cátions fracamente Ácida	36
Figura 2.11 ó Resina trocadora de catiônica Fortemente Ácida.....	36
Figura 2.12 ó Resina aniônica fracamente básica.....	36
Figura 2.13 ó Resina Aniônica Fortemente Básica- Tipo I.....	37
Figura 2.14 ó Resina Aniônica Fortemente Básica- Tipo II	37
Figura 2.15 ó Classificação das isotermas segundo BET	42
Figura 2.16 ó Diagrama esquemático de uma partícula de adsorvente bidisperso, mostrando as diferentes resistências à difusão.	44
Figura 2.17 (a,b,c,d) -Balanços de materiais globais de curvas de ruptura	48
Figura 4.1 ó Diagrama da unidade experimental em ensaio de equilíbrio.....	62
Figura 4.2 ó Esquema da unidade experimental de método da imersão em volume finito de líquido.....	63
Figura 4.3 ó Unidade experimental (coluna de troca iônica piloto)	64
Figura 5.1 ó Isoterma de adsorção de íons de nitrato sobre a resina IMAC-HP-555	71
Figura 5.2 ó Gráfico da Isoterma de equilíbrio de adsorção de nitrato com a resina IMAC-HP-555, a 25°C, linearizada pela equação de BET.....	73
Figura 5.3 ó Curva cinética de captação da resina IMAC-HP-555 para nitratos (rotação=250 rpm, temp = 25°C).....	74
Figura 5.4 ó Curva cinética de captação de nitrato na resina IMAC-HP- 555 (rotação=250 rpm, temp = 30°C).....	75
Figura 5.5 ó Curva de ruptura para o nitrato, t = 25° C.	78

Figura 5.6 a ó Gráfico da eficiência da adsorção de nitratos da água do aquífero Dunas - Barreiras sobre a resina IMAC-555, para velocidade de 6,5m/h	79
Figura 5.6 b ó Gráfico da eficiência da adsorção de nitratos da água do aquífero Dunas - Barreiras sobre a resina IMAC-555, para velocidade de 8,7m/h	79
Figura 5.6 c ó Gráfico da eficiência da adsorção de nitratos da água do aquífero Dunas - Barreiras sobre a resina IMAC-555, para velocidade de 13,60m/h	79
Figura 5.6 d ó Gráfico da eficiência da adsorção de nitratos da água do aquífero Dunas - Barreiras sobre a resina IMAC-555, para velocidade de 15,20m/h;	80
Figura 5.7 ó Curva da eficiência da dessorção para coluna experimental de resina IMAC-HP-555 com solução regenerante de NaCl a 8%.	82

Lista de tabelas

Tabela 2.1 ó Resumo dos padrões de qualidade da água para consumo humano	15
Tabela 2.2 - Principais espécies de nitrogênio inorgânico em subsuperfície.....	24
Tabela 2.3 - Materiais de troca iônica existentes no mundo.	39
Tabela 5.1 - Média dos resultados da caracterização físico-química da água do poço utilizada para alimentar a coluna experimental de troca iônica.....	69
Tabela 5.2 ó Caracterização físico-química da resina IMAC-HP- 55.	70
Tabela 5.3 ó Comparativo da eficiência da desnitrificação de águas contaminadas.	76
Tabela 5.4 ó Propriedades médias do leito de adsorvente.....	76
Tabela 5.5 ó Valores médios obtidos para 10 (dez) curvas de ruptura realizadas na coluna experimental de troca iônica (leito com resina IMAC-HP- 555).	77
Tabela 5.6 ó Parâmetros obtidos a partir das Curvas de Ruptura realizadas na coluna experimental de troca iônica.....	78
Tabela 5.7 ó Eficiência na remoção de nitratos ó autores diversos.	70
Tabelas 5.8 ó Variáveis pré - estabelecidas para simulação de aumento de escala.....	83
Tabela 5.9 ó Variáveis obtidas para uma coluna de adsorção de nitratos com resina IMAC-HP-555 para água do Aquífero Dunas-Barreiras.....	84
Tabela I - Dados de Localização das Fontes, Cacimbões e Poços do Aquífero Dunas-Barreiras e Resultados da Sondagem Físico-Química e Microbiológica de Contaminantes.	97
Tabela II.1 ó Dados dos quatro (4) experimentos, e seus valores médios, com isoterma de adsorção de íons de nitrato sobre a resina IMAC-HP-555 a 25°C.....	104
Tabela II.2 ó Dados quatro(4) experimentos, e seus valores médios, com isoterma de adsorção de íons de nitrato sobre a resina IMAC-HP-555 a 30°C.	104
Tabela III ó Dados obtidos da linearização da equação de BET para isoterma de equilíbrio sobre a resina IMAC-HP-555 a 25°C.	104
Tabela IV.1 ó Dados experimentais, de 4 (quatro) experimentos, e seus valores médios, das curvas de cinética de captação da resina IMAC-HP-555 para nitratos.....	105
Tabela IV.2 ó Dados experimentais, de 4 (quatro) experimentos, e seus valores médios, das curvas de cinética de captação da resina IMAC-HP-555 para nitratos.....	105
Tabela V ó Dados da eficiência de remoção de nitratos sobre a resina IMAC-HP-555 à diversos tempos espaciais a 25° C.	106

Tabela VI ó Dados da eficiência da dessorção de nitratos para cloretos, para coluna experimental.	107
Tabela VII.1 ó Valores obtidos para 10 (dez) curvas de ruptura realizadas na coluna experimental de troca iônica (leito com resina IMAC-HP-555) para remoção de nitrato utilizando a água do Aquífero Dunas ó Barreiras.....	108
Tabela VII.2 - Valores obtidos para 10 (dez) curvas de ruptura realizadas na coluna experimental de troca iônica (leito com resina IMAC-HP-555) para remoção de nitrato utilizando a água do Aquífero Dunas ó Barreiras.....	109
Tabela VII.3 - Valores obtidos para 10 (dez) curvas de ruptura realizadas na coluna experimental de troca iônica (leito com resina IMAC-HP-555) para remoção de nitrato utilizando a água do Aquífero Dunas ó Barreiras.....	110
Tabela VII.4 - Valores obtidos para 10 (dez) curvas de ruptura realizadas na coluna experimental de troca iônica (leito com resina IMAC-HP-555) para remoção de nitrato utilizando a água do Aquífero Dunas ó Barreiras.....	111

Nomenclatura

\AA	ó	Angstrom
Az	ó	Área de secção do leito
b	ó	Constante de equilíbrio do modelo Langmuir
C	ó	Concentração local
C_o	ó	Concentração inicial da espécie i na fase líquida (mg/L)
C_e	ó	Concentração da espécie i na fase líquida em equilíbrio a tempo finito
C_{eq}	ó	Concentração de equilíbrio da espécie química i, na fase líquida (mg/L)
C_f	ó	Concentração final
C_{fi}	ó	Concentração da espécie química i no fluido
C_i	ó	Concentração da espécie i no seio do fluido, longe da partícula (eq. 3.6)
C_{ip}	ó	Concentração da espécie química i em massa por unidade de volume na fase particulada
C_{si}	ó	Concentração da espécie química i no sólido
D	ó	Coefficiente efetivo de difusão num poro reto perfeitamente cilíndrico
D_{fi}	ó	Coefficiente efetivo de difusão num poro reto perfeitamente cilíndrico poros (cm^2/min)
D_i	ó	Coefficiente de difusão efetiva na fase líquida interna (poros) (cm^2/min)
D_L	ó	Coefficiente efetivo de difusão num poro reto perfeitamente cilíndrico
d_L	ó	Diâmetro da coluna adsorvente (cm)
D_m	ó	Coefficiente de difusão molecular
d_p	ó	Diâmetro da partícula adsorvente (cm)
D_p	ó	Coefficiente efetivo de difusão do poro
$f_{eq}(C_i)$	ó	Função de equilíbrio de adsorção, dada pela isoterma
$f_i(C_i)$	ó	Função de equilíbrio de adsorção, dada pela isoterma
G	ó	Fator geométrico (G=0, placa plana; G=1, cilindro; G=2, esfera)
J	ó	Densidade local de fluxo de adsorbato no interior das partículas adsorventes
K	ó	Permeabilidade do meio poroso, (L^{-2})
K_{NA}^K	ó	Coefficiente de seletividade do íon sódio em relação ao íon potássio
K_c	ó	Constante cinética de absorção na fase sólida ajustada experimentalmente
K_e	ó	Coefficiente de transferência de massa efetiva

K_{fi}	ó	Coeficiente individual de transferência de massa no filme adjacente externo da partícula
L	ó	Comprimento do leito
L_L	ó	Comprimento da coluna
L_p	ó	Distancia entre as tomadas de pressão, [L]
M_L	ó	Massa adsorvente contida na coluna de adsorção(g)
M_p	ó	Massa de uma partícula de adsorvente (g)
M_s	ó	Massa do sólido (g)
m_s	ó	Massa de adsorvente
n	ó	Quantidade adsorvida de adsorbato
N	ó	Normalidade em eq/L
NCP	ó	Número de colunas processadas
P/P_o	ó	Pressão parcial
Q	ó	Vazão volumétrica de alimentação(L/h)
q	ó	Concentração na fase sólida (mol/g)
q_o	ó	Quantidade inicial absorvida no leito do adsorvente (massa em espécie i/massa ou volume do adsorvente)
q_f	ó	Quantidade final absorvida no leito adsorvente (massa da área da espécie/massa ou volume do adsorvente)
q_r	ó	Velocidade superficial
R	ó	Fator de correlação
r	ó	Distância radial na partícula
r_p	ó	Raio da partícula
S	ó	Capacidade do leito
S_∞	ó	Capacidade máxima a tempo infinito
\mathfrak{S}	ó	Fator de tortuosidade
t	ó	Tempo
t_b	ó	Tempo de breakthrough
t_e	ó	Tempo de equilíbrio a tempo infinito
T_e	ó	Tempo espacial (h^{-1})
t_s	ó	Tempo estequiométrico
t_o	ó	Tempo inicial
t_∞	ó	Tempo infinito

T	ó	Temperatura (K ou °C)
U	ó	Capacidade do leito não usado
V	ó	Volume do fluido (L)
V _{ap}	ó	Volume aparente de uma partícula
V _b	ó	Volume do leito
V _L	ó	Volume da coluna(cm ³)
V _m	ó	Vazão mássica (massa/tempo)
V _{ps}	ó	Volume dos poros no sólido (cm ³ /g)
V _s	ó	Volume real do sólido (cm ³)
v _s	ó	Velocidade superficial (cm/h)
V _z	ó	Velocidade media local da fase fluida no interior do leito (interstical)
V	ó	Volume estequiométrico
X	ó	Adimensional de posição radial (equações 4.6 e 4.7)
X _c	ó	Quantidade absorvida
X _e	ó	Quantidade absorvida no equilíbrio a tempo infinito
X _o	ó	Quantidade adsorvida inicial
W	ó	Peso do adsorvente(g)
W _s	ó	Velocidade média do frente
Z	ó	Variável de posição axial no leito

Letras gregas

ΔH	ó	Variação de entalpia
ΔG	ó	Variação de energia livre (padrão) de Gibbs
ΔP	ó	Queda de pressão, [ML ⁻¹ T ⁻²]
ΔS	ó	Variação entropia
Δt	ó	Variação de tempo
Γ	ó	Quantidade adsorvida da espécie química i no sólido num instante
Γ _{eq}	ó	Quantidade adsorvida da espécie química i no sólido no equilíbrio termodinâmico (mg/g)
Γ*	ó	Quantidade adsorvida da espécie química i no sólido num instante (mg/g)
ε	ó	Porosidade

ϵ_i	ó	Fração de vazios no adsorvente = (volume da fase líquida interna na partícula) / (volume aparente da fase sólida)
ϵ_e	ó	Fração de vazios no sistema =(volume da fase líquida externa as partículas)/(volume total do sistema)
ϵ_p	ó	Porosidade da partícula adsorvente ou fração de vazios (adimensional)
ϵ_L	ó	Porosidade do leito de partículas
ρ_s	ó	Densidade do sólido (real) (g/cm ³)
ρ_f	ó	Densidade da fase fluida no leito
ρ_{ap}	ó	Densidade aparente do adsorvente (g/cm ³)
ρ_L	ó	Densidade de empacotamento (g/cm ³)
μ	ó	Viscosidade do fluido, [ML ⁻¹ T ⁻¹]

Subscritos

ap	ó	Aparente
b	ó	Leito
e	ó	Fase líquida externa a partícula
eq	ó	No equilíbrio
i	ó	Espécie química i / Fase líquida interna a partícula
f	ó	Fase fluida / Final
0	ó	Instante inicial
p	ó	Partícula
m	ó	Molecular
s	ó	Sólido / Área
∞	ó	No equilíbrio ou mesmo tempo infinito

Sobrescritos

0	ó	Instante inicial(t=0)
*	ó	Num instante t

Abreviaturas

ABAS	ó	Associação Brasileira de Águas Subterrâneas
CAERN	ó	Companhia de Abastecimento de Água do Rio Grande do Norte
CETESB	ó	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
DNPM	ó	Departamento Nacional da Produção Mineral
EPA	ó	Environmental Protection Agency
eq	ó	Equivalente a uma espécie
IBGE	ó	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IGARN	ó	Instituto de Gestão das Águas do Estado do Rio Grande do Norte
IPT	ó	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
LANXESS	ó	Empresa de fabricação de resinas de origem germânica
m _{eq}	ó	Miliequivalente
IPLANAT	ó	Instituto de Planejamento de Natal
pH	ó	Potencial hidrogeniônico
ppm	ó	Partes por milhão
OMS	ó	Organização Mundial de Saúde
ROHM AND HAAS, DOW CHEMICAL	ó	Empresas de fabricação de resinas de origem americana e alemã, respectivamente
rpm	ó	Rotação por minuto
Sc	ó	Número de Schmidt
SEPLAN	ó	Secretaria de Planejamento do Rio Grande do Norte
Sh	ó	Numero de Sherwood
AWWA	ó	American Water Works Associations
ZTM	ó	Zona de Transferência de Massa
PROF.	ó	Profundidade
CF	ó	Coliformes Fecais
EF	ó	Eficiência de remoção de nitratos

Capítulo 1

Introdução

Capítulo 1: Introdução

1.1. Apresentação

A água é indispensável à vida. Além de constituir um alimento por excelência é também usada nas mais diversas atividades humanas. A água própria para consumo humano é aquela que não contém microrganismos patogênicos e se apresenta dentro dos padrões estabelecidos pela legislação vigente do país (Batalha, 1979).

Durante longos anos, vários estudos vêm sendo abordados sobre as características hidroquímicas e geoquímicas das águas subterrâneas de Natal. Estudos realizados em 1982 pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT, 1993), juntamente com a Secretaria de Planejamento do Rio Grande do Norte (SEPLAN), entre inúmeras recomendações sobre o controle da qualidade da água para consumo humano, destacam a contaminação das águas, em grande parte, do aquífero Barreiras (Carvalho, 2001).

A utilização das águas subterrâneas tem crescido mundialmente de forma significativa, nos últimos tempos, inclusive no Brasil. Existe um acréscimo contínuo no número de empresas privadas e órgãos públicos com atuação na pesquisa e captação de recursos hídricos subterrâneos. As águas subterrâneas, além de constituírem uma reserva devem ser consideradas como um meio de acelerar o desenvolvimento econômico e social de regiões extremamente carentes de todo o Brasil (ABAS, 2003).

No Brasil, de acordo com dados do IBGE (1998), 61% da população é abastecida por água subterrânea, sendo 43% através de poços tubulares, 12% por fontes ou nascentes e 6% por poços escavados (tipo Amazonas). No Nordeste (Feitosa, 1999), parcelas significativas do abastecimento público de várias cidades importantes, da ordem de 50 a 60%, são abastecidas por águas subterrâneas, dentre essas se podem citar as cidades de Maceió (AL), Recife (PE), Natal e Mossoró no Rio Grande do Norte. Apesar dessa crescente utilização, por parte da sociedade, a poluição desses mananciais, pela falta de saneamento, atividades industriais e falta de política de preservação e combate ao desperdício no Brasil, nos últimos dez anos tem ameaçado até o maior sistema aquífero do Brasil e uma das reservas de água doce do mundo, o aquífero Guarani (Clarke & King, 2005). No Rio Grande do Norte e na área de abrangência

I - Introdução

do trabalho, a cidade de Natal não é diferente, o aquífero Dunas Barreiras está seriamente ameaçado pela poluição dos efluentes de fossas e sumidouros existentes.

Costa & Salim (1997) comentam que, especialmente no Nordeste, as secas são fenômenos frequentes que acarretam graves problemas sociais e econômicos. Desta forma, a exploração de águas subterrâneas tem aumentado significativamente. A qualidade das águas subterrâneas desempenha papel muito mais amplo, além de determinar a viabilidade de uso para fins domésticos, industriais ou agrícolas, pode fornecer informações sobre a natureza dos solos e das rochas, por onde percolam, contribuindo acerca dos processos de alteração química e intensidade de erosão atuante em determinada bacia hidrográfica. O relativo baixo custo e excelente qualidade natural, na maioria dos casos justificam sua exploração. Um percentual de 97% da água doce disponível no planeta encontra-se no subsolo (Clarke & King, 2005).

A exploração da água subterrânea está condicionada a três fatores: quantidade (transmissividade, coeficiente de armazenamento de terrenos); qualidade (composição das rochas, condições climáticas e renovação das águas); econômico (depende da profundidade do aquífero e das condições de bombeamento). No Brasil estima-se que existam mais de 200.000 poços tubulares em atividade (irrigação, pecuária, abastecimento de: indústrias, condomínio; etc), mas o maior volume de água ainda é destinado ao abastecimento público (Feitosa, 1999).

Os fatores que controlam a composição química natural das águas subterrâneas é uma função complexa de muitas variáveis, incluindo a temperatura, pressão, tempo de contato, grau de porosidade e permeabilidade, fraturamento das rochas, déficit de saturação, composição da água de recarga, composição mineralógica das rochas (sedimentos), as propriedades hidrogeológicas, a própria mistura de águas e alguma propriedades específicas de cada espécie química, bem como, processos geoquímicos e biogeoquímicos gerais. É possível, em muitas situações, que as concentrações do conteúdo natural de uma ou mais substâncias excedam os padrões de potabilidade vigente, tal como as de Fe, F, Mn, Zn, Pb, Cu, Ni, V e Mo.

A mais óbvia fonte de elevadas concentrações destes elementos é o intemperismo de depósitos minerais (causas naturais) ou infiltrações de efluentes de minas (causas antrópicas).

I - Introdução

Também, sob condições ácidas a solubilidade de muitas espécies químicas é aumentada intensivamente, além da evaporação poder concentrar grande níveis de espécies químicas e as condições redutoras em águas subterrâneas tende a dissolver óxido - hidróxidos de Fe (III) e Mn (III e IV), através da redução destes íons, para formas mais solúveis de Fe (II) e Mn (II). Esse fenômeno libera para a água subterrânea seu conteúdo de metais tais como Cu, Zn, Ni, Co e Cd, por exemplo, adsorvido ou co-precipitado. Além disso, mudanças no uso do solo, incluindo urbanização, mineração, disposição de resíduos líquidos e sólidos e atividades agrícolas, geralmente violam os padrões de potabilidade (Custódio & Lamas, 1983).

Custódio & Lamas (1983) afirmam que existem diversas fontes de contaminação das águas subterrâneas e, dentre elas, fontes difusas de poluição que são as que contaminam áreas extensas. Normalmente são devidas a poluentes transportados por ventos, chuvas e a atividade agrícola. Em aglomerados urbanos, onde não haja rede de esgotamento sanitário, as fossas sépticas e sumidouros, estes estão espaçados entre si de forma que o conjunto acaba por ser uma fonte difusa de poluição. A poluição proveniente das fontes difusas se caracteriza por ser de baixa concentração e atingir grandes áreas. É geralmente difícil de detectar, de monitoramento dispendioso e muito prolongado, sendo a despoluição particularmente demorada e, cara, utilizando-se tecnologias sofisticadas. A maior parte dos contaminantes é proveniente dos usos urbanos, industriais e da agricultura.

Um dos maiores problemas enfrentados para produção de água potável na cidade de Natal-RN, com a demanda de água crescendo a uma taxa de 200 L/hab.dia é a poluição do importante manancial subterrâneo, o aquífero Dunas-Barreiras cujo principal problema é impureza com características químicas, na faixa de sólidos dissolvidos na forma de íon, o nitrato (NO_3^-). Este é o contaminante mais comumente encontrado em águas superficiais e subterrâneas de diversas partes do mundo, sendo uma, dentre as várias formas que o nitrogênio pode estar presente em águas. O IGARN (2005) contabiliza atualmente na região de Natal, um número total de, aproximadamente, 5.224 poços pertencentes à Companhia de Abastecimento de Águas do Rio Grande do Norte e a particulares (proprietários de granjas e sítios, empresas, condomínios, residências e prédios). Deste total de poços existentes na região de Natal, cerca de 82% encontram-se atingidos pela contaminação por nitratos.

I - Introdução

Os nitratos representam grave problema para a segurança alimentar, principalmente porque podem se transformar em nitritos, quer durante a conservação dos alimentos entre a colheita e o consumo, quer dentro do aparelho digestivo. A possível síntese de nitrosaminas cancerígenas a partir de nitritos (provenientes, por exemplo, de embutido) e de diversas aminas causa grande preocupação. A ingestão de altas doses de nitratos e nitritos pode causar câncer do estômago (carcinogênese) e do esôfago (Gilli G. et al, 1984).

O presente trabalho se propôs a desenvolver um sistema de tratamento de águas do aquífero Dunas Barreiras contaminadas por nitratos, utilizando para isso uma coluna de troca iônica, em escala piloto, com o objetivo de aproveitamento destas águas, haja vista, a crescente demanda de água potável, face ao aumento da população e paralelamente ao avanço da poluição, constatada pelo aumento crescente, ao longo dos anos, dos teores de NO_3^- em diversos setores da cidade do Natal/RN. Para medir a eficiência do sistema em estudo e estabelecer parâmetros de avaliação, quanto a sua utilização para produção de água potável (custo do m^3 da água) foram feitos estudos termodinâmicos, cinéticos e dinâmicos da adsorção por troca iônica. Para os estudos termodinâmicos e cinéticos foi utilizado o método da imersão em volume finito de líquido. Já nos estudos dinâmicos (coluna de adsorção em leito fixo), fez-se uso do método de ruptura.

Apesar da necessidade de tecnologias de remoção de nitratos, tendo em vista a evolução da poluição dos mananciais superficiais e subterrâneos com substâncias nitrogenadas, dentre eles o nitrato, trabalhos científicos até então relacionados a este assunto, ainda são escassos e de difícil obtenção, visto que envolvem matérias pertencentes a empresas com patentes dos mesmos, além de se tratar de técnicas bastante onerosas. Enfim, esse trabalho propõe que o modelo simplificado para tratamento de água, ora desenvolvido, tenha aplicação em escala real e contribui para o desenvolvimento sustentável, das cidades e possa ser uma alternativa futura de produção de água potável para a população da cidade de Natal.

I - Introdução

1.2.Objetivos

1.2.1.Objetivo geral

Desenvolver um sistema de tratamento de águas subterrâneas do aquífero Dunas ó Barreiras contaminadas por nitratos, através da tecnologia de troca iônica, com vistas ao aproveitamento das mesmas para abastecimento humano.

1.2.2. Objetivos específicos

- Pesquisar dentre as resinas de troca iônicas existentes atualmente no mercado mundial, a que poderá ser utilizada para tratamento da água do aquífero Dunas-Barreiras, removendo nitratos, visando a produção de água potável, tendo em vista sua seletividade à nitrato e ao baixo custo de regeneração;
- Estudar as águas do Aquífero Dunas-Barreiras, considerando extratos hidrogeológicos por profundidade e aqueles que poderão ser desnitrificados através da tecnologia de troca iônica;
- Caracterizar físico quimicamente a resina IMAC-HP-555 quanto aos seguintes parâmetros: matriz, tamanho da partícula molhada, densidade, densidade aparente, porosidade, granulometria, forma, pH em água destilada, cor, odor, temperatura de ignição, solubilidade em água, umidade;
- Construir e montar um aparato para estudos fundamentais em coluna de leito fixo;
- Estimar parâmetros de transporte, aplicando-se aos dados experimentais um modelo matemático;
- Realizar estudo termodinâmico e cinético do fenômeno de adsorção do nitrato para a resina adotada, com determinação da capacidade de adsorção máxima e média para o íon nitrato, a 25 °C e a 30 °C;
- Aplicar, a partir de testes realizados e dos resultados alcançados, um programa computacional, para estimar o custo real da água desnitrificada
- do aquífero Dunas-Barreiras;
- Realizar um estudo da dessorção do nitrato.

I - Introdução

1.3. Caracterização da área de Estudo

A cidade de Natal (RN) abrange uma área de aproximadamente 170 km², limita-se ao Norte com o município de Extremoz, ao Sul com o município de Parnamirim, ao leste com o Oceano Atlântico e ao oeste com o município de São Gonçalo do Amarante. É banhada pelo Rio Potengi e pelo oceano Atlântico, apresentando uma altitude média de 31m (Felipe, 2006). Possui trinta e seis bairros distribuídos por quatro regiões administrativas, ou seja: regiões Norte, Sul, Leste e Oeste, com populações respectivamente de 244.743 hab, 155.884hab, 116.106hab e 195.584hab, totalizando 712.317 habitantes. Possui densidade populacional de 42 hab/ha, com uma taxa de crescimento populacional de 1,6% ao ano e grau de urbanização de 95% ao ano, temperatura média anual de 28 °C, com clima tropical úmido e precipitações pluviométricas, em geral, superiores a 1.500mm/ano. (IBGE, 1998)



Figura 1.1 - Cidade de Natal (área de abrangência do trabalho) - Vista do bairro de Ponta Negra e Parque das Dunas (formações arenosas Dunas-Bareirras recobertos por vegetação).

I - Introdução

Em termos de água subterrânea, destaca-se o aquífero Dunas - Barreiras como o principal manancial hídrico subterrâneo da região, favorecido pelas condições geológicas e climáticas, permitindo a infiltração, recarga, circulação e renovação das águas subterrâneas. Este aquífero possui grandes reservas exploráveis em torno de $280 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{ano}$, contribuindo com 75% da quantidade de água que supre a população da Grande Natal, constituída por duas grandes regiões, Norte e Sul, separadas pelo rio Potengi. Nestas regiões, está inserida a maior parte das captações (75%) de águas subterrâneas pela CAERN (2000).

A área de abrangência do trabalho de tese em questão é a cidade de Natal/RN cujo abastecimento de água é feito pelas Lagoas do Jiqui e Extremoz e pelo aquífero Dunas - Barreiras, principal manancial hídrico subterrâneo, contribuindo com 75% da quantidade de água que supre a população metropolitana de Natal (Nunes, 2000).

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

Segundo Von Sperling (1996), na avaliação da qualidade de uma água, as impurezas (Figura 2.1) são retratadas de uma maneira ampla e simplificada por suas características físicas, químicas e biológicas, traduzidas na forma de variáveis da qualidade da água.

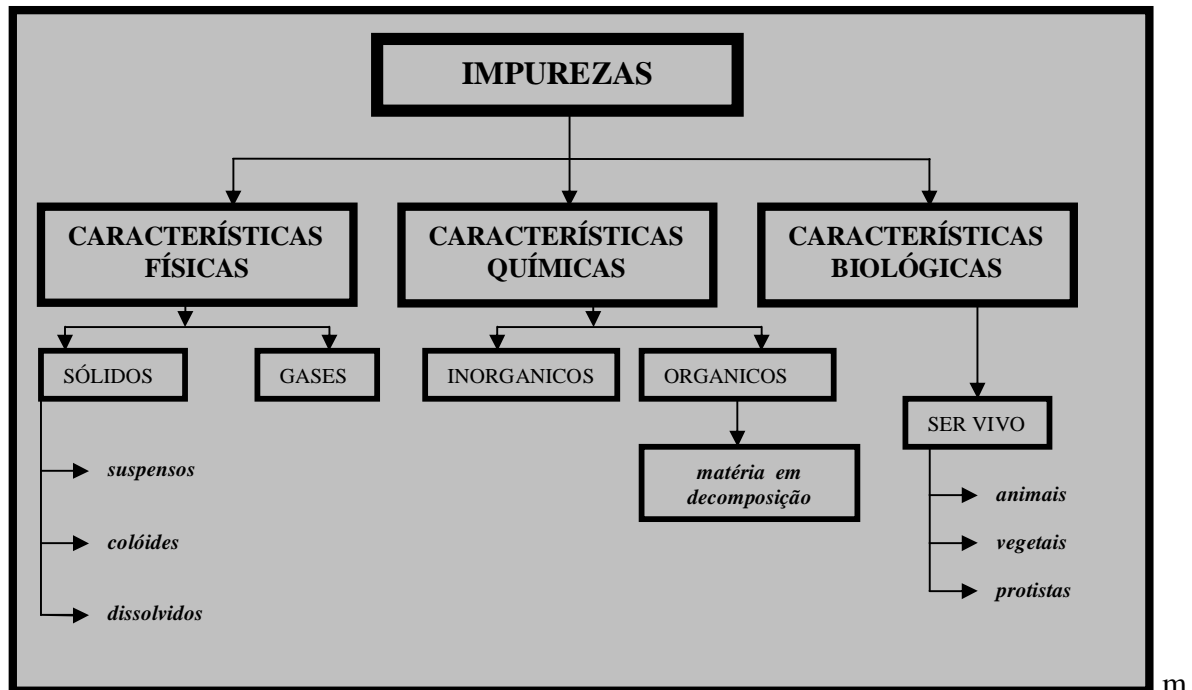


Figura 2.1 - Diagrama das características das impurezas das águas (fonte: Von Sperling, 1996)

2.1. Características Físicas

As impurezas enfocadas do ponto de vista físico estão associadas, em sua maior parte, aos sólidos presentes na água. Estes sólidos sedimentáveis podem ser suspensões coloidais ou dissolvidos, dependendo do seu tamanho.

2.1.1. Sólidos Presentes na Água

Com exceção dos gases dissolvidos, todos os contaminantes da água contribuem para a carga de sólidos, logo, os sólidos são analisados separadamente. Os sólidos podem ser classificados de acordo com as suas características físicas (tamanho e estado) ou características químicas.

II - Aspectos Teóricos

a) Classificação por Tamanho:

As partículas de menor dimensão, capazes de passar por um papel de filtro de tamanho especificado correspondem aos sólidos dissolvidos, enquanto que as de maiores dimensões, retidas pelo filtro são consideradas sólidas em suspensão. A rigor, os termos sólidos filtráveis e sólidos não filtráveis são mais adequados. Os sólidos coloidais situam-se numa faixa intermediária, são de grande importância no tratamento da água, mas de difícil identificação pelos métodos simplificados de filtração em papel. Nos resultados das análises de água, a maior parte dos sólidos coloidais entra como sólidos dissolvidos, e o restante como sólidos em suspensão. A Figura 2.2 mostra a distribuição das partículas segundo o tamanho.

b) Classificação pelas Características Químicas:

Ao se submeter os sólidos a uma temperatura elevada (550°C), a fração orgânica é volatilizada, permanecendo após a combustão, apenas a fração inorgânica. Os sólidos voláteis representam uma estimativa de matéria orgânica, ao passo que os sólidos não voláteis (fixos) representam a matéria inorgânica ou mineral. As características químicas de uma água podem ser interpretadas através de uma das duas classificações: matéria orgânica ou inorgânica.

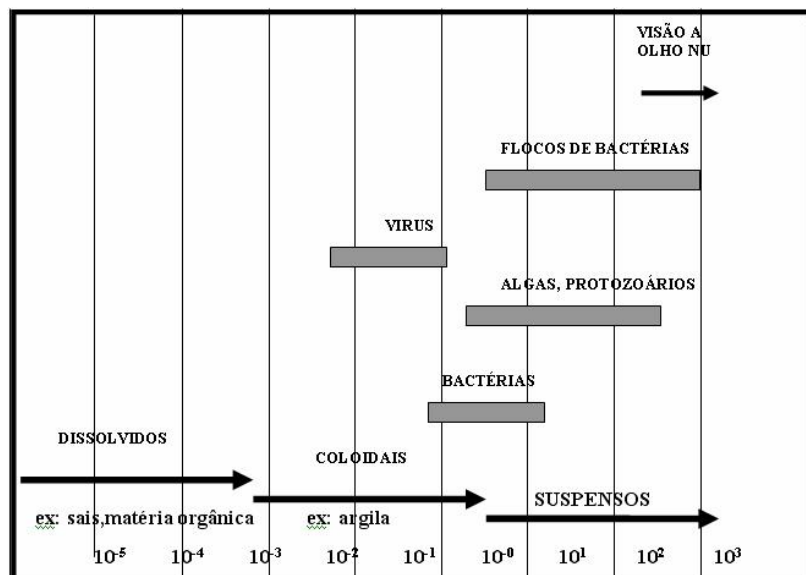


Figura 2.2 - Diagrama das partículas contidas nas águas Fonte (Å) (Fonte: Von Sperling, 1996).

II - Aspectos Teóricos

c) Características Biológicas

Os seres presentes na água podem ser vivos ou mortos. Dentre os seres vivos, tem-se os pertencentes aos reinos animal e vegetal, além dos protistas.

2.2. ó Variáveis da Qualidade da Água

A qualidade da água pode ser indicada através de diversos parâmetros ou variáveis, as quais traduzem as suas principais características físicas, químicas e biológicas. Essas variáveis podem ser de utilização geral e servem para a caracterização de águas de abastecimento, águas residuárias, mananciais e corpos receptores. A qualidade da água é fundamental tanto para se caracterizar as conseqüências de uma atividade poluidora quanto para se estabelecer meios para que se satisfaça determinado uso da água.

2.2.1. Parâmetros Físicos

São aqueles que impressionam os sentidos, sendo por vezes chamados de organolépticos. As variáveis são cor, turbidez, sabor e odor, temperatura, resistividade, condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos.

2.2.2. Parâmetros Químicos

As variáveis químicas são os índices mais importantes que caracterizam a qualidade de uma água. Através delas pode-se relacionar valores que permitam: classificar a água por seu conteúdo mineral, da composição de seus íons; caracterizar o grau de contaminação e a origem ou natureza dos poluentes ou seus efeitos; avaliar o equilíbrio bioquímico necessário para a manutenção da vida aquática. Para tanto se usam os parâmetros pH, alcalinidade, acidez, dureza, ferro e manganês, cloretos, nitrogênio, fósforo, oxigênio dissolvido, matéria orgânica (DBO e DQO) micropoluentes inorgânicos e orgânicos.

2.2.3. Parâmetros Biológicos

Os microorganismos desempenham diversas funções de fundamental importância, principalmente as relacionadas com a transformação da matéria dentro dos ciclos biogeoquímicos. Um outro aspecto de grande relevância, em termos da qualidade biológica da água, é a possibilidade da transmissão de doenças. A determinação da potencialidade de uma água transmitir doenças pode ser efetuada de forma indireta e dentre outros organismos indicadores de contaminação fecal estão os pertencentes ao grupo de coliformes.

2.2.3.1. Indicadores de Contaminação Fecal

A detecção dos agentes patogênicos, principalmente bactérias, protozoários e vírus, em uma amostra de água é extremamente difícil, em razão de suas baixas concentrações, o que demandaria o exame de grandes volumes da amostra para que fosse detectado um único ser patogênico. As razões de tal dificuldade, se devem aos seguintes fatos: em uma população apenas uma determinada faixa apresenta doenças de veiculação hídrica; nas fezes destes habitantes a presença de patogênicos pode não ocorrer em elevada proporção; após o lançamento no corpo receptor ou no sistema de esgotos há ainda uma grande diluição do despejo contaminado.

A concentração final de patogênicos, por unidade de volume em um corpo d'água, é, sem dúvida, bastante reduzida, fazendo com que a sua detecção através dos exames laboratoriais seja de grande dificuldade. Este obstáculo é superado através do estudo dos chamados organismos indicadores de contaminação fecal. Tais organismos não são patogênicos, mas dão uma satisfatória indicação de quando uma água apresenta contaminação por fezes humanas ou de animais e, por conseguinte, a sua potencialidade para transmitir doenças.

Os organismos mais comumente utilizados com tal finalidade são as bactérias do grupo coliforme, haja vista que, aparecem em grande quantidade nas fezes humanas, e cada pessoa pode eliminar até 100 bilhões deles num único dia. Graças a isso, a possibilidade de serem encontrados na água é muito grande. São encontrados apenas nas fezes de animais de sangue quente ou homeotermos, classe que inclui o homem e todos os mamíferos. Essa

II - Aspectos Teóricos

característica é importante, pois uma vez identificada sua presença, pode-se afirmar que a água teve contato com excretas desses animais. Do ponto de vista da resistência às condições ambientais (temperatura e outros agentes desinfetantes), são muito semelhantes aos microorganismos patogênicos intestinais. Característica essa importante, pois se fossem mais suscetíveis (sobrevivessem menos tempo que os patogênicos), não poderiam ser identificados, isto é, não seriam indicadores. Os principais indicadores de contaminação de comum utilização são: coliformes totais (CT), coliformes fecais (CF) e estreptococos fecais (EF).

2.3. Requisitos e Padrões de Qualidade da Água

2.3.1 Requisitos de Qualidade

Segundo Von Sperling (1996), além dos requisitos de qualidade que traduzem, de uma forma generalizada e conceitual, a qualidade desejada para a água, há a necessidade de se estabelecer, também, padrões de qualidade, embasada por um suporte legal. Os padrões devem ser cumpridos, por força da legislação, pelas entidades envolvidas com a água a ser utilizada. Da mesma forma que os requisitos, também os padrões são função do uso previsto para a água. Há, em termos práticos, três tipos de padrão de interesse direto: padrões de lançamento; padrões de qualidade do corpo receptor; padrões de qualidade para determinado uso imediato (Ex. padrões de potabilidade).

2.3.2 Padrões de Potabilidade

Vasconcelos (2002) considera que, as águas são potáveis quando podem ser consumidas pelo homem, sem ocasionar prejuízo a sua saúde, sendo que a evolução das técnicas de análises físico-químicos e biológicas, ao longo do tempo, permitiu o aprimoramento dos padrões de potabilidade das águas para consumo humano. A tabela 2.1 mostra o padrão de aceitação para consumo humano. Estabelecer um padrão de potabilidade é definir, para cada parâmetro, um valor ou concentração a partir do qual seu consumo pode causar riscos à saúde. Os padrões de potabilidade estão diretamente associados à qualidade da água fornecida ao consumidor, ou seja, na própria ligação domiciliar e é obrigatoriedade da concessionária fornecedora da mesma disponibilizar os resultados para o consumidor (Von Sperling, 1996).

II - Aspectos Teóricos

Um padrão serve como base ou norma para avaliação de qualidade ou quantidade. O padrão de potabilidade da água, definido na Portaria MS/GM N°518/2004 (Tabela 2.1) é um conjunto de valores máximos permissíveis das características físico-químicas, microbiológicas e organolépticas das águas destinadas ao consumo humano. A manutenção do padrão de potabilidade é tarefa de quem produz água para consumo humano, que para isso deve realizar um rigoroso controle de qualidade.

Tabela 2.1 ó Resumo dos padrões de qualidade da água para consumo humano (Fonte: Portaria MS/GM N°. 518 /2004 e OMS)

LEGISLAÇÃO DE QUALIDADE DE ÁGUA		Limites Port. N°. 518 (2005)	Limites O.M.S. (2003)
PARÂMETROS	Unidade	VMP	VMP
Cor Aparente	uH ⁽²⁾	15	20
Odor	-	Não objetável ⁽³⁾	Não objetável ⁽³⁾
Gosto	-	Não objetável ⁽³⁾	Não objetável ⁽³⁾
Turbidez	UT ⁽⁴⁾	5	5
N - NH ₃	mg/L	1,5	1,5
N - NO ₃ ⁻¹ / NO ₃ ⁻¹	mg/L	10 N-NO ₃ ⁻¹	45 NO ₃ ⁻¹
Dureza	mg/L	500	500
Cloreto	mg/L	250	250
Sulfato	mg/L	250	250
Sólidos dissolvidos totais	mg/L	1.000	1.000
Sódio	mg/L	200	200
Ferro	mg/L	0,3	0,3
Zinco	mg/L	5	5
Manganês	mg/L	0,1	0,1
Etilbenzeno	mg/L	0,2	0,2
Monoclorobenzeno	mg/L	0,12	0,1
Sulfactantes	mg/L	0,5	0,25
Tolueno	mg/L	0,17	0,1
Xileno	mg/L	0,3	0,3

2.4. Poluição e Contaminação

A definição de poluição conforme lei N ° 6.938 (Ministério do Meio Ambiente, 1981) como a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população; criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; afetem desfavoravelmente a biota; afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos. De acordo com a CETESB (2002). Contaminação é a introdução no meio ambiente de organismos patogênicos, substâncias tóxicas ou outros elementos, em concentrações que possam afetar a saúde humana. É um caso particular de poluição. Segundo Vasconcelos (2002), em relação à qualidade da água, poluição representa um conjunto de ações e interferências diretas e indiretas (naturais ou antrópicas) sobre a qualidade da água de um manancial. A água subterrânea é considerada poluída, quando apresenta uma alteração qualquer na sua qualidade, mas os teores não atingem os valores máximos definidos pelos padrões de potabilidade adotados.

De acordo com a EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, 2001). poluente é qualquer substância ou efeito que degrade o meio ambiente e causa danos a qualquer bem potencialmente utilizável pelo homem.

Existem basicamente duas formas de contaminação. a) contaminação pontuais em que se lançam poluentes em pequena escala, ou seja, os vazamentos dos tanques dos postos de combustíveis e efluentes de aterros sanitários; b) contaminação difusas que, por não serem muito bem localizadas, emitem poluentes em larga escala e se estendem sobre uma grande superfície. Shoeller (1982) aponta como exemplo desta última, os pesticidas agrícolas, nitratos de fossas sépticas, chuvas ácidas e atividades de mineração, constituindo, dessa forma, a poluição capaz de atingir as águas subterrâneas ou pode ter diversas origens. (fig. 2.3)

II - Aspectos Teóricos

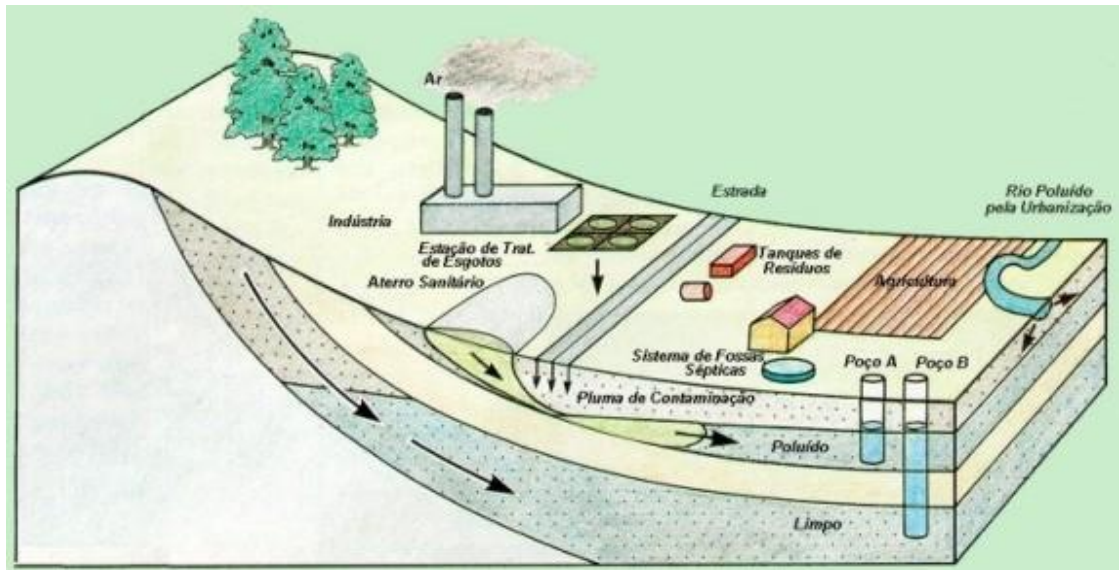


Figura 2.3 ó Poluição da água subterrânea com diferentes origens. (fonte: Unesco, 1992, Ground Water. Environment and Development ó Briefs.Nº 2.)

Quando o contaminante atinge o lençol freático há a formação de uma pluma ou nuvem de contaminação, geralmente com expansão previsível, que caminha, em geral, no sentido do fluxo subterrâneo e apresenta-se sob diferentes formas em função das características hidrogeológicas locais e dos solventes infiltrados. Se existe uma fonte continuada de poluição num sistema de fluxo regional, a pluma assume o formato aproximado de um charuto. Se for, no entanto, uma fonte intermitente, a forma torna-se segmentada, em porções ao longo do seu percurso. Neste caso, torna-se mais difícil detectar a extensão da poluição. As fontes pontuais de contaminação, em geral, produzem uma pluma bem definida, ao contrário das fontes difusas, que exibem uma pluma dispersa de difícil acompanhamento. A fonte linear se caracteriza pelo lançamento, de forma linear, dos contaminantes, através de um rio ou canal (Shoeller, 1982).

As formas de contaminação antrópicas são ainda referidas por Costa & Salim (1997) como: a) Intencional - quando o sistema é projetado para disposição ou tratamento com infiltração no subsolo (fossas sépticas, aplicação de efluentes, poço de injeção etc.); b) Incidental - quando a descarga no subsolo não é controlada por atividades purificadoras, como aterros sanitários, lagoas de efluentes, esgotos industrial e urbano, cultivo agrícola, lavagem de minérios, cemitérios, águas superficiais contaminadas, disposição de contaminantes atmosféricos; c) Acidental - quando os sistemas de armazenamento ou transporte são

II - Aspectos Teóricos

projetados para não descarregarem no subsolo, exceto em caso de rupturas e fugas, como tanques de armazenamento e tubos a céu aberto ou enterrados; d) Clandestinas - quando a contaminação é feita por práticas não autorizadas, como lixões, vertedouros, injeção em poços abandonados, águas superficiais contaminadas, disposição de contaminantes atmosféricos etc.

Existem diversas fontes de contaminação das águas subterrâneas, que podem ser classificadas em:

a) Fontes pontuais de poluição são as que atingem o aquífero através de um ponto, ou seja, sumidouros de esgotos domésticos, comuns em comunidades rurais, aterros sanitários, vazamentos de depósitos de produtos químicos, vazamentos de dutos transportadores de esgotos domésticos ou produtos químicos. Estas fontes são responsáveis por poluições altamente concentradas na forma de plumas.

b) Fontes lineares de poluição são compostas pela infiltração de águas superficiais de rios e canais contaminados. A possibilidade desta poluição ocorrer, dependerá do sentido de fluxo hidráulico existente entre o curso de água e o aquífero subjacente. É necessário enfatizar que, ao longo de um mesmo curso, há lugares onde o fluxo se dá do aquífero para o talvegue e outros onde se passa o inverso, isto é, as águas do rio se infiltram em direção ao aquífero. A existência de poços profundos em funcionamento, nas proximidades do curso d'água, poderá forçar a infiltração de água contaminada no aquífero invertendo o seu fluxo ou aumentando sua velocidade.

c) Fontes difusas de poluição são as que contaminam áreas extensas. Normalmente são devidas a poluentes transportados por correntes aéreas, chuvas e pela atividade agrícola. Em aglomerados urbanos, onde não haja rede de esgotamento sanitário, as fossas sépticas e sumidouros estão de tal forma regularmente espaçada que o conjunto acaba por ser uma fonte difusa de poluição. A poluição proveniente das fontes difusas se caracteriza por ser de baixa concentração e atingir grandes áreas (Foster, 1993).

Ainda segundo Foster (1993), as possíveis fontes de contaminação das águas subterrâneas estão ilustradas na figura 2.3, podem ser assim enumeradas:

a) Fontes projetadas para recepção de substâncias: fossas sépticas (águas residuais e esgotos domésticos); poços de injeção (resíduos perigosos, run-off urbano, esgotos municipais); aplicações no solo, como fertilizantes (lodos de estações de tratamento, esterco

II - Aspectos Teóricos

de animais (currais, aviários etc.), assim nitrogênio, fósforo e metais pesados podem originar-se nessas fontes e contaminar as águas subterrâneas.

b) Fontes projetadas para armazenar, tratar ou receber substâncias: aterros sanitários (lixões urbanos, restos de demolições, lodos de estações de tratamento, materiais tóxicos e resíduos perigosos de fundições ou indústrias); valas clandestinas abertas (lixo doméstico queimado, cujas cinzas diluídas pelas chuvas, podem produzir contaminações da água subterrânea); resíduos de mineração; Vazamentos de tanques de armazenamento (produtos de petróleo, químicos agrícolas e outros químicos).

c) Fontes projetadas para reter substâncias durante transporte: Vazamentos de oleodutos, gasodutos, coletores de esgotos; acidentes com caminhões e trens condutores de produtos químicos.

d) Fontes produtoras de substâncias em virtude de outras atividades: Irrigação com percolação do excesso de água até o nível freático; Resíduos sólidos (aterros sanitários, lixões urbanos, restos de demolições, lodos de ETE); Aplicações de pesticidas para controle de pragas (ervas daninhas, insetos, fungos etc.); Aplicações de fertilizantes (ricos em nutrientes: nitrogênio, fósforo, potássio) onde o nitrogênio é o elemento predominante.

e) Fontes que podem atuar como condutoras da água contaminada: Poços produtores (óleo, gás, energia geotérmica e água), nos quais os contaminantes podem ser introduzidos durante a perfuração; poços mal construídos, com cimentações deficientes, e/ou com revestimentos corroídos podem constituir-se em vias de contaminação de um aquífero por outro; Poços escavados (tipo amazonas), abandonados, podem ser usados como receptores de dejetos.

f) Fontes naturais cuja descarga é criada pela atividade humana; Interações entre águas superficial e subterrânea (indução contaminada em um aquífero); Lixiviação natural (minerais dissolvidos de rochas e solos em níveis que podem atingir de 10 a 100 g/L de sólidos totais dissolvidos).

II - Aspectos Teóricos

Além dessas fontes citadas podem constituir, também, em contaminantes: canalizações urbanas (sólidos dissolvidos e em suspensão, oriundos das emissões dos veículos automotores, resíduos de óleos e graxas, fezes humanas e de animais); percolação de poluentes atmosféricos (emissões de automóveis, fumaças de indústrias, incinerações etc.). Os poluentes incluem hidrocarbonetos, químicos orgânicos sintéticos, químicos orgânicos naturais, metais pesados, compostos de enxofre e de nitrogênio.

O risco de contaminação das águas subterrâneas é estabelecido a partir da interação entre diversos fatores, considerando que os aquíferos são corpos, em geral, extensos e profundos, diferentemente dos cursos d'água. Entre estes fatores pode-se destacar a vulnerabilidade do aquífero, entendida como a maior ou menor suscetibilidade à contaminação do material de sub-superfície a um evento contaminador e a carga contaminante que é aplicada no solo, como resultado de uma ação antrópica. Também são levados em consideração vários aspectos associados à singularidade de cada lugar, tais como, condições hidrogeológicas e levantamento das fontes de poluição com avaliação de suas cargas poluidoras. O processo é complexo, oneroso e vários fatores que controlam a migração dos contaminantes no sistema devem ser também investigados, Foster (1987).

Esse mesmo autor mostra que, um aquífero pode apresentar alta vulnerabilidade sem, entretanto, correr o risco de contaminação e pode ser classificado como: livre, confinado ou semiconfinado, estando o primeiro na zona não saturada e os demais na zona saturada. Na primeira zona tem-se o preenchimento parcial das rochas com líquido e na segunda temos um preenchimento total (figura 2.4).

II - Aspectos Teóricos

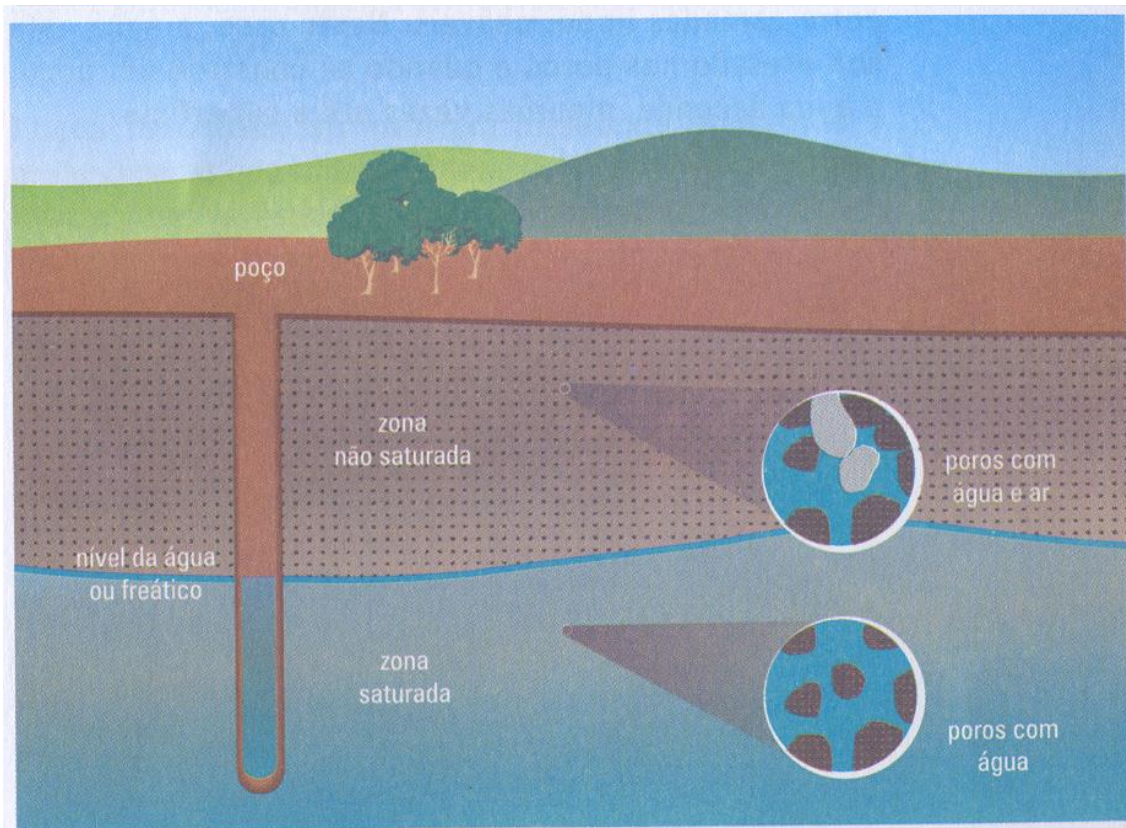


Figura 2.4 ó Comportamento da água subterrânea na natureza (tipos de aquífero: livre, confinado e semiconfinado) ó Fonte: Silva, R.B.G. Águas Subterrâneas: Um Valioso Recurso que Requer Proteção. São Paulo, 2004).

A zona não saturada, em virtude da dificuldade de acesso de carga contaminante significativa. A contaminação torna-se mais difícil e pode ser controlada ou modificada, não ocorrendo o mesmo na zona não saturada do aquífero. A zona não saturada por se encontrar entre a superfície e o nível freático, seu ambiente, em termos físicos, químicos e biológicos é mais tem mais dificuldade de atenuação e eliminação de contaminantes. Torna-se de fundamental importância, uma vez que, o mesmo representa a primeira e mais importante defesa natural contra a contaminação das águas subterrâneas, como também, troca de cátions e biodegradação de muitos hidrocarbonetos e compostos orgânicos sintéticos. Sua proteção é fundamental, tendo em vista que sua contaminação é o início da perda de reservas de água de melhor qualidade localizadas na zona saturada. Alguns contaminantes podem sofrer transformações químicas, dependendo do meio, como também, serem resistentes ao mesmo, onde a zona não-saturada poderá induzir a uma maior concentração na zona saturada. No caso de contaminantes persistentes e móveis, como os nitratos, a zona não saturada é mais eficiente na redução da concentração destes contaminantes mediante mecanismos de diluição ou

II - Aspectos Teóricos

absorção pelas plantas. Todos os processos assinalados para a zona não saturada (figura 2.4) ocorrem na zona saturada, porém com intensidade muito menor (Foster, 1987).

Em função da complexidade dos fatores que afetam o transporte dos contaminantes nas águas subterrâneas e da singularidade de cada situação de contaminação, seria coerente tratar individualmente cada atividade poluente em um determinado ambiente hidrogeológico (Freeze & Cherry, 1979).

2.5. Nitrogênio, Contaminante ou Elemento Essencial a Vida?

Na atmosfera, o nitrogênio (N) é um dos elementos mais abundantes, constituindo cerca de 80% do ar que respiramos. O nitrogênio orgânico é encontrado nas células dos seres vivos, além de ser um componente fundamental das proteínas, sendo continuamente reciclado pelas plantas e animais, podendo existir no seu estado livre como gás N_2 , ou como amônio NH_4^+ , NO_2^{-2} , e NO_3^- , sendo este último, o nitrato, a forma termodinamicamente mais estável sob condições de superfície (solo). Uma das reações químicas mais importante, realizada por microorganismos na química aquática, são aquelas envolvendo compostos de nitrogênio. Entre as transformações químicas estão a fixação do nitrogênio molecular, como nitrogênio orgânico, a nitrificação ou oxidação do amônio para nitrato, a redução do nitrato para compostos com N em menor estado de oxidação e, a desnitrificação que representa a redução do nitrato e nitrito para Nitrogênio gasoso. De modo geral, o comportamento do nitrogênio é controlado por três aspectos principais: a) a fixação do nitrogênio elementar (N_2) requer um alto consumo de energia; b) a oxidação do nitrogênio orgânico para nitrato (nitrificação) requer condições aeróbicas; c) a desnitrificação somente acontece sob condições anaeróbicas (West, 2001).

Segundo Liu e Cheng (1997), na natureza são poucas as formas vivas capazes de promover a fixação biológica do N_2 . Alguns desses organismos têm vida livre, e entre eles pode-se citar certas algas azuis, como a *Nostoc*, e bactérias do gênero *Azotobacter* e *Clostridium*. Outros importantes fixadores de N_2 , vivem associados às raízes de leguminosas (feijão, soja, ervilha, alfafa etc.). Nesse caso estão as bactérias *Rhizobium*, que vivem normalmente no solo, de onde alcançam o sistema radicular das leguminosas jovens e penetram através dos pêlos absorventes, instalando-se finalmente nos tecidos corticais das

II - Aspectos Teóricos

raízes; ali se desenvolvem, fixando o N_2 atmosférico e transformando-o em sais nitrogenados, que são utilizados pelas plantas. O *Rhizobium*, então, funciona como um verdadeiro adubo vivo, fornecendo à planta os sais de nitrogênio necessários a seu desenvolvimento. Em contrapartida, a planta fornece matéria orgânica para as bactérias, definindo uma relação de benefícios denominados mutualismo. Os compostos de nitrogênio se apresentam na natureza conforme mostra figura 2.5, fazendo parte de um ciclo onde pode se apresentar como gás Nitrogênio gasoso (N_2), como compostos nitrogenados na seqüência de oxidação nitrogênio na forma de amônia NH_4^{+1} , Nitrito (NO_2^{-2}) e Nitrato (NO_3^{-1}), sendo esses processos vitais na cadeia alimentar do meio ambiente.

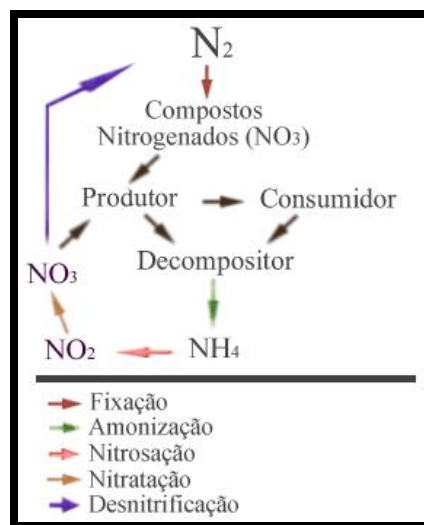


Figura 2.5-Ciclo do nitrogênio (Liu e Cheng, 1997)

Quando as bactérias atuam sobre a matéria orgânica nitrogenada, por exemplo, a proteína do húmus, libera diversos resíduos para o meio ambiente, entre eles a amônia. Combinando-se com a água do solo, a amônia forma hidróxido de amônio que, ionizando-se, produz NH_4^+ (íon amônio) e OH^- (hidroxila). O processo de amonização ocorre pela decomposição de compostos orgânicos nitrogenados, produzindo amônia ou íon amônio. Os íons amônio presentes no solo seguem então duas vias: ou são absorvidos pelas plantas ou são aproveitados por bactérias do gênero *Nitrosomonas* e *Nitrosococcus*. Essas bactérias, quimiossintetizantes, oxidam os íons e, com a energia liberada, fabricam compostos orgânicos a partir do CO_2 e água, definindo a quimiossíntese. A oxidação dos íons amônio produz nitritos como resíduos nitrogenados (nitrosação), que são liberados para o meio ambiente. Os nitritos liberados pelas bactérias nitrosas (*Nitrosomonas* e *Nitrosococcus*) são absorvidos e utilizados como fonte de energia por bactérias quimiossintetizantes do gênero *Nitrobacter*. Da

II - Aspectos Teóricos

oxidação dos nitritos, formam-se os nitratos (nitrificação) que, liberados para o solo, podem ser absorvidos e metabolizados pelas plantas (Liu e Cheng, 1997).

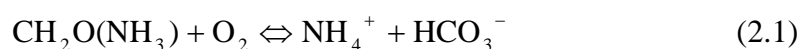
Segundo Mariotti (1994) existem no solo muitas bactérias, entre elas as *Pseudomonas* que, em condições anaeróbicas, utilizam nitratos em vez de oxigênio no processo respiratório. Ocorre, então, a conversão de nitrato em nitrogênio molecular (N_2), que retorna à atmosfera, fechando o ciclo. A transformação dos nitratos em N_2 dá-se o nome de desnitrificação. Este processo, essencialmente biológico, tem sido bastante discutido e empregado nos últimos 10 anos com o objetivo de reduzir as concentrações de NO_3^{-3} nas águas subterrâneas, face à prática agrícola intensamente crescente nos países desenvolvidos como França e Estados Unidos da América. Na tabela 2.2, Starr (1988), atribui 5(cinco) estados de oxidação para o nitrogênio com valores de valência de + 5 a +1 em subsuperfície.

Tabela 2.2 - Principais espécies de nitrogênio inorgânico em subsuperfície (modificado de Starr, 1988).

ESPÉCIES DO NITROGÊNIO	SÍMBOLO	ESTADO DE OXIDAÇÃO
Nitrato	NO_3^-	5
Nitrito	NO_2^-	3
Nitrogênio Molecular	N_2	zero
Amônio	NH_3	zero
Amônia	NH_4^+	1

2.5.1 Nitrogênio Relacionado às Atividades Humanas

Segundo Canter e Knox (1988), uma das principais fontes de Nitrogênio é constituída por dejetos animais e por certas práticas de disposição de dejetos humanos. Pode-se esperar que os sistemas de saneamento "in situ" ocasionem, freqüentemente, aumento na concentração de nitratos nas águas subterrâneas. A matéria orgânica presente nos esgotos e nos resíduos vegetal produz amoníaco ou amônia através do processo de decomposição e mediante a participação de bactérias especializadas, segundo a reação, onde CH_2O representa a matéria orgânica:

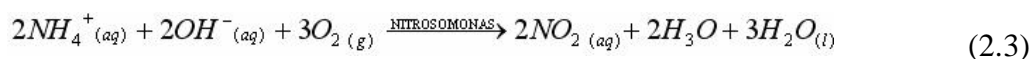


II - Aspectos Teóricos

A formação do íon amônio NH_4^+ ou amônia NH_3 está condicionada ao pH da água, obedecendo à seguinte reação:



A reação produz o cátion amônio, se o pH da água diminui, ou amônia NH_3 no sentido contrário. O íon amônio é a forma predominante de nitrogênio que penetra em subsuperfície. Ele pode ser descarregado diretamente na fossa, ou ser transformado através da conversão do nitrogênio orgânico, pelo processo de amonificação, que ocorre dentro do sistema de disposição de esgotos, sob condições anaeróbias. O transporte e o comportamento do íon amônio em subsuperfície pode envolver, adsorção, troca catiônica, incorporação em biomassa microbiana ou liberação à atmosfera em forma de gás. A adsorção é o principal processo que afeta o transporte do amônio no solo. Em geral, há condições anaeróbias no solo logo abaixo do sistema de infiltração, o que faz com que os íons amônio, carregados positivamente, sejam absorvidos pelas partículas do solo com carga negativa. Depois que o solo atinge seu limite de adsorção, o íon amônio pode se movimentar através da zona não saturada. Em sistemas anaeróbicos, de água subterrânea com nível freático pouco profundo, a migração do íon amônio (em vez de nitratos) pode ocasionar problemas locais. A ocorrência de íon amônio em águas subterrâneas, com teores superiores a 0,50 mg/L já indica contaminação. Os nitratos resultam da degradação microbiana de substâncias orgânicas nitrogenadas, como proteínas, a íons amônio (NH_4^+), os quais são biologicamente oxidados para nitritos através do processo de nitrificação em meio aquoso, conforme reações 2.3 e 2.4:



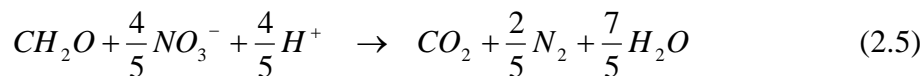
As duas reações ocorrem por diferentes bactérias, as nitrosomonas e as nitrobactérias. Ambos são organismos aeróbicos. Algumas plantas e bactérias podem reduzir nitratos e amônio, tanto na zona saturada, como na zona não saturada. Como o nitrito é facilmente oxidado para nitrato, a concentração de nitritos em águas superficiais é geralmente reduzida (geralmente inferior a 0,3 mg/L de N-NO_2^{-1}).

O processo de nitrificação ocorre normalmente na zona não saturada, onde são satisfeitas as condições de presença de matéria orgânica e oxigênio em quantidades suficientes. O nitrato, segundo Canter & Knox (1988), também pode provir diretamente do

II - Aspectos Teóricos

sistema de infiltração de efluentes, só que em pequenas quantidades, devido às condições anaeróbias presentes. Como os íons nitrato possuem cargas negativas, eles não são atraídos pelas partículas do solo, ou seja, eles não são adsorvidos e por isso são mais móveis, que os demais constituintes inorgânicos, que figuram nas normas de qualidade de água. O nitrato é, seguramente, o mais problemático, devido a sua ampla distribuição, grande mobilidade em subsuperfície, estabilidade em sistemas aeróbicos de águas subterrâneas e nocivas à saúde humana e animal.

Segundo Freeze & Cherry (1979) em águas subterrâneas oxidantes, o nitrato é a forma mais estável de nitrogênio dissolvido. Neste ambiente, onde a sua estabilidade é alta, o principal mecanismo de atenuação do contaminante é a diluição hidráulica, que ocorre ao longo do seu transporte. O aumento do potencial redutor das águas subterrâneas causa a desnitrificação. Neste processo, as bactérias utilizam o oxigênio contido em compostos nitrogenados para sua respiração, o nitrato, então é reduzido a óxido de nitrogênio (N₂O), ou nitrogênio molecular (N₂), conforme a equação 2.5:



2.5.2 Formas em que o Nitrogênio se Apresenta na Água

Komor (1993) apresenta o nitrogênio sob várias formas na água, dependendo do nível de oxidação, mas, o nitrato (NO₃⁻) é a forma mais oxidada do nitrogênio.

As formas em que o nitrogênio se apresenta na água até a sua estabilização são:

- N orgânico	-	principal (albuminóide)
- N amoniacal	-	NH ₃ ou NH ₄ ⁺
- N nitroso	-	NO ₂ ⁻ (nitroso)
- N nitrito	-	NO ₃ ⁻ (nitratos)

Nitrogênio orgânico: além das formas inorgânicas de nitrogênio, os produtores primários podem assimilar formas orgânicas como uréia, aminoácidos, peptídeos etc. Estes formam um

II - Aspectos Teóricos

grupo de compostos genericamente denominado de nitrogênio orgânico dissolvido. As principais fontes de nitrogênio orgânico dissolvido são fitoplâncton e macrófitas aquáticas;

Nitrogênio amoniacal: altas concentrações do íon amônio podem ter grandes implicações ecológicas e influenciam fortemente a dinâmica do oxigênio dissolvido do meio, pois em pH básico, o íon amônio se transforma em amônia (NH₃ livre, gasoso), que dependendo de sua concentração pode ser tóxica para organismos aquáticos. Quando encontrado em águas superficiais ele pode indicar uma contaminação sanitária imediata.

Nitrogênio nitroso: a formação do nitrito ocorre somente nas regiões onde há oxigênio disponível, constituindo um processo predominantemente aeróbio. Quantidades superiores a 0,1 mg/L indicam contaminação biológica recente. É um critério para se determinar a intensidade de poluição e, conseqüentemente, se tal poluição é contaminação recente ou não.

Nitrogênio nítrico: Indica poluição antiga, chega a alcançar elevadas concentrações nas etapas finais de oxidação. Assim, o nitrogênio total pode ser expresso como segue:

$$N_T = N_{NH_4^+} + N_{ORG} + N_{NO_2^-} + N_{NO_3^-} \quad (2.6)$$

2.6. Os Nitratos e a Saúde

Segundo Fraser (1980), os nitratos representam grave problema para a segurança alimentar, principalmente porque podem se transformar em nitritos - quer durante a conservação dos alimentos entre a colheita e o consumo, quer dentro do aparelho digestivo. A possível síntese de nitrosaminas cancerígenas a partir de nitritos (provenientes, por exemplo, de embutido) e de diversas aminas causa grande preocupação. A ingestão de altas doses de nitratos e nitritos pode causar câncer do estômago (carcinogênese) e do esôfago.

Fruhling (1986) relata que o consumo de água com concentração de NO₃⁻ acima do limite de 10mg/L (NO₃⁻óN) tem sido relacionado com a "síndrome do bebê azul" ou metahemoglobinemia em crianças menores de 6 meses. O nitrato contido na água usada na alimentação é convertido por bactérias, em nitrito no estômago da criança. O nitrito é

II - Aspectos Teóricos

absorvido pela corrente sanguínea, se combinando com a hemoglobina (metahemoglobina), que por sua vez, torna ineficaz o transporte de oxigênio, provocando, conseqüentemente, anorexia celular, podendo levar a morte por asfixia. Ainda esse autor aponta como sintomas da intoxicação por nitratos: taquicardia, cefaléia, cor azulada da pele, e nos estados mais avançados, anorexia celular (privação de oxigênio). Teores de nitratos elevados aumentam o risco de doença grave (metahemoglobinemia) em crianças com menos de 6 meses, em grávidas (particularmente na 30^a semana de gravidez), hemodializados e em doentes com diminuição de ácido gástrico no estômago ou com metahemoglobinemia congênita.

Os nitratos e nitritos são comumente usados como conservantes e colorantes para carne, embutidos e alguns derivados de peixe. Em alguns lugares (principalmente na proximidade de criação de gado ou de amplas plantações com adubos químicos) as águas "naturais" já se tomaram impróprias ao consumo, especialmente para o recém-nascido. Segundo Gilli et al. (1984) o teor mais elevada de vitamina encontrada nos vegetais orgânicos, representa uma dupla garantia para a saúde do consumidor. Isso porque a vitamina C é um inibidor, antioxidante muito eficaz da transformação de nitratos em nitritos.

Rademach (1992) levantou dados, que mostram que o consumo de água portadora de nitrato é um possível fator de risco associado com o linfoma de Hodgkin's, hipertensão, desordem da tiróide e defeitos do nascimento além de abortos. No entanto West (2001) comenta que devido a inúmeras razões de ordem diversas, torna-se difícil enfatizar as relações entre o nitrato/nitrito ingeridos pelo consumo de água e o câncer ou defeitos no nascimento. Isto ocorre, em parte, porque o nitrato e nitrito, consumidos pelo homem, são oriundos de várias fontes alimentares, pois as exposições individuais variam amplamente.

2.7. O Aquífero Dunas-Barreiras

Segundo Mabesone & Campos (1972), o Grupo Barreiras consiste de uma unidade litoestratigráfica de sedimentos de ambiente continental, composto de argilas variegadas e lentes arenosas localmente conglomeráticas, que se distribui desde o vale amazônico e através das costas norte, nordeste e leste do Brasil.

II - Aspectos Teóricos

Em 1983, o Instituto de Planejamento de Natal (IPLANAT), através de pesquisas, constatou a importância do Aquífero Barreiras para Natal, comprovando a existência de dois aquíferos distintos: o aquífero Dunas do tipo livre, na parte superior e o aquífero Barreiras, do tipo semiconfinado, na parte inferior, separado do aquífero Dunas por uma camada semipermeável. Esse estudo também mostra a oscilação do teor de nitrato (NO_3^{-1}) em 12 poços cadastrados pelo IPT (1993), explicitando a evolução desses teores no período 1980-1988, com um aumento percentual variando de 36,1 % a 90,8%. Pode-se admitir esse aumento tendo em vista o crescimento populacional, conseqüentemente a ocupação de áreas anteriormente desabitadas, com o surgimento de fossas próximas às fontes de captação.

Segundo Melo (1995), os sedimentos da formação Barreira e Dunas da região de Natal favoreceu a instalação do aquífero livre denominado de aquífero Dunas-Barreiras, principalmente os sedimentos do grupo Barreiras. Constituindo-se no mais importante reservatório da bacia costeira, o aquífero Dunas-Barreira é responsável pelo abastecimento da maioria das cidades da faixa litorânea do Rio Grande do Norte, incluindo Natal. Caracteriza-se com uma profundidade do lençol freático raso na maioria das cidades da faixa litorânea do Rio Grande do Norte, incluindo Natal. O limite inferior deste aquífero é o topo da seqüência carbonática mesozóica não aflorante da região, a qual foi individualizada nas perfurações, como sendo constituído por sedimentos areno-argilosos calcíferos e de baixa potencialidade hidrogeológica.

O aquífero Dunas/Barreiras apresenta vazões de exploração elevadas em determinadas localidades, sobretudo naquelas de maior espessura dos sedimentos do Grupo Barreiras (140 m), conforme observado em algumas captações na região sul de Natal e município de Parnamirim/RN (vazões da ordem de $100 \text{ m}^3/\text{h}$). Por outro lado, valores reduzidos de vazões explotáveis são atribuídos a causas diversas, dentre as quais, espessuras reduzidas do Barreiras e a forma de construção e desenvolvimento de poços mais antigos (Mabesone & Rolim, 1982).

Segundo Melo (1995), os sedimentos do Grupo Barreiras e Dunares foram definidos como aquífero Dunas-Barreiras, entre as formações dunares, devido a sua elevada porosidade e baixo índice de escoamento superficial, atuam como receptoras das precipitações pluviométricas, constituindo-se em fonte de recarga do Barreiras. As dunas, embora

II - Aspectos Teóricos

funcionem predominantemente como agente transmissor e não acumulador, foram, dessa forma, consideradas como parte de um sistema hidráulico único e indiferenciado. O sistema aquífero Dunas-Barreiras está ameaçado de degradação devido às atividades do desenvolvimento urbano, salientando-se, como as mais impactantes, o sistema de saneamento com disposição local de efluentes domésticos (fossas e sumidouros) e a ocupação irregular e desordenada do terreno. Do ponto de vista quantitativo, as águas subterrâneas estão sendo afetadas pelas edificações e pavimentações, que reduzem a recarga do sistema aquífero Dunas Barreiras (Costa & Salim, 1982; Salim et al, 1974).

Segundo Castro (1994), através de análises físico-químicas, de alguns poços, localizados no bairro de Cidade Nova, evidenciou-se que o principal contaminante dos poços, era o nitrogênio na forma de nitrato, detectados na parte urbanizada. Carvalho (2001), também aponta que as regiões de Ponta Negra e Pirangi apresentam diferentes contextos de contaminação das águas subterrâneas pelo íon nitrato, em face de sua estrutura hidrogeológica diferenciada. Vasconcelos (2002) evidencia que, a contaminação das águas subterrâneas por nitratos, nessas regiões, provavelmente está relacionada a aporte de esgotos que são lançados nas dunas, originando degradação biológica da matéria orgânica contida e formação de nitrato. Na zona sul de Natal (região de Ponta Negra) esse mesmo autor mostra que, as concentrações de nitrato encontradas nas águas subterrâneas, também estão relacionadas à presença de esgotos não tratados, onde a matéria orgânica, presente no meio, seria degradada para nitrato, sendo, em seguida, lixiviada para o meio saturado. A presença de nitrato foi detectada em praticamente todos os poços da área estudada.

2.8. Adsorventes - Resinas Trocadoras de Íons

A remoção dos sais minerais dissolvidos na água, através de resina de troca iônica, é uma técnica existente há mais de 100 anos, sendo que as resinas de troca iônica foram desenvolvidas a partir de 1939. Desde essa data têm-se evoluído através dos tipos de produtos de estrutura básica como os copolímeros de estireno e divinilbenzeno e os copolímeros acrílicos, metacrílico e divinilbenzeno, de maneira a produzir água desmineralizada com qualidade cada vez melhor (Betz, 1980).

II - Aspectos Teóricos

Ainda segundo o mesmo autor a troca iônica é uma tecnologia onde são utilizadas resinas naturais ou sintéticas especiais, que são colocadas na água para trocar íons indesejáveis por outros mais aceitáveis para o uso determinado. Os trocadores iônicos podem ser de origem naturais, tais como as zeólitas (silicatos de alumínio), onde os íons de cálcio e magnésio que constituem a dureza da água, serão trocados por íons de sódio. Os artificiais, chamadas resinas artificiais, constituídas de duas partes principais: a) Parte estrutural - copolímero com matriz suporte para a ativação do grupo funcional (as resinas de estireno e divinilbenzeno); b) Parte funcional: grupo íon-ativo, como por exemplo sulfônico e amins terciárias. Troca iônica é uma tecnologia mais eficiente para abrandamento de águas com elevada dureza, ou para deionização de águas. As resinas não acarretam nenhum risco à saúde no processo de tratamento da água potável por troca iônica. Atualmente são disponíveis em várias configurações e capacidades de produção. São muitas aplicações para as resinas de troca iônica, dentre eles pode-se citar: indústrias farmacêuticas, indústrias de cosméticos, processamentos de alimentos, águas industriais, água pura (deionizada), tratamento de água poluída com íons contaminantes.

Perry et al. (1984) referem a diversos usos para resinas. Ferro (II) e Manganês(II) podem igualmente ser removidos de água de abastecimento por resinas de troca iônica. Embora o controle do estado de oxidação seja importante porque Ferro (III) e Manganês (III) contaminará a resina. Nitratos em água subterrânea podem atingir rapidamente concentrações elevadas, podendo ser removido por resinas de troca iônica. Desalcalinização pode ser feita com resinas de troca iônica. Todos os dias em muitas aplicações as resinas de troca iônica sintéticas são utilizadas. Contudo alguns trocadores de íons naturais possuem grande afinidade por íons em particular. A clinoptolita, um silicato de sódio e cálcio, tem grande afinidade por íons de amônia, é utilizada para removê-los em água e esgoto.

Há um pequeno número de instalações de pequeno porte as quais são utilizadas ativando alumina para remover fluoretos. Alumina é também efetiva para remover fosfato e algumas formas de arsênio, selenium e sílica.

Trabalhos de Johnson e Mustermam (1979) têm mostrado que certos macroporos de trocadores de íons tem habilidade de remover cor e carbono orgânico total de água de abastecimento. Outras resinas carbonáceas são eficientes em remover substâncias orgânicas

II - Aspectos Teóricos

não polares como thialometanos, fenóis, pesticidas, e certos compostos clorados. Trocadores iônicos são usados para tratamento de vários tipos de resíduos industriais para recuperar materiais valiosos, ou por produtos semelhantes as formas iônicas de ouro, prata, platina, cromo e urânio. São usadas na produção da água ultrapura para a indústria eletrônica e farmacêutica. Radionuclídeos de reatores nucleares, hospitais e laboratórios podem ser tratados por trocadores iônicos para remover contaminantes (Kubli, 1987).

Manahan (1994) mostra que a remoção dos sais minerais e outras impurezas presentes na água ocorrem primariamente pela troca dos cátions Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ por um íon de hidrogênio (H^+), através da passagem da água por um leito de resina catiônica e, secundariamente, pela troca dos ânions SO_4^{-2} , NO_3^- , Cl^- , HCO_3^- , HSiO_3^- por íons hidroxila (OH^-), através de um leito de resina aniônica como ilustrado na figura 2.6.

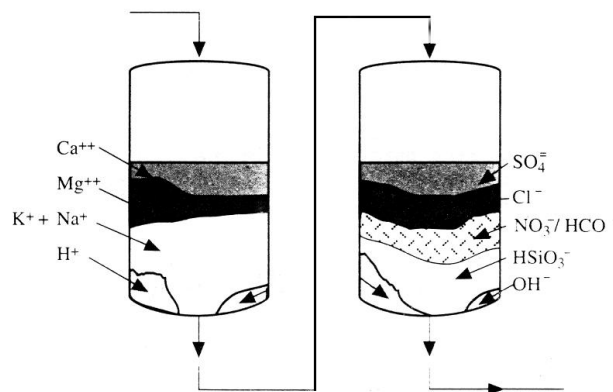


Figura 2.6-Representação esquemática de colunas catiônica e aniônica

Nordell (1991) relata que, no setor industrial, são fornecidos equipamentos com leitos catiônicos, aniônicos e mistos, acoplados com equipamento para regeneração de resinas. Na coluna catiônica o cátion hidrogênio (H^+), figura 2.7, é deslocado da resina catiônica, para formar os ácidos equivalentes aos ânions dos quais os cátions foram removidos formando, portanto, na saída da coluna catiônica, a água descationizada. Portanto, o pH da água descationizada, ou seja, na saída da coluna catiônica, será ácido. À medida que a resina for se saturando, ele tenderá a aumentar.

II - Aspectos Teóricos

Reações Químicas:

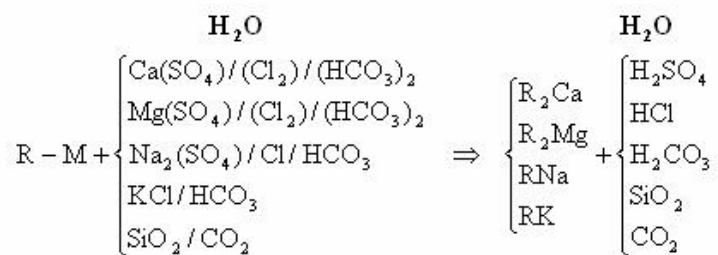


Figura 2.7 ó Reação em resina catiônica

Ainda segundo esse autor, na coluna aniônica, como mostra a figura 2.8 a seguir a resina aniônica, que está carregada do ânion hidroxila (OH^-), água descationizada (ácida) pela remoção da parte aniônica do ácido formado e, conseqüentemente, a hidroxila se combinará com o íon hidrogênio formando mais uma molécula de H_2O .

Reações Químicas:

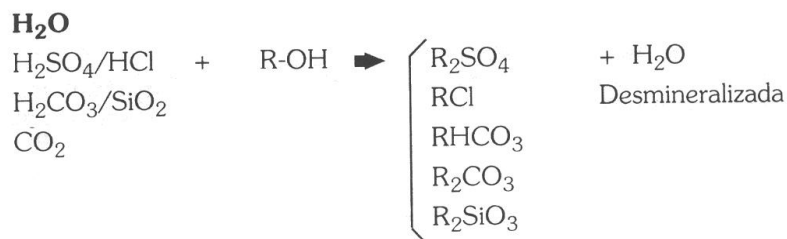


Figura 2.8 ó Reação em resina aniônica

2.8.1. Mecanismos

Para Kunin (1978), o termo troca iônica tem, geralmente, a significação de permuta de íons de mesmo sinal, entre uma solução e um corpo sólido altamente insolúvel que está em contato com ela. O sólido (trocador de íons) deve, naturalmente, conter íons próprios, e, para que possa efetuar a troca com rapidez suficiente, e em extensão que lhe dê um valor prático, o sólido deve ter uma estrutura molecular aberta, permeável, de modo que os íons e as moléculas do solvente possam mover-se livremente para dentro e para fora. Muitas substâncias, tanto naturais (certas argilas) como artificiais, têm propriedades de trocadores de íons. Para fins analíticos, têm interesse principalmente os trocadores iônicos orgânicos sintéticos, embora alguns materiais inorgânicos, como fosfato de zirconila e o 1-2-

II - Aspectos Teóricos

molibdofosfato de amônio, possuem, também, uma capacidade de troca de íons e tenham aplicações especiais, tais como remoção de cromo e dureza.

Os trocadores de íons usados em análise têm diversas propriedades em comum, ou seja, são quase insolúveis na água e em solventes orgânicos e contêm íons ativos ou contrários que serão permutados de forma reversível com outros íons na solução sem que ocorra uma mudança física apreciável no material. O trocador de íons tem uma natureza complexa, sendo de fato, polimérica. O polímero tem uma carga que é exatamente neutralizada pelas cargas dos contra-íons. Os íons ativos são cátions num trocador catiônico e ânions num trocador aniônico. Assim, o trocador catiônico consiste em um ânion polimérico com cátions ativos, enquanto que o trocador aniônico é um cátion polimérico com ânions ativos. Uma resina trocadora de cátions amplamente usada é obtida pela copolimerização do estireno com uma pequena proporção de divinilbenzeno, seguida da sulfonação, a qual pode sua estrutura ser representada pela figura 2.9 a seguir:

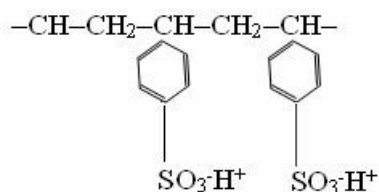


Figura 2.9 é Radical sulfônico de resina trocadora de cátions típica

A fórmula, mostrada na figura 2.9 acima, permite visualizar-se uma resina trocadora de cátions típica. Esta consiste num esqueleto polimérico, mantido unido por ligações cruzadas de uma cadeia polimérica para uma outra próxima, formando um reticulado: os grupos de troca iônica são carregados por este esqueleto. As propriedades físicas são grandemente determinadas pelo grau de reticulação. Este não pode ser determinadas diretamente na resina propriamente dita, mas é frequentemente expresso em termos de mol por cento de agente reticulador na mistura polimerizada. O verdadeiro grau de reticulação difere, provavelmente, um pouco do valor nominal, mas este valor é útil para se classificar as resinas. As resinas altamente reticuladas são, geralmente, mais quebradiças, mais duras e mais impermeáveis do que as de baixa reticulação. A preferência de uma resina por um íon depende, de certo modo, do grau de reticulação. Os grânulos sólidos da resina intumescem quando imersos na água, mas o intumescimento é limitado pela reticulação.

II - Aspectos Teóricos

A estrutura mostrada na figura 2.9, é uma ligação provavelmente covalente com o divinilbenzeno às cadeias de poliestireno, impedindo-as de intumescer indefinidamente e se dispersar. A estrutura resultante é uma vasta rede como se fosse uma esponja, contendo íons sulfonato carregados negativamente que se ligam firmemente à rede. Estas cargas negativas fixas são equilibradas por um número equivalente de cátions, ou seja, íons hidrogênio na forma hidrogenada da resina e íons sódio na sua forma sódica etc. Estes íons movem-se livremente nos poros cheios d'água e são, às vezes, designados como íons móveis, que são permutáveis por outros. Quando um trocador catiônico contendo íons móveis C^+ é posto em contato com uma solução que contém cátions A^+ , estes cátions se difundem na estrutura da resina e cátions C^+ se difundem para fora, até que seja atingido o equilíbrio. O sólido e a solução contêm, então, ambos os cátions, C^+ e A^+ , em números que dependem da posição do equilíbrio. O mesmo mecanismo opera no caso da permuta de ânions, num trocador aniônico (Hamer, 2005).

2.8.2. Tipos de resina

Segundo Nordell (1991), uma resina de troca catiônica é um polímero reticulado de alto peso molecular, contendo grupos sulfônicos, carboxílicos, fenólicos etc., como parte integral da resina e uma quantidade equivalente de cátions, já uma resina de troca aniônica é um polímero que contém grupamentos amina (ou amônio quaternários) como parte integral do retículo do polímero e uma quantidade equivalente de ânions como cloreto, hidroxila ou sulfato. Existem quatro tipos básicos de resina, sendo dois tipos catiônicos e dois tipos aniônicos, que são:

a) Catiônica Fracamente Ácida - Somente terão afinidade com os cátions fortemente ionizáveis tais como Ca^{++} , Mg^{++} . Terão pouca afinidade pelo cátion Na^+ e, portanto, raramente são utilizadas nos sistemas de deionização das águas brasileiras, que possuem baixos teores de dureza total. Estas resinas possuem como grupo ativo o ácido carboxílico, sendo apresentada na figura 2.10.

II - Aspectos Teóricos

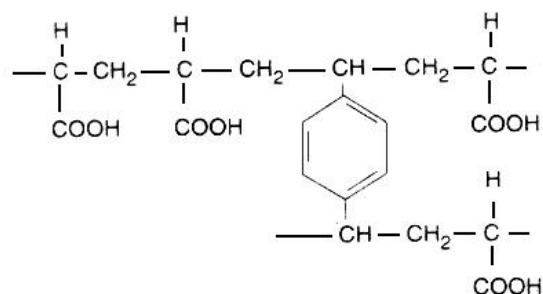


Figura 2.10 ó Resina trocadora de cátions fracamente Ácida

b) Catiônica Fortemente Ácida ó Possuem, como grupo ativo, o ácido sulfônico e terão afinidade com todos os cátions existentes nas águas Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ , e, portanto, elas são mais utilizadas nos sistemas de deionização. Estão representadas na figura 2.11.

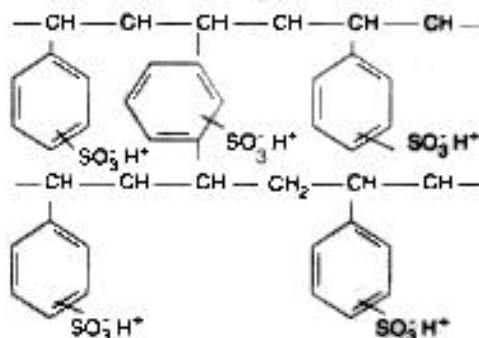


Figura 2.11 ó Resina trocadora de catiônica Fortemente Ácida

c) Aniônica Fracamente Básica ó Possuem como grupo ativo, a di-metil amina e são representadas por um radicais com hidroxilas, conforme figura 2.12. Estas resinas, por serem de base fraca, somente terão afinidade pelos anions SO_4^- , NO_3^- e Cl^- , que formarão os ácidos fortes, e poderão ser utilizadas em deionização de águas que contenha altos teores de sulfatos e cloretos. No entanto, elas não terão a capacidade de remover sílica e gás carbônico dissolvido e, portanto, uma resina básica se fará necessária após a resina fracamente básica.

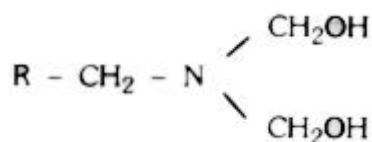


Figura 2.12 ó Resina aniônica fracamente básica

II - Aspectos Teóricos

d) Aniônica Fortemente Básica - Existem dois tipos de resina fortemente básica, Tipo I ó As resinas tipo I são as mais fortemente básica existentes. Possuem afinidades por todos anions presentes na água e, portanto, são as mais utilizadas nos sistemas de deionização de água. Possuem como grupo ativo a tri-metil amina, e são apresentadas na figura 2.13.

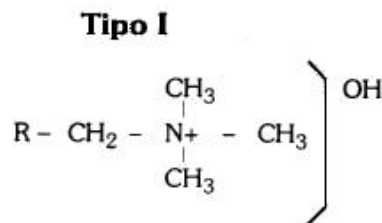


Figura 2.13 ó Resina Aniônica Fortemente Básica- Tipo I

Tipo II ó As resinas do tipo II são as aniônicas fortemente básicas. Possuem como grupo ativo di-metiletanolamina, e são representadas na figura 2.14 a seguir.

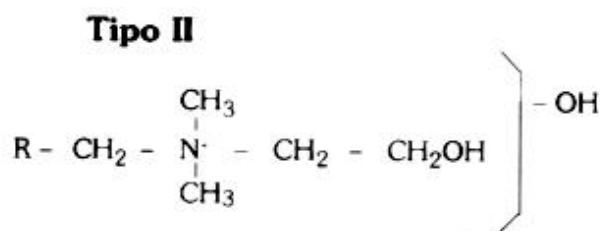


Figura 2.14 ó Resina Aniônica Fortemente Básica- Tipo II

Estas resinas também possuem afinidades por todos os ânions, porém, para aquelas águas que contenha teores elevados de sílica (SiO₂), elas apresentarão uma fuga maior desse ânion. Entretanto, por serem resinas menos básicas, possui maior capacidade de trocas quando comparadas as do tipo I. Em geral elas deveriam ser mais preferidas pelas indústrias farmacêuticas e cosméticas, uma vez que a água deionizada por resinas tipo II estarão menos sujeitas a odores de amins, que é característico das resinas tipo I.

2.8.3. Utilização de Resinas de Troca Iônica

As resinas de troca iônica são usadas nos mais diversos fins industriais. Na indústria metalúrgica e na galvanoplastia são largamente utilizados na recuperação, concentração e separação de complexos aniônicos com CN⁻¹, SO₄⁻² ou Cl⁻¹ ou metais de Ag, Au, Ir, Pd, a Pt, Cr, Zn, Re e o Rh. A indústria química e petroquímica utiliza as resinas para

II - Aspectos Teóricos

obtenção de várias substâncias importantes na indústria de base tais como: fenol, acetona, deacificação, ácido clorídrico, soda cáustica, glicerina, dicloroetano, formaldeído é eteno e derivados da nafta. Na indústria alimentícia são essenciais no processo de produção de diversas substâncias essenciais a sociedade: ácido láctico, gelatina ácido cítrico, glutamato de sódio, purificação e também no refino do açúcar, etc. Dentre os usos mais nobres das resinas pode-se destacar o uso na indústria farmacêutica, na purificação de antibióticos e antiinflamatórios, produção de insulinas, purificação de vacinas, etc. Outra área de grande destaque de uso das resinas de troca iônica encontra-se nas indústrias, em geral, para fins de tratamento de água, visando principalmente a remoção de dureza da água, deionização, remoção de ferro, boro e manganês para caldeiras e ou água como insumo em processos industriais, Cunha (2002).

2.8.4. Grupos de Resina Mais Utilizadas

Para Mattos (2006) os requisitos fundamentais de uma resina útil são: a resina deve ser suficientemente reticulada para ter apenas uma solubilidade desprezível; a resina deve ser suficientemente hidrofílica para permitira difusão de íons através da estrutura, numa velocidade finita e utilizável; a resina deve conter um número suficiente de grupamentos de troca iônicos acessíveis e deve ser quimicamente estável; a resina intumescida deve ser mais densa do que a água.

Existem atualmente vários fabricantes de resinas de troca iônica dentre estes os mais importantes são as companhias: Permut Company Ltda ó UK (Permut Company, 1999), Rohm e Haas Company ó EUA (Rohm and Haas, 1974), Dow Chemical Company - EUA (Dow Chemical Co, 1972), Bayer West Company ó GR (Bayer West, 2001), Diamond Alkali Company ó EUA (Diamond, 1969) e Bio Had Labs Bromley óUK (Bio Had Labs, December, 1989). Os principais grupos de resinas fabricadas no mundo são apresentadas na tabela 2.3. Essas resinas produzidas por diferentes fabricantes, são frequentemente intercambiáveis, tendo em vista que os tipos similares comportam-se, geralmente, de um modo assemelhado.

II - Aspectos Teóricos

Tabela 2.3 - Materiais de troca iônica existentes no mundo.

Tipo	Rohm and Haas (EUA)	Dow Chemical (EUA)	Lanxess (Alemanha)
Catiônicas Fortemente Ácidas	Amberlite IR120 Na	Dowex 30	Lewatit S100
	Amberlite 252 Na	Dowex 50	Lewatit SP112
	Amberlite 200 Na		Lewatit SP120
Catiônicas Fracamente Ácidas	Amberlite IRC84	Dowex CCR-1	Lewatit
	Amberlite IRC86		Lewatit
Aniônicas Fortemente Básicas	Amberlite IRA402 Cl	Dowex-c	Lewatit
	Amberlite IRA410 Cl	Dowex-s	Lewatit
	Amberlite IRA458 Cl		
Aniônicas Fracamente Básicas	Amberlite IRA67	Dowex-e	Lewatit
	Amberlite IRA96	Dowex-l	Lewatit
Resinas Quelantes	Amberlite IRC748	Dowex-a	Lewatit TP260

2.9. Processo Adsorptivo de Separação por Troca Iônica

Para Weber (1982) a adsorção é um fenômeno físico-químico espontâneo de captação e retenção, por um tempo finito, de espécies de moléculas contidas em um fluido quando postas em contato com um material sólido. Termodinamicamente, significa que a variação de energia livre do sistema em relação ao inicial é negativa ($\Delta G < 0$), onde a entropia do sistema final também diminui já que ela diminui o grau de desordem e este é menor quando a molécula está adsorvida ($\Delta S < 0$). Portanto pode-se concluir que a variação de entalpia do sistema será negativa, pois: $\Delta S = \Delta G + T\Delta S$, mostrando ser a adsorção um processo exotérmico, o que se observa na maioria dos casos.

Como técnica de separação, a adsorção vem sendo amplamente utilizada nos processos químicos industriais. Duas frentes de estudo se tornam imprescindíveis no aprimoramento desta técnica. Uma primeiramente no que se refere ao desenvolvimento de equipamentos industriais que contemple uma melhor performance nos ciclos de adsorção - dessorção e outra ao estudo do adsorvente em uso, buscando uma combinação adequada entre as técnicas desenvolvidas e os adsorventes disponíveis. A adsorção de superfície ou interface é o resultado das forças de ligação entre átomos, íons ou moléculas de um adsorbato e a

II - Aspectos Teóricos

superfície do adsorvente, todas estas forças têm origem nas interações eletromagnéticas (Weber & Vliet, 1980). Os pesquisadores Walter e Weber em 1985 definiram assim os quatro tipos principais de adsorção: por troca iônica, física, química e específica.

Pode-se distinguir dois tipos de adsorção, segundo os autores Perry et al (2003): fisissorção ou adsorção física e a quimissorção ou adsorção química. Na fisissorção as forças envolvidas são da mesma ordem de grandeza que as de Van der Waals, existentes entre as moléculas dos líquidos. Por esse motivo, o tipo de interação existente na interface gás-líquido poderá ser semelhante à interação gás-gás, existente entre a molécula adsorvida diretamente sobre a superfície e a outra adsorvida sobre ela. Esse processo de interação poderá se estender a outras moléculas mais afastadas da superfície, formando uma multicamada semelhante a uma película de líquido sobre a superfície do sólido.

A quimissorção, por sua vez, se caracteriza por forte grau de interação entre as moléculas do gás ou do líquido (espécies químicas) e a superfície do sólido. As entalpias de sorção geralmente são da mesma ordem de grandeza que uma reação química. A quimissorção ocorre a temperaturas bem maiores do ponto de ebulição do gás adsorvido ou do líquido (espécies químicas) e a superfície do sólido. Por ser interação específica entre o gás e o sólido, ocorre em uma só camada. A existência de uma energia de ativação e o alto valor da entalpia fazem com que a dessorção da molécula quimissorvida seja lenta, pois é classificada como irreversível.

Os processos adsorptivos possuem, geralmente, duas etapas: a adsorção e a dessorção ou regeneração do adsorvente. Estes ciclos operam conjuntamente, sendo seus modos de operação classificados como: processos cromatográficos; processos em batelada; processos em sistemas contínuo contracorrente. Já as etapas de dessorção são divididas em quatro tipos principais de regeneração: por temperatura; por pressão; por arraste com purga de gás; por deslocamento químico.

Existem na literatura vários trabalhos acerca da adsorção, dos quais se destaca, inicialmente, a obra de Ruthven em 1988, que é uma referência ao estudo de adsorventes zeólitos, bem como faz uma ampla pesquisa bibliográfica revendo toda a tecnologia e os processos desenvolvidos para este material propondo vários modelos cinéticos,

II - Aspectos Teóricos

termodinâmicos de equilíbrio e colunas de leito fixo (curvas de ruptura) é, portanto, uma fonte constante de consulta aos pesquisadores da área de adsorção.

2.9.1 Troca Iônica - Equilíbrio Termodinâmico na Adsorção

As primeiras observações relativas à adsorção referem-se a sólidos porosos que captavam seletivamente grandes quantidades de gás no interior de seus vazios. Para uma dada quantidade de adsorbato presente no gás circundante em equilíbrio com o sólido adsorvente, existe uma quantidade bem definida de adsorbato na fase adsorvida. A relação de equilíbrio que governa a relação entre a quantidade de adsorbato no sólido e no fluido, são objeto de estudo de vários pesquisadores, como Langmuir em 1915 e Brunauer et al (1938), os quais propõem modelos para correlacionar matematicamente estas quantidades. O equilíbrio de adsorção depende de vários fatores tais como: natureza do sólido (sítios ativos, distribuição de poros, etc.); natureza do adsorbato (dipolos induzidos, distribuição de forma e tamanho molecular, etc.); a relação, à temperatura constante, entre a quantidade adsorvida e a pressão de equilíbrio exercida pelo gás, ou a concentração de adsorbato no líquido que é conhecida como isoterma de adsorção.

Diversos outros modelos têm sido propostos na literatura. Alguns derivados teoricamente, tais como os de Brunauer et al (1938), Polanyi (1916), e Fowler e Guggenheim (1939), outros provenientes de correlações de dados experimentais de grande número de sistemas tais como os de Freundlich (1907), Santacessaria et al (1982) apesar de suas limitações em relação à realidade física (heterogeneidade da superfície, interação entre moléculas adsorvidas, adsorção em multicamadas).

As isotermas possuem formatos diferentes de acordo com o mecanismo de adsorção, que depende exclusivamente da natureza do sólido e do fluido. Em geral, podem ser agrupadas em seis tipos principais, segundo a classificação de Brunauer et al (1938), os quais estão ilustrados na figura 2.15.

a) Isoterma do Tipo I

Este tipo de isoterma é característica de sólidos microporosos que possuem uma superfície externa relativamente pequena. É o caso de carvões ativados microporosos, peneiras moleculares zeolíticas e alguns óxidos porosos. A interpretação clássica deste tipo de

II - Aspectos Teóricos

isoterma provém da teoria de Langmuir em 1915, que assume a formação de uma camada monomolecular homogênea sobre a superfície sólida, sem que haja interação entre moléculas adsorvidas vizinhas. Matematicamente, o modelo de Langmuir pode ser traduzido pela relação da equação 2.7, a seguir:

$$\Gamma_i = \Gamma_{\max} \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2.7)$$

Onde: Γ_i = quantidade da espécie i adsorvida no sólido;

Γ_{\max} = quantidade máxima da espécie i no sólido;

b = constante de equilíbrio do modelo de Langmuir;

C_e = concentração da espécie i na fase fluída em equilíbrio.

b) Isotherma do Tipo II

É a forma mais usual de isothermas obtidas com sólidos não porosos ou adsorventes macroporosos. Este tipo de isoterma representa adsorção irrestrita em multicamadas, teoricamente, e a quantidade adsorvida tende ao infinito á medida que a C_{eq} do adsorbato se aproxima de sua C_{eq} máxima. O ponto B, indicado na figura 2.15, onde se inicia uma seção mediana quase horizontal da isoterma, normalmente representa o ponto em que a camada monomolecular adsorvida está completa e quando se inicia a adsorção em multicamadas.

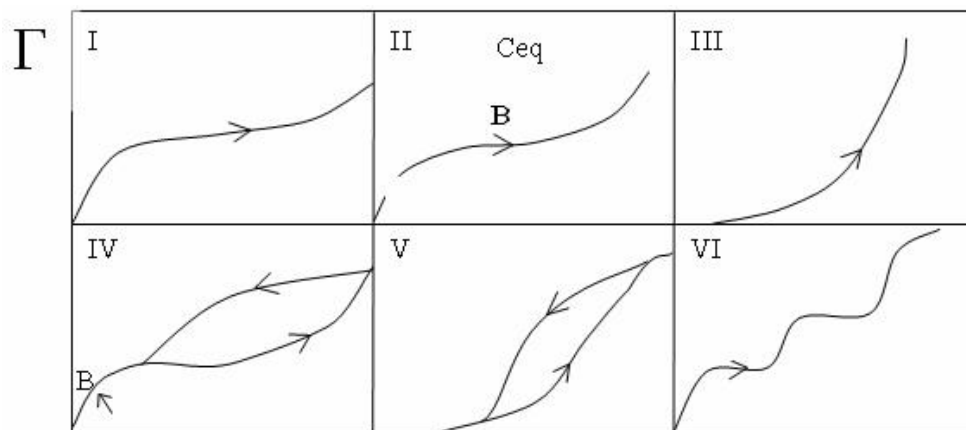


Figura 2.15 ó Classificação das isothermas segundo BET . (Brunauer et al, 1938)

c) Isotherma do Tipo III

A isoterma do tipo III difere da do tipo II por ser convexa em relação ao eixo C_{eq} , apresentando um ponto B indistinto. Isothermas deste tipo não são muito comuns e revelam a

II - Aspectos Teóricos

interação entre as moléculas de sorbato desempenha um papel bem mais importante que a interação entre o adsorvente e o adsorbato.

d) Isoterma do Tipo IV

Um aspecto característico das isotermas do tipo IV é a presença de um ramo vertical duplo, decorrente de um fenômeno conhecido como histerese. A histerese caracteriza-se pela observação de dois valores de quantidade adsorvida para um mesmo valor de C_{eq} em equilíbrio, dependendo se está adsorvendo ou desorvendo o sólido.

e) Isoterma do Tipo V

É um tipo incomum de isoterma, sendo semelhante à isoterma do tipo III em sua porção inicial. Caracteriza, dessa forma, adsorventes com pequena interação com a molécula de sorbato em relação a interação sorbato-sorbato. O ramo vertical exibindo histerese denota a presença de mesoporos no interior dos quais ocorre a condensação capilar.

f) Isoterma do Tipo VI

Este tipo de isoterma representa a adsorção em multicamadas, passo a passo, em uma superfície uniforme não porosa. Cada degrau da isoterma corresponde a formação de uma camada adsorvida. O melhor exemplo de sistemas que originam este tipo de isoterma é a adsorção do Argônio ou Criptônio sobre carbono grafitizado à temperatura de nitrogênio líquido.

2.9.2. Cinética da Adsorção

O fenômeno da adsorção física de um adsorbato sobre adsorventes pode ser compreendido como a soma de várias etapas de resistência à transferência de massa aliado a uma etapa equivalente a uma "pseudo-reação" de adsorção, decorrente do contato físico real, sólido-fluido. As etapas de transferência de massa de um componente do fluido para a fase sólida real podem ser resumida em três, conforme apresentado a seguir na figura .16.(Kooijmans, 1965)

II - Aspectos Teóricos

A difusão nos poros do adsorvente pode ocorrer por vários mecanismos diferentes, dependendo das dimensões de poro, da concentração de adsorbato e outras condições. Na prática muitos adsorventes comerciais consistem de cristais microporosos agregados, por meio de uma matriz ligante apropriada, em pellets macroporosos. Isto dá origem a duas formas distintas de resistência à transferência de massa: uma localizada no nível dos microporos constituintes do cristal, denominada resistência intracristalina; outra localizada ao nível dos macroporos (formados devido à peletização), denominada resistência intercristalina ou intraparticular. Se a adsorção ocorre num fluido binário ou multicomponente, pode ainda haver uma resistência adicional, que é aquela associada ao transporte através da camada limite laminar que circunda a partícula (figura 2.16).

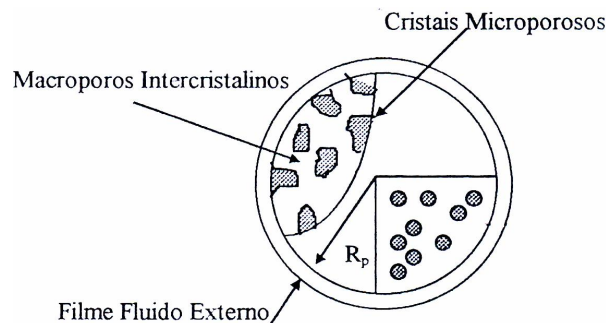


Figura 2.16 ó Diagrama esquemático de uma partícula de adsorvente bidisperso, mostrando as diferentes resistências à difusão (Ruthven em 1988).

A etapa final do mecanismo da adsorção corresponde a pseudo-reação na superfície do microporo, é normalmente associada à isoterma de adsorção do sistema. Através da suposição de equilíbrio instantâneo na superfície, usa-se a própria isoterma em sua região mais característica, como etapa final do processo, assim é possível isothermas lineares e irreversíveis. Em outras ocasiões, não sendo possível usar a suposição de equilíbrio instantâneo sobre a superfície do sólido real são feitas considerações relativas à cinética da pseudoreação de adsorção, acrescentando uma constante cinética de adsorção em combinação com o estudo de equilíbrio final do sistema, representado pela reação 2.8.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_c \left[C_i (q_\infty - q) - \frac{q}{K} \right] \quad (2.8)$$

onde: k_c = constante de velocidade de "pseudo-reação" de adsorção;

q = concentração na fase sólida no equilíbrio;

K = Constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir;

II - Aspectos Teóricos

C_i = concentração na fase líquida interna;

q = Concentração na fase sólida.

De acordo com as condições experimentais e o sistema adsorvente/adsorbato estudado, são feitas simplificações relativas aos mecanismos apresentados, visando facilitar o tratamento matemático subsequente. Uma consequência direta de um estudo termodinâmico de adsorção é a determinação do coeficiente de adsorção máxima do material de troca (K_{ma}). Existem na literatura, segundo Ruthven em 1988, vários métodos de medição desta difusividade, dentre estes se destacam: a) Medidas de velocidade de adsorção (uptake rate); b) Troca de traçadores; c) Método de Wicke-Kallenbach; d) Cromatografia; e) Método ZLC (Zero Length Column); f) Método utilizado RMN (Helfferich, 1970).

2.9.3. Troca Iônica em Coluna de Leito Fixo: Curvas de Ruptura

Tondeur et al (1988), apresentaram em seu trabalho uma modelagem matemática e alguns aspectos importantes de um leito fixo adsorvedor, o perfil de concentração do adsorbato na fase fluida e no adsorvente, curvas de ruptura características e um método para sua análise, e fatores que podem afetar a forma destas curvas. No livro Tópicos Especiais em Sistemas Particulados, Gubulin (1990) cita que, os fatores que afetam a forma e velocidade das curvas ou frentes, podem ser divididos em três grandes classes: fatores termodinâmicos, fatores cinéticos e fatores fluidodinâmicos. Fatores termodinâmicos são aqueles que determinam a distribuição de equilíbrio dos solutos adsorvidos, entre a fase fluida e a fase sólida. Abrangem a concentração total do fluido, a porosidade do leito e da partícula e a capacidade do adsorvente como uma função da concentração do fluido, pressão e temperatura. Estas informações estão contidas nas isotermas de adsorção, e são fatores essenciais para a velocidade e outras variáveis do processo. É intuitivo que, quando maior a capacidade do adsorvente, mais baixa é a velocidade.

Os fatores cinéticos são aqueles que governam a velocidade de transferência dos solutos do fluido para o sólido ou do sólido para o fluido. Essa transferência é essencialmente de natureza difusional, é afetada pela fluidodinâmica local nas vizinhanças da partícula (sítios de difusão no filme). Uma baixa velocidade de transferência resulta, geralmente, no alongamento da fronteira de adsorção. Os fatores fluidodinâmicos podem ter diferentes

II - Aspectos Teóricos

origens: efeitos laminares (existência de um perfil de velocidade laminar no leito), efeitos turbulentos (difusão turbilhonar ou dispersão), efeitos geométricos (canais devido à heterogeneidade de empacotamento) e instabilidades fluidodinâmicas (tais como agitação devido a diferenças de densidade e/ou viscosidade). Todos esses efeitos tendem a aumentar o tempo de residência das moléculas do soluto (Dorfner, 1973).

2.9.4. Método da Imersão Em Volume Finito de Líquido

Liapis & Rippin (1978) consideram para determinação da concentração no interior de uma partícula, no seio de um fluido de complexa determinação, mas recomenda utilizar, comumente, o método do volume finito de líquido tanto no estudo termodinâmico como na concentração. Em qualquer instante, é possível, por balanço de massa, a determinação da concentração média no interior da partícula de acordo com as equações 2.9 à 2.16. Considerando-se um sistema fechado e finito, tem-se que a massa inicial é equivalente à massa final, portanto, o balanço de massa é apresentado a seguir:

$$m_i^S(t) + m_i^L(t) = m_{i0}^S + m_{i0}^L \quad (2.9)$$

onde: $m_i^S(t)$ = massa do componente i presente na fase sólida no instante t;

$m_i^L(t)$ = massa do componente i presente na fase fluida no instante t;

m_{i0}^S = massa do componente i presente na fase sólida no instante inicial;

m_{i0}^L = massa do componente i presente na fase fluida no instante inicial

Sendo que, no instante inicial, o sólido está isento do componente i, tem-se:

$$m_{i0}^S = 0 \quad (2.10)$$

E a equação 2.9 torna-se:

$$m_i^S(t) = m_{i0}^L - m_i^L(t) \quad (2.11)$$

Denominando-se concentração mássica da fase sólida como sendo Γ_i e a concentração volumétrica da fase fluida como C, logo:

II - Aspectos Teóricos

$$\Gamma_i(t) = \frac{m_i^S(t)}{m_s} \quad (2.12)$$

$$C_i(t) = \frac{m_i^L(t)}{V} \quad (2.13)$$

$$C_{i0} = \frac{m_{i0}^L}{V} \quad (2.14)$$

onde: $C_i(t)$ = concentração do componente i na fase fluida no instante t;

V = volume da fase fluida;

C_{i0} = concentração do componente i na fase fluida no instante inicial;

$\Gamma_i(t)$ = concentração do componente i na fase sólida no instante t;

m_s = massa de sólido

Introduzindo as equações 2.12, 2.13 e 2.14 na equação 2.11, obtém-se a equação 2.15, sendo usada para o estudo cinético realizado:

$$\Gamma_i(t) = \left(\frac{V}{m_s} \right) (C_{i0} - C_i(t)) \quad (2.15)$$

Para o estudo termodinâmico de equilíbrio, na qual se aplica o limite para $t \sim \hat{O}$, obtém-se a equação 2.16 .

$$\Gamma_{i\infty} = \left(\frac{V}{m_s} \right) (C_{i0} - C_{i\infty}) \quad (2.16)$$

Onde:

C_{i0} , $C_{i\infty}$ = Concentrações inicial e de equilíbrio do anion (nitrato) na fase líquida em (mg/L);

$\Gamma_{i\infty}$ = é a concentração na fase sólida do anion (nitrato) quando o equilíbrio termodinâmico é atingido em (mg/g de adsorvente).

2.9.5. Balanços Materiais Globais

Balanços de materiais são meios simples e úteis para análise de curvas de ruptura, tendo-se como objetivo a determinação da capacidade de adsorção e seletividade do leito adsorvente, segundo Gubulin (1990) e Marra Junior (1991).

II - Aspectos Teóricos

Segundo ainda esses autores o método de análise das curvas de ruptura ("breakthrough") baseia-se em balanços materiais globais, com o cálculo das áreas sobre a curva, para determinação da capacidade do leito, capacidade não usada, volume estequiométrico e velocidade média frente. Estas grandezas estão ilustradas na figura 2.17, onde as curvas ruptura são postas em gráfico com concentração do fluido, C , em função do volume, V . A capacidade do leito, S , que é ilustrada na figura 2.17 a, é dada pela equação 2.17.

$$S = \int_0^V (C_f - C) dV \quad (2.17)$$

A figura 2.17 b mostra a capacidade máxima do leito, S_∞ , que é dada pela equação 2.18.

$$S_\infty = \int_0^\infty (C_f - C) dV = \int_{C_0}^{C_f} V dC \quad (2.18)$$

A capacidade do leito não usada U , é a diferença entre S_∞ e S , ilustrada na figura 2.17 c, é dada pela equação 2.19.

$$U = S_\infty - S = \int_V^\infty (C_f - C) dV \quad (2.19)$$

A figura 2.17 d mostra a definição de volume estequiométrico, que é dado pela equação 2.20.

$$V = \frac{1}{C_f - C_0} \int_{C_0}^{C_f} V dC = \frac{S_\infty}{C_f - C_0} \quad (2.20)$$

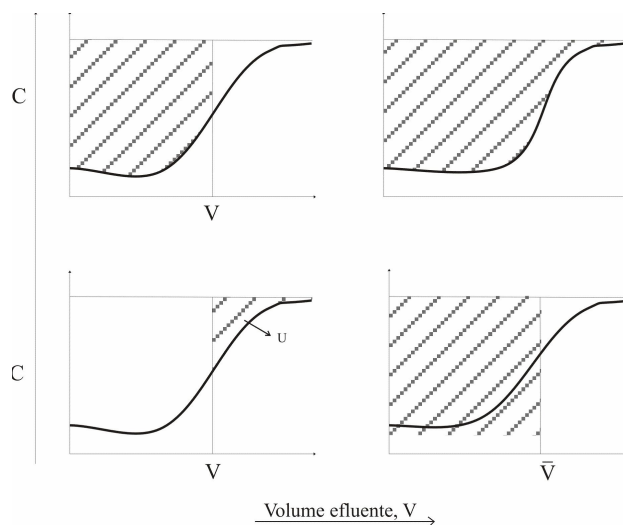


Figura 2.17 (a,b,c,d) -Balanços de materiais globais de curvas de ruptura (Tondeur et al, 1988).

II - Aspectos Teóricos

O volume estequiométrico é o volume no qual a curva de ruptura representaria uma perfeita função degrau, se não houvesse os efeitos da dispersão, e o leito estaria saturado, com capacidade não usada, nula. A velocidade média do frente, W_s é assim definida pela equação 2.21.

$$W = \frac{Q/A_z}{V/V_b} \quad (2.21)$$

Onde W = velocidade média no frente;
 Q = vazão volumétrica;
 A_z = área da seção do leito;
 V_b = volume do leito.

É importante ressaltar que a capacidade máxima do leito, S_∞ , pode também ser expressa como a soma da capacidade do adsorvente mais o fluido intersticial. Sendo V_b o volume do leito, q_0 e q_f as concentrações da fase adsorvida em equilíbrio com C_0 e C_f , respectivamente. Então tem-se a equação 2.22.

$$S_\infty = V_b(1 - \varepsilon_L)(q_f - q_0) + V_b \varepsilon_L (C_f - C_0) \quad (2.22)$$

Onde: ε_L é a porosidade do leito fixo e ε_{eL} é a porosidade efetiva do leito.

Tem-se o cálculo da capacidade do leito fixo determinado pelas seguintes equações: 2.23 a 2.26.

$$S_\infty = Q \int_0^t (C_f - C(t)) dt \quad (2.23)$$

$$(q_f - q_0)(1 - \varepsilon_L)V_b = -(C_f - C_0)\varepsilon_L V_b + S_\infty \quad (2.24)$$

$$(q_f - q_0) = \frac{1}{(1 - \varepsilon_L)V_b \rho_{ap}} \left[-(C_f - C_0)\varepsilon_L V_b + Q \int_0^{t_\infty} (C_f - C(t)) dt \right] \quad (2.25)$$

Se $t = 0$: e $q_0 = 0$, então temos :

$$q_f = \frac{1}{(1 - \varepsilon_L)V_b \rho_{ap}} \left[Q \int_0^{t_\infty} (C_f - C(t)) dt - C_f \varepsilon_{eL} V_b \right] \quad (2.26)$$

Quando a resistência à transferência de massa é nula, num caso ideal, a curva de transferência de massa é chamada curva estequiométrica e seu comprimento é nulo. Sob essas

II - Aspectos Teóricos

condições, a concentração do componente absorvível no efluente mudaria instantaneamente de C_o para C_e , e o leito todo estaria com a capacidade de equilíbrio.

2.9.6. Estimativa de Parâmetros de Avaliação de Condições Otimizadas

Segundo McCabe et al (1993), na troca iônica em leito fixo, a concentração na fase fluída, assim como no sólido, se altera com o tempo e com a posição na coluna. O processo de transferência é descrito pelo coeficiente global de transferência de massa (Kca) que pode ser obtido a partir de um balanço material, sendo descrito na equação 2.27.

$$N = \frac{KcaHt}{U_o} C/C_o \quad (2.27)$$

Onde: N é o número global de unidades de transferência;
 Ht é altura total do leito;
 U_o é a velocidade superficial do fluido

Segundo Barros & Sousa (1994), o parâmetro N pode ser obtido matematicamente através da curva de $1 + \ln (C/C_o)$, em função de C/C_o . McCabe et al (1985) para esse tipo de sistema indica que $C/C_o = 0,06$. O grupamento N pode ser igualado a $1 + \ln C/C_o$, sendo π o tempo adimensional, ou seja t_u/t_i . O tempo equivalente à capacidade utilizável da coluna (t_u) até o ponto de ruptura (t_r) e o tempo equivalente à capacidade total da coluna (t_t) podem ser calculados pela equação 2.28.

$$t_u = 1 + \ln \frac{C}{C_o} \quad (2.28)$$

A ZTM (zona de transferência de massa) pode ser determinada pela equação 2.23:

$$ZTM = Ht - Hu \quad (2.29)$$

O tempo de residência médio da coluna (t') pode ser estimado pela equação 2.24:

$$t' = 1 - ZTM \quad (2.30)$$

II - Aspectos Teóricos

Sendo $E(t)$ a distribuição do tempo de residência do fluido. A função $E(t)$ pode ser calculada a partir da curva degrau F que, neste caso é a própria curva de ruptura C/C_0 , sendo definida pela equação 2.31.

$$E(t) = \frac{df}{dt} \quad (2.31)$$

Sendo também possível calcular através da equação 2.32, o coeficiente R de otimização da coluna, que indica as condições ótimas de funcionamento da coluna de troca iônica, sendo quanto menores valores obtidos de R para coluna de leito fixo em experimentos comparativos de adsorção, mais próxima está à condição experimental realizada.

$$R = 1 - \sigma, \quad (2.32)$$

onde σ = variância

Conhecendo-se a distribuição de tempo de residência, a variância pode ser obtida através da equação 2.33, sendo a variância adimensional calculada pela equação 2.34.

$$\sigma^2 = R \quad (2.33)$$

$$\sigma_0^2 = \sigma^2 \quad (2.34)$$

Capítulo 3
Estado da Arte

Capítulo 3: Estado da Arte

As primeiras observações científicas de sólidos porosos que absorviam reversivelmente grandes volumes de gases condensáveis remontam do século XVIII, quando Fontana em 1777 reportou a propriedade de um carvão ativado, recentemente calcinado de adsorver diversos gases numa quantidade várias vezes superior ao seu volume. (McBain, 1932)

Durante o século XIX a humanidade passou a usufruir, de forma bastante empírica, das propriedades dessecantes e "purificadoras" de adsorventes conhecidos como o carvão ativado, a sílica-gel e a alumina. Foi somente no século passado que pesquisadores como Langmuir (1915), e Brunauer et al (1938), aventuraram-se na descoberta dos mecanismos de adsorção, formulando modelos para explicar as relações de equilíbrio entre concentrações da fase fluida e na fase sólida.

A partir da década de 70, intensificou-se também o esforço para encontrar um modelo matemático que pudesse, satisfatoriamente, explicar e prever os resultados obtidos experimentalmente. Um dos primeiros trabalhos de vulto que tratava da matemática da difusão foi o de Crank em 1976, cujo livro "Mathematics of Diffusion" versa sobre as soluções para as equações diferenciais que descrevem a transferência de massa presente na difusão. Neretnieks (1976), formulou a modelagem matemática para a adsorção isotérmica em banho finito, e sistema em fluxo co-corrente e contracorrente. As equações do modelo foram resolvidas pelo método de colocação ortogonal. Foram considerados os mecanismos de transporte no poro e no sólido, bem como o efeito da resistência no filme externo. As isotermas eram não-lineares, do tipo Lagmuir ou Freundlich. O autor avaliou os parâmetros da isoterma e o coeficiente de difusão para experimentos em banho finito com seis sistemas diferentes de compostos orgânicos sobre carvão ativado.

Um dos trabalhos nesta área de modelagem foi apresentado pelos pesquisadores Liapis & Rippin (1977) utilizando procedimento similar, onde publicaram um modelo matemático para adsorção de soluções binárias sobre partículas adsorventes esféricas e uniformes, considerando difusão no poro e na superfície do sólido. A solução apresentada utilizava o método da colocação ortogonal. Em 1978, o modelo foi testado para o sistema experimental

III - Estado da arte

2-butanol e t-amilálcool sobre carvão ativado em testes do tipo batelada cujos resultados foram utilizados na simulação de colunas de adsorção, no artigo.

Vários outros autores tentaram obter soluções para as equações descritas da difusão com um menor dispêndio computacional. Para tanto, foram formuladas as mais diversas hipóteses simplificadoras, tanto ao nível de um conjunto de partículas, quanto ao modelo de difusão. Alguns dos quais são apresentados a seguir, como também alguns que trabalharam com experimentação na adsorção: Rice (1982), Santacessaria et al (1982), Do (1986), Do & Rice (1986), Hills (1986), Do & Mayfield (1987), Ruthven (1988), Tondeur et al (1988). No Brasil pode-se destacar a partir de 1988 o Departamento de Engenharia Química da UFSCar, através do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química vem contribuindo também nesta área de pesquisa com estudos fundamentais de experimentação na adsorção, através dos trabalhos de: Cavalcante Junior (1988), Marra Junior (1991), Azevedo (1993), Veiga (1995), Do Carmo (1995), Hirano e Gubulin (1998), Pinto e Gubulin (2000).

A dessalinização de águas, removendo todos os íons inclusive o nitrato, realizados por Aultman (1950), utilizando uma coluna de desmineralização em águas de baixa salinidade com resina sintética, trabalhando com uma vazão de 150 L/h, com um leito de resinas de 13L para a coluna catiônica e 20L para a coluna aniônica, conseguiu-se uma eficiência de remoção média de nitratos de 37%.

Applebaum (1978) estudou a cinética da descontaminação de águas com teor elevado de sólidos totais dissolvidos utilizando resina sintética aniônica de base forte, no seu estudo a aplicação do método da imersão, em volume finito de líquido, determinou a capacidade média de adsorção do sistema foi de 0,0172 g NO₃⁻/g R, não sendo satisfatório os resultados de desnitrificação. Os resultados mostraram que a cinética de troca iônica da regeneração é significativamente melhorada para soluções de cloreto de sódio acima de 10%.

Calmon (1979) estudou o uso de resina sintética fracamente ácida na remoção de nitrogênio na forma de nitratos, utilizando um experimento de leito fixo, em escala de laboratório com leito de 5L. Constatou que a cinética de troca de anions se apresentou de segunda ordem, sendo removido o SO₄⁻² e NO₃⁻, com eficiência de remoção de média de 35% e 21%, respectivamente.

III - Estado da arte

Kolle (1979) testou em colunas experimentais construídas em provetas, resina sintética aniônica fraca para remoção de sulfatos e nitratos em águas turvas. Os resultados sugerem seu uso em escala industrial, tendo em vista que, a eficiência média desse sistema foi de 32% para sulfatos e para nitratos foi de 23%, com vazão de 10L/h e que a cinética de regeneração apontou para solução de cloreto de sódio de 6,5%.

Os autores Fowler e Guggenheim (1939) e Gubulin (1990) comentam o favorecimento da cinética de adsorção por troca iônica com redução do tempo na ordem de 6% e 5%, respectivamente, para cada aumento de 1^oC na temperatura do líquido alimentador para substâncias iônicas.

Johnson e Mustermam (1979) estudaram o comportamento de uma coluna de troca iônica com uma resina sintética aniônica forte, para remoção de nitrato e sulfato, sendo a eficiência média de 22% para sulfato e 14% para nitratos, operando a velocidade de 0,55 l/mim, com um volume de resina de 4L. Como regenerante a solução de cloreto de sódio a 6% apresentou uma eficiência de 72%.

Jorgensen et al (1982), montaram sistemas para produção de água potável utilizando águas com concentrações de nitratos 12,50% acima do permitido, na ausência de sulfatos. Nesse sistema foi utilizado uma resina sintética de base forte para adequar a água contaminada para uso potável. A eficiência do sistema de leito fixo de 600L, trabalhando com velocidade de 80L/mim, foi de 39%. A cinética de regeneração com NaOH teve eficiência de 65% com concentração de 6 a 7%.

Coollentro (1985), realizou estudos com carvão ativado como pré-tratamento de águas contaminadas em águas com elevada turbidez e cor, contaminadas com nitratos. Estes estudos mostraram que a eficiência de remoção média para nitratos foi de 32%.

Cunha (1992) realizou estudos de aplicação da resina aniônica da Rohm and Haas (IMAC-HP-555) para repotalização de águas contaminadas por nitratos. Este estudo mostra que a eficiência de remoção variou de 35% a 46%, sendo aplicado um pré-tratamento a base de

III - Estado da arte

filtro de carvão ativado para remoção de cor. A cinética de regeneração foi mais eficiente com aplicação de solução de cloreto de sódio a 10%.

Barros & Sousa (2003) realizaram um estudo técnico de comprovação da eficiência de um sistema de remoção de nitrato em águas experimental na Califórnia, utilizando sistema em escala industrial com tamanho de leito de 2000L, e uma resina do tipo Amberback. Neste processo sua eficiência média de remoção de nitratos foi de 46% para águas com altos teores de sulfato, enquanto para águas com altos teores de sulfatos a eficiência média de remoção de nitratos foi de, apenas, 35%. Logo, esse sistema foi recomendado, apenas, para águas com baixos teores de sulfato. A capacidade de troca média desse sistema foi de 0,00982 meq g $\text{NO}_3^-/\text{g R}$.

Testes de remoção de nitratos com resina aniônica industrial, foram realizados por Clifford (1997), em águas subterrâneas de abastecimento, utilizando o método do volume finito de líquido. A isoterma de adsorção pode ser linearizada pelo método de Langmuir. A capacidade média de adsorção do sistema foi de 0,0089 g $\text{NO}_3^-/\text{g R}$. As curvas de uptake rate ou taxa de captação do nitrato, tendo como parâmetro a concentração de nitratos na água, tiveram as melhores faixas de regeneração utilizando solução de NaCl em concentração de 7%. Essa resina foi reutilizada no processo.

Sorg e Logsdon (1998) em experimentos realizados com coluna em laboratório ($v=25\text{L}$), com águas potáveis contaminadas com nitrato, submetidas a tratamento com resinas aniônicas para remoção do mesmo em temperaturas diferentes: 25°C , 30°C , 35°C , e 40°C (trabalhando com incremento de temperatura da ordem de 5°C) resultou em favorecimento da ordem de 13%, na velocidade da reação de adsorção, com redução de tempo dessa mesma ordem.

Abrams (2000) realizou estudos para determinação de eficiência de sistema de remoção de nitratos em águas superficiais ácidas usando leito fixo com 20L, sendo usada uma resina aniônica. A capacidade de troca média desse sistema foi de 0,00769 g $\text{NO}_3^-/\text{g R}$, com eficiência média de 38,2%, 37,4, 27,3% para carbonatos, nitratos e sulfatos, respectivamente.

III - Estado da arte

Klein et al (2002) realizaram experimentos removendo multicomponentes (nitratos, sulfatos, carbonatos e bicarbonatos) em água com resina aniônica fortemente básica em coluna de leito fixo, obtendo uma eficiência de remoção de nitratos, sulfatos, carbonatos e bicarbonatos da ordem de 25%, 31%, 45%, e 52%, respectivamente e sua eficiência de regeneração foi obtida utilizando uma solução de NaOH (10%).

Slater (2003) estudou a desnitrificação de águas realizando experiências com águas carbonatadas contaminadas com nitratos, através de resina aniônica obtendo eficiência de remoção de nitratos e carbonatos de 24,5% e 38,4%, respectivamente. A velocidade de trabalho foi de 100L/h (adotado para as águas que sofreram pré-tratamento com filtro de carvão e areia) e a solução, aplicada na regeneração, foi de NaCl 8%.

Oliver et al (2005) realizaram estudo em águas subterrâneas de abastecimento contaminadas com nitratos carbonatadas. Estudos de curva de degrau ou taxa de captação do nitrato, apresentou capacidade média de adsorção de 0,00896 meqg $\text{NO}_3^-/\text{g R}$, eficiência média de remoção de nitratos foi de 36% e as melhores faixas de regeneração, com cloreto de sódio, ocorreu na faixa de 8,5%.

Águas bicarbonatadas contaminadas por nitratos e sulfatos foram estudadas por Rohm and Haas Co. (2005) em coluna de média escala (500 L), tratadas por resina aniônica IMAC-HP-555, obtendo-se eficiência média de desnitrificação de 42%. A regeneração da mesma se deu com solução de NaCl a 6%. A regeneração foi realizada em co-corrente e trabalhou-se com velocidades de remoção de 120L/h e o efluente da regeneração teve tratamento em tanque de secagem.

Desnitrificação realizada por Rohm and Haas Co. (2006) em águas subterrâneas de abastecimento carbonatadas, tratadas previamente, com dealcalinização a quente. Estudos de curva de degrau ou taxa de captação do nitrato, apresentou capacidade média de adsorção de 0,01875 meq g $\text{NO}_3^-/\text{g R}$ e eficiência média de remoção de nitratos de 22%, com melhores faixas de regeneração, com cloreto de sódio, ocorreu na faixa de 7%. E estas resinas foram reutilizadas no processo.

III - Estado da arte

Craig et al (2005) e Malyneux (2006) mostraram que, em águas contaminadas com nitratos, a presença de outros íons dissolvidos na água (ex: carbonato e/ou sulfatos) reduzem a eficiência média de remoção de nitratos na faixa de 7,8% a 13,4% para cada íon presente em resinas aniônicas (AB-IRA458 e AB-IRA459), sendo esse fato atribuído a competitividade entre eles.

Kenneth et al (2007) realizaram testes com resina aniônica macroreticular em águas contaminadas com sulfato e nitrato em temperaturas de 20° C, 25° C e 30°C, entretanto a eficiência de remoção variou em 6,2% para cada 1°C (sendo relevante o acréscimo da temperatura para o acréscimo da eficiência).

Capítulo 4

Metodologia Experimental

Capítulo 4 - Metodologia Experimental

Este trabalho foi realizado durante o período de janeiro de 2003 a março de 2007. Neste capítulo está descrito a metodologia utilizada, bem como os equipamentos necessários e concebidos para realização dos estudos termodinâmicos, cinéticos e dinâmicos da adsorção por troca iônica e compreende as seguintes etapas consecutivamente:

4.1 - Estudo da Qualidade das águas do Aquífero Dunas-Barreiras e Escolha da Fonte de Água para Uso Experimental (desnitrificação). Para esta etapa foram escolhidos, aleatoriamente, 283 pontos de coleta ao longo do município de Natal, segundo o critério hidrológico (profundidade), tais como fonte, cacimbão e poços (rasos e profundos). Foram analisados parâmetros físico-químicos (nitrito, nitrato e amônio) e parâmetros microbiológicos (coliformes fecais). A coleta e análises físico-químicas e microbiológicas das amostras, provenientes dos locais escolhidos, para análises laboratoriais, foram realizadas segundo procedimentos recomendados pela APHA-AWWA & WEF (1995). Para análise de nitrato foi utilizado o método do salicilato de sódio (Caster, 1997). Os resultados das análises de nitratos foram determinadas em concentração de nitrogênio, sendo adotado como limite permissível pela legislação brasileira de 10mg/L N- NO₃⁻ (Portaria MS/GM N^o 518, 2004).

4.2- Escolha, estudo e determinação de propriedades da Resina:

- a) Para esse trabalho de tese foi utilizado, a resina de troca iônica IMAC - HP-555 aniônica seletiva a nitratos da empresa Rohm and Haas Química Ltda. Esta resina foi escolhida levando em consideração os seguintes critérios: tipo aniônica; custo (6,5% mais baixo, que demais fabricantes); eficiência média teórica (5% maior que demais fabricantes), seletividade (sendo aniônica tem seletividade a nitratos e sulfatos), regenerante NaCl, tempo de validade da resina de 18 (dezoito) anos. Considera-se ainda que no Estado do Rio Grande do Norte (maior produtor de NaCl do Brasil), existe abundância do sal e o custo do produto é baixo (R\$ 99,00/ton).

IV ó Metodologia experimental

- b) Foram realizados estudos e testes experimentais em laboratório com a resina de troca iônica IMAC-HP-555 escolhida, com objetivo de caracterizar fisicamente o adsorvente escolhida determinando, assim, as seguintes propriedades físico-químicas: matriz, grupo funcional, forma, cor, odor, tamanho da partícula seca e molhada. Segundo as metodologias comparativas e adicionais, proposta por Ernest (1989), foram também realizadas análise granulométrica e pH em água destilada (Perry et al, 2005), porosidade, densidade real e aparente e fração de vazios e volume total de poros por unidade de massa pelas metodologias picnométricas descritas em Helfferich (1966) e solubilidade conforme Ohlweiler (1974).

4.3 ó Para o estudo Termodinâmico foi adotado o método da imersão em volume finito de líquido (Liapis & Rippin, 1977). Dessa forma foi aplicado o seguinte procedimento: colocou-se no interior de um frasco hermeticamente fechado (figura 4.1) de 250 ml, uma quantidade de adsorvente (resina IMAC - HP- 555 =1,0 g/ 200 mesh) à temperatura desejada, em contato com 200 ml da água contaminada por nitratos do aquífero Dunas Barreiras de 7 (sete) poços com concentrações de nitratos de 7,8 mg N - NO₃⁻¹, 10,6 mg N - NO₃⁻¹, 12,7 mg N - NO₃⁻¹, 14,0 mg N - NO₃⁻¹, 16,7 mg N - NO₃⁻¹, 26,5 mg N - NO₃⁻¹ e 35,5 mg N - NO₃⁻¹, à temperaturas de 25, 30 °C (figura 4.1). Em cada batelada de experimento, partiu-se dessas concentrações iniciais no frasco a fim de se obter vários pontos da isoterma. Os recipientes foram hermeticamente fechados e colocados num banho com temperatura controlada, a fim de favorecer a difusão. Os recipientes foram agitados (250 rpm) durante 02 dias (48 horas). Os experimentos foram repetidos 4(quatro) vezes, conforme recomendado pelo método confirmando-se sua uniformidade.

IV ó Metodologia experimental

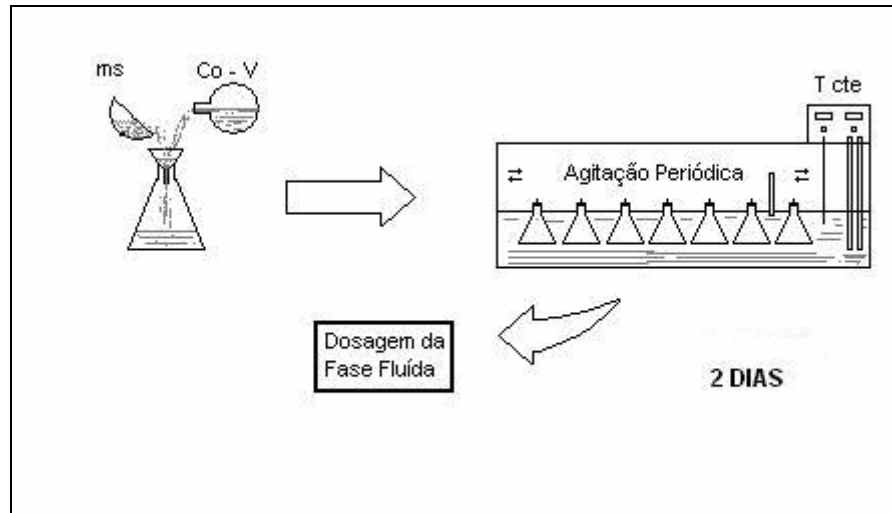


Figura 4.1 ó Diagrama da unidade experimental em ensaio de equilíbrio.

4.4 - Estudo Cinético: Para o estudo quantitativo da adsorção de nitratos pela resina IMAC-HP-555, foi feita uma corrida cinética típica de transferência de massa, onde foi aplicado o método da imersão em volume finito de líquido (Liapis & Rippin, 1977). Utilizou-se 200 mL de água do aquífero Dunas-Barreiras com concentração de nitrato de $15,95 \text{ mg/L N - NO}_3^{-1}$, introduziu-se na célula hermética e termostaticada (figura 4.2). Após o sistema ter entrado em equilíbrio térmico, retirou-se a tampa da célula e no instante $t = 0$ introduziu-se uma massa de 1,0 g de adsorvente nas temperaturas definidas do experimento. Fechou-se hermeticamente o sistema e a intervalos regulares de tempo (0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos), coletou-se amostras do líquido, através de uma pipeta automática, as quais foram analisadas por colorimetria (método do Salicilato de Sódio). As corridas experimentais foram realizadas a duas temperaturas de 25°C e 30°C , sendo possível construir as curvas de ruptura ("uptake rate") em função do tempo. O experimento também foi repetido 4 (quatro vezes), conforme recomendado no método, sendo confirmado sua reprodutibilidade.

IV ó Metodologia experimental

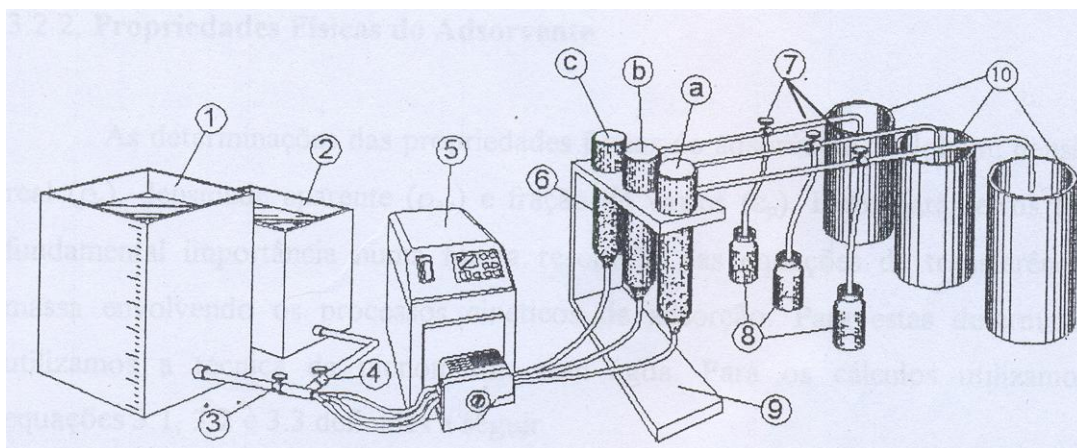


Figura 4.2 ó Esquema da unidade experimental de método da imersão em volume finito de líquido.

Legenda:

- 1-2. Reservatório de água contaminada com nitrato;
- 3 e 4. Válvula de passagem;
5. Célula hermética e termostatazada;
6. Mini - depósito de resina para 1g (a), (b) e (c);
7. Válvulas de amostragem;
8. Frascos amostradores;
9. Base suporte;
10. Reservatório para coleta e descarte de água e rejeito

4.5 - Estudo de Adsorção por Troca Iônica em Leito Fixo: Para realização do estudo de adsorção pela resina IMAC-HP-555, de nitratos contidos na água proveniente do aquífero Dunas - Barreiras, em coluna de leito fixo, foram efetuadas as etapas a seguir (Santacessaria, 1981).

a) Etapa 1: Elaboração de projeto da coluna com utilização de dados experimentais obtidos nos itens : 4.5 b (propriedades do material de troca iônica (resina IMAC-HP-555), 4.4 (local de abastecimento da coluna, fonte e qualidade da água a ser tratada) (A.W.W.A, 1969).

b) Etapa 2 :Construção da coluna de troca iônica, segundo projeto elaborado na etapa 1 e montagem no local de operação. Para condução dos estudos sobre adsorção de nitratos em leito fixo, em fluxo ascendente, foi concebido e instalado um aparato experimental, em PVC, que está apresentado na figura 4.3.



Figura 4.3 ó Unidade experimental (coluna de troca iônica piloto)

c) Etapa 3: Caracterização do leito de partículas conforme (Ruthven, 1988) com dados da caracterização física do adsorvente, utilizando os dados obtidos no item 4.5(b) realizou-se a determinação de algumas propriedades físicas do leito, tais como: porosidade, densidade de empacotamento, massa de adsorvente seca contida na coluna de adsorção, diâmetro, comprimento e volume da coluna, estando esses resultados listados no capítulo 5 (tabela 5.4);

d) Etapa 4: Testes de ruptura. Foram realizados testes e obtidas curvas de ruptura de adsorção monocomponente, para avaliação da capacidade de adsorção do leito, e como esta é influenciada pela temperatura de operação de 25°C. Adotando-se 4 (quatro) velocidades (6,5, 8,7, 13 e 15,20 m/h), na faixa recomendadas por Montgomery (1985) para esse tipo de experimento; concentração de nitrato na água de alimentação de 75,8 NO₃⁻ mg/L e diâmetro médio de partícula de 16,00 mesh (resina IMAC-HP-555), como também testes de dessorção monocomponente, que foram

IV ó Metodologia experimental

utilizados para avaliação da seletividade do adsorvente e do agente dessorvente (solução de cloreto de sódio) ao íon nitrato. A coluna foi alimentada, sendo coletadas amostras de 30 em 30 minutos, para cada velocidade de operação de estudo, sendo estabilizada a vazão sempre no início da operação com controle da mesma através de leituras no medidor de vazão (sempre ao iniciar a amostragem). Esta alimentação foi interrompida sempre que, a amostra final apresentava concentração de nitrato, igual a concentração de alimentação, ou próximo a esta, o que indicou o final do teste. Em alguns testes as amostras foram coletadas até no momento próximo onde ocorria o tempo de ruptura. Ao final do teste a coluna foi dessorvida com (NaCl). Foi realizado a dessorção monocomponente de maneira semelhante ao procedimento descrito na adsorção, sendo realizado através de regenerações da coluna, sempre que a mesma atingiu o ponto de saturação ($C_{i\text{ NO}_3} = 16,95 \text{ mg/L}$), a mesma regenerada com as diversas concentrações da solução de cloreto de sódio (4%, 5% , 6% e 10%), mantido um volume constante de passagem pela coluna de 05(cinco) litros, com vazão de 25L/h. Tendo em vista a reutilização do leito, foi realizado a sua ativação usando a própria regeneração do leito, que já funciona como um processo de ativação, tendo por finalidade a adequação do adsorvente a níveis próximos a sua condição inicial.

4.6 - Interpretação e Obtenção dos Resultados do Trabalho: com os resultados obtidos nos itens 4.4 a 4.8, foram elaborados gráficos, determinados variáveis de processo e realizados modelagem matemática e computacional dos dados obtidos, utilizando o método adotado por Walter & Weber (1985), associado com o programa de modelagem para projetos de colunas de troca iônica (ROREX-420/2001) gentilmente cedido pela empresa Rohm and Haas Química e obteve-se os resultados finais quanto ao uso da resina IMAC-HP-555 para tratamento das águas do aquífero Dunas-Barreiras;

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Capítulo 5: Resultados e Discussões

Este capítulo apresenta os seguintes resultados e discussões:

- Estudo da qualidade da água do aquífero Dunas-Barreiras e estabelecimento de critérios de técnicos de utilização da mesma no sistema de tratamento por adsorção estudado (coluna de troca iônica em leito fixo com resina sintética IMAC-HP-555) ;
- Caracterização físico-química resumida do adsorvente (resina sintética IMAC-HP-555) e da coluna de adsorção;
- Estudo termodinâmicos de equilíbrio, procurando-se relacionar as quantidades adsorvidas dos íons com relação à concentração de equilíbrio, onde foi possível relacionar o equilíbrio entre as concentrações das fases sólida e líquida. Com isto foi possível a construção das isotermas de adsorção nas temperaturas de 25 e 30°C, analisando-se os dados experimentais do equilíbrio termodinâmico aplicou-se modelos de isotermas, com o objetivo de encontrar um modelo que melhor se ajustasse aos resultados experimentais.
- Estudo cinético onde foi investigado, a influencia da temperatura, mantendo-se fixa, algumas variáveis de interesse para a desnitrificação de águas subterrânea contaminada por nitratos, tais como o efeito: temperatura do sistema. Com isso, foi possível a construção das curvas de "uptake rate" ou curvas de captação nas temperaturas de 25 e 30°C. Analisando-se os dados experimentais da cinética de adsorção, aplicaram-se modelos de difusão, com o objetivo de se encontrar um modelo que melhor se ajustasse aos resultados experimentais.
- Estudo da adsorção de nitratos em leito fixo a temperatura de 25°C, utilizando o método da curva de "breakthrough" ou curva de ruptura. Finalmente o processo de dessorção de uma coluna adsorvida com nitratos e um estudo simplificado de aumento de escala.

5.1 ó Estudo da Qualidade das Águas do Aquífero Dunas-Barreiras e estabelecimento de Critérios de Escolha da Fonte (local de abastecimento de água da coluna) e Qualidade da água:

Os pontos amostrados e os resultados dessa pesquisa (análises) físico-química e microbiológica de contaminantes das águas do Aquífero Dunas - Barreiras são apresentados na Tabela I (Anexo 1). Esses resultados analisados mostram que, a água do aquífero Dunas - Barreiras proveniente de fontes, cacimbões e poços rasos apresentaram contaminação microbiológica, sendo mais relevante a contaminação de origem fecal. Também do ponto de vista físico-químico essas fontes de água apresentaram outros contaminantes, como amônia e nitrito acima do limite recomendado pela Portaria MS/GM N° 518 (2004), além do nitrato. As fontes apresentaram teores de nitrogênio amoniacal e nitrito acima de 1,5 mg/L, e 1,4 mg/L respectivamente. Nos poços rasos e cacimbas as concentrações de amônia e nitrito na águas determinadas estão acima de 1,5 mg/L e 1,2mg/L e 1,3 mg/L e 1,0 mg/L, respectivamente. Dessa forma a água proveniente das fontes, cacimbas e poços rasos são inadequados para uso na coluna experimental de remoção de nitratos, conforme aplicações adiante.

Quanto aos poços profundos das águas do aquífero Dunas - Barreiras (Tabela I ó Anexo 1) 80% dos mesmos apresentaram-se isentas de contaminação microbiológica por coliformes fecais. Assim essas águas apresentaram-se mais adequadas a serem utilizadas na alimentação da coluna de troca iônica para produção de água potável, tendo em vista que segundo especificação do fabricante (Rohm and Haas, 1974), a mesma só poderá ser utilizada para desnitrificação de águas isentas de contaminação microbiológica e contendo apenas um contaminante, o sulfato, pois a resina IMAC-HP-555 é seletiva a remoção de nitratos. Para alimentação da coluna piloto de nitrato foi escolhido o poço profundo (105 m) com coordenadas geográficas Datum: Córrego Alegre (256107ME ó 9357292MN), localizado no Centro Federal de Educação Tecnológica do RN. O resultado da caracterização físico-química completa da água do poço está apresentado na tabela 5.1, cujos resultados representam a média de 10 (dez) semanas, com frequência quinzenal (20 análises).

V ó Resultados e discussões

Tabela 5.1 - Média dos resultados da caracterização físico-química da água do poço utilizada para alimentar a coluna experimental de troca iônica.

PARÂMETROS ANALISADOS	VALOR ENCONTRADO
pH	5,4
Cor (uH)	0
Turbidez (uT)	0
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	170,2
Sólidos Totais (mg/L)	120,6
Sólidos Dissolvidos (mg/L)	79,5
Sólidos Suspensos (mg/L)	0,40
Alcalinidade Total (mg/L CaCO_3)	10,0
Alcalinidade Hidróxido (mg/L CaCO_3)	0,00
Alcalinidade Carbonato (mg/L CaCO_3)	0,00
Alcalinidade Bicarbonato (mg/L CaCO_3)	10,00
Dureza Total (mg/L CaCO_3)	19,80
Nitrogênio Amoniacal (mg/L NH_3)	0,00
Nitrito (mg/L NO_2)	0,00
Cálcio (mg/L Ca^{++})	7,92
Magnésio (mg/L Mg^{++})	0,94
Sódio (mg/L Na^+)	15,65
Potássio (mg/L K^+)	1,20
Ferro (mg/L Fe)	0,16
Sulfatos (mg/L SO_4^{2-})	2,54
Nitrato (mg N/L)	15,87
Cloretos (mg/L Cl ⁻)	55,31

O resultado da análise mostra que a água do poço tem caracterização geológica de cloretada sódica, com pH ácido, apresentado concentração de nitratos de 15,87 mg/L, teores muito baixos de sulfatos, sendo portanto imprópria para consumo humano, segundo Portaria MS/GM N° 518 (2004). Esse fato é muito favorável para uso em desnitrificação, pois não existem ânions competitivos (como por exemplo: sulfato e carbonato), ocorrência que, em alguns trabalhos (Craig et al, 2005; Malyneux, 2006) é apontado como fator de redução da eficiência.

5.2 - Caracterização Físico-Química do Adsorvente:

Os resultados da caracterização do adsorvente resina IMAC-HP-555 utilizado na pesquisa estão apresentados na tabela 5.2.

Tabela 5.2 ó Caracterização físico-química da resina IMAC-HP- 55.

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	RESULTADOS
Matriz	Stirenodivinilbenzeno copolímero
Grupo funcional	Amônia quaternária
Tamanho da partícula (molhada)	22 mesh
Tamanho médio da partícula (seca)	16 mesh
Densidade real (g/cm ³)	721,40g/ cm ³
Densidade aparente (g/ cm ³)	673,20g/ cm ³
Porosidade (%)	0,50
Análise granulométrica	90% - tamanho 16 mesh 4% - tamanho 25 mesh 2% - tamanho 12 mesh 3% - tamanho 6 mesh 1% - tamanho 4 mesh
Forma	Beads (grãos arredondadas)
Cor	Bege opaca
Odor	amínico
pH em água destilada	5,0 ó 9,0
Solubilidade em água	insolúvel

Os resultados mostram que a mesma tem base plástica resistente, sendo constituída de divinilbenzeno, com tamanho médio de 16 mesh, variando, quando molhada 40% do tamanho seco, com padrão de uniformidade do tamanho da partícula de 90%,além de não apresentar solubilidade em água e funcionar em faixa de pH ácida ou básica.

5.3 - Termodinâmica da Troca Iônica

Foram realizados experimentos de equilíbrio até a uniformidade, conforme procedimento descrito no item 4.6. Os resultados médios do equilíbrio estão apresentados nas tabelas II.1, II.2, em anexo, na figura 5.1 , que se segue.

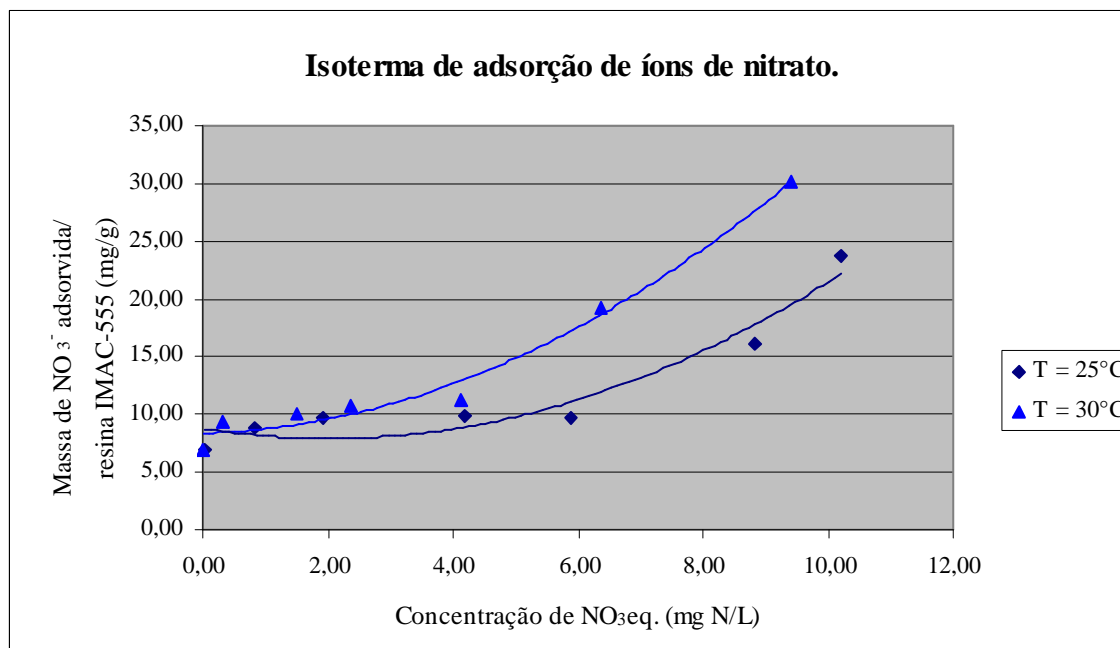


Figura 5.1 ó Isoterma de adsorção de íons de nitrato sobre a resina IMAC-HP-555

Verifica-se, através da figura 5.1 que a resina sintética IMAC-HP-555, utilizada no estudo apresentou comportamentos distintos em relação à temperatura. A figura 5.1 apresenta pontos de equilíbrio comum, com uma pequena variação na capacidade, onde se pode estimar que, a capacidade de adsorção média da resina teve aumento da ordem de 1,5% para esse experimento, não sendo esse aumento significativo, conforme afirmam Anderson (1989), Kenneth et al (2007), e Babbit (2003). A partir da isoterma de equilíbrio apresentada na figura 5.1, procurou-se uma equação que correlacionasse, de forma satisfatória, os dados experimentais. Tendo a isoterma apresentou forma de S, sendo esse modelo de isotermas, as que se adequam ao modelo de isoterma de BET, tipo II, conforme Crank (1976), sendo definida pela equação 5.1:

$$W = \frac{K_{ma}}{\frac{K_{mi}^2}{a} + b \frac{Ce}{Cs}} \quad (5.1)$$

Onde:

K_{ma} = constante de adsorção máxima;

K_{mi} = constante de adsorção média;

Ce = concentração de nitratos no equilíbrio;

Cs = concentração de nitrato no sólido (saturação de todas as camadas).

V ó Resultados e discussões

b = constante da partícula absorvente= 0,00777

a = tamanho médio do sítio da resina = 0,00152

W = massa de nitrato adsorvido/grama de resina no equilíbrio (capacidade máxima de adsorção)

$$\text{Sendo: } W = \frac{V}{ms} \times \frac{1}{Cs - Ce} \quad (5.2)$$

Onde:

V = volume de fluido (L);

ms = massa de sólido (g);

Assim a técnica adotada comprova a adequação da isoterma obtida chamada de isoterma de BET- (tipo 1) e para isso utilizou-se a técnica da linearização, recomendada por Lee & Ruthven (1988). Realizando-se um rearranjo, colocando os termos da equação em gráfico: $1/W = V^{-1} \cdot ms \cdot (Cs - Ce)$ versus $Ce \cdot Cs^{-1}$. Os dados mostram uma reta de coeficiente linear: $y = ax + b$, onde a constante $\frac{K_{mi}^2}{a \cdot K_{ma}}$ é o coeficiente linear e $\frac{b}{K_{ma}}$ é coeficiente angular.

Com o rearranjo, a equação 5.1 fica:

$$\frac{1}{W} = \frac{\frac{K_{mi}^2}{a} + b \frac{Ce}{Cs}}{K_{ma}} = \frac{1}{W} = \frac{K_{mi}^2}{a K_{ma}} + \frac{b}{K_{ma}} \times \frac{Ce}{Cs} \quad (5.3)$$

Dessa forma obteve-se os dados apresentados na Tabela III, em anexo, sendo construída a figura 5.2.

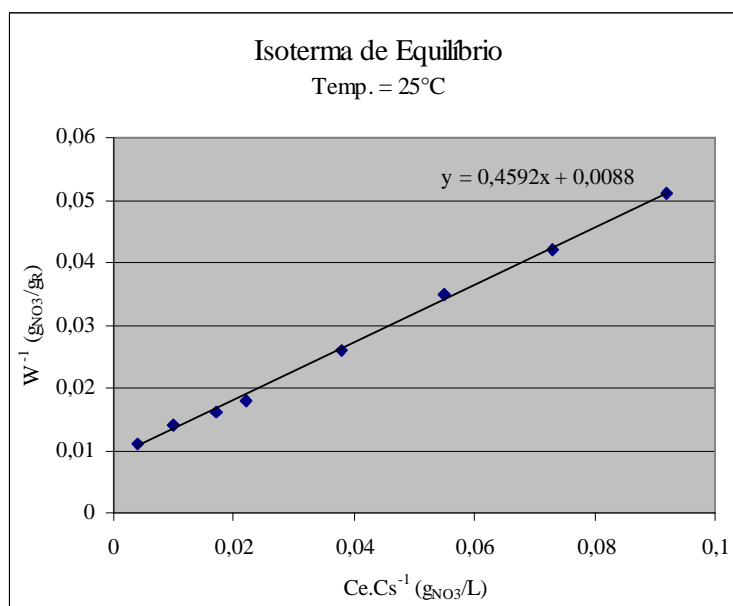


Figura 5.2 ó Gráfico da Isoterma de equilíbrio de adsorção de nitrato com a resina IMAC-HP-555, a 25°C, linearizada pela equação de BET.

Assim foi obtida a constante de equilíbrio da reação de troca iônica K_{ma} , que representa a máxima capacidade de adsorção possível, sendo igual a 0,01692 g $NO_3^-/g R$ e K_{mi} (0,0004759 g $NO_3^-/g R$) é a constante de equilíbrio que indica o limite inferior de adsorção da resina (está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto). Sendo adotado como capacidade de adsorção média 65% do valor máximo (0,0110 g $NO_3^-/g R$), próximo da capacidade média de adsorção (0,0112 g $NO_3^-/g R$) apontada pelo fabricante da resina (Rohm and Haas, 1982)). Esse valor médio é comparado ao valor médio apontado pela literatura dos pesquisadores listados na Tabela 5.3 a seguir.

Tabela 5.3 ó Comparativo da eficiência da desnitrificação de águas contaminadas

Autores	Eficiência média	Varição média
Clifford, 1997	0,00890 g $NO_3^-/g R$	> 12%
Barros, 2003	0,00982 g $NO_3^-/g R$	> 12%
Abrams, 2000	0,00769 g $NO_3^-/g R$	> 12%
Oliver et al, 2005	0,00896 g $NO_3^-/g R$	> 12%
Rohm and Haas, 2006	0,01875 g $NO_3^-/g R$	< 25%

5.4 ó Cinética de Troca Iônica

Para o estudo cinético de troca iônica foram investigados os efeitos de algumas variáveis que poderiam interferir no processo cinético, tais como grau de agitação na célula e temperatura do sistema. Com isto foi possível a construção das curvas de captação ("uptake rate") nas temperaturas de 25°C, 30°C, sendo esse experimento realizado 4 (quatro) vezes, até a uniformidade.

5.4.1 ó Efeito da Temperatura

A variável temperatura do sistema estudado exerce um papel importante na cinética de transferência de massa conforme resultados cinéticos médios apresentados nas figuras 5.3 e 5.4 nas Tabelas IV.1 e IV.2, em anexo.

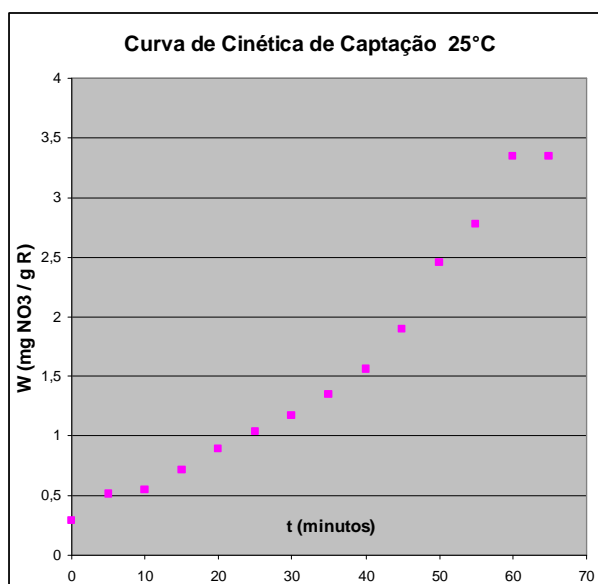


Figura 5.3 ó Curva cinética de captação da resina IMAC-HP-555 para nitratos (rotação = 250 rpm, temp = 25°C)

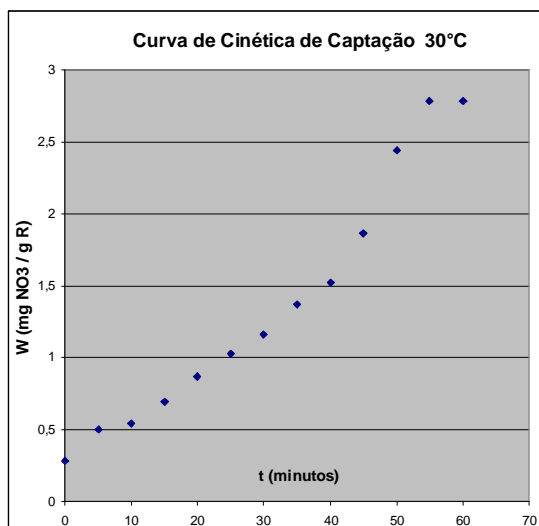


Figura 5.4 ó Curva cinética de captação de nitrato na resina IMAC-HP- 555 (rotação = 250 rpm, temp = 30°C)

Através das figuras 5.3 e 5.4 referentes, respectivamente, a cinética de captação do nitrato a temperatura de 25°C e 30°C, com resina sintética IMAC-HP-555, verifica-se que ocorre um favorecimento da cinética com o aumento da temperatura. Para uma temperatura de 25°C, alcançou-se o equilíbrio para um tempo cinético de adsorção à 60 mim. Já a 30°C, esse tempo decresceu para 55 mim, para que o equilíbrio fosse alcançado, representando, assim, uma redução de 8,33% para um acréscimo de temperatura de apenas 5°C.

Esse fato confirma tese de Fowler e Guggenheim (1939) e Gubulin (1990) de favorecimento na cinética de adsorção por troca iônica com aumento da temperatura, todavia com redução de tempo de apenas 1,7%/1°C, muito inferior à encontrada por esses pesquisadores em cada 1°C de acréscimo (até 6%). Esse experimento realizado, também confirma estudo efetuado em águas contaminadas por nitratos . Entretanto esse aumento não foi da ordem de 2,6%, conforme relata Sorg & Logsdon (1998) para incremento de temperatura da ordem de 1°C.

5.4.2 ó Efeito da agitação na célula

Para esse trabalho considerou-se a hipótese de não utilização deste parâmetro, haja vista, que a literatura (Bresler ,1992), não o recomenda para água potável. Esse dispositivo provoca um aumento de custos da ordem de 23% nas instalações, porém à adoção de sistema de

V ó Resultados e discussões

agitação em sistemas de colunas de troca iônica é indicada para indústria do petróleo, ou minerais preciosos (purificação de ouro, prata, etc). No entanto, foi realizado um ensaio preliminar com a temperatura de 25°C, com rotações de 300 rpm, 350 rpm e 400 rpm, não sendo considerado satisfatório.

5.5 ó Adsorção em Leito Fixo ó Curvas de Ruptura

Com objetivo de se determinar às condições ideais de funcionamento de uma coluna de troca iônica para a água do poço escolhido do Aquífero Dunas-Barreiras, adotou-se os parâmetros obtidos nos itens 5.1 a 5.4 para construção da coluna experimental. Algumas de suas propriedades físicas como sua densidade e porosidade, determinados experimentalmente (tabela 5.2), foram adotados para determinar as propriedades físicas do leito de adsorção mostrado na tabela 5.4.

Tabela 5.4 ó Propriedades médias do leito de adsorvente.

CARACTERÍSTICAS	DIMENSÕES MÉDIAS
Área da coluna (A_c)	0,0046 m ² ,
Diâmetro (D_c)	3,00"
Comprimento da coluna (L_c)	1,00 m
Altura do leito (L_L)	0,45 m
Espaço livre (E_v)	0,55%
Massa de adsorvente ($M_{ad.}$)	1,44 Kg
Densidade de empacotamento (ρ_L)	0,98 g/cm ³
Porosidade do leito (ϵ_i)	0,21
Vazão de alimentação(Q)	30-40-60-70 l/h
Velocidade superficial (V_s)	6,5 a 15,20 m/h

Os primeiros testes de "breakthrough" realizados na unidade de experimental de adsorção em leito fixo, tiveram como finalidade primordial à avaliação do procedimento experimental empregado e a verificação da reprodutibilidade de dados da unidade, quando operando sob condições a temperatura constante (25°C), velocidades (6,5 m/h, 8,7 m/h, 13,6 m/h e 15,2 m/h). Dessa forma foram realizados 10 (dez) corridas completas na coluna experimental e os dados obtidos estão apresentados nas Tabelas VI.1, VI.2, VI.3 e VI.4, em anexo, estando seus valores médios, obtidos, apresentadas na tabela 5.5.

V ó Resultados e discussões

Tabela 5.5 - Valores médios obtidos para 10 (dez) curvas de ruptura realizadas na coluna experimental de troca iônica (leito com resina IMAC-HP- 555).

Tempo(h)	$\text{CNO}_3^{-1} \text{f}(\text{t})$ (mg N/L) $\text{te} = 10 \text{ h}^{-1}$	$\text{CNO}_3^{-1} \text{f}(\text{t})$ (mg N/L) $\text{te} = 7,5 \text{ h}^{-1}$	$\text{CNO}_3^{-1} \text{f}(\text{t})$ (mg N/L) $\text{te} = 5,0 \text{ h}^{-1}$	$\text{CNO}_3^{-1} \text{f}(\text{t})$ (mg N/L) $\text{te} = 4,0 \text{ h}^{-1}$
1,5	3,53	3,78	3,40	4,13
2,0	4,22	4,12	4,03	5,18
2,5	4,33	4,33	4,25	5,96
3,0	4,54	4,38	4,50	11,95
3,5	4,74	4,57	8,53	14,78
4,0	4,92	5,02	10,36	17,06
4,5	5,09	5,53	14,09	17,07
5,0	5,18	5,94	17,06	17,07
5,5	5,35	8,44	17,07	
6,0	5,56	8,83	17,07	
6,5	6,67	11,20		
7,0	7,78	15,04		
7,5	8,69	17,06		
8,0	8,89	17,07		
8,5	10,24	17,07		
9,0	13,03			
9,5	13,85			
10,0	17,06			
10,5	17,07			
11,0	17,07			

As curvas de ruptura ou de "breakthrough" foram traçadas sob o conjunto de dados, o que se torna uma evidência da boa reprodutibilidade dos dados do sistema. Com base nos mesmos, foram construídas as curvas de ruptura para o processo de adsorção de nitratos pela resina de troca iônica IMAC-HP-555, a diversas velocidades apresentada na figura 5.5.

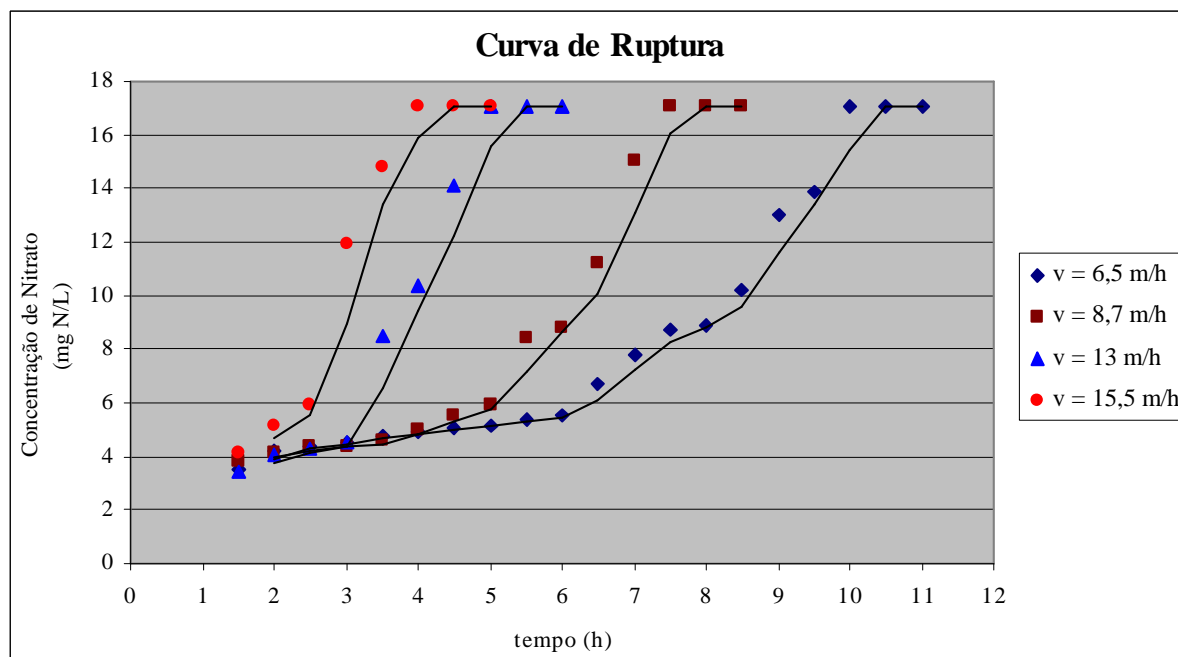


Figura 5.5 ó Curva de ruptura para o nitrato, t = 25° C.

Para análise das curvas de ruptura utilizou-se a metodologia descrita na seção 2.9.5. Utilizando os gráficos das figuras 5.5 e as equações 2.21 a 2.30, foram obtidos os seguintes dados apresentados na tabela 5.6.

Tabela 5.6 ó Parâmetros obtidos a partir das Curvas de Ruptura realizadas na coluna experimental de troca iônica.

Parâmetros Obtidos	Curvas de ruptura			
	6,5m/h	8,7m/h	13,6 m/h	15,2 m/h
Capacidade do leito total (L- mg nitrato/g resina)	2 - 13,6	2 - 12,6	2 - 12,6	2 - 13,6
Capacidade não usada (%)	2,22	5,33	6,20	7,35
Eficiência média de remoção de nitratos (%)	59	49	45	43

Os gráficos exibidos nas figuras 5.6 (a, b, c, d) mostram o comportamento da eficiência de remoção de nitratos em função do tempo, com base nos dados da tabela V, em anexo.

V ó Resultados e discussões

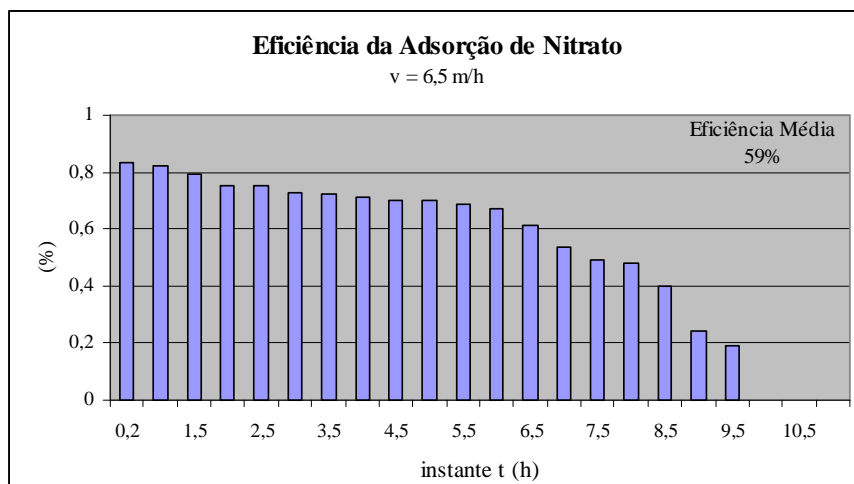


Figura 5.6 a ó Gráfico da eficiência da adsorção de nitratos da água do aquífero Dunas - Barreiras sobre a resina IMAC-HP-555, para velocidade de 6,5m/h

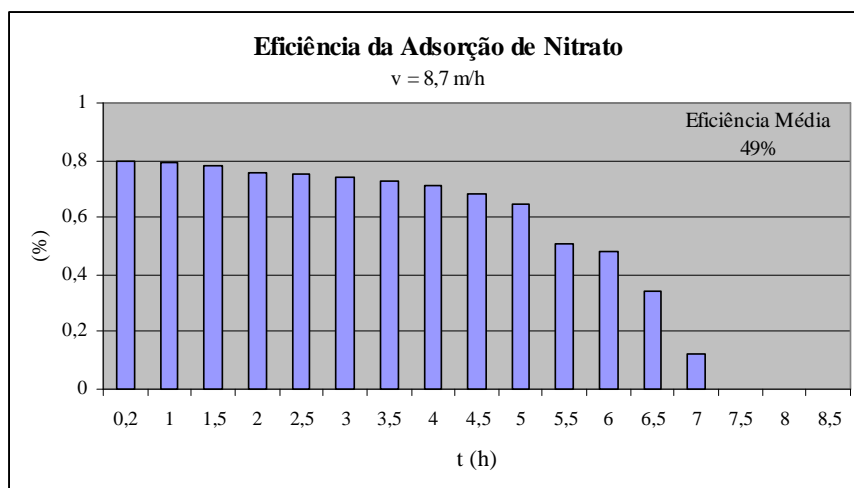


Figura 5.6 b ó Gráfico da eficiência da adsorção de nitratos da água do aquífero Dunas - Barreiras sobre a resina IMAC-HP-555, para velocidade de 8,7m/h

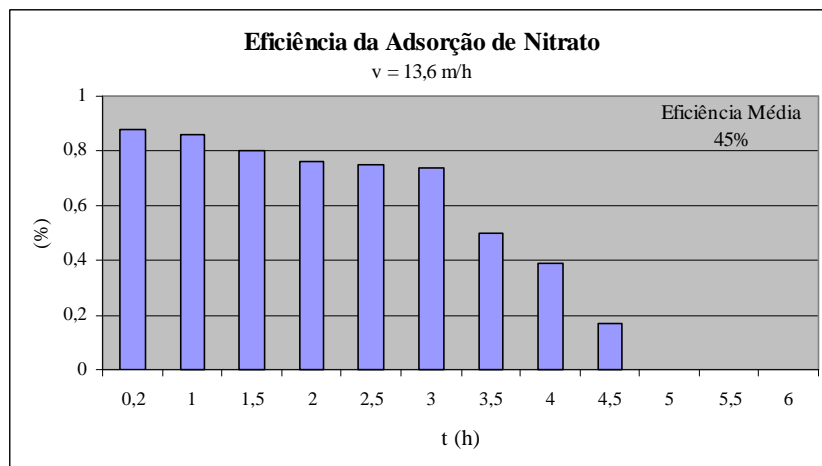


Figura 5.6 c ó Gráfico da eficiência da adsorção de nitratos da água do aquífero Dunas - Barreiras sobre a resina IMAC-HP-555, para velocidade de 13,60m/h

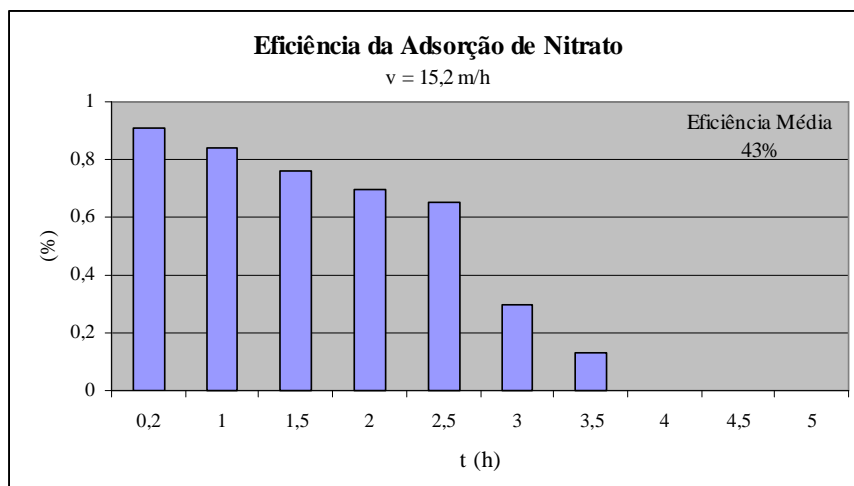


Figura 5.6 d ó Gráfico da eficiência da adsorção de nitratos da água do aquífero Dunas - Barreiras sobre a resina IMAC-HP-555, para velocidade de 15,20m/h;

Dessa forma o estudo mostra que a eficiência média foi de 59%, 49%, 45,% e 43% para as velocidades de 6,5m/h, 8,7m/h, 13,6m/h e 15,2m/h respectivamente.Os gráficos evidenciam que a eficiência de remoção foi inversamente proporcional à velocidade, onde a maior eficiência de remoção ocorreu, operando a coluna na velocidade, igual a 6,5 m/h.

O comportamento de troca iônica em um leito fixo baseia-se nas zonas de transferência de massa (ZTM). O acompanhamento da forma das zonas de transferência de massa foi realizado através do monitoramento da concentração final da água do Aquífero Dunas-Barreiras na saída da coluna de leito fixo. O ponto de ruptura da coluna (PR) foi definido arbitrariamente como o ponto, onde a concentração de nitrogênio (na forma de nitratos) na saída da coluna é igual a 10,00 mg/L concentração igual ao limite exigido pela Portaria MS GM N^o 518 (2004) para água de consumo humano, sendo esse fato observado, pois a partir daí a água desnitrificada, pela coluna, não pode ser utilizada para fins de abastecimento. O ponto de exaustão (PE) indica o completo esgotamento da coluna.

As curvas de ruptura apresentadas na figura 5.5 construídas para as velocidades de operação de 6,5 m/h, 8,7 m/h, 13,6 m/h e 15,2 m/h, mostram que os tempos de ruptura respectivos referentes a essas foram de 8,5 h, 6,3 h, 4h e 2,8 h. Observou-se que a maior eficiência de remoção igual a 59%, apresentou também o maior tempo de ruptura. Por outro lado pode-se afirmar que, para os demais tempos de ruptura (6,3 h, 4 h e 2,8 h) a eficiência de remoção variou de apenas 12,24% em relação ao menor, logo em termos de operação em

V ó Resultados e discussões

escala real as melhores condições de operação, seriam na média de velocidade de 13,6 m/h. Nessa faixa, o tempo de ruptura seria de 4 h, o que favoreceria as operações de reutilização do sistema de troca iônica, além do que, nessa velocidade a eficiência média de remoção de nitratos nas águas do aquífero Dunas Barreiras alcançou valor médio de 45%, resultado mais favorável, ou quase igual a médias encontradas pelos autores, relacionados na Tabela 5.7, que trabalharam em sistemas semelhantes.

Tabela 5.7 ó Eficiência na remoção de nitratos ó Autores diversos

Autores	Eficiência
Calmon (1979)	35,0 %
Kolle (1979)	23,0 %
Rom and Haas Co (2006)	22,0 %
Abrams (2000)	27,3 %
Klein (2002)	35,0 %
Slater (2003),	24,5 %
Aultmam (1950)	37,0 %
Barros (2003),	35,0 %
Johnson e Mustermam (1979)	14,0 %
Jorgensen (1982)	39,0 %
Coollentro (1985)	32,0 %
Cunha (1992)	46,0 %
Rom and Haas Co (2005)	42,0 %

A forma da curva de ruptura delinea uma região do leito no qual está ocorrendo à troca. Esta região chamada de Zona de Transferência de Massa (ZTM) definida na seção 2.9.5, sendo determinados pela extensão do leito no qual a concentração passa de PR -concentração da curva de adsorção ou "breakthrough" mostrada na figura 5.6. Dessa forma obteve-se os seguintes parâmetros para a velocidade de operação de 13,6 m/h, o coeficiente de transferência de massa global ($K_{ca} = 17,3 \text{ h}^{-1}$), tempo de médio de residência ($t' = 5$ horas), e a variância adimensional ($\sigma^2 = 0,06$), sendo todos dentro da faixa recomendada por McCabe et al (1993) para uma coluna desse magnitude, podendo esses resultados serem aplicados para uma simulação em escala real.

Após a realização de todos os testes de ruptura de adsorção de monocomponente, iniciou-se os testes de dessorção monocomponente com cinco soluções de NaCl com finalidade de avaliação de algumas variáveis : tempo de dessorção ideal e concentração ideal da solução de NaCl para regeneração.

5.6 ó Dessorção em Leito Fixo

Os resultados obtidos para dessorção realizadas à coluna com diversas concentrações da solução regenerante de cloreto de sódio (4%, 5%, 6%, 8% e 10%), estão mostrados na tabela VI (anexo). Num volume constante de passagem pela coluna de 05 (cinco) litros, com velocidade de 5,4 m/h, as soluções regenerantes apresentaram os seguintes valores de eficiência média de dessorção: 25%, 38%, 33%, 70% e 71%. A solução ideal para regeneração da coluna foi de 8%, tendo em vista que, sua eficiência de dessorção foi praticamente igual à eficiência da solução 10% e a partir dessa, não houve aumento significativo, não justificando gastos com regenerante em soluções mais concentradas. Esse resultado difere do valor de concentração de NaCl indicado pelo fabricante para resina IMAC-HP-555, que é de 6% (Rohm and Haas Co ,1982).

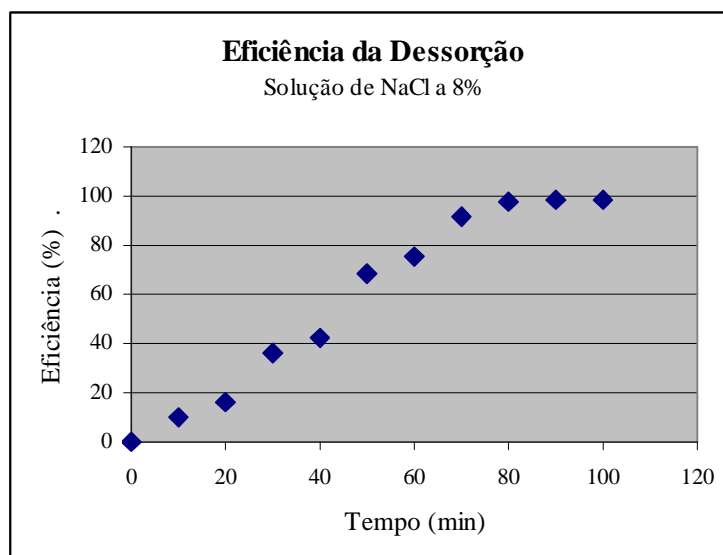


Figura 5.7 ó Curva da eficiência da dessorção para coluna experimental de resina IMAC-HP-555 com solução regenerante de NaCl a 8%.

Não se confirmou às concentrações de NaCl para regeneração usadas por alguns autores: Applebaum (1978) e Cunha (1992) (10%), Rohm and Haas Co (2005) (6%), Clifford (1997), Johnson e Mustermam (1979) e Rohm and Haas Co (2006) (7%), sendo confirmado a concentração de 8% usada por Slater (2003) e Oliver et al (2005). Ruthven (1988) atribui peculiaridades na cinética de regeneração, para cada tipo de condições de equilíbrio (tipo de água), podendo esse fato explicar essa falta de uniformidade nos valores da concentração do regenerante.

V ó Resultados e discussões

Dentre os valores obtidos para o tempo de dessorção da coluna experimental utilizando a resina IMAC-HP-555, ficou evidenciado (figura 5.7) que a eficiência de remoção é diretamente proporcional ao tempo, e que a melhor eficiência foi alcançada com tempo de 80 minutos. A partir desse tempo a eficiência tem comportamento constante, sendo ora maior ou menor, mostrando que 80 minutos é o valor de tempo ideal. A constante de dessorção é da ordem de $0,095 \text{ meq Cl}^{-1} / \text{NO}_3^{-1}/\text{g}$ resina. Esse valor apresentou-se 12,2% menor, que o indicado pelo fabricante (Rom and Haas, 1982).

5.7 ó Aumento de Escala

Considerando-se os resultados obtidos, segundo a análise de curvas de ruptura que forneceram dados importantes, foi aplicado o programa de modelagem computacional para projetos de colunas de troca iônica (ROREX-420/2000). Deste programa obtém-se o custo do m^3 da água potável, utilizando o método dos Poliedros Flexíveis para uma função multi-dimensional, funcionando da seguinte forma: são necessários algumas variáveis pré-estabelecidas (tabela 5.7) e os resultados experimentais obtidos (tabela 5.1, e as tabelas II.1, II.2, III, IV.1, IV.2 do Anexo 1), sendo essa atitude comum ao projetista.

Esses pontos devem formar um poliedro, onde são determinadas algumas variáveis importantes ao processo em escala real. Sendo obtido um modelo para tratamento de água de poços profundos contaminados com nitratos proveniente do Aquífero Dunas-Barreiras, para fins de repotabilização da mesma, ou seja, produção de água potável. Uma vez obtido um modelo para tratamento de água de poços profundos contaminados com nitrato do aquífero, em estudo, fez-se uso dessas informações para estimar um aumento de escala para um processo batelada de ciclos de adsorção/dessorção de monocomponente (nitrato) para o Aquífero Dunas-Barreiras.

Tabela 5.8 ó Variáveis pré - estabelecidas para simulação de aumento de escala.

VARIÁVEIS	VALOR ADOTADO
Volume de água potável diária produzida pelo sistema (m^3)	2.100
Tempo espacial (h^1)	21
Temperatura ($^{\circ} \text{C}$)	25
Concentração de nitratos afluyente a coluna (mg/L)	71,40

V ó Resultados e discussões

Assim foram obtidas as principais variáveis de uma coluna em escala real, a partir dos dados experimentais obtidos no trabalho em questão, mostrados na tabela 5.7.

Tabela 5.9 ó Variáveis obtidas para uma coluna de adsorção de nitratos com resina IMAC-HP-555 para água do Aquífero Dunas-Barreiras.

VARIÁVEIS	VALOR ADOTADO
Vazão de trabalho (m ³ /h)	100
Tempo do ciclo (h)	21
Produção de água por ciclo (m ³)	2.100
Diâmetro da coluna (mm)	79
Área (m ²)	0,49
Volume de resina (L)	7.000
Capacidade de adsorção média(g NO ₃ ⁻ /g R)	0,0110
Massa de resina (kg)	548
Altura do leito de resina (m)	1,50
Altura da coluna (m)	2,80
Massa de regenerante NaCl (kg)	1.050
Volume de solução regenerante 8% (L)	13.000
Consumo Água p/ lavagem regeneração (L)	800
Custo da instalação completa coluna (R\$)	250.000,00
Custo de uma carga de resina (R\$/L)	17,15
Custo do regenerante NaCl (R\$/tonelada)	150,00
CUSTO do m ³ de água produzida (*) demonstrado (R\$)	0,16/m ³

Kawamura (2006) realizou estudo em 12 países do custo médio do m³ de água desnitrificada e chegou a valores de 0,17 US\$, fato esse atribuído às características desfavoráveis das águas subterrâneas na maioria desses países. Nesses há predominância de águas carbonatadas e sulfatadas, mais difíceis de desnitrificar (competição de íons). Dessa forma o valor obtido do m³ da água desnitrificada do aquífero Dunas - Barreiras apresentou-se inferior (aproximadamente 75%), estando dentro dos padrões de viabilidade econômica e técnica de aproveitamento recomendados.

Segundo FUNASA (2007) para realizar o saneamento de uma cidade de 100.000 hab é necessário um investimento de aproximadamente de 15.000.000 R\$, sendo esse tipo de obra considerado não prioritário (85% das cidades Brasileiras não tem saneamento). Para abastecer uma cidade desse porte com água desnitrificada do Aquífero Barreiras seria necessário um investimento inicial fixo de R\$ 7.000.000,00, além de gasto de manutenção de R\$ 4.000,00 mensais (considerando uma per-cápita de 250L/dia). Esses dados obtidos mostram que é mais viável, sanear a cidade e evitar a contaminação dos mananciais subterrâneos e superficiais .

Capítulo 6

Conclusão

Capítulo 6: Conclusões

Baseado nos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

- Dentre as resinas de troca iônicas existentes atualmente no mercado mundial, a resina IMAC-HP-555 poderá ser utilizada para tratamento da água do aquífero Dunas-Barreiras, removendo nitratos, visando à produção de água potável, tendo em vista sua seletividade a nitrato e a baixo custo de regeneração;
- Dentre as águas que compõem o Aquífero Dunas-Barreiras, somente águas de poços profundos, ou seja, com profundidade mínima de 70m, poderão ser desnitrificadas nesses sistemas de tratamento através de colunas de troca iônica;
- A caracterização da água do aquífero de poços profundos a ser utilizada na pesquisa, mostra que a mesma é cloretada sódica com pH ácido e ausência de sulfatos;
- Da caracterização físico-química da resina IMAC-HP-555, constatou-se que: a resina possui matriz de stirenodivinilbenzeno copolímero, tamanho da partícula molhada igual a 50 mesh; densidade igual a 920g/cm^3 e densidade aparente 670g/cm^3 , porosidade igual a 0,50; granulometria média (90% tamanho de 16 mesh); forma de contas ou bears; pH em água destilada variando de 5,0 a 9,0; cor Bege opaca; odor amínico; temperatura de ignição de $427\text{ }^\circ\text{C}$; insolúvel em água e umidade de 0,1%;
- A capacidade termodinâmica da adsorção não aumenta significativamente com o aumento da temperatura, sendo da ordem de 1,5%, não se justificando aplicá-la na produção de água potável, visto que oneraria o custo de produção na ordem de 30% da mesma sem grandes incrementos na eficiência de remoção;
- A capacidade de adsorção média para o íon nitrato à $25\text{ }^\circ\text{C}$, para a resina IMAC-HP-555 é de adsorção ($0,0110\text{ g NO}_3^-/\text{g R}$) para as condições de equilíbrio do sistema, a eficiência de adsorção do sistema alcançada foi de 45%;

VI ó Conclusões

- O modelo de Brunauer et al (1938), para correlação de dados termodinâmicos, ajustou-se de forma satisfatória aos dados experimentais. Aplicaram-se modelos de isotermas, com o objetivo de encontrar um modelo que melhor se ajustasse aos resultados experimentais.
- Os resultados dos testes de dessorção realizados com o íon nitrato, revelaram que a solução ideal de regeneração é de concentração 8%, com a seletividade ao dessorvente (NaCl) empregado com constante de dessorção da ordem de 0,095 meq $\text{Cl}^{-1}/\text{NO}_3^{-1}/\text{g}$ resina, e tempo ideal de dessorção de 80 minutos, sendo informações valiosas para sistemas de tratamento de águas contaminadas por nitratos em escala real;
- O custo do metro cúbico da água do aquífero Dunas Barreiras desnitrificada (R\$ 0,16) obtido apresentou-se muito inferior ao custo médio da água desnitrificada em outros países (US\$ 0,17) e os resultados obtidos apontam possibilidade real de aproveitamento das águas do aquífero Dunas - Bareirras, tendo em vista que atualmente a CAERN (Companhia de Águas do Rio Grande do Norte) cobra taxa média de R\$ 0,53/m³ de água potável distribuída;
- As informações de caráter termodinâmico, cinético e dinâmico contidas no presente trabalho, conferem credibilidade ao processo adsorativo por troca iônica, como uma forma alternativa de construção de um modelo de sistema técnico - economicamente viável para aproveitamento das águas contaminadas por nitratos do aquífero Dunas-Barreiras;
- O método de ampliação de escala apresentado, embora simples, ainda não foi confirmado na prática, ou seja, implementado, porém, ele se baseou principalmente em dados experimentais obtidos diretamente através da coluna experimental e devem ser consideradas as falhas e incertezas do modelo adotado. Tendo em vista que, no processo de captação de água subterrânea, gera-se um cone de rebaixamento produzindo uma mistura de águas rasas e profundas.

Referências bibliográficas

1. ABAS: Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, www.abas.com.br (consulta ao site 12/04/2003).
2. Abrams, I .M., Contercurrent ion exchange with fixed beds for remove anions , Ind. Water Eng.,10.1:18-26; 2000.
3. Anderson, R. A., Ion exchange separations. Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers, ed. McGraw-Hill, 12 ed.,New York, 1989.
4. APHA - American Public Health Association, 1998/ AWWA - American Water Works Association & WEF - Water Environment Federation. Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20 ed. Washington, 1995.
5. Applebaum, R.A., Desminalizazion by Ion Exchange in Water Treatment. Academic Press; 122.4:23-27, New York, 1978.
6. Aultman, W.W.Desalting Sea Water for Domestic Use. Journal American Association Water Works .123A: 5, 6.Virginia, 1950.
7. AWWA. Water Treatment Plant Desig Manual. American Water Works Association 12ed., New York,1969.
8. Azevedo C. R., D.Sintesis, caracterization y evaluacion de zeolites naturales y sintéticas como absorbentes. Contaminación ambiental, v.14, N^o 26, jul-dic,1993.
9. Babbitt, H.E.,Water Supply Engineering Manual, Journal American Water Works Association,12ed, pg.43,Nova York, 2003.
10. Barros E.R. & Souza F.E. Anion íon exchange for treatment industry water; Journal Rohm and Haas, July 1994.
11. Barros W.N., Estudos para determinação de eficiência de sistema de remoção de nitratos em águas superficiais ácidas com resina do tipo IMAC-HP-555, Ensaios v5-02-03; Rohm and Haas, 2003.
12. Batalha, B. L. Controle da Qualidade da Água para Consumo Humano; bases conceituais e operacionais. São Paulo, CETESB, 1979.
13. Bayer West Company ó Bayer Company íon exchange resins, Germany, June, 2001.
14. Betz C.D et al. Handbook of Industrial Water, ed. Bertz Laboratories Inc., 62 and 8^a Edition, 1980.
15. Bio Had Labs - Bio Had Labs resin type, United King, December, 1989.

Referências Bibliográficas

16. Bresler, S.A., and Milller, E.F., Economics of ion exchange techniques for municipal water quality Improvement. Water and Sewage Works Association, 76-77, 1992.
17. Brunauer. S et al. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, v. 60, p.308-318, 1938.
18. CAERN. Relatório de análise da situação operacional do sistema de abastecimento de Natal. Natal julho/2000.
19. Calmon, C. and Gold, H., Development of anion exchange for nitrate removal, Ind.Water Eng., 16(2), 10-16 ,1979.
20. Canter V. L.L. and Knox R. C. Septic tank system effect in, 1988.
21. Carvalho Jr E.R. C., Contaminação das águas subterrâneas por nitratos e sua relação com a estrutura hidrogeológica nos bairros de Pirangi e Ponta Negra ó Natal/RN; SGNE, Recife/PE, 2001.
22. Caster, N. D., Determinação de nitrato- método do salicilato de sódio, N-M02-1997
23. Castro, V.L., Origem e mecanismo de poluição das águas subterrâneas na área de Cidade Nova ó Natal/RN, Recife, PE,1994,122f., Dissertação (Mestrado em Geologia),Departamento de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco.
24. Cavalcante Jr., C.L. Estudos cinéticos de adsorption seletiva de xilenos sobre zeólita Y. São Carlos, SP, 1988, 98f., Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos,São Paulo.
25. CETESB; Controle e qualidade da água para consumo humano; bases conceituais e operacionais, São Paulo, 2002.
26. Clarke, R. & King J.; O Atlas da água; ed. Publifolha, São Paulo, 2005.
27. Clifford, D., Nitrate removal from water supplies by ion exchange, Ind.Water Eng.,15(2),18-26, 1997.
28. Coollentro V. W.; Back to Basics, Pretreatment-Activated for denitrification of water with anionic resins , Published by Ultrapure Water Review, p.13-14, September-October 1985.
29. Costa W.D.& Salim J.; Aspectos estruturais da faixa sedimentary costeira da região de Natal/RN., Revista Estudos Sedimentológicos, V2:133-134, Natal,RN, 1982.

Referências Bibliográficas

30. Costa, W.D. & Salim, J.; Contaminação e programas de monitoramento de águas subterrâneas Impactos Ambientais e Águas subterrâneas no Brasil. Rio de Janeiro, Anais do Symp.1997.
31. Craig E. et al. Eficiência de desnitrificação de águas carbonatadas; N21.2,p.9-10.Dowex Publication, 2005.
32. Crank, J.Mathematics of Diffusion. 2ed, Uxbridge, Claretton Press, 1976.
33. Cunha O.A, Estudos de aplicação da resina IMAC-HP-555 para repotencialização de águas contaminadas por nitratos; ensaios v1-12-14; Rohm and Haas publication 1992.
34. Cunha O.A.,Resina de troca iônica para tratamento de água industrial; ensaios v123-19-23; Journal Rohm and Haas, 2002.
35. Custódio E. & Lamas, M.R.; Hidrologia subterrânea, 2v.iii., Ed.Omega, Barcelona, 1983.
36. Diamond Shamrock Chemical Co. Duolite Ion Exchange Manual, Redwood city, CA, 1969.
37. Do Carmo, J.M.Estudo cinético e termodinâmico da adsorção para o sistema etanol-água sobre matéria prima amilácea. São Carlos, SP, 1995, 138f., Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.
38. Do, D. D. Analysis of bath adsorber with rectangular adsorption isotherm. Ind. Eng. Chem. Fundam., v. 25, N° 3, p. 321-325, 1986.
39. Do, D.D.; Mayfield, P.L.J. A new simplified model for adsorption in a single particle. AIChE Journal, v. 33, N° 8, p. 1397-1400, 1987
40. Do, D.D. & Rice,R.G. Validity of the parabolic profile assumption in adsorption studies. Aiche Journal,v.32,N°1, 1986.
41. Dorfner, K., Ion exchange, properties and applications, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1973.
42. Dow Chemical Co., Dowex Ion exchange resins,Vols 1 and 2, Midland, MI, 1972.
43. EPA, Enviromental Protection Agency, National primary resolutions. Office of Water groundwater drinking Water, USA.3p, 2001.
44. Ernest E. W. Cristalografia Optica; ed. Ao livro técnico S.A, Rio de Janeiro- RJ, 1989.

Referências Bibliográficas

45. Feitosa, E.C.; Pesquisa de águas subterrânea; ed., Hidrogeologia: Conceitos e aplicações. Fortaleza, REFO/CPRM, 53/80, CPRM 1999.
46. Felipe, J.L.A.; RN - Geografia histórica; 1ed. Grafset, Joao Pessoa, 2006.
47. Foster, S. S. D., Fundamental concepts in aquifer vulnerability pollution risk and protection strategy. Determination del riesgo de contaminación de aguas subterráneas. Lima, Centro Panamericano de Ingeniería sanitaria y ciencias del ambiente, 111p, 1993.
48. Fowler, R. H. & Guggenheim, E. A. Statical Thermodynamics, Cambridge University Press, Cambridge, 1939.
49. Fraser, P & Chilvers N., Nitrate and human cancer. A review of evidence. International Journal of Epidemiology, v. 9, nº 1, p. 3-11, 1980.
50. Freeze R.A. and Cherry, J.A., Groundwater prentice-hall, International Journal of Epidemiology v.12, nº 6, p. 26-31, 1979.
51. Freundlich, H.; LOSEV, G. Z. Physik Chem, v 59, p 284-312, 1907
52. Fruhling, L. Nitrates blamed for baby deat in South Dakota. Safe Drinking water: How can we provide it in our community? Ohio State University, Bullitin, 1986.
53. FUNASA. Compendium de Saneamento Básico para Prefeitura; Secretaria do Ministério da Saúde - publicações científicas, janeiro 2007.
54. Gilli G. et al; Concentration of nitrates in drinking water and incidense of gastric carcinomas: Tot. Environ, 1984.
55. Gubulin, J. C., Transferência de massa em sistemas particulados: Aspectos gerais do fenômeno de adsorção. In: Freire, J. T.; Gubulin, J.C. Tópicos especiais em sistemas particulados, São Carlos-SP, Gráfica da UFSCar, 1990. v. 3, p. 203 ó 291.
56. Hamer J. & Thurton I., Water treatment practice rev., 15ed. CM, Londres, 2005.
57. Helfferich, F., and Klein, G., Multicomponent Chromatography, MarcelDekker, New York, 1970.
58. Helfferich, F., Ion exchange kinetics, in (ed), Ion exchange: A series of advances, vol.1, Marcel Dekker, New York, 1966.
59. Hills, T. H., investigation of the linear driving force approximation to diffusion in spherical particles. Chem. Eng. Sci., v. 41, N° 11, p. 2779-2785, 1986
60. Hirano, P.C. & Gubulin J.C. Estudo cinético e termodinâmico da sorção de íons cobre sobre resina de troca iônica comercial. Anais do II encontro Brasileiro sobre Adsorção, UFSC, Florianópolis(SC), maio/1998.

Referências Bibliográficas

61. IBGE; Censo demográfico resultado do universo Brasileiro. Disponível em <http://ibge.com.br> (15/03/2005).
62. IBGE; Recursos Naturais e Meio Ambiente, Rio de Janeiro, 1998.
63. IGARN; Informação e comunicação para pesquisa. Natal. Bases de dados. Disponível em : < <http://www.igarn.rn.gov.br>>. Acesso em 12/01/2005.
64. IPLANAT; Estudo hidrogeológico da região metropolitana de Natal. Planejamento em Recursos Naturais (IPLANAT), Relatório Final da CAERN (Natal-RN),1983.
65. IPT ó Relatório IPT N^o 14813: Reconhecimento hidrogeológico e estudo sobre a qualidade atual das águas subterrâneas da grande de Natal. São Paulo ó SP. 2v, 1993;
66. Johnson, M. S. & Mustermam J. L., Removal of sulfate and nitrate by strongly base anion exchange, Journal AWWA, 71(6), 343-348, 1979.
67. Jorgensen, S. E., et al, Equilibrium and capacity data anion resins ,Water Res.,13 (2),159-165,1982.
68. Kawamura, S., Homeyer Consulting Service Inc., Use and Cust of Water treatment with nitrate selective resin, pg.32, 2006.
69. Kenneth A. K.R & al. Amberlite IRA ó 930 ó A ó Use of macroreticular anion exchange resin for denitrification of groundwater contaminadas for nitrate and sulfate, 11/2007.
70. Klein, G.A. et al, Multicomponent anion exchange in fixed beds, I.e.C. fund. 6(3),351-361,2002.
71. Klinkenberg, A. Ind. Eng. Chem., v. 46, p. 2285, 1954.
72. Kolle W., Resin treatment Improves high color Groundwater, Water Sewage Works, 126(1), 68-69, 1979.
73. Komor, S. C. & Anderson, Jr., H. W.; Nitrogen isotopes as indicators of nitrate sources in Minnesota sand plain aquifers. Ground Water, 31 (2): 260 -270, 1993.
74. Kooijmans, L. H., Absorption in ion exchange resins , XIII Congres international de water supply, Londres,1965.
75. Kubli H., On the separation of anion by adsorption on alumina, Helv.Chem. Acta, 30 (20),453-463, 1987.
76. Kunin, R., Ion Exchange Resins 2nded.,Wiley, New York,1978.
77. Langmuir, I. A. Theory of adsorption. Physical review, v. 6 (1), p. 79 ó 80, 1915.

Referências Bibliográficas

78. Lee, L. K & Ruthven, D. M. Kinetics of sorption in bi-porous molecular sieves. Part I: Mathematical models for systems with rectangular isotherms. The Canadian Journal of Chem. Eng., v. 57, N° 2 p. 65-70, 1993.
79. Liapis, A.I & Rippin, D.W.T. A general model for the simulation of multicomponente adsorption from a finite bath. Chemical Engineering Science, v.32, 1977.
80. Liapis, A.I & Rippin, D.W., The simulation of binary adsorption in activated carbon columns using carbon particles derived from bath experiments.Chem.Eng.Sci., v.33, 1978.
81. Liu, C.W.; Cheng, L. H. Hydrogeological investigation of a groundwater contamination site in Southern Taiwan; Environmental Geology 29 (3/4) February 1997; Department of Agricultural Engineering, National Taiwan University, Taipei; Taiwan; p 238-245. 1997.
82. Mabesone J. M. & Rolim, J.L., Problemas estatigráficos e sedimentológicos do cenozóico Nordeste. Serie estudos e pesquisas.Recife.UFPE.v5,1982
83. Mabesone J.M. et Campos S., Estatigrafia e origem do grupo Barreiras em Pernambuco, Paraíba e Rio Grande do Norte, Revista Brasileira de Geociências,V2:173-189, 1972.
84. Malyneux A. F. Removal of nitrate of water sulfate by base anion exchange; I33.1,22-25.Dowex Publication, 2006;
85. Manahan, S. E. Environmental Chemistry, 6 ed. New York: Lewis Publishers, 811 p., 1994.
86. Mariotti A., Denitrification in situ dans les eux souterraines, processus naturels ou provoqués: Une Revue. Hydrologie, p.56;129 139,1994.
87. Marra jr.W.D.Adsorção de xilenos sobre zeólita y em leito fixo:interpretação de curvas de breakthrough. São Carlos, SP, 1991, 112f., Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos,São Paulo.
88. Mattos M. N., Resin treatment I16.3, 03-04, Dowex Publication, 2006.
89. McBain, J. W. The sorption of gases and vapors by solids. London, Rutledge & Sons, chapter 5, 1932.
90. McCabe, W.L. et al, Unit Operations of Chemical Engineering. 5.ed. New York: McGraw-Hill, 1993.Cap.25, pg 65-72.

Referências Bibliográficas

91. Melo, J. G. Impactos do Desenvolvimento Urbano nas Águas Subterrâneas de Natal/RN, São Paulo/SP,135f., Tese (Doutorado em Geologia), Departamento de Geologia, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 1995.
92. Ministério do Meio Ambiente - Lei Nº 6.938 ó Política Nacional de Meio Ambiente. 31de agosto de 1981, Brasília.
93. Montgomery, J.M., Water treatment principles and desigh. Wiley Interscience, Publication, second edition, 1985.
94. Neretnieks, I.A., Analysis of some adsorption experiments with activated carbon ,Chen. Eng. Sci., v.31, 1976.
95. Nordell E.S., Water treatment for industrial and Other Uses, Nova York,1991.
96. NT:12.520-1, Amberlite Ion Exchange Resins, Rohm and Haas; Philadelphia Pennsylvania, June 1980.
97. Nunes, E. O Meio Ambiente da Grande Natal/RN: Imagem Gráfica, 120 p., 2000.
98. Ohlweiler, O. A. Química analítica quantitativa. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro-RJ, v. 1, p. 213-238, 1974.
99. Oliver S. E. et al. Study of efficiency of adsorption de nitrate for ion exchange resins in carbonate water, Nº22, p.11-12, 2005.
100. Permut Company óResins domestic Use. Permut Company Ltda, Tablle 16, United King, June 1999.
101. Perry et al. Manual do Engenheiro Químico. Editora Guanabara. 18 ed.2005.
102. Pinto C.H. & Gubulin, J.C. Remoção de cobre (II)presente em soluções aquosas utilizando vermiculita - Estudo cinético. I Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Florianópolis (SC), 05/2000.
103. Polanyi, M. Adsorption of gases by solid adsorbent, Verb. Deut. Physik. Soc., v 18, p 55-80, 1916.
104. Portaria MS/GM Nº 518/2004 - Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano, estabelece o padrão de potabilidade da água para consumo humano, e dá outras providências, 12 de junho de 2004, Brasília.
105. Rademach K.J. et al; Gastric cancer mortality and nitrate levels in Winconsin drinking water. Arch. Environ. Healt. 1992.
106. Rice, R. G. Approximate solutios for bath, packed tube and radial flow adsorbers. Chem. Eng. Sci., v.37, 1982.
107. Rohm and Haas ó If you use water. Rohm and Haas, Tablle 23, USA, April 1974.

Referências Bibliográficas

108. Rohm and Haas Co. Amberlite ion exchange resins: nitrate removal from bicarbonate water, vol.212. No.9, p.123-14, sept, 2005.
109. Rohm and Haas Co. Water treatment using anion exchange in fixed bed: removal nitrate, v.512, No.6.p.28-30, april, 2006.
110. Rohm and Haas Co. Amberlite IMAC-555. Propriety resins Table: N^o.43-44, jan. 1982.
111. ROREX-420/2000. Programa de modelagem computacional para projetos de colunas de troca iônica), Rohm and Haas química,USA, 2001.
112. Ruthven, D. M. Adsorption kinetics. Nato ASI Adsorption: Science and Technology, Vimeiro, Portugal, july, 1988.
113. Salim et al.; Vales estruturais no litoral leste do Rio Grande do Norte. Bol. Núcleo Nordeste. Soc. Bras. Geol., 4- Atas VI Simp. Geol. Nordeste, Maceió/AL, p. 13-28, 1974.
114. Santacessaria, E. et al. Separation of xylenes on Y zeolites. II Breakthrough curves and their interpretation. Ind. Eng. Chem. Proc. Dês. Dev., v. 21 (3), p. 446-451, 1982.
115. Santacessaria, E. et al. Separation of xylenes on zeolites. Determination of the adsorption equilibrium parameters, and mass transfer coefficients through finite bath experiments. Ind. Eng. Chem.Process Des.Dev., v .21,1981.
116. Shoeller A N. Les eux souterraines. 8ed. Paris: Masson, 1982.
117. Slater, M., Continuous exchange: Carbonates water, a survey of recent applications, Effluent and Water treatment journal (sept1981), vol.21.No 9, p416-422. 2003.
118. Sorg, T. & Logsdon, G., Tests of temperature for inorganics contamination - nitrate with ion exchange .Journal AWWA, part.2 70 (7),379-393, 1998.
119. Starr R., An investigation into the role of organic carbon in denitrification in shallow sandy aquifers. Waterloo.1988
120. Tondeur D.et al; Dynamics of fixed bed adsorbers- Nato ASI Adsorption: Science and Technology, Vimeiro, Portugal,July, 1988.
121. Vasconcelos N.S. O avanço da contaminação por nitrato nas águas subterrâneas da zona sul de Natal-RN, Natal, RN, 2002, 95f., Dissertação (Mestrado em Geologia), Departamento de Geologia, Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

Referências Bibliográficas

122. Veiga, A.R. Adsorção do gás amoníaco em adsorventes não convencionais. São Paulo (SP), São Carlos, SP, 1995, 98f., Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.
123. Von Sperling, V.M., Introdução a qualidade da água e ao tratamento dos esgotos, 2ed., Departamento de Engenharia Sanitária e ambiental/UFMG, Belo Horizonte,1996.
124. Walter J & Weber J. R.; Adsorption theory, concepts models, adsorption technology: A step-by-step approach to process evaluation and application, edited by Frank L.Slejko, Chemical Industry/v.19, Marcel Dekker, Inc. New York, 223 p, 1985.
125. Weber W.J. & Vliet,V.B.M.; Fundamental concepts for application of activated carbon in water and wastewater treatment, v1. 1980.
126. Weber, W.J., Jr., Physiochemical process for water quality control, Wiley-Interscience, New York , 1982.
127. West, D. Nitrates in ground water, a continuing issue for Idaho citizens. Ground Water Quality in Environmental Quality, 1:1-22, 2001.
128. Wiley, F.H.C. Ground Water Microbiology & Geochemistry. Water Chemical Industry/v.21,Dekker,Inc.NewYork,433p,1985.

Anexo I

Tabela I ó Dados de Localização das Fontes, Cacimbões e Poços do Aquífero Dunas-Barreiras e Resultados da Sondagem Físico-Química e Microbiológica de Contaminantes.

PONTOS DE ÁGUA	COORDENADAS UTM		PROF. (m)	NO ₃ ⁻¹ (mg N/L)	NH ₄ ⁺¹ (mg/L)	NO ₂ ⁻² (mg/L)	CF (P/A)
	X	Y					
Poço profundo	255520	9351489	80	8,18	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	254447	9350416	90	14,27	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255142	9350379	85	3,73	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255692	9350310	87,7	18,71	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256110	9350573	86,66	18,31	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256520	9351024	83	13,78	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255186	9350020	77,27	5,00	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256358	9349430	82,47	6,69	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	254723	9352240	40	3,11	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	254902	9352605	40	1,76	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	254295	9350838	58	4,44	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256284	9349930	60	7,91	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	254148	9354079	115	9,93	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	254961	9354193	86,93	10,89	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	253855	9354102	99,35	5,16	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	254135	9354484	87,4	2,00	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	254123	9354319	56,7	10,93	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	254439	9355230	72,5	7,11	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	253988	9353825	46,2	15,58	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	254938	9353051	38,4	6,11	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	254937	9353310	46,5	7,89	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	258505	9349379	100	14,62	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	258216	9349675	90,7	8,11	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	258555	9350175	102	7,38	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	258030	9340808	71,1	11,02	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	254458	9349823	94,03	6,00	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	258351	9349500	99	6,89	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	259562	9349176	72	8,36	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	259437	9348556	56	3,33	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	258725	9349251	90	0,98	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	257861	9348730	88	0,20	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	259168	9349211	67	1,78	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	259999	9349114	65	11,78	<1,5	<1,0	A

Anexo I

PONTOS DE ÁGUA	COORDENADAS UTM		PROF. (m)	NO ₃ ⁻¹ (mg N/L)	NH ₄ ⁺¹ (mg/L)	NO ₂ ⁻² (m/L)	CF (P/A)
	X	Y					
Poço profundo	256663	9356253	93,59	12,31	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256748	9356481	98	16,31	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256996	9357138	93,63	10,33	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	257249	9357005	111,9	14,44	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	257171	2357238	75	12,31	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256988	9357335	95,8	14,44	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	256904	9358036	80	6,67	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	256465	9355928	100	15,56	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	256293	9356318	88,87	13,56	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255835	9354125	87,3	21,00	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255636	9355760	80	4,56	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256546	93597141	80	15,16	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256300	9358574	55	10,51	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256527	9358836	50	8,58	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256168	9359008	60	7,07	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256022	9359011	70	6,93	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256523	9358000	90	2,13	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255512	9357960	80	5,91	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255746	9357900	80	9,07	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256343	9358568	50	11,82	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256374	9359120	120	4,44	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256968	9359612	53	8,09	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256031	9357706	60	35,24	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256107	9357292	92	9,93	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	254377	9359234	100	21,78	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	254331	9359052	78	20,89	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	253079	9351633	79,9	5,56	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	252976	9351492	98,94	4,73	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	253039	9351254	61,6	5,60	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	253253	9351134	78,5	5,80	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	253467	9350910	76,26	5,82	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	253860	9350909	63,25	4,33	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	253642	9350554	63,15	9,42	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	252925	9352217	62	7,58	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	251196	9352342	80	5,02	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	252205	9352912	62	15,47	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	250858	9352489	66,15	1,98	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	251391	9353506	66,5	3,56	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	250033	9352097	76	0,29	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	248169	9354151	63	1,11	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	247965	9354019	61,2	1,29	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	249231	9353062	75,19	0,40	<1,5	<1,0	A

Anexo I

PONTOS DE ÁGUA	COORDENADAS UTM		PROF. (m)	NO ₃ ⁻¹ (mg N/L)	NH ₄ ⁺¹ (mg/L)	NO ₂ ⁻² (m/L)	CF (P/A)
	X	Y					
Poço profundo	248395	9353499	65	0,11	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	248031	9353670	60	2,76	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	249116	9353126	80	5,91	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	248562	9352488	46	0,49	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	248278	9352458	60	0,98	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	250119	9353436	80	1,78	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	251163	9353856	60	2,44	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	249591	9352294	40	0,40	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	254782	9356089	76	10,33	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	254742	9354969	68	10,44	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	254643	9355395	95	8,44	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255203	9355427	102	8,89	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	254956	9355450	95	12,04	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	254953	9355217	93	6,22	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255005	9355018	76	5,78	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	254563	9355126	92	5,78	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255756	9354852	86	14,36	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255841	9354574	76	10,82	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255810	9354433	92	8,27	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255943	9354480	98	7,56	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256073	9354397	72	13,56	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255940	9354545	86	12,16	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255910	9354420	78	9,16	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	253795	9355894	90	19,69	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	253551	9355658	80	9,56	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	252977	9355940	80	2,96	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	254088	9355684	28	9,84	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255147	9356822	80	10,22	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255517	9354134	60	18,53	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255830	9354132	80	18,71	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255701	9355046	50	19,69	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255666	9354051	90	25,78	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256215	9354255	100	21,33	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256280	9354008	90	17,33	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	257367	9351381	84	8,44	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	257118	9351570	92	5,56	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256903	9351725	82	10,00	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256480	9352054	96	6,67	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255665	9352622	98	X	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255389	9352710	150	4,44	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256486	9353138	100	3,56	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256048	9352413	71	21,78	<1,5	<1,0	P

Anexo I

PONTOS DE ÁGUA	COORDENADAS UTM		PROF. (m)	NO ₃ ⁻¹ (mg N/L)	NH ₄ ⁺¹ (mg/L)	NO ₂ ⁻² (m/L)	CF (P/A)
	X	Y					
Poço profundo	255200	9352429	77,24	10,33	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	252056	9355381	65,3	26,00	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	252828	9355402	100	22,44	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	252842	9355068	94	3,78	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	251449	9358896	80	30,00	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	252848	9357299	87	12,00	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	250899	9355359	75	19,78	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	250787	9355466	70	13,78	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	250904	9355051	77	9,11	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	251108	9355120	75	18,67	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	249422	9355686	80	7,33	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	250917	9355646	73	15,33	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	251271	9355692	76	9,56	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	251519	9354395	80	23,56	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	251752	9354655	82	24,22	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256949	9360446	125	10,67	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256994	9360404	120	6,89	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	257010	9361020	40	11,78	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256548	9360064	45	6,44	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256761	9362820	35	5,56	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256385	9362292	80	1,11	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	255657	9361028	160	0,67	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255677	9360946	130	2,44	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256545	9348583	77	3,33	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	254632	9349727	79	7,33	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256494	9348139	96	8,89	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	257072	9347614	86	6,67	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255692	9348169	78	6,67	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	252758	9349784	60	8,89	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	256477	9348626	60	6,89	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	257128	9348160	80	3,11	<1,5	<1,0	P
Poço profundo	256584	9347668	80	2,00	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	255310	9348786	95	0,67	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	254555	9349808	70	11,33	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	254583	9350228	70	5,11	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	252566	9348108	80	2,00	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	252352	9348688	55	3,56	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	250903	9349146	49	5,11	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	250835	9349394	60	6,44	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	250820	9349430	80	3,56	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	250201	9349878	35	7,56	<1,5	<1,0	A
Poço profundo	251633	9349388	80	4,44	1,5	<1,0	A

Anexo I

PONTOS DE ÁGUA	COORDENADAS UTM		PROF. (m)	NO ₃ ⁻¹ (mg N/L)	NH ₄ ⁺¹ (mg/L)	NO ₂ ⁻² (m/L)	CF (P/A)
	X	Y					
Fonte	254780	9353440	4	21,78	>1,5	>2,0	P
Fonte	255990	9350930	3,5	14,00	>1,5	>1,8	P
Fonte	254505	9352430	3,2	38,47	>1,5	>1,4	P
Fonte	247609	9355502	9	30,00	>1,5	>2,5	P
Fonte	251817	9358286	3,5	43,78	>1,5	>1,7	P
Fonte	251412	9358476	4,3	14,67	>1,5	>1,5	P
Fonte	250486	9351090	0,5	18,89	>1,5	>1,5	P
Poço raso	253838	9353617	16,5	22,82	>1,5	>1,5	P
Poço raso	253694	9353343	28	40,00	>1,5	>1,5	P
Poço raso	252735	9354407	32	7,11	>1,5	>1,5	P
Poço raso	252818	9354350	21	7,38	>1,5	>1,5	P
Poço raso	259694	9349144	35	16,80	>1,5	>1,5	P
Poço raso	260156	9349173	34	13,93	>1,5	>1,5	P
Poço raso	259308	9349597	28	18,44	>1,5	>1,5	P
Poço raso	259303	9349629	35	14,89	>1,5	>1,5	P
Poço raso	258962	9350316	27	13,60	>1,5	>1,5	P
Poço raso	259236	9349814	32	11,73	>1,5	>1,5	P
Poço raso	257186	9355226	11,2	11,11	>1,5	>1,5	P
Poço raso	248424	9353396	35	0,69	>1,5	>1,5	P
Poço raso	248737	9353176	26	0,98	>1,5	>1,2	P
Poço raso	249366	9353016	26	2,36	>1,5	>1,2	P
Poço raso	256334	9353330	37	9,56	>1,5	>1,2	P
Poço raso	256133	9353486	47	4,00	>1,5	>1,2	A
Poço raso	256728	9353580	48	10,44	>1,5	>1,2	P
Poço raso	256491	9353593	45	9,33	>1,5	>1,2	P
Poço raso	252507	9358702	33	6,89	>1,5	>1,2	P
Poço raso	252380	9357200	35	9,78	>1,5	>1,2	P
Poço raso	258033	9358630	39	20,22	>1,5	>1,2	P
Poço raso	258287	9358862	30	17,33	< 1,2	>1,2	P
Poço raso	258341	9357728	45	16,22	< 1,2	>1,2	P
Poço raso	258306	9354990	43	24,44	< 1,9	>1,2	P
Poço raso	258286	9355516	35	11,78	>1,5	>1,4	P
Poço raso	258347	9357618	38	20,22	>1,5	>1,5	P
Poço raso	258336	9358082	37	17,33	>1,5	>1,6	P
Poço raso	257237	9360382	30	16,67	>1,5	>1,5	P
Poço raso	256996	9360240	36	19,33	>1,5	>1,5	P
Poço raso	251965	9350558	35	2,00	>1,5	>1,3	P
Poço raso	251785	9350816	28	3,78	>1,5	>1,5	P
Poço raso	252290	9349784	30	0,67	>1,5	>1,2	P
Poço raso	250225	9348338	34	17,78	>1,5	>1,2	P
Poço raso	250049	9348434	36	16,89	>1,5	>1,2	P
Poço raso	246108	9349536	25	16,67	>1,5	>1,2	P

Anexo I

PONTOS DE ÁGUA	COORDENADAS UTM		PROF. (m)	NO ₃ ⁻¹ (mg N/L)	NH ₄ ⁺¹ (mg/L)	NO ₂ ⁻² (m/L)	CF (P/A)
	X	Y					
Poço raso	247680	9348990	32	18,44	>1,5	>1,2	P
Cacimba	254970	9353240	12	17,78	>1,5	>1,5	P
Cacimba	256360	9350580	14,6	28,44	>1,5	>1,5	P
Cacimba	258700	9351200	10	14,89	>1,5	>1,5	P
Cacimba	258780	9350900	9,3	19,82	>1,5	>1,5	P
Cacimba	256080	9356520	11,2	26,67	>1,5	>1,5	P
Cacimba	256780	9356800	15	44,89	>1,5	>1,9	P
Cacimba	256640	9356600	12	16,89	>1,5	>1,8	P
Cacimba	255760	9358820	10	14,89	>1,5	>1,7	P
Cacimba	255600	9358460	12	10,00	>1,5	>1,7	P
Cacimba	255540	9358020	15	21,33	>1,5	>1,7	P
Cacimba	254980	9359640	8	21,78	>1,5	>1,5	P
Cacimba	255120	9360200	10	16,89	>1,5	>1,7	P
Cacimba	253220	9358940	12	20,00	>1,5	>1,7	P
Cacimba	254550	9358160	13	23,78	>1,5	>1,7	P
Cacimba	247576	9354300	12	3,27	>1,5	>1,5	P
Cacimba	247602	9354078	11	35,87	>1,5	>1,7	P
Cacimba	247620	9354164	9	7,38	>1,5	>1,5	P
Cacimba	247598	9354200	10	12,31	>1,5	>1,5	P
Cacimba	247660	9354168	14	31,49	>1,5	>1,5	P
Cacimba	247652	9354132	12	17,22	>1,5	>1,5	P
Cacimba	247616	9353910	6	10,82	>1,5	>1,5	P
Cacimba	248935	9352348	9	0,20	>1,5	>1,5	P
Cacimba	250144	9351432	15	26,67	>1,5	>1,8	P
Cacimba	255020	9355460	22	63,11	>1,5	>1,5	P
Cacimba	255220	9356820	23	21,11	>1,5	>1,5	P
Cacimba	253840	9357160	25	40,00	>1,5	>1,5	P
Cacimba	254600	9356740	20	21,11	>1,5	>1,5	P
Cacimba	253620	9356500	15	16,89	>1,5	>1,5	P
Cacimba	253540	9356420	18	18,44	>1,5	>1,3	P
Cacimba	254620	9355820	29	25,78	>1,5	>1,3	P
Cacimba	254550	9355180	19	28,44	>1,5	>1,2	P
Cacimba	257400	9351480	16	19,33	>1,5	>1,5	P
Cacimba	255400	9353100	12	20,44	>1,5	>1,5	P
Cacimba	255400	9352700	18	19,56	>1,5	>1,1	P
Cacimba	256400	9351460	12	13,11	>1,5	>1,2	P
Cacimba	252200	9359060	11	35,56	>1,5	>1,5	P
Cacimba	251200	9358900	17	28,89	>1,5	>1,4	P
Cacimba	251620	9358380	13	28,67	>1,5	>1,3	P
Cacimba	251220	9358860	15	21,33	>1,5	>1,3	P
Cacimba	251200	9359120	10	21,78	>1,5	>1,3	P
Cacimba	251280	9358660	16	12,00	>1,5	>1,3	P

Anexo I

PONTOS DE ÁGUA	COORDENADAS UTM		PROF. (m)	NO ₃ ⁻¹ (mg N/L)	NH ₄ ⁺¹ (mg/L)	NO ₂ ⁻² (m/L)	CF (P/A)
	X	Y					
Cacimba	251360	9358500	25	37,33	>1,5	>1,3	P
Cacimba	252420	9358900	10	22,22	>1,5	>1,5	P
Cacimba	252240	9358880	11	44,89	>1,5	>1,5	P
Cacimba	252060	9358060	8	14,00	>1,5	>1,5	P
Cacimba	252480	9358010	9	21,56	>1,5	>1,5	P
Cacimba	252160	9358120	12	19,56	>1,5	>1,5	P
Cacimba	252320	9358940	16	12,89	>1,5	>1,5	P
Cacimba	250080	9356140	13	24,22	>1,5	>1,5	P
Cacimba	249505	9356376	8	35,33	>1,5	>1,5	P
Cacimba	248903	9356182	15	22,22	> 1,75	>1,5	P
Cacimba	251380	9354660	13	17,11	>1,8	>1,5	P
Cacimba	251396	9354660	11	17,11	>1,9	>1,5	P
Cacimba	251200	9354840	16	15,33	>1,5	>1,5	P
Cacimba	251480	9354600	15	26,67	>1,5	>1,5	P
Cacimba	251780	9354340	12	51,11	>1,5	>1,5	P
Cacimba	251520	9354340	14	48,89	>1,5	>1,5	P
Cacimba	251760	9354000	9	18,67	>1,5	>1,5	P
Cacimba	258280	9359160	11	20,00	>1,5	>1,5	P
Cacimba	257770	9358850	10	23,11	>1,5	>1,5	P
Cacimba	256058	9361466	12	15,78	>1,5	>1,5	P
Cacimba	256356	9361162	10	19,11	>1,5	>1,5	P
Cacimba	256055	9360918	6	28,44	>1,5	>1,5	P
Cacimba	255300	9360420	5	34,67	>1,5	>1,5	P
Cacimba	252571	9349912	12	1,33	>1,5	>1,5	P
Cacimba	252924	9348482	16	3,78	>1,5	>1,5	P
Cacimba	255700	9358660	10,5	30,89	>1,5	>1,5	P
Cacimba	255180	9357620	16	28,67	>1,5	>1,5	P
Cacimba	251500	9357000	12	16,89	>1,5	>1,5	P
Cacimba	252160	9356940	13	15,33	>1,5	>1,5	P
Cacimba	252000	9356700	12,8	18,89	>1,5	>1,5	P

Anexo I

Tabela II.1 ó Dados dos quatro (4) experimentos, e seus valores médios, com isoterma de adsorção de íons de nitrato sobre a resina IMAC-555 a 25°C.

$C_{eq}NO_3^-$ (mg N/L)	$W_1NO_3^-$ ads./gr (mg/g)	$W_2NO_3^-$ ads./gr (mg/g)	$W_3NO_3^-$ ads./gr (mg/g)	$W_4NO_3^-$ ads./gr (mg/g)	$W_MNO_3^-$ ads./grR (mg/g)
0,04	6,95	6,94	6,97	6,98	6,96
0,82	8,85	8,86	8,9	8,83	8,86
1,91	9,67	9,66	9,99	9,4	9,68
4,18	9,85	9,85	9,87	9,79	9,84
5,89	9,72	9,71	9,71	9,74	9,72
8,84	16,02	16,01	16,09	16,04	16,04
10,20	23,72	23,68	23,75	23,73	23,72

Tabela II.2 ó Dados quatro(4) experimentos, e seus valores médios, com isoterma de adsorção de íons de nitrato sobre a resina IMAC-555 a 30°C.

$C_{eq}NO_3^-$ (mg N/L)	$W_1NO_3^-$ ads./grR (mg/g)	$W_2NO_3^-$ ads./grR (mg/g)	$W_3NO_3^-$ ads./grR (mg/g)	$W_4NO_3^-$ ads./grR (mg/g)	$W_MNO_3^-$ ads./grR (mg/g)
0,00	7,1	6,99	6,91	7	7,00
0,33	9,28	9,28	9,27	9,29	9,28
1,51	10,02	10,03	10	10,11	10,04
2,38	10,46	10,41	11,48	10,45	10,70
4,13	11,26	11,33	11,27	11,26	11,28
6,36	19,18	19,44	18,99	19,19	19,20
9,40	30,05	29,99	30,36	30	30,10

Tabela III ó Dados obtidos da linearização da equação de BET para isoterma de equilíbrio sobre a resina IMAC-555 a 25°C.

w^{-1} (g R/g NO_3^{-1})	$Ce.Cs^{-1}$ (g/L)
0,004	0,011
0,010	0,014
0,017	0,016
0,022	0,018
0,038	0,026
0,055	0,035
0,073	0,042
0,092	0,051

Anexo I

Tabela IV.1 ó Dados experimentais, de 4 (quatro) experimentos, e seus valores médios, das curvas de cinética de captação da resina IMAC-555 para nitratos

Rotação=250 rpm e 25°C.

T (min)	1	2	3	4	M
0	0,290215	0,290512	0,290243	0,290320	0,290323
5	0,515162	0,515123	0,515172	0,515149	0,515152
10	0,550376	0,550291	0,550359	0,550524	0,550388
15	0,709203	0,712076	0,708345	0,707983	0,709402
20	0,885688	0,884772	0,890528	0,886182	0,886793
25	1,040123	1,040457	1,040915	1,040654	1,040537
30	1,172991	1,173872	1,174879	1,173910	1,173913
35	1,352831	1,353518	1,352763	1,352653	1,352941
40	1,563402	1,576254	1,553412	1,563342	1,564103
45	1,897645	1,896541	1,901094	1,898923	1,898551
50	2,447845	2,447974	2,447634	2,449650	2,448276
55	2,773246	2,773893	2,773678	2,773523	2,773585
60	3,346768	3,345634	3,352361	3,346541	3,347826
65	3,34233	3,34444	3,34244	3,34467	3,34764

Tabela IV.2 ó Dados experimentais, de 4 (quatro) experimentos, e seus valores médios, das curvas de cinética de captação da resina IMAC-555 para nitratos

Rotação=250 rpm e 30°C.

T (min)	1	2	3	4	M
0	0,29124	0,290222	0,290211	0,290714	0,281234
5	0,50123	0,505308	0,505331	0,508843	0,502312
10	0,540243	0,540231	0,540633	0,54099	0,542255
15	0,697059	0,69555	0,697333	0,69111	0,69193
20	0,86665	0,86771	0,86222	0,86600	0,86563
25	1,03444	1,03345	1,03777	1,03000	1,031889
30	1,163911	1,16555	1,16111	1,16222	1,163623
35	1,37333	1,377286	1,37333	1,37881	1,372731
40	1,52138	1,52114	1,52255	1,52666	1,523333
45	1,86511	1,86555	1,86932	1,862444	1,86577
50	2,43333	2,43819	2,43834	2,437144	2,43613
55	2,78233	2,784308	2,78166	2,78444	2,78110
60	2,78523	2,78333	2,78662	2,78000	2,78102

Anexo I

Tabela V ó Dados da eficiência de remoção de nitratos sobre a resina IMAC-555 à diversos tempos espaciais a 25° C.

Tempo (h)	EF _{NO3} (%)			
	V ₁ =6,5m/h	V ₂ =8,7m/h	V ₃ =13,6m/h	V ₃ =15,2m/h
0,20	0,83	0,80	0,88	0,91
1,00	0,82	0,79	0,86	0,84
1,50	0,79	0,78	0,80	0,76
2,00	0,75	0,76	0,76	0,70
2,50	0,75	0,75	0,75	0,65
3,00	0,73	0,74	0,74	0,30
3,50	0,72	0,73	0,50	0,13
4,00	0,71	0,71	0,39	0,00
4,50	0,70	0,68	0,17	0,00
5,00	0,70	0,65	0,00	0,00
5,50	0,69	0,51	0,00	
6,00	0,67	0,48	0,00	
6,50	0,61	0,34		
7,00	0,54	0,12		
7,50	0,49	0,00		
8,00	0,48	0,00		
8,50	0,40	0,00		
9,00	0,24			
9,50	0,19			
10,00	0,00			
10,50	0,00			
11,00	0,00			

Anexo I

Tabela VI ó Dados da eficiência da dessorção de nitratos para cloretos, para coluna experimental.

Tempo (min)	Eficiência da dessorção (%)				
	NaCl a 4%	NaCl a 5%	NaCl a 6%	NaCl a 8%	NaCl a 10%
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	5,12	7,23	7,30	9,80	10,30
20	9,48	14,98	10,43	16,20	28,93
30	12,30	25,74	16,74	36,20	42,09
40	19,54	29,41	21,43	42,33	55,71
50	26,15	28,56	26,50	68,50	71,30
60	31,97	34,67	29,67	75,11	88,60
70	34,40	36,20	39,12	91,30	91,45
80	32,91	39,45	45,45	98,00	98,12
90	41,07	45,40	50,40	98,23	98,62
100	48,63	52,73	52,73	98,5	98,77

Anexo I

Tabela VII.1 ó Valores obtidos para 10 (dez) curvas de ruptura realizadas na coluna experimental de troca iônica (leito com resina IMAC-555) para remoção de nitrato utilizando a água do Aquífero Dunas ó Barreiras

Tempo(h)	CNO ₃ ⁻ 1 (mg N/L) te =10 h-1	CNO ₃ ⁻ 2 (mg N/L) te =10 h-1	CNO ₃ ⁻ 3 (mg N/L) te =10 h-1	CNO ₃ ⁻ 4 (mg N/L) te =10 h-1	CNO ₃ ⁻ 5 (mg N/L) te =10 h-1	CNO ₃ ⁻ 6 (mg N/L) te =10 h-1	CNO ₃ ⁻ 7 (mg/L) te =10 h-1	CNO ₃ ⁻ 8 (mg/L) te =10 h-1	CNO ₃ ⁻ 9 (mg/L) te =10 h-1	CNO ₃ ⁻ 10 (mg/L) te =10 h-1
0,2	2,94	2,78	2,63	2,82	3,17	2,81	3,67	3,00	2,69	2,90
1,0	2,74	3,71	2,74	3,47	2,74	2,63	2,80	2,99	3,91	3,67
1,5	4,74	2,99	3,67	3,22	3,48	3,21	3,47	3,51	3,29	3,76
2,0	4,18	4,17	4,12	4,75	4,13	4,20	4,20	4,08	4,14	4,18
2,5	4,32	5,17	4,31	4,34	4,31	4,29	4,20	4,13	4,10	4,10
3,0	4,50	4,42	4,51	4,40	4,17	5,39	4,48	4,53	4,42	4,53
3,5	4,69	4,66	4,62	4,69	4,72	4,96	5,54	4,70	4,43	4,41
4,0	4,90	4,87	4,67	5,03	4,96	4,86	4,72	5,34	4,91	4,90
4,5	4,91	4,96	5,16	5,06	5,13	4,88	5,03	4,99	5,11	5,63
5,0	5,13	5,19	5,10	5,09	5,14	5,54	5,08	5,11	5,26	5,10
5,5	5,33	5,33	5,29	5,33	5,41	5,51	5,33	5,36	5,25	5,36
6,0	5,11	5,56	6,36	5,48	5,60	5,56	5,51	5,53	5,51	5,34
6,5	6,67	6,56	6,67	6,71	6,98	6,65	6,66	6,69	6,69	6,39
7,0	7,78	7,82	7,78	8,51	7,16	7,74	7,76	7,73	7,73	7,78
7,5	8,66	8,68	8,64	8,44	8,76	8,70	8,62	8,68	9,05	8,67
8,0	8,87	8,84	8,79	8,86	8,71	9,16	8,91	8,89	8,74	9,11
8,5	10,33	10,25	10,40	10,00	10,20	10,59	10,21	10,25	10,22	9,99
9,0	12,77	12,89	13,13	12,96	12,94	13,86	12,89	12,84	12,94	13,10
9,5	13,95	13,93	13,81	14,09	13,78	13,96	13,73	13,78	13,67	13,78
10,0	16,86	17,07	17,07	17,06	17,07	17,07	17,25	17,07	17,07	17,07
10,5	17,07	17,07	17,07	17,07	17,07	17,07	17,07	17,07	17,07	17,07
11,0	17,07	17,07	17,07	17,07	17,07	17,07	17,07	17,07	17,07	17,07

Anexo I

Tabela VII.2 - Valores obtidos para 10 (dez) curvas de ruptura realizadas na coluna experimental de troca iônica (leito com resina IMAC-555) para remoção de nitrato utilizando a água do Aquífero Dunas ó Barreiras

Tempo(h)	CNO ₃ ⁻ 1 (mg N/L) te =7,5 h-1	CNO ₃ ⁻ 2 (mg N/L) te =7,5 h-1	CNO ₃ ⁻ 3 (mg N/L) te =7,5 h-1	CNO ₃ ⁻ 4 (mg N/L) te =7,5 h-1	CNO ₃ ⁻ 5 (mg N/L) te =7,5 h-1	CNO ₃ ⁻ 6 (mg N/L) te =7,5 h-1	CNO ₃ ⁻ 7 (mg N/L) te =7,5 h-1	CNO ₃ ⁻ 8 (mg N/L) te =7,5 h-1	CNO ₃ ⁻ 9 (mg N/L) te =7,5 h-1	CNO ₃ ⁻ 10 (mg N/L) te =7,5 h-1
0,2	3,36	3,33	3,31	3,31	3,30	3,31	3,33	3,16	3,26	4,32
1,0	3,60	3,58	3,73	3,56	3,55	3,60	4,63	3,62	3,41	3,39
1,5	3,78	3,78	3,73	3,75	3,71	3,83	3,82	3,87	3,78	3,76
2,0	3,98	4,05	3,99	4,00	3,98	4,08	4,10	4,10	4,90	4,04
2,5	4,31	5,10	4,30	4,32	4,22	4,27	4,12	4,17	4,22	4,30
3,0	4,29	4,31	4,27	5,15	4,30	4,22	4,27	4,33	4,30	4,35
3,5	4,57	4,49	4,47	4,42	5,14	4,44	4,54	4,62	4,49	4,52
4,0	4,91	4,96	4,93	4,96	4,94	4,91	5,77	4,88	4,94	4,94
4,5	6,07	5,48	5,40	5,36	5,46	5,53	5,56	5,51	5,53	5,44
5,0	5,91	5,98	6,62	5,88	5,77	5,85	5,69	6,00	5,80	5,85
5,5	8,31	8,25	9,52	8,22	8,33	8,41	8,22	8,42	8,36	8,29
6,0	8,83	8,78	8,78	8,80	8,67	8,76	8,82	8,71	8,65	8,62
6,5	11,16	11,00	11,07	11,16	11,13	11,04	6,16	11,16	11,11	11,13
7,0	15,00	15,21	14,98	14,98	14,96	14,96	14,89	15,11	15,11	15,22

Anexo I

Tabela VII.3 - Valores obtidos para 10 (dez) curvas de ruptura realizadas na coluna experimental de troca iônica (leito com resina IMAC-555) para remoção de nitrato utilizando a água do Aquífero Dunas ó Barreiras

Tempo(h)	CNO ₃ ⁻ f(t) (mg N/L) te =5,0 h ⁻¹	CNO ₃ ⁻ 1 (mg N/L) te =5,0 h ⁻¹	CNO ₃ ⁻ 2 (mg N/L) te =5,0 h ⁻¹	CNO ₃ ⁻ 3 (mg N/L) te =5,0 h ⁻¹	CNO ₃ ⁻ 4 (mg N/L) te =5,0 h ⁻¹	CNO ₃ ⁻ 5 (mg N/L) te =5,0 h ⁻¹	CNO ₃ ⁻ 6 (mg N/L) te =5,0 h ⁻¹	CNO ₃ ⁻ 7 (mg N/L) te =5,0 h ⁻¹	CNO ₃ ⁻ 8 (mg N/L) te =5,0 h ⁻¹	CNO ₃ ⁻ 9 (mg N/L) te =5,0 h ⁻¹	CNO ₃ ⁻ 10 (mg N/L) te =5,0 h ⁻¹
0,2	2,00	2,00	1,89	1,98	2,02	1,93	2,00	1,98	1,97	2,00	2,23
1,0	2,33	2,22	2,27	2,81	2,25	2,33	2,30	2,20	2,27	2,32	2,36
1,5	3,40	3,65	3,39	3,36	3,33	3,32	3,36	3,35	3,32	3,46	3,45
2,0	4,03	4,01	3,98	3,98	3,89	4,39	4,02	4,00	3,96	3,99	4,04
2,5	4,25	4,24	4,77	4,23	4,21	4,12	4,12	4,24	4,22	4,22	4,16
3,0	4,50	4,59	4,47	4,49	4,84	4,39	4,44	4,44	4,47	4,42	4,46
3,5	8,53	9,21	8,47	8,42	8,43	8,49	8,46	8,52	8,47	8,49	8,37
4,0	10,36	10,28	10,24	10,23	10,21	10,29	10,34	10,31	10,30	10,27	11,12
4,5	14,09	14,03	14,05	14,00	14,07	14,13	14,22	13,95	14,02	13,78	14,32
5,0	17,06	16,99	16,94	16,88	16,99	16,96	16,88	16,82	16,84	18,37	16,96
5,5	17,07	17,02	16,98	17,00	16,89	16,86	16,96	17,04	17,89	17,03	17,00
6,0	17,07	17,04	16,96	16,88	16,99	16,98	17,88	17,02	16,84	17,00	17,07

Anexo I

Tabela VII.4 - Valores obtidos para 10 (dez) curvas de ruptura realizadas na coluna experimental de troca iônica (leito com resina IMAC-555) para remoção de nitrato utilizando a água do Aquífero Dunas ó Barreiras

Tempo(h)	CNO₃1 (mg N/L) te =4 h-1	CNO₃2 (mg N/L) te =4 h-1	CNO₃3 (mg N/L) te =4 h-1	CNO₃4 (mg N/L) te =4 h-1	CNO₃5 (mg N/L) te =4 h-1	CNO₃6 (mg N/L) te =4 h-1	CNO₃7 (mg N/L) te =4 h-1	CNO₃8 (mg N/L) te =4 h-1	CNO₃9 (mg N/L) te =4 h-1v	CNO₃10 (mg N/L) te =4 h-1
0,2	1,58	1,50	1,40	1,56	1,58	1,55	1,53	1,52	1,58	2,10
1,0	2,70	2,73	2,66	2,63	2,80	2,69	2,99	2,72	2,58	2,69
1,5	8,93	4,11	4,08	3,99	4,04	3,96	4,09	4,00	3,98	4,13
2,0	5,11	5,27	5,42	5,22	5,16	5,10	5,03	5,13	5,18	5,16
2,5	5,91	5,89	5,77	5,94	5,89	5,98	6,80	5,93	5,73	5,71
3,0	11,90	11,87	11,82	11,82	12,92	11,83	11,79	11,77	11,91	11,89
3,5	14,73	15,97	14,54	14,50	14,60	14,62	14,80	14,69	14,65	14,67
4,0	18,77	16,89	16,88	16,78	16,98	16,86	16,67	16,96	16,91	16,88
4,5	16,87	16,93	17,08	16,91	17,07	18,86	17,04	16,86	17,00	17,03
5,0	17,07	17,08	17,63	17,11	16,99	16,96	16,89	16,92	17,06	17,00

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)