



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIAS E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES

MARCELA FERREIRA MARQUES DE OLIVEIRA

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E RADIOQUÍMICA EM REJEITOS DERIVADOS
DA DESSALINIZAÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA EM PERNAMBUCO**

Recife

2023

MARCELA FERREIRA MARQUES DE OLIVEIRA

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E RADIOQUÍMICA EM REJEITOS DERIVADOS
DA DESSALINIZAÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA EM PERNAMBUCO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologias e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor em Tecnologias Energéticas e Nucleares.

Área de concentração: Dosimetria e Instrumentação Nuclear.

Orientador: Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior.

Coorientador: Prof. Dr. Josimar Gurgel Fernandes.

Recife

2023

Catálogo na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

O48c

Oliveira, Marcela Ferreira Marques de.

Caracterização química e radioquímica em rejeitos derivados da dessalinização da água subterrânea em Pernambuco / Marcela Ferreira Marques de Oliveira. – 2023.

109 f.: il., fig., tab.

Orientador: Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior.

Coorientador: Prof. Dr. Josimar Gurgel Fernandes.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Recife, 2023.

Inclui referências e apêndice.

1. Energia nuclear. 2. Dessalinização. 3. Osmose reversa. 4. Metais. 5. Radioquímica. 6. Rejeito de dessalinização. I. Santos Júnior, José Araújo dos (Orientador). II. Fernandes, Josimar Gurgel (Coorientador). III. Título.

UFPE

612.01448 CDD (22. ed.)

BCTG/2023-265

MARCELA FERREIRA MARQUES DE OLIVEIRA

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E RADIOQUÍMICA EM REJEITOS DERIVADOS
DA DESSALINIZAÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA EM PERNAMBUCO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologias e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de concentração: Dosimetria e Instrumentação Nuclear.

Aprovada em: 31/07/2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Profa. Dra. Zahily Herrero Fernández (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Prof. Dr. Ariosto Teles Marques (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Profa. Dra. Josineide Marques do Nascimento Santos (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela força, sabedoria, persistência e saúde por mais esta conquista.

Agradeço aos meus pais, Edson Marques de Oliveira e Valéria Ferreira de Oliveira, que me conduziram e fizeram parte de tudo que sou, conquistei e conquistarei. Aos meus irmãos Roberta Marques, Catarine Marques, Marques Júnior e Cristiane Cruz pela paciência e companheirismo nessa jornada.

Aos meus orientadores, Professor Araújo dos Santos Júnior e Josimar Gurgel Fernandes, pelo incentivo a continuar nessa jornada acadêmica, disponibilizando seu tempo para o desenvolvimento da pesquisa e crescimento pessoal.

Aos professores do Grupo de Estudo em Radioecologia (RAE), Professor Romilton e professora Mariana, que sempre se disponibilizaram para ajudar na pesquisa.

Aos amigos do RAE, que fizeram parte da minha construção pessoal e desenvolvimento do conhecimento, Alberto, Ariosto, Andrey, Nilson, Maria Rita, Rodrigo, Otávio, Marvic, Josineide, Zahily, Danusa, Julieta, Lino, Felipe, Suzana, Leandro, Robert e Yinusa.

Ao Instituto Agrônomo de Pernambuco (IPA), pela disponibilização do laboratório de análise de água para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Instituto Nacional do Semiárido (INSA), que foi essencial para obtenção dos dados de metais e pela parceria firmada, possibilitando a continuação do desenvolvimento científico.

A Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e ao Departamento de Energia Nuclear, que foram a minha segunda casa nesse período e a base para minha evolução científica.

Aos funcionários do DEN, seu Edmilson, dona Lia, Josenildo, que sempre mantiveram um clima agradável e harmônico durante minha jornada no departamento.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), sob o processo nº. 88882.379364/2019-01, pelo apoio financeiro.

E a todos aqueles que fizeram parte dessa minha jornada e contribuíram para mais essa evolução na minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

A dessalinização é uma prática adotada no mundo inteiro e vem se desenvolvendo fortemente como alternativa à escassez iminente de água. No Brasil, a dessalinização por osmose reversa, tem sido essencial para suprir as necessidades do semiárido. Essas regiões são fortemente afetadas pelas secas e baixa disponibilidade de recursos hídricos superficiais. Outra alternativa são os recursos hídricos subterrâneos encontrados na região, no entanto, é importante mencionar que essas fontes apresentam um alto teor de sais devido ao contato com rochas cristalinas. O Programa Água Doce do Governo Federal (PAD) implementou um projeto de instalação de dessalinizadores como forma de benefício social, econômico e ambiental, levando em consideração não apenas a produção de água potável para população, mas também o gerenciamento adequado do rejeito derivado do processo. É por este motivo que o objetivo desta pesquisa consistiu em monitorar parâmetros físico-químicos e metais na água bruta, dessalinizada e no rejeito, como também avaliar radiometricamente os produtos do processo de dessalinização, buscando a caracterização química e radioquímica das águas do município Riacho das Almas, no agreste pernambucano. Os dados analisados mostraram uma eficiência de até 99,83% na remoção de alguns elementos contaminantes, em comparação com a água bruta, porém, apresentou certa ineficiência na remoção do Na^+ . Em termos de potabilidade, as águas dessalinizadas do município de Riacho das Almas estão em conformidade com a portaria nº 888/2021 do Ministério da Saúde quanto aos parâmetros analisados, exceto a amostra P10, cujo teor de sólidos totais dissolvidos está acima do nível permitido. Em relação ao rejeito, de acordo com a aplicação do PAD, os elementos analisados foram comparados com os limites determinados pelas resoluções nº 357 e 396 do CONAMA, como avaliação preliminar para as possíveis aplicações. Dentre os elementos analisados, boa parte está em conformidade normativa, exceto NO_2^- , Ag, Cd, Cu e Ni, para aplicação na aquicultura, Cd na irrigação e Cd e Mn na dessedentação animal, o que implica na necessidade de ampliar o estudo para identificação da fonte que impacta na alta concentração. Também foi identificado alto risco de salinização e sodificação do solo, caso a água do rejeito seja utilizada para irrigação. Medidas radiométricas foram realizadas nas amostras de água dessalinizada e do rejeito derivado. Como resultados radioquímicos, em termos de potabilidade, apenas o P05 atingiu o limite máximo permitido para ^{226}Ra , com valor de $1,03 \pm 0,05 \text{ Bq.L}^{-1}$. Em relação ao rejeito, a caracterização hidrogeoquímica teve forte correlação na presença de isótopos de ^{226}Ra e ^{228}Ra . Os maiores valores de Ra foram identificados em águas onde os íons concorrentes Ca^{+2} e Mg^{+2} tiveram maior contribuição. As concentrações de ^{226}Ra

no rejeito variaram de $0,44 \pm 0,04 \text{ Bq.L}^{-1}$ a $11,25 \pm 0,18 \text{ Bq.L}^{-1}$, já para o ^{228}Ra , as variações ficaram entre $0,08 \pm 0,06 \text{ Bq.L}^{-1}$ a $0,37 \pm 0,04 \text{ Bq.L}^{-1}$. Pelos resultados obtidos, existe a necessidade da monitoração do rejeito da dessalinização, sua aplicação e destinação final, considerando que podem representar impactos ao meio ambiente, além de serem considerados NORM em termos de radioatividade ambiental.

Palavras-chave: dessalinização; osmose reversa; metais; radioquímica; rejeito de dessalinização.

ABSTRACT

Desalination is a practice adopted worldwide and has been strongly developed as an alternative to the imminent scarcity of water. In Brazil, reverse osmosis desalination has been essential to meet the needs of the semi-arid region, whose regions are strongly affected by droughts and low availability of surface water resources, however underground water resources are found in this region, with high salt content, due to contact with crystalline rocks. The Federal Government's Água Doce Program (PAD) implemented a project to install desalination plants as a form of social, economic and environmental benefit, taking into account not only the production of drinking water for the population, but also the proper management of waste derived from the process. The objective of this research consisted of monitoring physical-chemical parameters and metals in raw, desalinated and waste water, as well as radiometrically evaluating the products of the desalination process, seeking the chemical and radiochemical characterization of the waters of the municipality of Riacho das Almas, in the rural region of Pernambuco. The analyzed data showed an efficiency of up to 99.83% in the removal of some contaminating elements, in comparison with raw water, however, it showed some inefficiency in the removal of Na⁺. In terms of potability, the waters of the municipality of Riacho das Almas are in accordance with Ordinance No. 888/2021 of the Ministry of Health regarding the analyzed parameters, except for sample P10, whose total dissolved solids content is above the permitted level. Regarding the waste, according to the application of the PAD, the analyzed elements were compared with the limits determined by CONAMA Resolutions n° 357 and 396, as a preliminary evaluation for possible applications. Among the elements analyzed, a good part complies with regulations, except for NO⁻², Ag, Cd, Cu and Ni, for application in aquaculture, Cd in irrigation and Cd and Mn in animal watering, which implies the need to expand the study to identify the source that impacts the high concentration. A high risk of soil salinization and sodification was also identified if the waste water is used for irrigation. Radiometric measurements were performed on samples of desalinated water and derived waste. As radiochemical results, in terms of potability, only P05 reached the maximum limit allowed for ²²⁶Ra, with a value of 1.03 ± 0.05 Bq.L⁻¹. Regarding the tailings, the hydrogeochemical characterization had a strong correlation in the presence of ²²⁶Ra and ²²⁸Ra isotopes. The highest Ra values were identified in waters where the competing ions Ca⁺² and Mg⁺² had a greater contribution. For ²²⁶Ra, the concentrations in the waste ranged from 0.44 ± 0.04 Bq.L⁻¹ to 11.25 ± 0.18 Bq.L⁻¹, while for ²²⁸Ra, the variations were between 0.08 ± 0.06 Bq.L⁻¹ to 0.37 ± 0.04 Bq.L⁻¹. Based on the

results obtained, there is a need to monitor the desalination waste, its application and final destination, considering that they may represent impacts on the environment, in addition to being considered NORM in terms of environmental radioactivity.

Keywords: desalination; reverse osmosis; metals; radiochemistry; desalination waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Distribuição de água doce no planeta.	18
Figura 2 -	Dessalinização no mundo com base no tipo de água de alimentação.	19
Figura 3 -	Esquema do princípio básico da dessalinização.	20
Figura 4 -	Capacidade total mundial instalada por tecnologia de dessalinização.	22
Figura 5 -	Custos de operação relativo as tecnologias de osmose inversa (OR), destilação multiefeitos (MSF) e destilação multiestágios (MED).	22
Figura 6 -	Esquema simplificado do processo de osmose reversa.	24
Figura 7 -	Esquema de membrana em espiral para osmose reversa.	24
Figura 8 -	Desenho esquemático da purificação de água por osmose reversa.	25
Figura 9 -	Tratamentos para evitar à descarga direta do concentrado da osmose reversa.	26
Figura 10 -	Eventos de seca no Brasil por região geográfica no período de 2015 a 2017.	28
Figura 11 -	Número de pessoas afetadas e eventos de seca no período de 2015 a 2017.	29
Figura 12 -	Vias de transferência dos radionuclídeos primordiais e seus descendentes.	37
Figura 13 -	Fluxograma estrutural das normativas nacionais utilizadas.	39
Figura 14 -	Esquema representativo dos principais componentes de um AAS.	42
Figura 15 -	Esquema representativo dos principais componentes de um ICP-MS.	43
Figura 16 -	Esquema de um sistema HPGe.	44
Figura 17 -	Mapa do município de Riacho das Almas.	47
Figura 18 -	Distribuição dos poços coletados no município de Riacho das Almas.	48
Figura 19 -	Fluxograma estrutural da pesquisa.	50
Figura 20 -	Fluxograma metodológico para determinação da dureza total.	55
Figura 21 -	Figura esquemática do acondicionamento das amostras após a precipitação.	60
Figura 22 -	Diagrama ternário baseado na classificação de Piper para os grupos de água.	73
Figura 23 -	Concentração de ^{226}Ra e ^{228}Ra na água dessalinizada e rejeito.	76
Figura 24 -	Imagem dos tanques para piscicultura do município de Riacho das Almas.	79
Figura 25 -	Distribuição dos dados para Ag, Cd, Cu e Ni entre os poços para água de rejeito de acordo com os limites determinados pelo CONAMA para aplicação na aquicultura.	81
Figura 26 -	Distribuição dos dados para Fe e Mn para água de rejeito, de acordo com os limites determinados pelo CONAMA, para aplicação na aquicultura.	82
Figura 27 -	Distribuição dos dados de pH e nitrito da água de rejeito de acordo com os limites determinados pelo CONAMA para aplicação na irrigação.	83
Figura 28 -	Distribuição dos dados de sólidos totais dissolvidos em comparação aos limites definidos pelo CONAMA (a) e REICHHART (b) para aplicação na	84

	irrigação.	
Figura 29 -	Classificação da água de rejeito para os poços do município de Riacho das Almas segundo critérios do <i>United States Salinity Laboratory</i> .	87
Figura 30 -	Distribuição dos dados para Cu, Fe, Mn e Cd para água de rejeito, de acordo com os limites determinados pelo CONAMA, para aplicação na irrigação.	89
Figura 31 -	Distribuição dos dados para NO ₂ , Cd, Cu e Mn, para água de rejeito, de acordo com os limites determinados pelo CONAMA, para dessedentação animal.	91
Figura 32 -	Relação de adequação do teor de sais da água de rejeito para uso na dessedentação de animais.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação das águas de acordo com o CONAMA.	31
Tabela 2 -	Valores máximos permissíveis dos parâmetros para reutilização de efluentes segundo o CONAMA.	40
Tabela 3 -	Energias gama relevantes para determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra por espectrometria gama.	45
Tabela 4 -	Condições para coleta e preservação das amostras de água para análise.	51
Tabela 5 -	Relações entre alcalinidade e pH.	52
Tabela 6 -	Determinação da presença de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos através dos valores de alcalinidade parcial e total.	53
Tabela 7 -	Limites de detecção, quantificação e fluxo do nebulizador utilizado na determinação dos metais.	57
Tabela 8 -	Condições de operação utilizadas na determinação dos metais.	57
Tabela 9 -	Informações das fontes radioativas utilizadas para calibração em energia do HPGe-Be.	58
Tabela 10 -	Dados utilizados para determinação de eficiência para ^{226}Ra e ^{228}Ra .	59
Tabela 11 -	Dados de monitoração físico-químicos para água bruta, dessalinizada e rejeito.	65
Tabela 12 -	Dados de monitoração dos metais essenciais na água bruta, dessalinizada e rejeito.	68
Tabela 13 -	Eficiência dos dessalinizadores quanto a rejeição de sais pela membrana.	71
Tabela 14 -	Percentual de recuperação química do Ba para rejeito e água dessalinizada.	75
Tabela 15 -	Atividade específica para ^{226}Ra e ^{228}Ra no rejeito e água dessalinizada.	75
Tabela 16 -	Classificação das águas de rejeito conforme portaria n° 357 do CONAMA.	80
Tabela 17 -	Classificação das águas para fins de irrigação.	84
Tabela 18 -	Classificação para água de irrigação <i>United States Salinity Laboratory</i> .	85
Tabela 19 -	Dados para classificação da água de rejeito para fins de irrigação.	86

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	JUSTIFICATIVA	16
1.2	OBJETIVO GERAL	16
1.2.1	Objetivos específicos	17
2	REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1	DISTRIBUIÇÃO DE ÁGUA NO MUNDO E O MERCADO DA DESSALINIZAÇÃO	18
2.2	TECNOLOGIAS DE DESSALINIZAÇÃO	20
2.2.1	Tecnologia por membrana - Osmose Reversa	23
2.3	REJEITO DE DESSALINIZAÇÃO	25
2.4	DISPONIBILIDADE HÍDRICA E A DESSALINIZAÇÃO NO BRASIL	28
2.5	REJEITO E POSSÍVEIS APLICAÇÕES NO SEMIÁRIDO BRASILEIRO	31
2.6	CARACTERIZAÇÃO DO CORPO HÍDRICO	33
2.6.1	Parâmetros físico-químicos	34
2.6.2	Metais em águas subterrâneas	35
2.6.3	Radioatividade natural em águas subterrâneas	36
2.7	PADRÕES NORMATIVOS	38
2.8	MÉTODOS ANALÍTICOS	41
2.8.1	Espectrometria Atômica	41
2.8.2	Espectrometria gama	43
3	MATERIAL E MÉTODOS	47
3.1	ÁREA DE ESTUDO	47
3.2	ESTRUTURAÇÃO DA METODOLOGIA	49
3.3	COLETA, PRESERVAÇÃO E PREPARO DAS AMOSTRAS	50
3.4	DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	51
3.4.1	Medidas <i>in situ</i>	51
3.4.2	Medidas no laboratório	52
3.4.2.1	Alcalinidade	52
3.4.2.1.1	<i>Titulação das amostras</i>	52
3.4.2.2	Dureza total	53
3.4.2.2.1	<i>Solução de padronizada de EDTA a 0,02 M</i>	53
3.4.2.2.2	<i>Solução tampão com pH 10</i>	54
3.4.2.2.3	<i>Indicadores: Preto de Eriocromo T</i>	54
3.4.2.2.4	<i>Titulação das amostras</i>	54
3.4.2.3	Nitrito	55

3.5	DETERMINAÇÃO DE METAIS	56
3.6	DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DE ^{226}Ra E ^{228}Ra	57
3.6.1	Parâmetros operacionais	58
3.6.2	Análise das amostras	59
3.7	AVALIAÇÃO DOS SISTEMAS DE DESSALINIZAÇÃO	61
3.8	ANÁLISE DOS RESULTADOS	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS GRUPOS DE ÁGUA E PARÂMETROS DE POTABILIDADE	63
4.2	CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DO MUNICÍPIO DE RIACHO DAS ALMAS	72
4.3	CARACTERIZAÇÃO RADIOQUÍMICA DAS ÁGUAS DO MUNICÍPIO DE RIACHO DAS ALMAS	74
4.4	POSSÍVEIS APLICAÇÕES DO REJEITO	78
4.4.1	Aplicações na aquicultura	79
4.4.2	Aplicações na irrigação	82
4.4.2.1	Parâmetros físico químicos	83
4.4.2.2	Metais essenciais, tóxicos e radioativos	88
4.4.3	Aplicações na dessedentação animal	90
5	CONCLUSÃO	93
6	TRABALHOS FUTUROS	94
	REFERÊNCIAS	95

1 INTRODUÇÃO

A superfície da terra é composta por 70% de água, sendo somente 2,5% correspondente à água doce. O aumento da demanda por água doce, devido ao crescimento populacional e a industrialização, tem causado a deficiência desse recurso. Como solução a esse problema, as águas subterrâneas se tornaram a fonte mais importante de abastecimento, desempenhando um papel vital na produção agrícola, redução da pobreza, sustento ambiental e desenvolvimento econômico (SING; HUSSIAN, 2016; REZAEI *et al.*, 2019). Como exemplo, pode ser citado o aquífero Guarani, que corresponde a uma das maiores reservas de água doce subterrânea localizada na América do Sul, sendo 61,65% localizado em território brasileiro (VILLAR, 2023).

O Brasil, de acordo com a OMS (Organização Mundial de Saúde), é um país privilegiado em termos de recursos hídricos superficiais, pois possui cerca de 12% da água doce que escorre na superfície do planeta (SUASSUNA, 2004). Porém, devida à distribuição desigual deste recurso, existem regiões que são fortemente marcadas pelas secas, como é o caso do semiárido nordestino, levando a exploração dos recursos subterrâneos como forma de compensar os valores reduzidos de disponibilidade hídrica. Como grande parte do território está situado sobre rochas cristalinas (51% da área total do Nordeste), o contato no subsolo, entre a água e esse tipo de rocha, leva a um processo de salinização das águas, sendo este um dos maiores problemas que impedem sua utilização direta (SOARES *et al.*, 2006).

Programas do Governo Federal foram desenvolvidos com o intuito de implantar dessalinizadores por osmose reversa na região do semiárido, como solução à salinização gerada pelas características geológicas da região, convertendo-se no método mais usado no nordeste brasileiro. Características específicas destes dessalinizadores contribuem para o seu uso, pois é uma técnica simples e robusta, possui baixos custos de instalação e operação, e apresenta vantagens como o baixo consumo energético e a pouca mão-de-obra necessária na operação. Além disso, é possível trabalhar com baixos volumes de água bruta e obter elevada taxa de recuperação e conseqüentemente, produzir água de excelente qualidade (QUIST-JENSEN; MACEDONIO; DRIOLI, 2015).

Os sistemas de osmose reversa se baseiam na aplicação de pressão contra um conjunto de membranas semipermeáveis, conduzindo o fluxo de água de um meio hipertônico para o hipotônico, produzindo água potável, livre de sais, e a água de rejeito, onde os sais e contaminantes ficam concentrados (QUIST-JENSEN; MACEDONIO; DRIOLI, 2015). A

contaminação das águas subterrâneas por metais pesados e radionuclídeos têm se tornado um dos problemas ambientais mais relevantes, sendo objeto de estudo de pesquisadores ao redor do mundo (CARLOS, 2017; CHATURVEDI *et al.*, 2019; XING *et al.*, 2019;).

Espera-se que a água subterrânea tratada pelos dessalinizadores torne-se potável, isenta de impurezas e bactérias, atendendo a todos os parâmetros de potabilidade aprovados pela Portaria nº 888 de 2021 do Ministério da Saúde, que dispõem sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Contudo, algumas regiões do semiárido brasileiro, como é o caso do município de Riacho das Almas em Pernambuco, não possui nenhum tratamento e análise da qualidade da água que garanta a adequação aos padrões de potabilidade definidos pelo Ministério da Saúde.

De acordo com o Programa do Governo Federal, os rejeitos provenientes do processo de dessalinização são comumente destinados para atividades domésticas, aquicultura, irrigação de plantas e dessedentação animal (PAD, 2012). Contudo, caso existam contaminantes na água bruta, eles serão concentrados no rejeito, e o reuso destes sem uma correta caracterização e tratamento, poderá promover danos ao meio ambiente e à saúde dos seres humanos (NEVES *et al.*, 2016).

No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), estabeleceu valores limites do teor de metais para efluentes destinados para reuso, contudo, não prevê limites quanto à concentração de radionuclídeos naturais, o que mostra o diferencial desta pesquisa, pois servirá de base para análise destes elementos na matriz em estudo.

Devido à importância da água na existência e manutenção da vida, e sabendo que cerca de 80% das doenças causadas aos seres humanos provém desta fonte, a quantificação de metais pesados e radionuclídeos naturais nas águas de consumo da população do semiárido brasileiro, em específico no município de Riacho das Almas em Pernambuco, é necessária, assim como, a caracterização dos rejeitos provenientes do processo de dessalinização, pois representa uma forma eficiente de garantir a destinação correta destes efluentes tanto para garantia da saúde humana quanto para proteção ambiental (SING; HUSSIAN, 2016).

1.1 JUSTIFICATIVA

O estado de Pernambuco possui mais de 88% do seu território no semiárido, apresentando composição geológica com mais de 80% de rochas do tipo cristalinas (ANA, 2018). O município de Riacho das Almas está localizado no Agreste pernambucano e está limitado pelos municípios de Surubim, Frei Miguelinho, Caruaru, Cumarú e Bezerros. É abastecido em grande parte pelas águas subterrâneas, sendo uma das maiores áreas com dessalinizadores implantados para redução da deficiência hídrica no estado.

O Serviço Geológico do Brasil apresentou um diagnóstico do município que resultou na importância dos dessalinizadores para a melhoria da qualidade da água utilizada para o abastecimento comunitário na região, para a redução dos riscos à saúde atualmente existente, e consequente, adequação aos padrões de potabilidade para o uso da água (CPRM, 2005). Esta problemática incentiva o desenvolvimento da pesquisa no que diz respeito à avaliação da água após o processo de dessalinização, pois não existe atualmente uma avaliação periódica que assegure a qualidade da água consumida pela população dessa região.

Outro ponto abordado pelo diagnóstico do CPRM é o manejo inadequado do rejeito de dessalinização no município, tornando esta pesquisa pioneira, nos estudos relacionados à caracterização deste concentrado quanto à presença de metais pesados e radionuclídeos naturais.

Por este motivo, este trabalho se fundamenta na avaliação da qualidade da água dessalinizada, consumida pela população de Riacho das Almas, na avaliação da água bruta, para determinação da eficiência dos sistemas de dessalinização, como também, na caracterização do rejeito produzido, quanto ao teor de metais e radionuclídeos naturais, na tentativa de monitorar os recursos hídricos subterrâneos do município e promover um gerenciamento sustentável destes recursos.

1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal desta tese foi realizar uma avaliação química e radioquímica da água consumida pela população do município de Riacho das Almas no estado de Pernambuco, oriunda do processo de dessalinização por osmose reversa, bem como, dos rejeitos produzidos a partir deste sistema.

1.2.1 Objetivos específicos

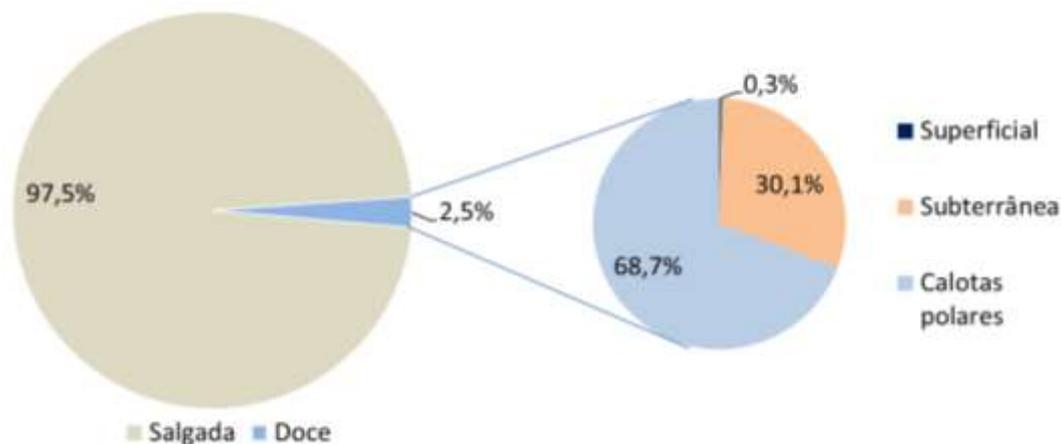
- Analisar os parâmetros físico-químicos, concentração de metais pesados e dos radioisótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra na água dessalinizada, e comparar com os limites de potabilidade estabelecidos na Portaria nº 888/2021 do Ministério da Saúde.
- Quantificar metais pesados no rejeito de dessalinização e comparar com a Resolução nº 357/2015 e nº 396/2008 do CONAMA.
- Determinar a atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas amostras de rejeito, para avaliar os impactos produzidos ao meio ambiente e a população a partir do descarte e utilização do concentrado salino.
- Avaliar a eficiência dos sistemas de dessalinização a partir da análise da água bruta e dessalinizada.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 DISTRIBUIÇÃO DE ÁGUA NO MUNDO E O MERCADO DA DESSALINIZAÇÃO

Cerca de 1,5 bilhão de pessoas no mundo têm sido afetadas com a escassez de água doce proveniente da natureza (WOO *et al.*, 2019). Aproximadamente 97% da água do planeta estão presentes nos oceanos, e os 2,5% restantes são de água doce, os quais estão distribuídos entre as calotas de gelo e glaciares no Ártico e Antártico (68,7%), as águas superficiais (0,3%) e as águas subterrâneas (30,1%), ver Figura 1 (FRANCHINI; PERDICHIZZI, 2014; MANJU; SAGAR, 2017; ABDELKAREEM *et al.*, 2018; ARAÚJO *et al.*, 2018).

Figura 1 - Distribuição de água doce no planeta.



Fonte: A Autora (2023).

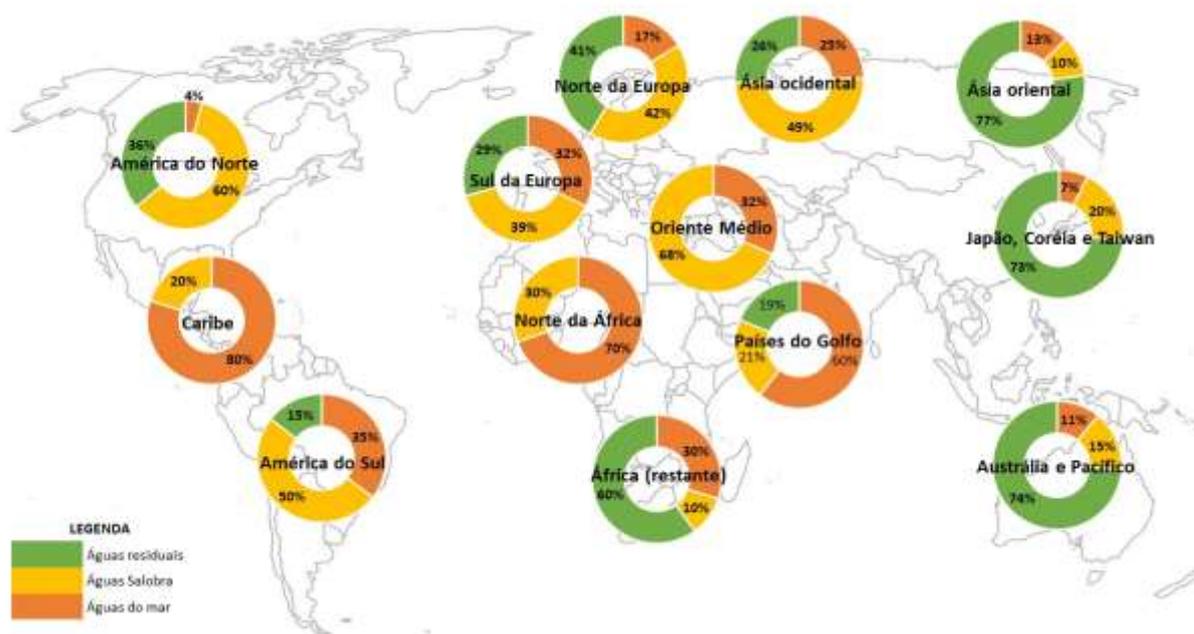
A demanda global de água doce tem perspectiva de crescimento em mais de 55% até 2050, representando um consumo de 60 bilhões de m³ por ano (SHAHZAD *et al.*, 2017). Este aumento é gerado principalmente como resultado da expansão das atividades industriais e agrícolas, juntamente com o crescimento da população e melhoria dos padrões de vida (MILETO, 2015; SHAHZAD *et al.* 2017; ARAÚJO *et al.*, 2018; MANNAN *et al.*, 2019).

A fim de atender esta crescente demanda, várias tecnologias foram desenvolvidas para a purificação das águas marinhas e salobras, pois representam uma fonte inesgotável de água disponível no mundo (MANJU; SAGAR, 2017). A este processo de purificação dá-se o nome

de dessalinização, e tem se tornando uma alternativa eficiente para minimizar a escassez mundial de água (ABDELKAREEM *et al.*, 2018, WOO *et al.*, 2019).

Atualmente, existem mais de 18.000 plantas instaladas em mais de 150 países, produzindo cerca de 38 bilhões de m³ de água doce por ano, tendo como fonte majoritária a água do mar e as águas subterrâneas, e um percentual menor gerado a partir de águas residuais, conforme ilustrado na Figura 2 (SHAHZAD *et al.*, 2017; WOO *et al.*, 2019).

Figura 2 - Dessalinização no mundo com base no tipo de água de alimentação.



Fonte: adaptado de SHAHZAD *et al.*, (2017).

Até 2030, está projetado um aumento de 54 bilhões de m³ na produção de água por ano, 40% a mais em relação a 2016 (SHAHZAD *et al.*, 2017). No âmbito mundial, 60% da água potável produzida pela dessalinização é utilizada para abastecimento público, seguida de 28% no campo industrial, e os outros 12% são aplicados em atividades como irrigação, turismo, entre outros usos. (TORRI, 2015; BURN *et al.*, 2015).

Devido à grande contribuição na produção de água doce no mundo, a dessalinização tornou-se uma ferramenta indispensável para o planejamento hidrológico de vários países (ZARZO; PRATS, 2018; WOO *et al.*, 2019). Desta forma, com o objetivo de trazer mais eficiência a este tipo de tratamento, pesquisadores vêm aprimorando os sistemas e

desenvolvendo novas tecnologias de dessalinização para aumentar a disponibilidade de água doce.

2.2 TECNOLOGIAS DE DESSALINIZAÇÃO

Diversas tecnologias estão sendo utilizadas para dessalinização de águas salgadas e salobras, pois correspondem a um total de 82% das fontes de fornecimento para os dessalinizadores (SUBRAMANI; JACANGELO, 2015; SHAZAD *et al.*, 2017).

De forma geral, todo processo de dessalinização é baseado na alimentação de uma corrente de água salina ao equipamento, seguida da aplicação de uma fonte de energia, seja ela na forma de calor, pressão ou eletricidade, dando origem a duas correntes de saída: um fluxo de água dessalinizada e uma salmoura concentrada, conforme esquematizado na Figura 3 (CLAYTON, 2015; CELI, 2017).

Figura 3 - Esquema do princípio básico da dessalinização.



Fonte: adaptado de CLAYTON (2015).

Entre as tecnologias disponíveis, algumas estão em desenvolvimento, como: osmose direta (SINGH 2015a, SHEN; HANKINS 2016, ZHENG 2017, ALTAEE *et al.*, 2018); destilação por membrana (HUSSAIN *et al.*, 2015, ZHENG 2017, ZARZO 2018, ZARE; KARGARI, 2018, ALKHUDHIRI; HILAL, 2018); deionização por capacitância (SINGH, 2005, DURKEE 2006, SINGH, 2015a, SINGH, 2015b, YOUCAI 2018), entre outras tecnologias alternativas (SUBRAMANI; JACANGELO 2015; SHENVI; ISLOOR; ISMAIL, 2015; AMY *et al.*, 2017; ANIS; HASHAIKEH; HILAL 2019). Em contrapartida, existem métodos consolidados e amplamente utilizados, como os processos termicamente acionados e

a separação por membranas (GREENLEE *et al.*, 2009, CLAYTON, 2015, CELLI, 2017, SHAHZAD *et al.*, 2017).

Os processos térmicos se baseiam no princípio da destilação. A água salina é aquecida, induzindo a troca de estado físico da água. Os sais dissolvidos, por serem relativamente não voláteis, permanecem na solução, ao passo que a água evapora. O vapor produzido sofre condensação ao passar por uma superfície fria, resultando em água doce (TORRI 2015). As tecnologias térmicas mais difundidas são a destilação multiestágios e a destilação multiefeitos (SHAZAD *et al.*, 2017, THABIT *et al.*, 2019).

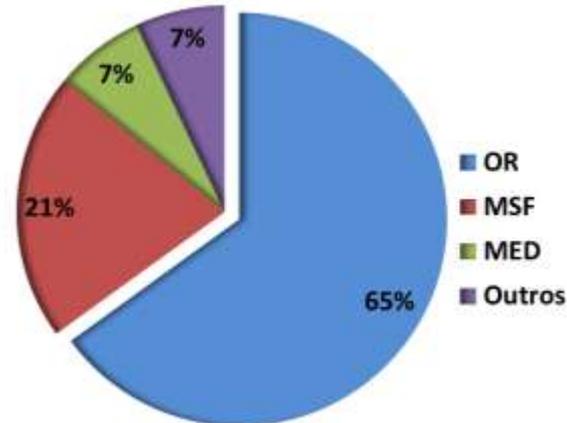
Já os processos de membrana se baseiam em um processo de filtração físico-químico, no qual é utilizada uma fonte de pressão externa para fazer com que a água atravesse uma membrana semipermeável, saindo de uma solução mais concentrada para uma solução mais diluída. Neste caso, a tecnologia mais consolidada é a osmose reversa (SUBRAMANI; JACANGELO, 2015; CAETANO; SILNA NETO, 2018).

Os países do Oriente Médio foram pioneiros no projeto e implementação das primeiras usinas térmicas de dessalinização da água do mar, que inicialmente eram mais eficientes e compactas em relação as que utilizavam separação por membranas, mas a partir dos anos 2000, os processos térmicos começaram a perder espaço para a tecnologia de membranas (TORRI 2015, QUIST- JENSEN; MACEDONIO; DRIOLI, 2015). Atualmente, os processos termicamente ativados são amplamente utilizados nos países que fazem parte do Conselho de Cooperação do Golfo (GCC), correspondendo a 56% da capacidade de dessalinização local (SHAZAD *et al.*, 2017).

Enquanto a dessalinização térmica permaneceu como a principal tecnologia no Oriente Médio, o processo por membrana corresponde atualmente a 67% da capacidade de dessalinização mundial, com exceção do GCC. Este aumento é decorrente do aperfeiçoamento do processo de membrana, o que a tornou superior aos processos térmicos em novas instalações (GREENLEE *et al.*, 2009, SUBRAMANI; JACANGELO, 2015), e com perspectiva crescente sobre os processos termicamente ativados até 2023 (IDA, 2018).

Analisando a quantidade de usinas de dessalinização instaladas a nível mundial, 28% correspondem a processos térmicos, com destaque para destilação multiefeitos (MSF), 21% correspondem à destilação multiestágio (MED), com 7%; em relação aos processos de membrana, 65% correspondem à osmose reversa (OR); os outros 7% restantes estão relacionados a outros processos, como representado na Figura 4 (YOUNOS; TULOU, 2005; TORRI, 2015; CLAYTON, 2015; BURN *et al.*, 2015; SHEMER; SEMIAT 2017; DARAWSHEH *et al.*, 2019).

Figura 4 - Capacidade total mundial instalada por tecnologia de dessalinização.

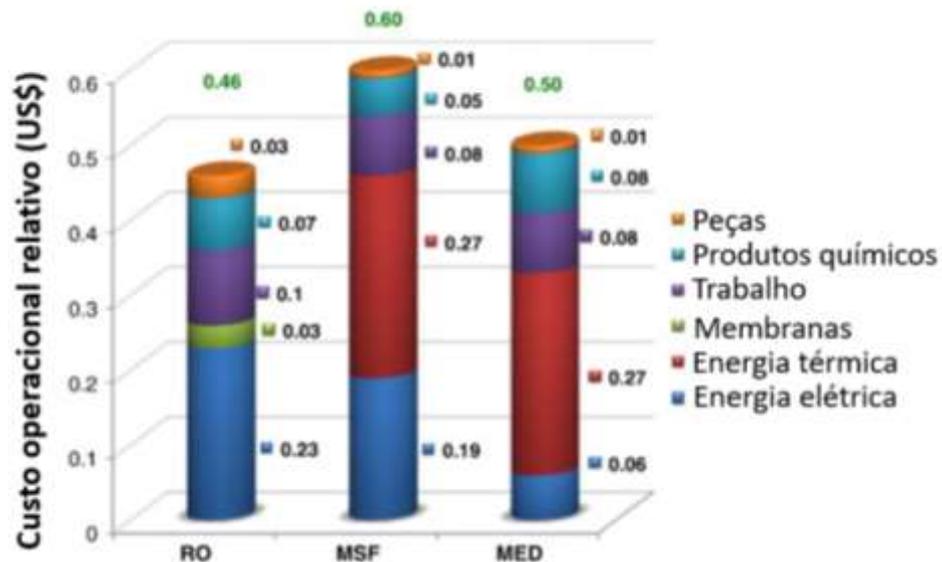


Fonte: Adaptado de BURN *et al.* (2015).

OR – Osmose Reversa; MSF – Destilação Multiestágios; MED – Destilação Multiefeitos.

Em se tratando dos custos associados aos diferentes processos de dessalinização, alguns fatores devem ser levados em consideração, como: o tamanho e tipo da planta, a fonte e a qualidade da água de entrada, a necessidade de pré-tratamento, automação e controle, condições locais, trabalhadores qualificados, custos de energia, e tempo de duração do sistema de dessalinização (BURNS *et al.*, 2015). Uma análise de custos relativos entre as tecnologias mais predominantes no mundo pode ser vista na Figura 5.

Figura 5 - Custos de operação relativo as tecnologias de osmose inversa (OR), destilação multiefeitos (MSF) e destilação multiestágios (MED).



Fonte: BURN *et al.* (2015).

O consumo de energia é um dos maiores contribuintes para o aumento do custo da produção de água, consumindo até 75,2 TWh por ano, o equivalente a 0,4% da eletricidade global (SHAZAD *et al.*, 2017, ZARZO; PRATS 2018). Ao comparar os três métodos de dessalinização mais relevantes, nota-se que o consumo de energia elétrica para a osmose reversa é superior principalmente em relação a destilação multiestágios (MED), ver Figura 5. No entanto, os processos termicamente ativados, além da energia elétrica utilizam energia térmica, o que resulta em um consumo total de energia superior a osmose inversa (BURN *et al.*, 2015).

Aliada ao consumo de energia, a dessalinização por osmose reversa não necessita de mudança de estado físico da água, como nas técnicas tradicionais de destilação, e suas plantas de dessalinização utilizam instalações menores e com maior capacidade de produção de água quando comparada as usinas térmicas convencionais, que exigem grandes instalações. Este fator tornou a osmose reversa como a tecnologia mais difundida e utilizada para dessalinização atualmente (LEE *et al.*, 2011, QUIST-JENSEN; MACEDONIO; DRIOLI, 2015, BURN *et al.*, 2015, IDA 2018, WOO *et al.*, 2019).

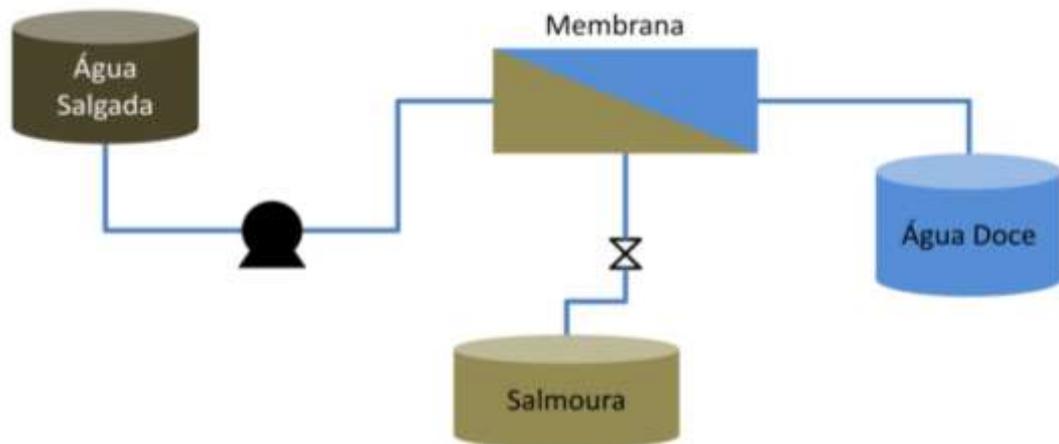
2.2.1 Tecnologia por membrana - Osmose Reversa

A dessalinização por osmose reversa ocorre a partir do bombeamento de água salgada para um conjunto de membranas, que, a partir da utilização de pressão como fonte externa, dá origem a dois produtos: água doce, também chamada de permeado, e um concentrado salino, chamado de rejeito ou salmoura, ver esquema na Figura 6 (SUBRAMANI; JACANGELO, 2015; SHENVI; ISLOOR; ISMAIL, 2015; CAETANO; SILNA NETO, 2018).

O termo “osmose reversa” é empregado pelo fato de que a pressão externa aplicada é utilizada para conduzir o fluxo de água em sentido contrário ao fluxo osmótico normal, fazendo com que o solvente migre do meio hipertônico para o meio hipotônico (COSTA, 2009; MENEZES, 2009; TORRI, 2015).

Dois aspectos são fundamentais para a dessalinização por osmose reversa: uma fonte de energia capaz de vencer o potencial osmótico da água, neste caso a pressão exercida sobre o meio hipertônico, e a qualidade da membrana que irá promover a separação entre os sais e as moléculas de água (SOARES *et al.*, 2006).

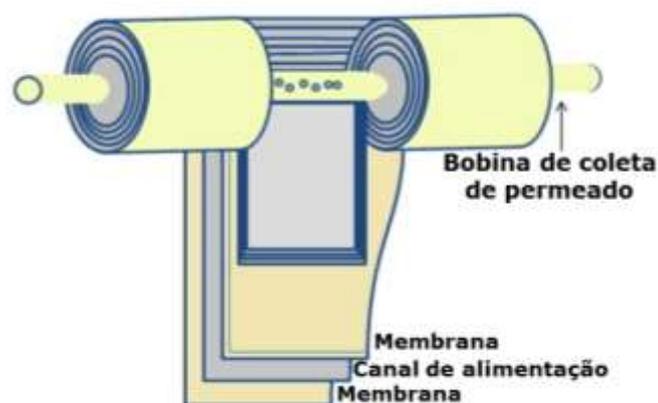
Figura 6 - Esquema simplificado do processo de osmose reversa.



Fonte: SILVA (2016).

As membranas de poliamida aromática de película fina (TFC PA) enrolada em espiral dominam o mercado de vendas da osmose reversa, com participação de 91% (LEE; ARNOT; MATTIA 2011; SHENVI; ISLOOR; ISMAIL, 2015). Sua configuração é baseada na disposição de duas membranas com seus lados ativos paralelos, separadas por um canal de alimentação, que garante a passagem uniforme da água de alimentação através da membrana. O conjunto de membranas e espaçador é enrolado em torno de um tubo perfurado, conectados a uma bobina de coleta de permeado, ver Figura 7 (SHENVI; ISLOOR; ISMAIL, 2015).

Figura 7 - Esquema de membrana em espiral para osmose reversa.

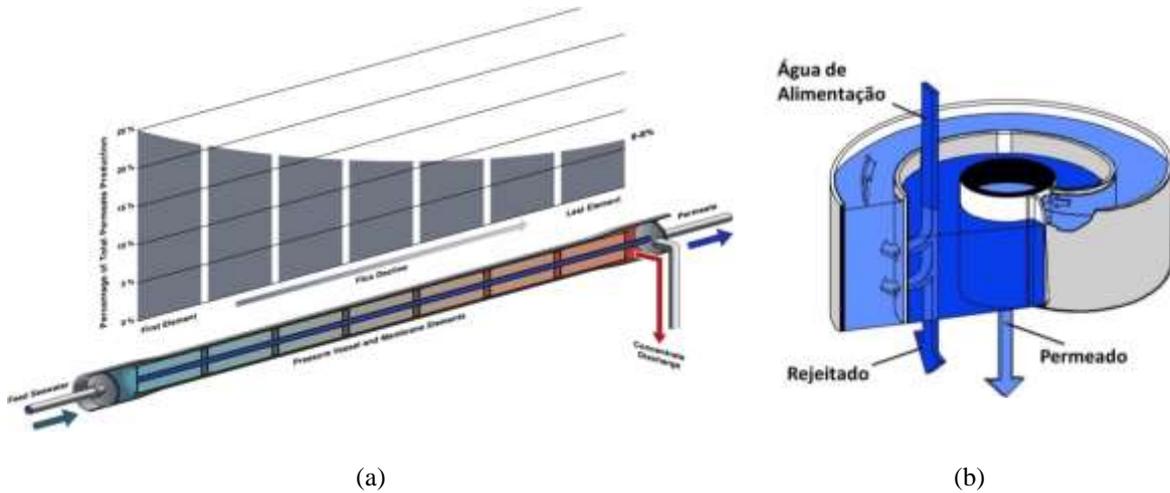


Fonte: SHENVI; ISLOOR; ISMAIL (2015).

A água de alimentação é bombeada e passa axialmente pelo módulo, ver Figura 8 (a), sendo pressionada contra as membranas. A água purificada passa da superfície da membrana para o canal do permeado em uma direção espiralada, ver Figura 8 (b), sendo recolhida no

tubo de coleta. A salmoura produzida é rejeitada e direcionada para outro depósito (SHENVI; ISLOOR; ISMAIL, 2015).

Figura 8 - Desenho esquemático da purificação de água por osmose reversa.



Fonte: VOUTCHKOV (2018).

Fonte: A autora (2023).

Um dos problemas relacionados a esta tecnologia está na presença da salmoura como um dos produtos finais do processo, pois, a osmose reversa concentra grande parte dos sais na água de rejeito, e a gestão inadequada deste concentrado pode causar sérios problemas ambientais (MISSIMER; MALIVA 2018; LIU; WENG; SHEU 2018).

2.3 REJEITO DE DESSALINIZAÇÃO

Apesar dos benefícios sociais, econômicos e de saúde pública que sustentam o desenvolvimento significativo do mercado de dessalinização, muitos desafios devem ser vencidos para garantir a melhoria da tecnologia, principalmente em relação aos possíveis impactos ambientais que podem surgir no processo de osmose reversa (MISSIMER; MALIVA 2018; WOO *et al.*, 2019; MANNAN *et al.*, 2019).

O volume de rejeito obtido no processo de recuperação de água potável pode variar de 35% a 85% do total, dependendo principalmente das características da qualidade da água de alimentação, (PÉREZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2012). Desta forma, o gerenciamento inadequado deste concentrado pode trazer impactos negativos ao meio ambiente, devido ao alto teor de sais dissolvidos, possível existência de materiais corrosivos e ácidos, podendo representar

uma séria ameaça ambiental (SHENVI; ISLOOR; ISMAIL, 2015; QUIST-JENSEN; MACEDONIO; DRIOLI, 2015; BURN *et al.*, 2015).

A redução do volume do rejeito e o descarte da salmoura são considerados um dos maiores desafios da atualidade (SHENVI; ISLOOR; ISMAIL, 2015). Para tanto, alguns fatores devem ser considerados antes da deposição final do rejeito, como as características do concentrado, nível de tratamento antes do descarte, método de disposição, volume e regulamentos ambientais (PÉREZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2012; BURN *et al.*, 2015).

O descarte da salmoura tem sido relacionado a custos significativos e a problemas ambientais (LIU; WENG; SHEU, 2018), o que levou a busca por melhor aproveitamento deste concentrado, sendo visto atualmente como um recurso potencial a ser explorado de forma rentável (PÉREZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2012; BURN *et al.*, 2015). Por consequência, novos tratamentos vêm sendo desenvolvidos para superar os problemas ambientais associados à descarga direta de concentrados da osmose reversa, ver Figura 9 (DRIOLI; ALI; MACEDONIO, 2015; MISSIMER; MALIVA 2018; WOO *et al.*, 2019).

Figura 9 - Tratamentos para evitar à descarga direta do concentrado da osmose reversa.



Fonte: PÉREZ-GONZÁLEZ *et al.* (2012).

Conforme Figura 9, a formação de sistemas híbridos pela associação da osmose reversa a outras formas de tratamento do rejeito se apresentam como meios promissores na redução de volumes da salmoura, produção de energia e recuperação mineral (ZARZO, 2018). Dentre as quais se destacam a evaporação solar (KHAN; REHMAN; AL-SULAIMAN, 2018; AHMED; HASHAIKEH; HILAL, 2019), sistemas de descarga líquida zero (SEMBLANTE *et*

al., 2018; NAYAR *et al.*, 2019; LU *et al.*, 2019) e cristalização (EDWIE; CHUNG 2013; RUIZ SALMÓN; LUIS, 2018; QUIST- JENSEN *et al.*, 2019), que de modo geral, garantem maior produção de água tratada, com a associação a sistemas de evaporação térmica da água ou com dupla dessalinização de osmose reversa, por exemplo; além disso, a redução do volume de água na salmoura permite obter um resíduo sólido de mais fácil manuseio, permitindo a recuperação de sais que podem ser importantes do ponto de vista comercial, solucionando não apenas o problema ambiental, mas agregando maior ganho econômico com a técnica de osmose reversa (PÉREZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2012; ZARZO, 2018; WOO *et al.*, 2019).

O uso crescente da água dessalinizada também incentivou o setor agrícola de forma sustentável, seja pelo uso das águas salinas tratadas ou pelo reaproveitamento dos efluentes, reduzindo a carga poluidora do meio ambiente (QUIST-JENSEN; MACEDONIO; DRIOLI, 2015). Na agricultura, o rejeito pode ser utilizado para irrigação de culturas que não são inibidas pela alta salinidade, levando em consideração, além da tolerância da cultura, propriedades hidráulicas do solo, condições meteorológicas e salinidade da água (BURN *et al.*, 2015; QUIST-JENSEN; MACEDONIO; DRIOLI, 2015; KANER *et al.*, 2017). Também pode ser utilizado como um meio ideal para o cultivo de algumas espécies de microalgas, incluindo espécies de alto valor agregado, como a *Spirulina Platensis* e *Dunaliella Salina*, que podem ser desenvolvidas em tanques de evaporação (ZARZO, 2018).

Grande parte do consumo energético utilizado na dessalinização por osmose reversa, proveniente da necessidade de uma alta pressão hidráulica como força motriz, era desperdiçada na salmoura produzida, mas, o desenvolvimento de dispositivos de recuperação de energia permite uma economia de até 60% durante a operação (WOO *et al.*, 2019).

O aquecimento global é um dos impactos ambientais bastante relevantes quando a fonte de energia utilizada na dessalinização é proveniente de combustíveis fósseis (LIOR, 2017). Contudo, estudos mostram a redução destes impactos ao utilizar fontes de energia renováveis, como eólica e solar, criando a “dessalinização verde” (GUDE, 2015; GUDE, 2016; DARAWSHEH; ISLAM; BANAT, 2019). Outra fonte alternativa de energia para a dessalinização é a chamada “dessalinização nuclear”, que é reconhecida pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, pelas siglas em inglês) como uma das fontes promissoras e mais eficiente no fornecimento de energia para produção de água doce; esta tecnologia possui projetos em desenvolvimento na Argentina, Canadá, China, Egito, Índia, República da Coreia, Marrocos, Rússia, Indonésia e Tunísia (LIOR, 2012; LIOR, 2017; KHAN *et al.*, 2017; AL-OTHMAN *et al.*, 2019).

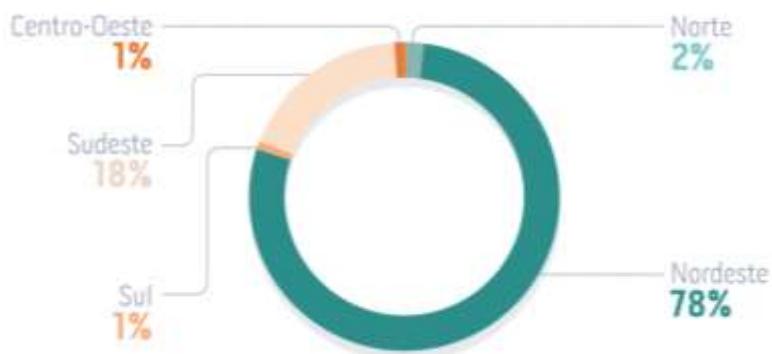
Outras técnicas vêm sendo estudadas para substituir a osmose reversa, com expectativa de melhoria do processo de dessalinização, reduzindo o consumo energético e o impacto ambiental, mas o aperfeiçoamento da técnica combinada a sistemas híbridos e fontes de energia renováveis irá assegurar a osmose reversa como a principal tecnologia de dessalinização no futuro próximo (ZARZO, 2018).

2.4 DISPONIBILIDADE HÍDRICA E A DESSALINIZAÇÃO NO BRASIL

A disponibilidade hídrica dos recursos superficiais no Brasil representa 50% dos recursos totais da América do Sul e 11% dos recursos mundiais (TUCCI; HESPANHOL; NETTO, 2001). Porém, a distribuição dessa água é extremamente desigual, 80% do total de água superficial no Brasil localiza-se na região Norte, onde vive apenas 7% da população brasileira, em contrapartida, o nordeste brasileiro, que concentra 27% da população do Brasil, possui apenas 3,3% dos recursos hídricos do país (PAZ; TEODORO; MENDONÇA, 2000; SOARES *et al.*, 2006; ANA, 2013; BRUM *et al.*, 2019).

Além da baixa disponibilidade de recursos hídricos superficiais, grande parte da região Nordeste está situada no semiárido brasileiro, que é caracterizado por baixos índices de precipitação e temperaturas elevadas durante todo o ano. Por consequência, é uma região fortemente afetada pelas secas. No período de 2015 a 2017, 78% dos eventos de seca se concentraram na região Nordeste contra apenas 2% na região Norte, ver Figura 10, com destaque para os estados do Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba e Pernambuco, que tem 88% do seu território no semiárido (ANA, 2018).

Figura 10 - Eventos de seca no Brasil por região geográfica no período de 2015 a 2017.



Fonte: ANA (2018).

A Agência Nacional de Águas (2018) apresentou um informe anual correlacionando os danos humanos ocasionados pelo número de secas e estiagem no Brasil. Em 2015, o número de pessoas afetadas foram 9,6 milhões em 931 eventos de seca. Em contrapartida, 2017 foi caracterizado como o ano mais crítico quanto aos impactos da seca na população, com 2.551 eventos, afetando 37,9 milhões de pessoas, ver Figura 11.

Figura 11 - Número de pessoas afetadas e eventos de seca no período de 2015 a 2017.



Fonte: ANA (2018).

Aproximadamente 80% das pessoas afetadas por secas em 2017 vivem na região Nordeste, com destaque para os estados da Bahia, Ceará e Pernambuco, que totalizaram 55% dos registros no país (ANA, 2018). Uma fonte alternativa para resolver a escassez de água nesta região são os recursos subterrâneos, que, segundo estudo da Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, podem ser extraídos pelo menos 19,5 bilhões de m³ de água por ano (40 vezes o volume explorado hoje), sem risco de esgotamento dos mananciais (SOARES *et al.*, 2006; MENEZES; CAMPO; COSTA, 2011).

Desta forma, a perfuração de poços representa a solução frequentemente utilizada no Nordeste, em especial nas áreas rurais e nos locais mais afastados das zonas urbanas, onde é comum o consumo da água por pessoas, animais e para irrigação na agricultura, contudo, o alto teor salino das águas, originado pelo contato com as rochas cristalinas, é um dos maiores

problemas relacionado ao uso das águas subterrâneas (MENEZES, 2009; NEVES *et al.*, 2016; CAETANO; SILVA NETO, 2018).

Como forma de solucionar o problema da salinidade e reduzir os impactos causados pela seca no interior nordestino, o mercado da dessalinização por osmose reversa vem sendo incentivado, não apenas pelo beneficiamento das pessoas que vivem nas cidades próximas a esses poços, como também pelo baixo valor do processo, quando comparada a outras técnicas existentes, tornando-se a tecnologia mais difundida no Brasil (PEIG; RAMOS, 2010; MENEZES; CAMPO; COSTA, 2011; ARAÚJO *et al.*, 2018).

Projetos do Governo Federal como o “Programa Água Boa”, desenvolvidos em 1996, foram os pioneiros a contrapor o problema da alta salinidade e fornecer água potável para as famílias a partir da dessalinização por osmose reversa (PAD, 2012). Atualmente, cerca de 3 mil dessalinizadores estão em funcionamento no semiárido brasileiro. (NEVES *et al.*, 2016).

Apesar dos benefícios para a população através da expansão da osmose reversa, um dos fatores preocupantes está relacionado aos rejeitos gerados no processo de dessalinização, pois, de acordo com as características das águas subterrâneas encontradas na região Nordeste e dependendo da configuração do equipamento de osmose reversa, 40% a 60% da água bruta processada se torna rejeito. Esses efluentes possuem altos teores salinos e um poder poluente elevado, quando tratados de forma incorreta, podem ocasionar problemas ao solo, a fauna e a flora da região (AMORIM *et al.*, 2004; MENEZES; CAMPO; COSTA, 2011; NEVES *et al.*, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2017).

A falta de gestão do concentrado salino resultou em impactos negativos ao meio ambiente durante a execução do Programa Água Boa, o que motivou o aperfeiçoamento do projeto e a transformação para o “Programa Água Doce” (PAD), que atualmente é o maior plano de dessalinização em vigor no Brasil, realizado em uma ação conjunta do Governo Federal com o Ministério do Meio Ambiente, cujo objetivo consiste em estabelecer uma política pública permanente de acesso à água de qualidade, a partir da implementação de dessalinizadores no Semiárido nordestino, visando o aproveitamento sustentável das águas subterrâneas, associados a cuidados ambientais e sociais na gestão dos sistemas de dessalinização (PAD, 2012; PAD, 2015).

Vale ressaltar que, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, o processo de osmose reversa é a melhor tecnologia disponível para remoção de partículas do urânio, rádio, alfa e beta, apresentando uma eficiência de 99% na remoção desses elementos radioativos, como também de outros contaminantes, tais como arsênio,

nitrito e contaminantes microbianos da água dessalinizada, concentrando, portanto, no rejeito (EPA, 2015; SHARMA; NAGPAL; KAUR, 2019). Desta forma, a caracterização do rejeito é a forma mais coerente de administrá-lo com eficiência, para definir a melhor opção de disposição ou reutilização, a fim de evitar a inserção desses contaminantes, que se encontram concentrados no rejeito, na cadeia alimentar dos indivíduos, afetando a saúde da população (PÉREZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2012; BURN *et al.*, 2015).

2.5 REJEITO E POSSÍVEIS APLICAÇÕES NO SEMIÁRIDO BRASILEIRO

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) define como efluentes quaisquer despejos líquidos originados de diferentes atividades ou processos, desta forma, o rejeito produzido através da osmose reversa se encaixa nesta definição, por ser gerado a partir do processo de dessalinização.

A Resolução nº 357 do CONAMA (2005) dispõe a respeito de diretrizes ambientais tanto para lançamento quanto para reaproveitamento de efluentes, permitindo avaliar a utilização de forma segura do rejeito para as diferentes finalidades. Esta normativa utiliza como base os valores de salinidade dos efluentes, classificando-os inicialmente em água doce, salobra ou salina, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação das águas de acordo com o CONAMA.

Classificação das águas	Salinidade (‰)
Doce	$\leq 0,5$
Salobras	$0,5 < \text{salinidade} < 30$
Salinas	≥ 30

Fonte: A Autora (2023).

Para cada classificação apresentada na Tabela 1, são atribuídas subcategorias com limites máximos permissíveis para parâmetros físico-químicos e orgânicos associados às possíveis formas de reuso dos efluentes. De acordo com a proposta definida pelo Programa Água Doce, o rejeito de dessalinização pode ser direcionado para aplicação na aquicultura, irrigação e dessedentação animal.

Dentre os países da América Latina, o Brasil é o segundo maior produtor de aquicultura, cuja produção passou de 172.500 toneladas no ano 2000 para aproximadamente 600.280 toneladas em 2019, sendo 80% da produção associada a tilápias, carpas e algumas espécies originárias da Amazônia (FAO, 2022).

A região Nordeste é a maior em termos de volume de produção e receitas geradas pela pesca e aquicultura, sendo a criação de tilápias a maior impulsionadora desse desenvolvimento, tornando o Brasil o quarto desenvolvedor mundial (FAO, 2022).

As tilápias se reproduzem bem em águas salobras e salgadas, são tolerantes a baixo oxigênio dissolvido, se desenvolvem em um faixa de alcalinidade e acidez ampla, e, dentro dos limites de tolerância, se adaptam a diferentes condições de qualidade da água (KUBITZA, 2000b). Estudos desenvolvidos com rejeito de dessalinização para aquicultura de tilápias vêm sendo desenvolvidos no país e demonstram a eficiência dessa prática como uma excelente alternativa a utilização do rejeito (BRITO; SILVA 2014, SOUZA, 2014, BEZERRA *et al.*, 2016, NEVES *et al.*, 2016, INÔ; DIAS, 2019).

De acordo com a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO, pelas siglas em inglês), aproximadamente 99% da nossa produção de tilápias é comercializada no Brasil, enquanto a aquicultura de camarão tem como foco principal o mercado internacional. A carcinicultura também têm se tornado uma oportunidade de aproveitamento do rejeito da dessalinização com grande impacto econômico na região Nordeste, que se destaca na produção de camarão (CAVALHEIRO, 2015).

Em relação ao uso do rejeito na irrigação e dessedentação animal uma nova resolução foi publicada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, a nº 396, que dispõe sobre a classificação e enquadramento das águas subterrâneas de acordo com as diretrizes ambientais.

Devido ao alto teor salino dos rejeitos de dessalinização por osmose reversa, o uso na irrigação deve seguir critérios rigorosos para evitar impactos ambientais maiores. No Brasil, um dos focos para a utilização deste efluente no semiárido é na irrigação de plantas halófitas, que são tolerantes a salinidade dos rejeitos, como a erva-sal (*Atriplex Nummularia*), e de plantas forrageiras, que são utilizadas para o alimento do gado, como por exemplo, o capim elefante (*Pennisetum purpureum Schum*), que vêm sendo estudado por diversos pesquisadores, assim como a aplicação para dessedentação animal (VALE; AZEVEDO, 2013; FREITAS, 2018; SANTOS *et al.*, 2019; BEZERRA *et al.*, 2019; MOURA *et al.*, 2019; BEZERRA *et al.*, 2016).

O critério para uso do rejeito de dessalinização, nas diversas aplicações, está baseado na caracterização de elementos físicos, químicos, orgânicos e inorgânicos que estejam em

conformidade normativa com as resoluções do CONAMA de acordo com as respectivas classificações.

Em relação à presença de radionuclídeos naturais nas águas de rejeito, o CONAMA não prevê valores máximos permissíveis para nenhuma das classificações. Também não foram encontrados estudos direcionados à análise e determinação da presença de radioisótopos neste tipo de matriz, mesmo sabendo que a característica salina das águas subterrâneas favorece a existência dos isótopos do rádio (SILVA, 2006).

A adequada caracterização dos efluentes e das águas, resultado do uso de dessalinizadores, possibilita o reaproveitamento dos mesmos, dentro dos padrões legislativos (PEIG; RAMOS, 2010; ZAIKA, 2018).

2.6 CARACTERIZAÇÃO DO CORPO HÍDRICO

Devido à grande pressão global sobre os recursos hídricos, práticas de gerenciamento sustentável das águas subterrâneas vêm ganhando importância no âmbito mundial (SEM, 2015). Para o correto gerenciamento das águas, é necessário levar em consideração aspectos como a localização geográfica, clima, geologia, hidrogeologia, entre outros (BASAHI; MASOUD; RAJMOHAN, 2018).

A gestão sustentável das águas subterrâneas é um dos temas constantemente evidenciado por pesquisadores, e têm recebido um significado especial, principalmente nas regiões áridas e semiáridas em consequência das chuvas irregulares, apesar da alta demanda pela falta das águas superficiais, e pela extração em excesso dos recursos subterrâneos (BASAHI; MASOUD; RAJMOHAN, 2018). Este último, quando associado ao gerenciamento inadequado do aquífero, torna-se um dos principais motivos para contaminação dos recursos subterrâneos, além de atividades antropogênicas como o uso de fertilizantes e pesticidas, nas áreas agrícolas, e a água residual não tratada ou parcialmente tratada lançada no ambiente (SING; HUSSIAN, 2016).

Grande parte das doenças que afetam os seres humanos é causada pela água (SING; HUSSIAN, 2016), desta forma, a contaminação destas se tornou uma das questões ambientais mais importantes no mundo (VATANDOOST *et al.*, 2018), reforçando a necessidade da determinação dos parâmetros de qualidade da água e seus padrões de potabilidade.

A qualidade da água é definida a partir de parâmetros físicos, químicos e biológicos, que, ao serem comparados com limites pré-estabelecidos em normas vigentes, permitem

definir o risco associado ao uso destas águas (SING; HUSSIAN, 2016; GOMES *et al.*, 2018), o que torna de fundamental importância a monitoração desse recurso.

No Brasil, o órgão regulamentador dos parâmetros de potabilidade é o Ministério da Saúde, por meio da resolução nº 888 de 2021, já em relação ao rejeito produzido durante o processo de osmose reversa, as diretrizes ambientais que estabelecem as condições padrões para lançamento e uso de efluentes é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

2.6.1 Parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos caracterizam as principais propriedades e constituintes presentes em águas subterrâneas, sendo utilizados com indicadores básicos para determinação de padrões de potabilidade para consumo (CAMPOS, 2015).

As características físico-químicas de um aquífero podem ser influenciadas pela natureza mineralógica da rocha, armazenamento da água, poluição, clima, dentre outros (MOURÃO *et al.*, 2000). Parâmetros tais como a alcalinidade, sólidos totais dissolvidos e o potencial hidrogeniônico (pH) são meios utilizados para descrever o grau de mineralização dos recursos hídricos (BEZERRA *et al.*, 2013).

O pH é considerado como um dos parâmetros mais importantes, pois influencia na solubilidade de muitos solutos. Seu valor indica a presença de íons hidrogênio na água, determinando a acidez ou a alcalinidade do meio. Determinados valores de pH podem contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos, como os metais pesados (RICARDO, 2012; CAMPOS, 2015).

A alcalinidade é um dos fatores que interferem no valor de pH, pois na água pura os íons H^+ e OH^- estão em equilíbrio, conferindo um pH neutro à solução. A alcalinidade representa a capacidade de neutralização de ácido no meio, sendo caracterizada pela soma das bases presentes na solução, portanto pode ser indicada pela massa de carbonato de cálcio por litro de água (RICARDO, 2012; CAMPOS, 2015).

O teor de sólidos totais dissolvidos (STD) na água é indicativo de possíveis danos causados à vida aquática em específico aos peixes, estando relacionado com a concentração total dos minerais dissolvidos na água. Normalmente a determinação de STD é feita através de métodos gravimétricos. A legislação brasileira prevê um limiar de 1.000 mg.L^{-1} (RICARDO, 2012; NOGUEIRA; COSTA; PEREIRA, 2015).

2.6.2 Metais em águas subterrâneas

Dentre os vários poluentes que podem afetar os recursos hídricos, os metais pesados são considerados importantes, pois são frequentemente encontrados em várias matrizes ambientais. No que diz respeito às águas subterrâneas, a contaminação por metais pesados é uma das questões ambientais mais importantes no mundo atual (KUMAR; DELSON; BABU, 2018; AGCA; KARANLIK; ODEMIS, 2014; WEN *et al.*, 2019).

A expressão “metal pesado” refere-se, em sua maioria, a elementos que possuem número atômico maior que 20 ou densidade maior que 5 g.cm^{-3} (MALAVOLTA, 1994; LIMA, 2013). Alguns metais tais como alumínio e berílio, por exemplo, não se enquadram nas descrições acima, porém, também são considerados metais pesados (LIMA 2010). Estes elementos também são considerados como “traços”, pelo fato de serem encontrados naturalmente, em pequenas concentrações nas águas, cerca de partes por milhão (MATTIAZZO-PREZOTTO, 1994; LIMA, 2010).

A dispersão dos metais pesados nas águas subterrâneas pode ocorrer naturalmente, a partir da rocha matriz, pelo aporte atmosférico e pelas chuvas. Também podem ser dispersos por atividades antrópicas, como efluentes de indústrias, uso de pesticidas e fertilizantes (KUMAR; DELSON; BABU, 2018; AGCA; KARANLIK; ODEMIS, 2014; UECHI; GABAS; LASTORIA, 2017; BASAHI; MASOUD; RAJMOHAN, 2018).

A contaminação de aquíferos por esses elementos é preocupante, pois além de serem de difícil remediação, representam graves riscos à saúde humana devido a sua toxicidade (UECHI; GABAS; LASTORIA, 2017; SHARMA; NAGPAL; KAUR, 2019; CHRISTOPHORIDIS *et al.*, 2019). Os metais pesados podem ser absorvidos e enriquecidos no organismo por consequência da persistência ambiental, sendo transmitidos ao longo da cadeia alimentar, provendo o acúmulo no meio ambiente e nos organismos vivos (BASAHI; MASOUD; RAJMOHAN, 2018; WANG *et al.*, 2019).

A ingestão de água potável contendo metais traços acima do limite recomendado pode acarretar graves problemas à saúde, variando entre doenças leves a doenças graves, como vários tipos de tumores (XING *et al.*, 2019). Alguns metais traços como Mn, Fe, Cu, Zn e Ni podem ter efeitos benéficos na vida humana, porém, quando consumidos em quantidades acima da requerida para o desempenho das funções biológicas, podem trazer sérios efeitos deletérios (FRAGA, 2005; AGCA; KARANLIK; ODEMIS, 2014; CHATURVEDI *et al.*, 2019). Em contrapartida, metais como Cd, Pb, Hg, As e Cr são considerados tóxicos mesmo

em baixas concentrações (XING *et al.*, 2019; CHATURVEDI *et al.*, 2019). Uma ressalva deve ser feita ao Cr, que em baixas doses pode ser utilizado para benefícios médicos como, por exemplo, redução do estresse, tratamento de problemas mentais e diabetes tipo 2, dessa forma, pode ser encontrado nas farmácias em concentrações na ordem de microgramas.

Devido ao forte impacto causado nas ciências biomédicas, toxicologia e química ambiental, os metais pesados ganharam, rapidamente, grande importância em estudos relacionados ao meio ambiente e a saúde humana. Dessa forma, a análise e detecção em água têm se tornando uma preocupação crescente, tendo em vista que o conhecimento dos teores de metais é fundamental para que haja o controle e monitoramento da ingestão desses elementos dentro da faixa recomendada (UECHI; GABAS; LASTORIA, 2017; BASAHI; MASOUD; RAJMOHAN, 2018; XING *et al.*, 2019).

2.6.3 Radioatividade natural em águas subterrâneas

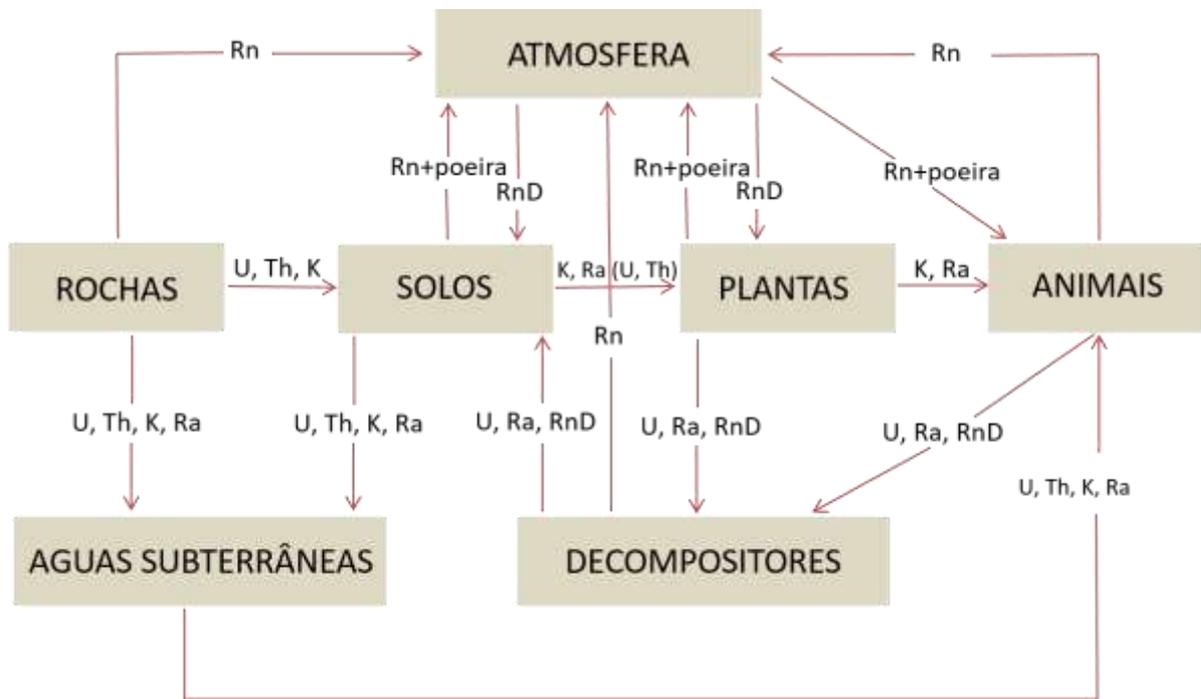
A radioatividade ambiental é oriunda da presença de átomos radioativos no ambiente, podendo ser proveniente de fontes antropogênicas, como testes, reatores e desastres nucleares, como também por fontes naturais, a partir de radionuclídeos formados na natureza, como os radionuclídeos cosmogênicos e os primordiais, que estão presentes na água, no ar e nos alimentos (IPEN, 2011; FERREIRA, 2018).

De acordo com o Comitê Científico das Nações Unidas (UNSCEAR, pelas siglas em inglês), 80% da dose média anual recebida por pessoas é devido a fontes naturais de radiação. Isso corresponde a um total de 2,4 mSv.a⁻¹ da média global de aproximadamente 3,0 mSv.a⁻¹ (WHO, 2011; IPEN, 2011).

Os Materiais Radioativos de Ocorrência Natural, conhecidos como NORM (*Naturally Occurring Radioactive Materials*), compreendem o ⁴⁰K e os radionuclídeos primordiais das séries do ²³⁵U, ²³⁸U e ²³²Th, pois estão presentes na natureza desde a formação do planeta, e possuem tempo de meia vida física longos, quando comparados a idade da terra (BAHARI *et al* 2007; WHO, 2011).

Cada série possui propriedades nucleares e químicas diferenciadas, e podem se dispersar no ambiente a partir de processos de intemperismo, transporte, deposição, entre outros (COSTA, 2016). A Figura 12 apresenta um esquema das principais vias de transferência dos radionuclídeos primordiais e seus descendentes em diferentes compartimentos do ecossistema.

Figura 12 - Vias de transferência dos radionuclídeos primordiais e seus descendentes.



Fonte: Adaptado IPEN (2011).

Conforme dados da Figura 12, os radionuclídeos podem se depositar nas águas subterrâneas a partir das rochas e do solo, dessa forma, as características do aquífero como teores de urânio e tório, propriedades geoquímicas das rochas e tempo de meia vida dos elementos, podem influenciar nas concentrações de radionuclídeos presentes nessas águas (OLIVEIRA *et al* 2001; SANTOS, 2010).

Em relação aos radionuclídeos primordiais de maior influência, quanto ao risco radiológico por ingestão, se destacam os descendentes das séries do ^{238}U e do ^{232}Th (IPEN, 2011; CARLOS, 2017), em específico o ^{226}Ra e ^{228}Ra , pois potencializam as maiores contribuições para as doses internas nos seres humanos após a ingestão através da água (OLIVEIRA *et al* 2001; FERREIRA, 2018).

O ^{222}Rn , descendente do ^{226}Ra , também vem sendo alvo das pesquisas em água, principalmente em relação a inalação. Segundo o comitê Científico das Nações Unidas para os Efeitos das Radiações Atômicas, 90% da dose atribuída ao radônio em água potável é consequência da inalação (UNSCEAR, 2000; WHO, 2011).

A ingestão de Ra pelos seres humanos tem como consequência a sua absorção nos tecidos moles e nos ossos, mas, sua retenção principal é no osso em crescimento, devido a sua similaridade química com o cálcio (COSTA, 2016). Além disso, os produtos de decaimento

de meia vida curta do ^{226}Ra e do ^{228}Ra , podem crescer até alcançar o equilíbrio secular, contribuindo para o aumento da dose de radiação no indivíduo (IPEN, 2011).

Em se tratando de água de consumo, as elevadas concentrações de U, Ra e Rn estão relacionadas às águas subterrâneas, pois possuem maior contato entre as rochas e solos, principalmente as rochas graníticas, que normalmente apresentam maiores concentrações de radioisótopos em comparação às rochas carbonáticas (FARIA, 2013; CARLOS, 2017). No Brasil, a Portaria de Consolidação nº 5 define um limiar de $1,0 \text{ Bq.L}^{-1}$ para ^{226}Ra e $0,1 \text{ Bq.L}^{-1}$ para ^{228}Ra em águas de consumo humano (PCR, 2017).

A investigação da radioatividade natural em águas subterrâneas tem sido alvo de vários pesquisadores para determinação do risco associado à saúde humana (ALMASOUD *et al.*, 2020). Desta forma, a análise e monitoração dos isótopos do rádio em água potável são relevantes para garantir tanto a segurança radiológica do indivíduo, reduzindo a contribuição dos radionuclídeos primordiais para a dose interna, bem como, para auxiliar no controle radiométrico local (MELO, 2008; LAURA; VEIGA; FRANKLIN, 2014; COSTA, 2016).

2.7 PADRÕES NORMATIVOS

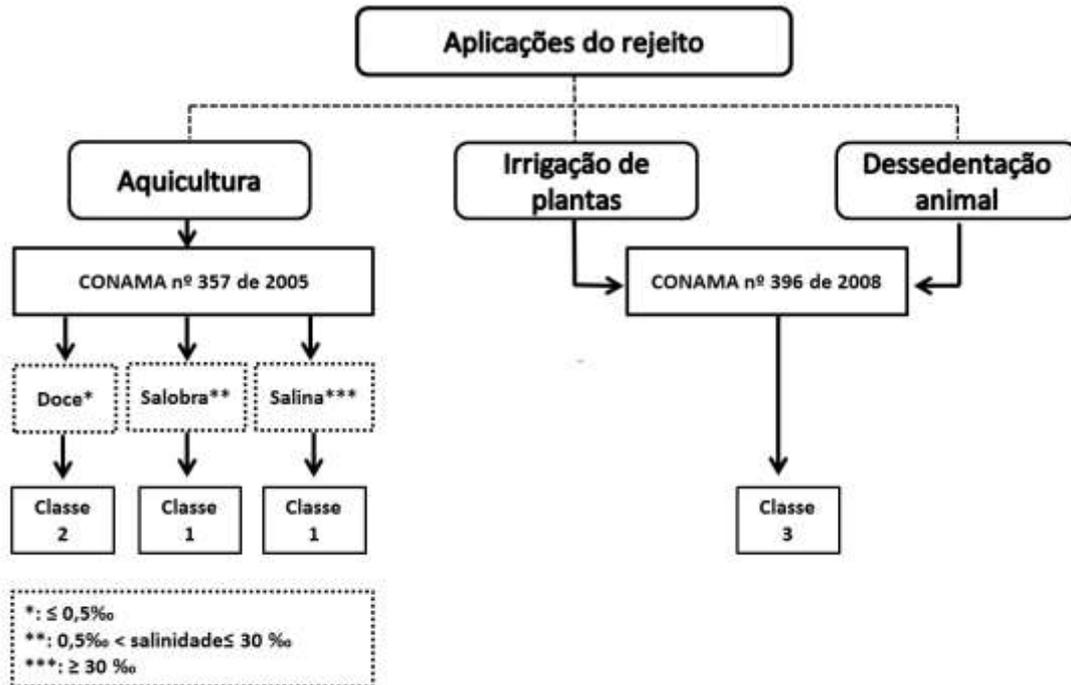
No Brasil, o órgão regulamentador da destinação e uso de efluentes, CONAMA, possui duas resoluções que tratam a respeito da reutilização da água de rejeito para diferentes atividades. De acordo com o previsto pelo PAD, as resoluções utilizadas como referência são as: n.º 357, de 2005 que prevê a destinação e aplicação de quaisquer despejos líquidos originados de diferentes atividades ou processos; e a n.º 396 de 2008, que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para enquadramento e utilização das águas subterrâneas.

A resolução n.º 357 delimita os valores máximos permissíveis para aplicação na aquicultura, irrigação de plantas e dessedentação animal, contudo, a resolução mais recente, n.º 396, estabelece limites para as duas últimas aplicações. Portanto, para fins de reutilização da água de rejeito, será utilizada a resolução n.º 357 para avaliação da aplicação na aquicultura, e a resolução n.º 396 para possíveis aplicações na irrigação de plantas e dessedentação animal.

No caso da resolução n.º 357, a aplicação depende, inicialmente, da condição de salinidade da água, classificando em água doce, para valores de salinidade menor ou igual a 0,5‰; água salobra, para água com salinidade maior que 0,5‰ e menor que 30‰; e água salina, para valores de salinidade maior ou igual a 30‰. Cada classificação possui quatro

subclasses, dentre as quais, as 2, 1 e 1 respectivamente, para a água doce, salobra e salina, correspondem a aplicação na aquicultura, conforme pode ser visto no fluxograma da Figura 13.

Figura 13 - Fluxograma estrutural das normativas nacionais utilizadas.



Fonte: A autora (2023).

Já a resolução n.º 396 possui seis diferentes classes para utilização da água subterrânea. No caso dessa pesquisa, a utilização para irrigação e dessedentação animal se enquadra na classe 3, que corresponde a água dos aquíferos com alteração da qualidade por atividade antrópica, podendo ou não exigir tratamento adequado de acordo com a aplicação.

Baseado no descrito acima e de acordo com os parâmetros normativos analisados no presente estudo, em concordância com as aplicabilidades definida pelo Programa Água Boa do Governo Federal, os valores máximos permissíveis estão apresentados na Tabela 2, bem como os parâmetros de potabilidade da água para consumo humano, que é determinado pela resolução n.º 888 de 2021 do Ministério da Saúde.

Tabela 2 - Valores máximos permissíveis dos parâmetros para reutilização de efluentes segundo o CONAMA.

Normativa:	MS: resolução n.º 888/2021	CONANA: resolução n.º 357/2005			CONANA: resolução n.º 396/2008	
Aplicação:	Consumo humano	Aquicultura			Irrigação	Dessedentação animal
Classe	-	Classe 2 (Água Doce)	Classe 1 (Água Salobra)	Classe 1 (Água Salina)	Classe 3	Classe 3
	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹
pH**	6,0 – 9,0	6,0 – 9,0	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5	6,0 – 9,0*	6,0 – 9,0*
²²⁶ Ra	1,0 [†]	-	-	-	-	-
²²⁸ Ra	0,1 [†]	-	-	-	-	-
NO ₂ ⁻	1,0	1,0	0,07	0,07	1,0	10
STD	500	500,0	-	-	500,0*	500,0*
Ag	-	0,01 ^(t)	0,005 ^(t)	0,005 ^(t)	0,05*	0,05*
Al	0,2	0,1 ^(d)	0,1 ^(d)	1,5 ^(d)	5,0	5,0
Ba	0,7	0,7 ^(t)	-	1,0 ^(t)	1,0*	1,0*
Ca	-	-	-	-	-	-
Cd	0,003	0,001 ^(t)	0,005 ^(t)	0,005 ^(t)	0,01	0,05
Cr	0,05	0,05 ^(t)	0,05 ^(t)	0,05 ^(t)	0,05*	0,05*
Cu	2,0	0,009 ^(d)	0,005 ^(d)	0,005 ^(d)	0,20	0,5
Fe	0,3	0,3 ^(d)	0,3 ^(d)	-	5,0	5,0*
K	-	-	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-	-	-
Mn	0,1	0,1 ^(t)	0,1 ^(t)	0,1 ^(t)	0,2	0,05
Na	200	-	-	-	-	-
Ni	0,07	0,025 ^(t)	0,025 ^(t)	0,025 ^(t)	10,0	1,0
Pb	0,01	0,01 ^(t)	-	-	5,0	0,1
Zn	5,0	0,18 ^(t)	0,09 ^(t)	0,09 ^(t)	2,0	24,0

Fonte: A autora (2023).

pH: potencial hidrogeniônico; NO₂⁻: nitrito; STD: sólidos totais dissolvidos; Ag: prata; Al: alumínio; Ba: bário; Ca: cálcio; Cd: cádmio; Cr: cromo; Cu: cobre; Fe: ferro; K: potássio; Mg: magnésio; Mn: manganês; Na: sódio; Ni: níquel; Pb: chumbo; Ra: rádio; Zn: zinco; (d): dissolvido; (t): total; *: dados da Resolução n.º 357 por ausência de informação na Resolução n.º 396; **: unidade adimensional; [†] dados da Portaria n.º 2914 por ausência de informação na Resolução n.º 888, a unidade de medida apresentada na tabela está em Bq.L⁻¹.

2.8 MÉTODOS ANALÍTICOS

2.8.1 Espectrometria Atômica

A determinação de metais traços em água com altas concentrações de sais é um problema analítico complexo, não apenas pelas dificuldades técnicas encontradas na composição salina, como também pela baixa concentração em que os metais são encontrados nas águas, tornando a detecção desses elementos um grande desafio.

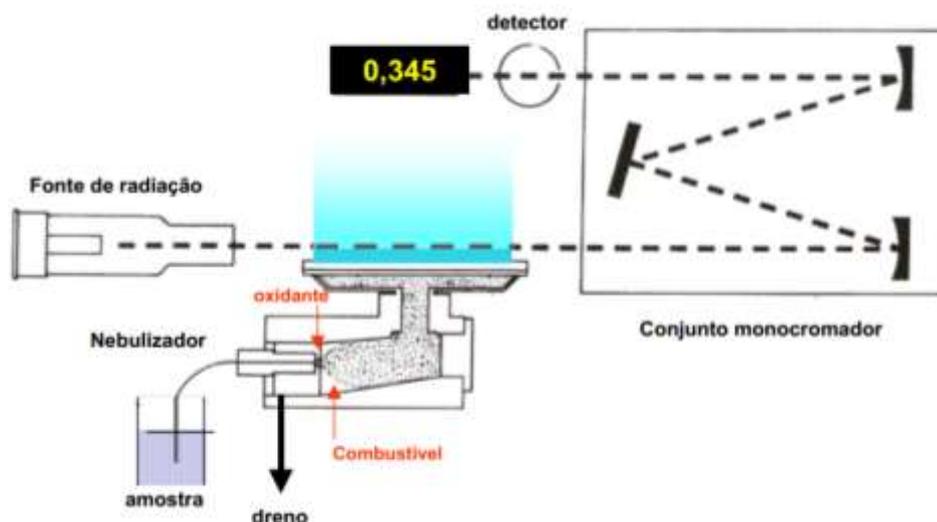
Técnicas de pré-concentração como: extração com solvente; uso de resinas de adsorção ou troca iônica; ou coprecipitação, contribuem para eliminar interferências causadas pelas matrizes e aumentar a concentração dos metais. Após esse processo, técnicas de espectrometria atômica podem ser aplicadas, cujo princípio geral consiste em decompor a amostra em átomos ou íons em uma chama, forno ou plasma (HARRIS, 2007).

Entre as técnicas de quantificação consolidadas podem ser aplicadas, a espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS, por sigla em inglês) e a Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GFAAS, por sigla em inglês) (DÍAS-ROMERO, 2006; KOMJAROVA; BLUST, 2006; TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 2006; PEREIRA *et al.*, 2009; SEGOVIA-ZAVALA *et al.*, 2011; VEJA, 2015; WOOD *et al.*, 2016).

O princípio básico da Espectrometria de Absorção Atômica consiste na transformação da amostra líquida em átomos gasosos através de fontes térmicas de excitação, podendo ser por meio de uma chama ou um forno para medir a absorção da radiação específica por átomos gasosos no estado fundamental (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004; PEREIRA, 2010).

A Espectrometria de Absorção Atômica com Chama é uma técnica utilizada para determinação de elementos individualmente. É formada basicamente por uma lâmpada de cátodo oco, que varia de acordo com o elemento que se deseja medir; a chama, cuja função é atomizar o material a ser analisado, ou seja, gera átomos livres; um monocromador para selecionar o comprimento de onda específico do metal, e por fim, um detector, o qual processa o sinal de luz transformando-o numa resposta quantitativa do fenômeno, expressa em absorbância ou concentração direta, conforme esquema apresentado na Figura 14.

Figura 14 - Esquema representativo dos principais componentes de um AAS.



Fonte: KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA (2004).

Para análise de água por FAAS, a amostra é aspirada para uma chama onde sofre a atomização. Os átomos gerados no processo de atomização são expostos a uma fonte de luz, cuja frequência é característica do elemento em estudo. Assim, a quantificação é definida pela proporcionalidade entre o grau de absorção da radiação pelos átomos do elemento de interesse presentes na amostra (ALBUQUERQUE, 2017).

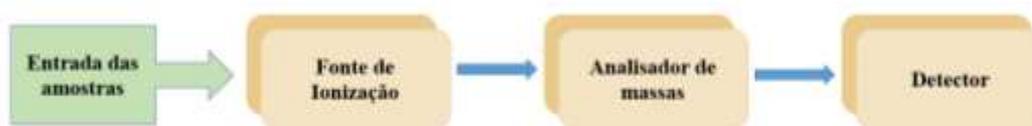
Uma forma mais avançada de AAS é a GFAAS, que utiliza como fonte térmica um forno de grafite aquecido eletricamente para atomizar a amostra no lugar da chama. Essa troca resulta em uma distribuição mais homogênea da temperatura, provocando maior absorção de luz, e conseqüentemente, reduzindo os limites de detecção quando comparados ao FAAS.

Recentemente, pesquisadores têm utilizado com frequência a espectrometria de absorção atômica para detecção de metais em água, reforçando a importância da consolidação de uma rede de monitoramento da qualidade das águas subterrâneas em relação aos metais, a fim de determinar margens de vulnerabilidade à poluição e assim fornecer medidas de controle e prevenção de contaminação destas águas (DEFO; KAUR; YERIMA, 2016; UECHI; GABAS; LASTORIA, 2017; SHARMA, NAGPAL E KAUR, 2019; CHRISTOPHORIDIS *et al.*, 2019).

Uma das técnicas promissoras para a determinação de metais traço de forma multielementar é a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), devido a análises isotópicas rápidas e com alta sensibilidade, como também, por possuir ampla faixa dinâmica (GUO *et al.*, 2012b; XING *et al.*, 2019).

Diferentemente da técnica AAS, a espectrometria de massas é um instrumento analítico que não envolve a interação de luz com a matéria. A técnica de ICP-MS é baseada na vaporização de uma amostra com a finalidade de produção de íons, que são acelerados em um campo elétrico para separação dos íons de acordo com a razão massa carga por um campo magnético. Os componentes básicos de um ICP-MS estão representados no esquema abaixo:

Figura 15 - Esquema representativo dos principais componentes de um ICP-MS.



Fonte: A Autora (2023).

Após a separação, um detector registra os espectros de massas de acordo com o tipo e a quantidade relativa dos íons. Como o ICP-MS gera uma grande quantidade de íons carregados positivamente, o limite de detecção desses equipamentos pode atingir o nível de parte por trilhão, desta forma, é amplamente utilizado por pesquisadores para detecção de níveis traços de metais em amostras de água.

Além do ICP-MS, dentre as técnicas que atomizam as amostras por meio do plasma, temos a Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MP-AES, por sigla em inglês). Essa é uma técnica multielementar e com uma grande faixa de concentração, seu funcionamento consiste no fornecimento de energia aos átomos da amostra, fazendo com que saiam do seu estado fundamental e passem para um estado excitado; no caso do MP-AES, essa energia é fornecida através do plasma que é gerado e sustentado pelo nitrogênio e micro-ondas. A tecnologia de detecção do MP-AES, dentre os sistemas de emissão óptica que utilizam plasma, reduziu o custo associado a outras tecnologias como a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES, por sigla em inglês), mantendo a qualidade na determinação multielementar nas amostras.

2.8.2 Espectrometria gama

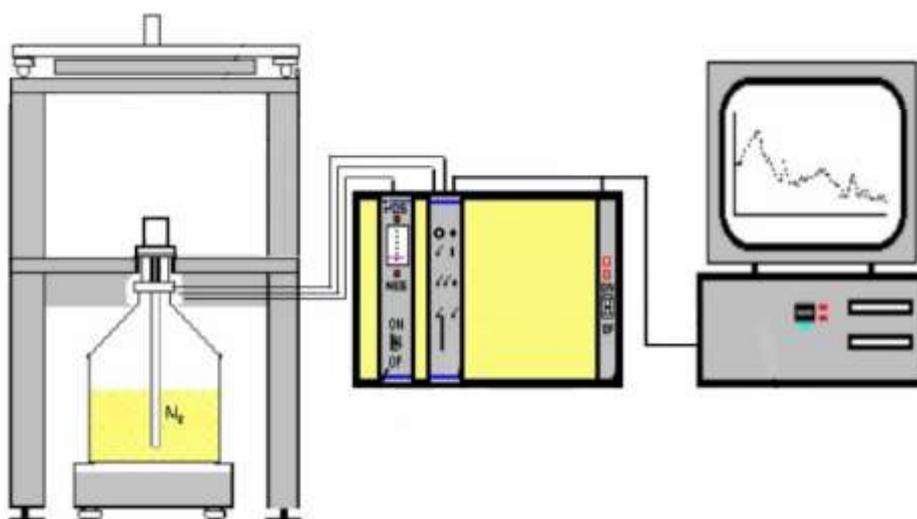
A espectrometria gama é uma técnica bastante difundida para determinação de radiação gama em amostras ambientais, tendo como principais vantagens: análises rápidas

para algumas situações, multielementares e não destrutivas. Os detectores mais utilizados em espectrometria gama são o de iodeto de sódio dopado com tálio – NaI(Tl) e germânio hiperpuro –HPGe-Be (SANTOS JÚNIOR *et al.*, 2009; ALBUQUERQUE, 2017).

Estudos realizados por Santos Júnior e colaboradores (2009), em uma análise comparativa para avaliação da resposta de detecção da radiação gama emitida por radionuclídeos naturais, afirmaram que o detector HPGe-Be é o mais indicado em análises envolvendo os radionuclídeos ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K em amostras ambientais.

O sistema HPGe é formado basicamente por uma fonte de tensão, pelo sistema de detecção, o arranjo eletrônico para ajuste do sinal, o analisador multicanal e por um computador para aquisição dos dados (OLIVARES, 2016; ALBUQUERQUE, 2017). Na Figura 16 está apresentado um esquema dos componentes de um espectrômetro gama do tipo HPGe.

Figura 16 - Esquema de um sistema HPGe



Fonte: adaptado de CANDRA; PUJADI; WURDIYANTO (2010).

A análise de elementos radioativos no sistema HPGe é dada em função da interação da radiação gama com o detector. A partir dessa interação, sinais elétricos são produzidos, captados e amplificados por um sistema eletrônico; os dados obtidos são processados por um software e apresentados em forma de relatório no computador (ARINE, 2017; DAMASCENO, 2019).

O detector HPGe-Be possui alta resolução em energia, sendo capaz de distinguir transições gama com energias próximas. O HPGe-Be é considerado um dos equipamentos

mais indicados para análise de radioatividade em água e outras matrizes, devido a sua alta precisão e sensibilidade (CRESSWELL; SANDERSON, 2012).

De forma geral, os elementos radioativos mais comumente encontrados em água, ^{226}Ra e ^{228}Ra , se apresentam em níveis traços, dessa forma, técnicas de pré-tratamento da matriz líquida podem ser aplicados para separação e concentração destes radionuclídeos, configurando assim, melhor precisão das medidas. Normalmente utiliza-se a co-precipitação com sulfato de bário devido à similaridade química com o rádio (COSTA, 2016).

Em sistemas de espectrometria gama, os isótopos do Ra podem ser determinados a partir das emissões gama dos núcleos filhos. A Tabela 3 mostra as energias gama mais relevantes para determinação do ^{226}Ra e ^{228}Ra .

Tabela 3 - Energias gama relevantes para determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra por espectrometria gama.

	Elemento	Energia (keV)	Probabilidade de emissão (%)
^{226}Ra	^{226}Ra	185,9	3,2
	^{214}Pb	295,2	19,2
		351,9	37,1
	^{214}Bi	609,3	46,0
^{228}Ra		338,4	12,0
		^{228}Ac	911,0
		968,9	17,4

Fonte: Adaptado de ERDTMANN; SOYKA (1979).

O elemento principal de detecção, o ^{226}Ra , emite uma energia gama mensurável de 185,9 keV, com probabilidade de emissão de 3,2%, contudo, esta linha de emissão sofre interferência da transição gama do ^{235}U , que possui energia de 185,7 keV e com probabilidade de emissão de 54%. Como a diferença entre os dois fotopicos é de apenas 0,3 keV, nem mesmo os detectores HPGe conseguem discriminar esses dois fotopicos, o que torna essa transição não indicada para determinação de ^{226}Ra , exceto em casos em que seja realizado algum processamento químico da amostra (OLIVEIRA, 1993; SANTOS, MARQUES, BRENHA-RIBEIRO, 2000; COSTA, 2016).

A determinação do ^{226}Ra também pode ser feita através da emissão dos fotopicos de 295,2 keV e 351,9 keV do ^{214}Pb , pois possuem uma significativa intensidade relativa, 19,2% e 37,1%, respectivamente (OLIVEIRA, 1993).

O ^{214}Bi possui três linhas de emissão gama, 1764,5 keV e 1120,2 keV, contudo, estas faixas não são frequentemente utilizadas em amostras ambientais pois podem aumentar o erro na medida por consequência da redução da eficiência do detector em função da energia. A energia de 609,3 keV é frequentemente utilizada, pois, além de uma intensidade relativa bastante significativa, 46%, é uma linha energética bastante seletiva, pois nenhum radionuclídeo das séries naturais possui pico energético próximo a esse (OLIVEIRA, 1993).

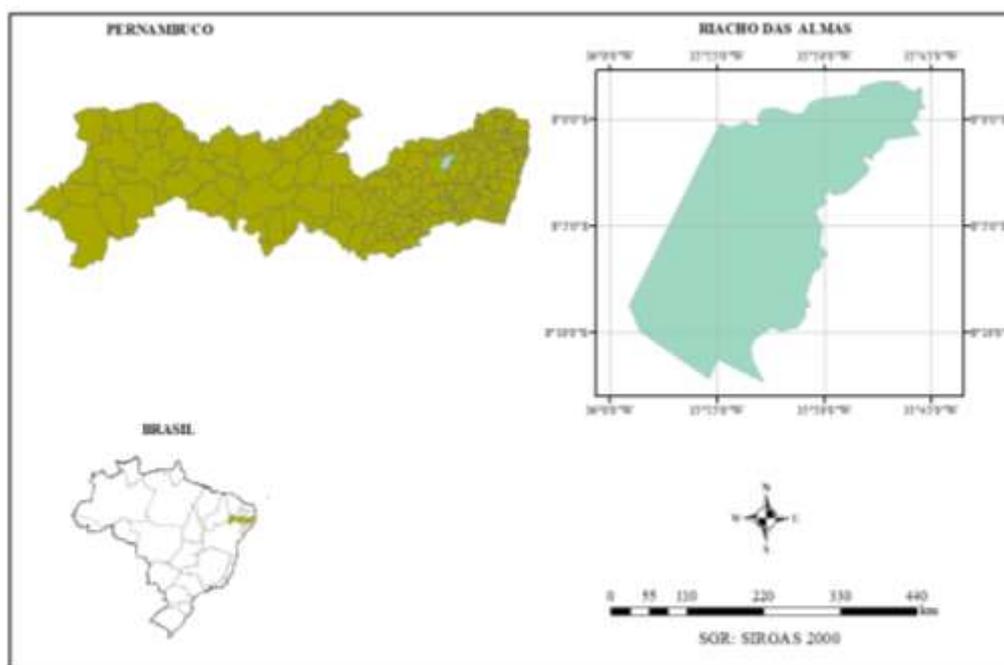
Em relação às medidas por espectrometria gama para o ^{228}Ra , podem ser consideradas as transições gama do ^{228}Ac , sendo elas 338,4 keV, com probabilidade de emissão de 12%, e 911,0 keV e 968,9 keV, que além de apresentarem uma significativa probabilidade de emissão, 25% e 20% respectivamente, são livres de interferência (ERDTMANN, 1979; SANTOS; MARQUES; BRENHA-RIBEIRO, 2000).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 ÁREA DE ESTUDO

A área escolhida para estudo está localizada no estado de Pernambuco, que está situado no nordeste brasileiro e possui uma extensão territorial de aproximadamente 98.068 km² (IBGE, 2018). O estado possui aproximadamente 88% do seu território localizado no semiárido brasileiro, com mais de 80% da formação geológica composta por rochas cristalinas, sendo uma região bastante afetada pelas secas (ANA, 2012; ANA, 2018). Na Figura 17 pode ser observado um mapa da localização geográfica do município de Riacho das Almas.

Figura 17 - Mapa do município de Riacho das Almas.



Fonte: A Autora (2023).

A água subterrânea é utilizada como fonte alternativa para suprir o problema da seca na região, contudo, o desmatamento, os efluentes industriais, a erosão, os esgotos domésticos, a indústria sucroalcooleira e a salinização, são as principais fontes de poluição dessas águas (ANA, 2012).

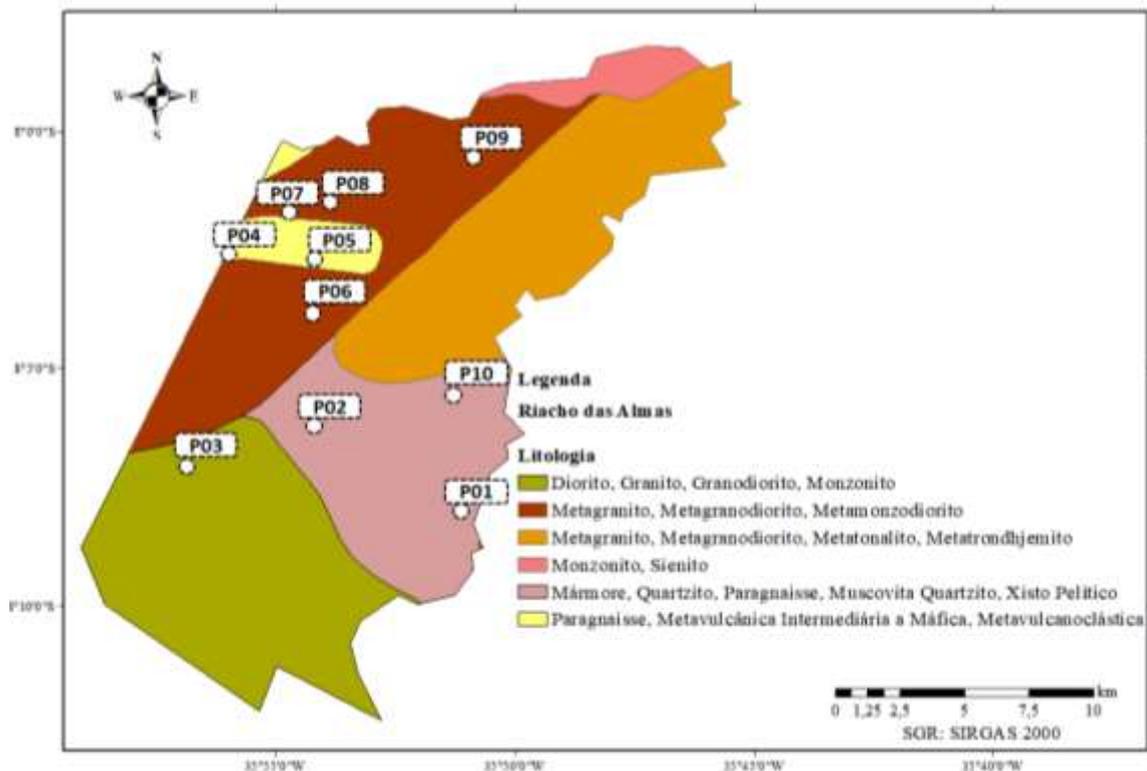
O estado é subdividido em cinco áreas, dentre elas está o Agreste Pernambucano, uma região fortemente afetada pelas secas, ocupando 25,32% do território. O município de Riacho

das Almas está localizado na mesorregião do agreste Pernambucano, com uma área de aproximadamente 314 km² (IBGE, 2018). O clima da região é árido/semiárido, quente e com chuvas nas estações do outono e inverno. Dados históricos de precipitação apontam uma média anual de aproximadamente 583 mm. A temperatura média por ano fica em torno de 26°C e a vegetação predominante é do tipo caatinga hipoxerófila (CPRM, 2005).

De acordo com o Serviço Geológico do Brasil, o município possui 56 poços d'água, sendo 96% correspondente a poços tubulares (CPRM, 2005). Em relação aos poços tubulares cadastrados, 48% são designados ao atendimento da comunidade local. A água é utilizada para uso doméstico, dessedentação animal e irrigação. Estudos realizados em alguns poços da região indicaram que 56,10% dos poços analisados possuem característica salobra (CPRM, 2005; CONIAPE, 2016).

Riacho das Almas possui 22 poços controlados pelo Instituto de Agropecuária de Pernambuco (IPA), onde 19 deles utilizam dessalinizadores por osmose reversa para purificação da água. Para o presente estudo, foram coletadas amostras em 10 poços, cuja distribuição na geologia do município pode ser vista na Figura 18.

Figura 18 - Distribuição dos poços coletados no município de Riacho das Almas.



Fonte: A Autora (2023).

O município está totalmente inserido no Domínio Fissural, composto por rochas do embasamento cristalino, rochas graníticas e granitoides (CONIAPE, 2016). Esse tipo de característica fornece condições para que os isótopos do rádio possam migrar mais facilmente da rocha para água (SANTOS, 2010).

Considerando que o município não possui secretaria municipal do meio ambiente, de acordo com os últimos dados fornecidos pelo IBGE (2002), o controle da qualidade da água e da destinação dos resíduos provenientes dos dessalinizadores se torna mais difícil. Dessa forma, é de grande importância à caracterização tanto da água consumida pela população, quanto do rejeito produzido, para assegurar a qualidade de vida aos moradores do município, como também, garantir a preservação do meio ambiente.

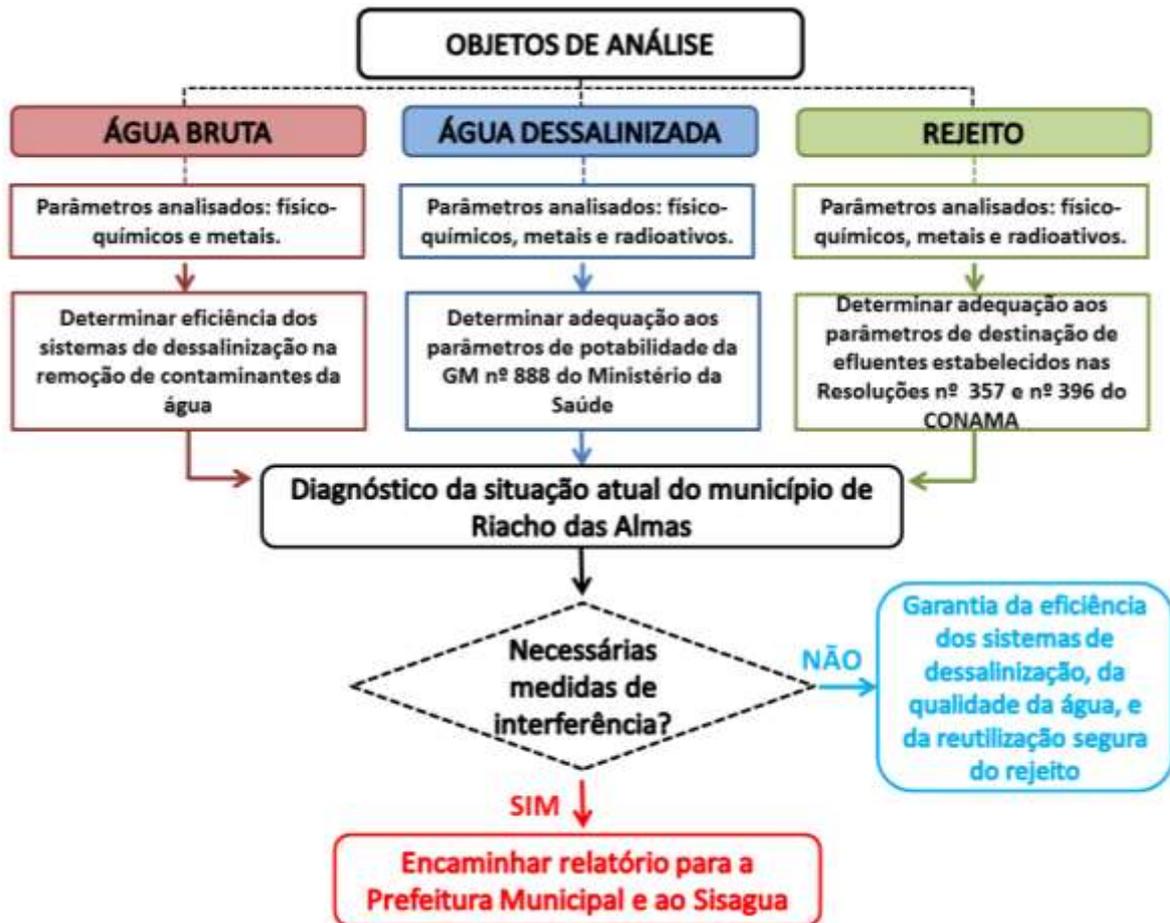
3.2 ESTRUTURAÇÃO DA METODOLOGIA

A metodologia do trabalho consistiu na caracterização dos seguintes grupos hídricos do município de Riacho das Almas: água bruta, dessalinizada e rejeito. Os parâmetros analisados foram subdivididos em três categorias: físico-químicos, metais pesados e radionuclídeos naturais. Na Figura 19 é apresentado um fluxograma estrutural da pesquisa, descrevendo os objetivos das análises até a obtenção do produto final, demonstrando a importância deste estudo para definir a situação atual do município quanto aos parâmetros e poços analisados.

Conforme legenda da Figura 19, apesar de ser um metal pesado que pode provocar sérios danos à saúde do indivíduo, o Hg não foi analisado nos poços do município de Riacho das Almas devido a limitações laboratoriais, além disso, este elemento é frequentemente encontrado junto ao cinábrio e outros minerais de mercúrio em fontes termais e regiões vulcânicas, em contrapartida, é raro em águas de regiões compostas por rochas cristalinas, característica do município estudado.

A metodologia utilizada para as análises físico-químicas, de metais e de radionuclídeos estão baseadas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMWW, 2017) e serão descritas mais detalhadamente nos próximos tópicos. As análises realizadas neste estudo servirão como base para estimar os possíveis riscos associados ao consumo da água e reutilização do rejeito no Município de Riacho das Almas, bem como desencadear investigações adicionais caso os limites excedam os valores definidos pelas normas brasileiras.

Figura 19 - Fluxograma estrutural da pesquisa.



Fonte: A Autora (2023).

Parâmetros físico-químicos analisados: pH, temperatura, alcalinidade, sólidos totais dissolvidos, dureza e nitrito. Metais analisados: Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, e Zn. Radionuclídeos analisados: ^{226}Ra e ^{228}Ra .

3.3 COLETA, PRESERVAÇÃO E PREPARO DAS AMOSTRAS

Dois recipientes de polietileno, previamente descontaminados com ácido nítrico (HNO_3) $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, foram usados para realizar a coleta de cada grupo hídrico, água bruta, dessalinizada e do rejeito. O primeiro recipiente, com capacidade de 1L, foi utilizado para a determinação dos parâmetros físico-químicos no laboratório. Essas amostras foram armazenadas a 4°C sem a adição de agente conservante. O outro recipiente, com capacidade de 5L, foi usado para as análises de metais e radionuclídeos. Após a coleta, as amostras do segundo recipiente foram acidificadas com HNO_3 concentrado, para manter o pH do meio

inferior a dois, evitando perda por adsorção dos metais e radionuclídeos nas paredes dos frascos.

Para garantir a representatividade das amostras em relação aos poços analisados, foi realizada uma purga 10 minutos antes da coleta da água nos sistemas de dessalinização, para remover toda a água estagnada nos canos. A coleta das amostras foi realizada de acordo com as especificidades de cada análise.

Na Tabela 4 estão descritos os critérios de coleta, como volume mínimo, forma de preservação das amostras e o tempo máximo de armazenamento de acordo com cada parâmetro analisado.

Tabela 4 - Condições para coleta e preservação das amostras de água para análise.

Parâmetros	Volume mínimo de coleta mL	Preservação das amostras	Tempo máximo de armazenamento
pH	50	Análise imediata	15 minutos
Temperatura	-	Análise imediata	15 minutos
Alcalinidade	200	Frio $\leq 6^{\circ}\text{C}$	24 horas
Dureza	200	Frio $\leq 6^{\circ}\text{C}$	24 horas
Nitrito	100	Frio $\leq 6^{\circ}\text{C}$	48 horas
Sólidos totais dissolvidos	50	Frio $\leq 4^{\circ}\text{C}$	7 dias
Metais / Radionuclídeos	1000	Adição de HNO_3 para atingir $\text{pH} < 2$	6 meses

Fonte: A Autora (2023).

No laboratório as amostras foram preservadas de acordo com os critérios apresentados na Tabela 4 e foram analisadas de acordo com cada categoria.

3.4 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

3.4.1 Medidas *in situ*

Propriedades básicas de qualidade da água como temperatura e pH podem sofrer rápidas alterações no meio, desta forma, esses parâmetros foram determinados *in situ*, através de medidores portáteis, atendendo aos requisitos da Tabela 4. Além dos parâmetros

mencionados, os sólidos totais dissolvidos também foram determinados em loco por meio de um medidor portátil digital.

3.4.2 Medidas no laboratório

3.4.2.1 Alcalinidade

A alcalinidade foi determinada por potenciometria, pelo método 2320B do SMWW, para isso, as amostras foram tituladas com uma solução de H_2SO_4 a 0,01 M padronizada com uma solução de NaOH a 0,01 M.

Para a preparação da solução titulante, utilizou-se um balão volumétrico com capacidade total de 1 L, em seguida foi adicionada uma alíquota de água destilada, a fim de evitar acidentes associados a forte reação exotérmica causada pela adição direta da água em ácido forte. Após preparação do balão, de acordo com as medidas de segurança, foi adicionado, com uma pipeta volumétrica, 0,54 mL de H_2SO_4 , e o volume foi completado com água destilada. Concluída a preparação, a solução foi homogeneizada e devidamente identificada e padronizada com NaOH.

3.4.2.1.1 Titulação das amostras

As medidas foram realizadas em triplicata, com alíquotas de 60 mL de amostra, volume mínimo que garantiu a imersão completa do eletrodo medidor de pH. Antes do início da titulação o valor de pH de cada amostra foi registrado, através de um pHmetro de bancada previamente calibrado, pois este valor fornece subsídio para determinar, o patamar de alcalinidade em que a água se encontra. Para melhor homogeneização das amostras analisadas foi utilizado um agitador magnético durante a titulação.

Partindo do valor inicial de pH, a amostra foi mantida sob agitação constante, e o processo de titulação foi iniciado, gotejando lentamente a solução de H_2SO_4 a 0,01M até que fossem observados os valores de pH nos dois patamares: 8,3 e 4,6, conforme limites apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Relações entre alcalinidade e pH.

Substâncias	Faixas de pH
Hidróxidos e carbonatos	11 – 9,4
Carbonatos e bicarbonatos	9,4 – 8,3
Apenas bicarbonato	8,3 – 4,6

Fonte: adaptado de CPRM (2008).

A titulação foi finalizada quando as amostras atingiram o pH mais ácido e os volumes de solução titulante gastos até cada valor aproximado de pH, foram registrados e utilizados como dados de entrada para o cálculo da alcalinidade parcial, conforme Equação 1, e alcalinidade total, conforme Equação 2.

$$A_p = \frac{V_1 * C_{\text{ácido}} * f_c * r_{CaCO_3} * M_{CaCO_3} * 1000}{V_{\text{amostra}}} \quad (1)$$

$$A_t = \frac{V_2 * C_{\text{ácido}} * f_c * r_{CaCO_3} * M_{CaCO_3} * 1000}{V_{\text{amostra}}} \quad (2)$$

Sendo: A_p a alcalinidade parcial; A_t a Alcalinidade total; V_1 e V_2 os volume de ácido consumido até o ponto de equivalência de pH das substâncias e até o ponto de equivalência 4,6, respectivamente; V_{amostra} é o volume da amostra analisada; $C_{\text{ácido}}$ a concentração da solução do ácido titulante; f_c o fator de correção da solução do ácido titulante; r_{CaCO_3} a razão entre o número de mol e o número de equivalentes do carbonato de cálcio; M_{CaCO_3} a massa molar do carbonato de cálcio e 1000 o fator de conversão de g para mg.

O SMWW (2017) apresenta uma correlação associando a presença de hidróxido, carbonato e bicarbonato através dos valores obtidos para alcalinidade parcial e total, conforme Tabela 6.

Tabela 6 - Determinação da presença de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos através dos valores de alcalinidade parcial e total.

Resultado da titulação	Hidróxido	Carbonato	Bicarbonato
P = 0	0	0	T
P < ½ T	0	2P	T-2P
P = ½ T	0	2P	0
P > ½ T	2P-T	2(T-P)	0
P = T	T	0	0

Fonte: SMWW (2017).

P: alcalinidade parcial; T: alcalinidade total

3.4.2.2 Dureza total

3.4.2.2.1 Solução de padronizada de EDTA a 0,02 M

Para o preparo da solução foi pesado aproximadamente 3,0019 g de sal dissódico de EDTA em balança analítica, marca SHIMADZU AUY 220. O recipiente de porcelana

contendo o EDTA foi levado a uma estufa com temperatura aproximada de 80°C para secar por 2 h. Após o tempo definido, o recipiente foi colocado em um dessecador até atingir temperatura ambiente, em seguida, foi realizada uma primeira diluição com água destilada e transferida para um balão volumétrico, onde o volume foi completado até os 500 mL.

3.4.2.2.2 *Solução tampão com pH 10*

A solução tampão foi preparada a partir da dissolução de 9,4g de acetato de amônio em água destilada e transferida para um balão volumétrico com capacidade de 100 mL, em seguida foi adicionado 57 mL de hidróxido de amônio e volume completado até atingir o volume total da solução tampão. A solução foi homogeneizada e aferido a valor de pH, igual a 9,8. Por fim a solução foi devidamente identificada.

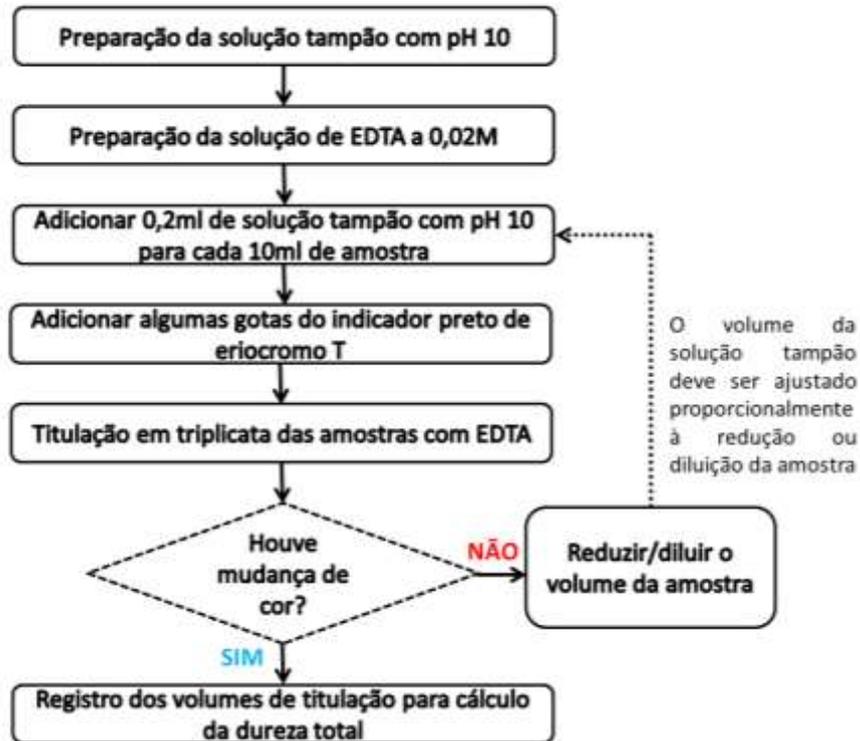
3.4.2.2.3 *Indicadores: Preto de Eriocromo T*

Em uma balança analítica, marca SHIMADZU AUY 220, foi pesado 0,20 g de preto de eriocromo T e 40 g de NaCl, os compostos foram misturados e macerados para completa homogeneização. Em seguida foram adicionados 10 mL de etanol e 30 mL de água, como este processo representa uma dissolução parcial, a mistura foi filtrada em papel de filtro, armazenada em um Erlenmeyer e guardada na geladeira. A solução foi preparada no dia anterior as coletas pelo fato de ser uma solução instável, podendo ser utilizada por no máximo 2 semanas.

3.4.2.2.4 *Titulação das amostras*

A titulação das amostras foi realizada em triplicata. Foram pipetadas alíquotas de 10 mL da amostra em um Erlenmeyer, em seguida foi adicionado 0,2 mL da solução tampão com pH 10 e algumas gotas do indicador de Preto de Eriocromo T; após a preparação das amostras, iniciou-se a titulação com EDTA 0,02 M. A Figura 20 corresponde a um fluxograma de análise das amostras para determinação da dureza total.

Figura 20 - Fluxograma metodológico para determinação da dureza total.



Fonte: A Autora (2023).

O volume médio obtido durante as titulações foi aplicado na Equação 3, tanto para determinação da dureza total, quanto da dureza do cálcio.

$$D_t = \frac{M_{EDTA} * V_{EDTA} * M_{CaCO_3} * 1000}{V_{amostra}} \quad (3)$$

Sendo: D_t a dureza total; M_{EDTA} a massa molar do EDTA; V_{EDTA} o volume de EDTA consumido até o ponto de viragem; M_{CaCO_3} a massa molar do carbonato de cálcio; 1000 o fator de conversão entre unidade de g para mg e $V_{amostra}$ o volume da amostra analisada.

3.4.2.3 Nitrito

Para a determinação do nitrito foi utilizado o método 4500-NO₂ do SMWW (2017). A metodologia consiste na utilização de um reagente de cor produzido com a adição de 100 mL de ácido fosfórico e 10 g de sulfanilamida a 800 mL de água destilada, após a dissolução

completa da sulfanilamida, foi adicionado 1 g de dicloridrato de N-(1-naftil)-etilenodiamina. O reagente foi homogeneizado e o volume completado para 1 L.

Após a produção do reagente de cor, foram separados 50 mL das amostras e adicionados 3 mL do reagente de cor. A amostra que contém nitrito assumirá uma cor rósea. Após 10 min da adição do reagente, as absorvâncias das amostras foram medidas em um espectrofotômetro com comprimento de onda de 543 nm.

Assim como para o fosfato, as concentrações de nitrito nas amostras analisadas foram obtidas a partir da equação de ajuste linear da curva de calibração, apresentada no Apêndice A.

3.5 DETERMINAÇÃO DE METAIS

As amostras foram analisadas no Instituto Nacional do Semiárido (INSA). Para os metais dissolvidos, as amostras foram filtradas em filtros de seringa de 0,45 μm e posteriormente compatibilizadas com solução de HNO_3 2%. Para os metais totais, aproximadamente 5 mL das amostras foram adicionadas em tubos de digestão de microondas e adicionado 2,5 mL de HNO_3 concentrado. Os tubos permaneceram abertos por 15 minutos para pré-digestão. Em seguida as amostras foram submetidas ao processo de digestão utilizando um microondas com sistema fechado modelo MARS 6 (CEM, Mattheus, USA) com rampa de 20 minutos e 15 minutos de permanência a 210°C. Após o processo de digestão os extratos das amostras foram dissolvidos em água tipo MilliQ em balões volumétricos de 50 mL.

Para a quantificação dos metais foi utilizado um Espectrômetro de Emissão Atômica de Plasma por Microondas (MP- AES), modelo 4200 Agilent cujos parâmetros instrumentais estão apresentados nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7 - Limites de detecção, quantificação e fluxo do nebulizador utilizado na determinação dos metais.

Analito	Limite de detecção (mg.L ⁻¹)	Limite de quantificação (mg.L ⁻¹)	Fluxo do nebulizador (L.min ⁻¹)
Fe	0,01	0,20	Fe-0,65
Ca	0,07	0,20	Ca-0,60
K	0,07	0,20	K-0,75
Mg	0,07	0,20	Mg-0,90
Na	0,05	0,40	Na-0,95
Cd	0,001	0,04	Cd-0,50
Ag	0,001	0,04	Ag-0,65
Ba	0,003	0,01	Ba-0,65
Cu	0,003	0,01	Cu-0,70
Ni	0,003	0,01	Ni-0,70
Pb	0,01	0,04	Pb-0,75
Mn	0,003	0,01	Mn-0,90
Cr	0,01	0,04	Cr-0,90
Zn	0,05	0,16	Zn-0,45
Al	0,03	0,08	Al-0,95

Fonte: A Autora (2023).

Tabela 8 - Condições de operação utilizadas na determinação dos metais.

Parâmetros instrumentais	Condições de operação
Tempo de integração (s)	3
Velocidade da bomba peristáltica (rpm)	15
Número de replicatas	3
Tempo de estabilização (s)	20
Correção de fundo	Auto
Posição de visualização (mm)	0

Fonte: A Autora (2023).

3.6 DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DE ²²⁶Ra E ²²⁸Ra

Como o ²²⁶Ra e o ²²⁸Ra podem ser encontrados em níveis traço em águas subterrâneas, a determinação da atividade destes elementos foi feita através da concentração dos radionuclídeos a partir da técnica de co-precipitação com sulfato de bário, conforme o método de Espectrometria Gama 7500-Ra E do SMWW (2017).

O sistema de medidas é composto por um detector semicondutor de germânio hiperpuro com janela de berílio (HPGe-Be), marca CANBERRA® e modelo GX2518, com alta resolução e baixa radiação de fundo, localizado no Laboratório de Radioquímica e Análise Nuclear (LABRAN) do Departamento de Energia Nuclear da UFPE.

3.6.1 Parâmetros operacionais

A calibração em energia do sistema HPGe-Be, foi realizada a partir do documento técnico da Agência Internacional de Energia Atômica, TECDOC 619 (IAEA, 1991). Foram utilizadas três fontes pontuais de radiação, com geometria 2π e com alta probabilidade de emissão gama, cujas características estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Informações das fontes radioativas utilizadas para calibração em energia do HPGe-Be.

Fonte Padrão	Meia-vida física (anos)	Atividade inicial	Data de fabricação	Energia (keV)	Probabilidade de emissão gama
^{241}Am	432,2	49,170 kBq	08/2005	59,50	36,3
^{137}Cs	30,2	1,0 μCi	06/1998	661,60	84,6
^{60}Co	5,27	1,0 μCi	06/1998	1173,20	99,8
				1332,50	99,9

Fonte: A Autora (2023).

As fontes foram posicionadas individualmente sobre o volume sensível do detector e foram medidas em um tempo de contagem de 300 segundos cada. Após a aquisição dos dados, uma curva de calibração foi construída relacionando canal e energia, conforme pode ser visto no Apêndice A, para definição de um modelo que permitirá identificar, com precisão, elementos radioativos com energia gama dentro do intervalo de 59,5 a 1.332,5 keV.

Em relação à determinação da eficiência, soluções com concentrações conhecidas de ^{226}Ra e ^{228}Ra foram gotejadas sobre os filtros de membrana de $0,45\mu\text{m}$, e acomodados em placas petri. Em seguida, o padrão foi selado com borracha de vedação e cola de silicone. A geometria e os materiais utilizados para construção do padrão foram os mesmos adotados para o acondicionamento do precipitado das amostras de água analisadas, conforme pode ser visto

na Figura 21, o que minimiza os erros associados ao processo de determinação da atividade dos isótopos do Ra.

Após a construção do padrão, conforme recomendação do SMWW, as energias utilizadas para determinação da eficiência e atividade do Ra foram feitas pelos descendentes ^{214}Pb e/ou ^{214}Bi para o ^{226}Ra e pelo ^{228}Ac para o ^{228}Ra . Com a finalidade de trazer maior confiabilidade e melhor inferência estatística ao método, as energias mais utilizadas na literatura para cada radioisótopo foram escolhidas para este estudo e estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Dados utilizados para determinação de eficiência para ^{226}Ra e ^{228}Ra

Radionuclídeo	Emissor	γ	E_t (keV)	E_{exp} (keV)	I_{rel}	ε
^{226}Ra	^{214}Pb	0,185	295,53	295,53	1,00%	0,002597
	^{214}Pb	0,358	351,92	352,14	0,61%	0,002316
	^{214}Bi	0,448	609,31	609,28	0,76%	0,001243
^{228}Ra	^{228}Ac	0,113	338,41	338,41	0,69%	0,080698
	^{228}Ac	0,266	911,21	911,08	0,80%	0,031156
	^{228}Ac	0,162	968,97	968,71	0,98%	0,031994

γ : probabilidade de emissão; E_t : energia teórica; E_{exp} : Energia experimental; I_{rel} : incerteza relativa de contagem; ε : eficiência.

Fonte: A Autora (2023).

Uma recomendação do SMWW é que o padrão utilizado para determinação da eficiência possua incerteza relativa de 1%, conforme apresentado na Tabela 10, para todas as energias selecionadas, a incerteza relativa não ultrapassou o valor definido. Feito isso, a eficiência foi calculada para cada transição gama de interesse.

3.6.2 Análise das amostras

A metodologia de precipitação e análise adotada neste estudo está descrita no SMWW, método 7500-Ra E. Como descrito anteriormente, o elemento escolhido para a co-precipitação foi o bário, cuja solução carreadora foi obtida a partir da dissolução de 16,01g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 1L de água deionizada, com adição de 5 mL de HNO_3 16 N, para obtenção de 9 mg de $\text{Ba}^{2+} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Feita a solução carreadora, à 3 L de amostra foram adicionados 30 mL de HCl 12N, a solução foi mantida sob agitação constante com o uso de um agitador magnético durante todo o procedimento, em seguida foi adicionado 15 mL da solução contendo o carregador Ba^{2+} ,

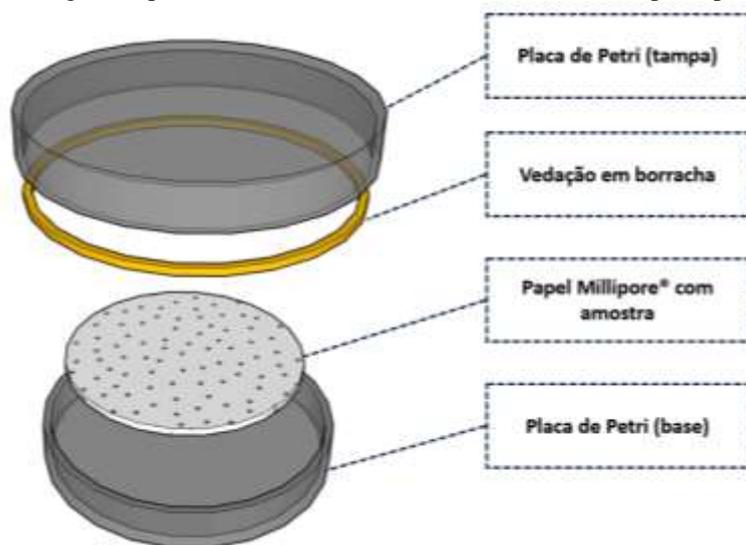
totalizando a adição de 135 mg de Ba^{2+} por amostra. A solução foi mantida sob agitação constante até atingir a fervura.

Ainda sob aquecimento, foram adicionados 30 mL de H_2SO_4 18 N à amostra para a precipitação do sulfato de bário-rádio. Após a adição completa do H_2SO_4 , a solução foi fervida por 30 min, em seguida, a barra magnética foi removida e a solução mantida em repouso durante a noite, sedimentando o precipitado no fundo do recipiente (SMWW, 2017).

A extração do precipitado foi realizada com a utilização de um filtro de membrana de 0,45 μ m previamente pesado, para determinação do rendimento químico. Por meio de filtração a vácuo, o precipitado de sulfato de bário-rádio foi transferido para o filtro de membrana, lavagens sucessivas foram realizadas no béquer para garantir maior recuperação do precipitado. O filtro contendo o precipitado foi mantido em dessecador até atingir a temperatura ambiente e peso constante.

Após seco, o filtro foi transferido para uma placa de Petri de vidro, devidamente selada, conforme pode ser visto na Figura 21, para garantir o equilíbrio secular entre os isótopos do Ra e seus descendentes.

Figura 21 - Figura esquemática do acondicionamento das amostras após a precipitação.



Fonte: A Autora (2023).

As análises foram realizadas em um detector semicondutor (HPGe-Be), após 30 dias, tempo suficiente para que o ^{226}Ra e ^{228}Ra estejam em equilíbrio secular com seus descendentes emissores gama. O tempo de contagem para cada amostra foi de 259.200 s. A atividade do Ra foi determinada usando a Equação 4.

$$A = \frac{C_{líquida}}{\varepsilon \cdot \gamma \cdot t \cdot v} \quad (4)$$

Onde A é a atividade em Bq.L^{-1} ; $C_{líquida}$ é determinada pela subtração da contagem bruta pelo *background*; ε é a eficiência; γ a probabilidade de emissão gama; t o tempo de contagem da amostra e v , o volume de amostra utilizado.

A incerteza combinada foi utilizada como forma de determinar a variação da incerteza das medidas de atividade, e o limite de detecção foi definido a partir de Currie (1968), conforma Equação 5.

$$LD = 2,71 + 4,66 \sqrt{N_{Bg}} \quad (5)$$

Sendo LD o limite de detecção e N_{Bg} o número de contagens para o espectro do *background*. A atividade mínima detectável (MDA) foi obtida pela Equação 6:

$$MDA = \frac{LD}{\varepsilon \cdot \gamma \cdot t \cdot v} \quad (6)$$

As energias utilizadas na determinação da eficiência dos fotopicos foram as que apresentaram menor discrepância nos resultados das amostras analisadas.

3.7 AVALIAÇÃO DOS SISTEMAS DE DESSALINIZAÇÃO

A eficiência das membranas do sistema de dessalinização reflete a capacidade de rejeição de sais durante o processo de osmose reversa e pode ser determinada pela Equação 7. A avaliação foi feita individualmente, analisando as concentrações referentes a água bruta e calculando o erro relativo em comparação com as concentrações na água dessalinizada.

$$E(\%) = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100 \quad (7)$$

Nesta equação, C_1 representa a concentração dos elementos na água bruta em mg.L^{-1} e C_2 a concentração de elementos na água dessalinizada em mg.L^{-1} . A partir desses dados foi definido uma avaliação dos dessalinizadores em operação em Riacho das Almas, gerando um

diagnóstico da atual situação dos sistemas, no que diz respeito à conservação, manutenção e a qualidade de água.

3.8 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Para análise dos resultados foram utilizados como ferramenta a estatística descritiva, em seguida, foi realizada uma análise exploratória dos dados, incluindo parâmetros de tendência central e de dispersão.

Como forma gráfica, foram utilizados gráficos de dispersão e de barra, o que facilitou a comparação, compreensão e melhor visualização dos diferentes parâmetros avaliados com os limites normativos.

Para análise hidrogeoquímica, foram utilizados diagramas ternários, cujo objetivo é facilitar a análise de sistema composto por três variáveis. No presente estudo, foram utilizados os cátions de maior influência na hidrogeoquímica das águas subterrâneas, são eles Ca^{2+} , Mg^{2+} e a união entre K^{+} e Na^{+} . A partir da representação gráfica dos diagramas, de acordo com a proporção dos cátions, foi possível realizar uma análise a respeito da composição química das águas do município de Riacho das Almas, tanto para o rejeito, água bruta e água dessalinizada.

Como parte da estatística inferencial, foi utilizado um diagrama desenvolvido pelo *United States Salinity Laboratory* (USLL), que permite avaliar o risco potencial de salinização e sodificação do solo a partir dos dados de Na^{+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} , expressa em meq.L^{-1} , e dos dados de condutividade, que podem ser convertidos em sólidos totais dissolvidos. Para a construção do diagrama, foi utilizado o software Qualigraf, 2014.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS GRUPOS DE ÁGUA E PARÂMETROS DE POTABILIDADE

Neste tópico foi realizada uma comparação entre a caracterização físico-química da água bruta, rejeito e água dessalinizada, bem como foram avaliados parâmetros de potabilidade de acordo com a legislação vigente. Os elementos monitorados no presente estudo estão dispostos nas Tabelas 11 e 12, representados pelas médias das medidas obtidas em triplicata.

Para a água dessalinizada, foram encontrados pH na faixa de $5,93 \pm 0,06$ a $8,03 \pm 0,25$, os quais estão dentro do limite estabelecido pelas normas nacionais, cujos limites variam de 6,0 a 9,0. É importante mencionar que o poço P08 apresentou um valor ligeiramente abaixo do intervalo preestabelecido, considerando-se o desvio padrão. Para a água bruta, o pH variou entre $6,67 \pm 0,15$ e $7,50 \pm 0,10$, ou seja, de levemente ácido à neutro, e para o rejeito, os valores variaram entre $6,60 \pm 0,06$ e $7,57 \pm 0,06$. A mínima variação de pH entre a água bruta e o rejeito pode ser justificada, pois o processo de osmose reversa não adiciona espécies químicas que influenciam neste parâmetro, conforme afirma Bezerra e colaboradores (2016). Além disso, os dados encontrados para água bruta e rejeito foram semelhantes aos encontrados por Neves e colaboradores, 2016, na determinação da qualidade de água de dessalinizadores nas comunidades rurais do Ceará.

Em relação a temperatura a variação entre os grupos de água foi pequena, de 25°C a 34°C para água bruta, 26°C a 32,33°C para a dessalinizada e 25°C a 33°C para o rejeito. De acordo Custódio e Llamas (1996), as águas subterrâneas podem ser classificadas por meio dos seguintes critérios: hipotermiais, com valores menores que 25°C; mesotermiais, com temperaturas entre 25°C e 35°C; termiais, com valores maiores que 35°C e menores que 45°C e hipertermiais, com temperatura maior que 45°C. Para os grupos analisados, todos se enquadram na categoria mesotermal.

Em termos de sólidos totais dissolvidos, a variação na água dessalinizada foi de $0,96 \pm 0,01$ mg.L⁻¹ a $595,67 \pm 2,31$ mg.L⁻¹. De acordo com o previsto pela portaria n.º 888 do Ministério da Saúde, o valor máximo é de 500 mg.L⁻¹, os poços atendem o valor definido, com exceção do poço P10, o qual apresentou uma concentração acima do limite recomendado. Em relação a água bruta, os intervalos foram de $551,67 \pm 11,55$ mg.L⁻¹ a $4.360,00 \pm 11,55$ mg.L⁻¹. A maior concentração de sólidos totais foi observada no rejeito, com

valores entre $2.330,00 \pm 23,09 \text{ mg.L}^{-1}$ e $4.890,00 \pm 28,87 \text{ mg.L}^{-1}$, o que era esperado pela concentração de elementos decorrentes do processo da osmose reversa.

Quanto à alcalinidade, as medidas tiveram como base o pH, que conforme discutido anteriormente, não ultrapassam o intervalo de 4,5 a 8,3 para nenhum grupo de água analisado, desta forma, conclui-se que a alcalinidade total do município é regida pela presença de bicarbonatos. Para a água dessalinizada os valores de alcalinidade total variaram entre $11,36 \pm 1,23 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ a $71,69 \pm 4,43 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$; para a água bruta e rejeito os intervalos foram de $34,70 \pm 2,13 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ a $221,46 \pm 5,63 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ e de $27,68 \pm 4,26 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ a $153,32 \pm 3,69 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, respectivamente. Segundo Kubitzka (2017b), em regiões do semiárido nordestino, a alcalinidade e a dureza podem alcançar valores maiores que $100 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$.

A dureza total está associada principalmente às quantidades de cálcio e magnésio dissolvidos na água subterrânea (BOSELA *et al.*, 2022). Em relação à dureza, de acordo com Cústpodio e Llamas (1983), as águas dessalinizadas podem ser classificadas como: branda para os poços P06 e P07, pois obtiveram valores menores que $50 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$; como pouco dura para os poços P01, P02, P03 e P06, pois a dureza foi maior que $50 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ e menor que $100 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, como dura para os poços P04 e P09, com valores maiores que $100 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ mas inferiores a $200 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, e por fim, muito dura para o poço P05, pois o valor para dureza ultrapassou $200 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$. Apesar das diferentes classificações, as águas estão em conformidade com a portaria nº 888 do Ministério da Saúde, a qual estabelece como requisito de potabilidade o valor máximo de $300 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$. A água bruta e o rejeito foram classificadas como muito duras, com valores entre $773,33 \pm 46,19 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ e $5920,00 \pm 211,66 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ e $1.360,00 \pm 160,00 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ e $7.920,00 \pm 323,32 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, respectivamente.

Os valores de nitrito encontrados para a água dessalinizada apresentaram intervalos entre $0,113 \pm 0,002 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,163 \pm 0,003 \text{ mg.L}^{-1}$, logo não excederam o limite máximo de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ permitido pela portaria. Para a água bruta, estes valores variaram entre $0,106 \pm 0,002 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,359 \pm 0,003 \text{ mg.L}^{-1}$; já para o rejeito, o nitrito variou entre $0,116 \pm 0,001 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,368 \pm 0,003 \text{ mg.L}^{-1}$.

Tabela 11 - Dados de monitoração físico-químicos para água bruta, dessalinizada e rejeito.

		pH	T	STD	AT	DT	NO₂⁻
		-	°C	----- mg.L ⁻¹ -----			
P01	B	7,50	26,00	1.930,00	221,46	1.093,33	0,165
	D	8,03	26,00	203,00	59,62	80,00	0,163
	R	7,57	25,50	2.330,00	150,48	1.360,00	0,164
P02	B	6,67	25,00	2.553,33	34,07	1.626,67	0,150
	D	7,27	27,00	364,67	31,23	80,00	0,130
	R	6,60	26,33	4.890,00	101,50	7.920,00	0,228
P03	B	7,37	26,00	3.900,00	53,95	5.920,00	0,359
	D	7,47	28,00	451,33	22,00	93,33	0,148
	R	7,03	25,00	4.400,00	27,68	2.720,00	0,368
P04	B	7,50	34,00	2.450,00	107,18	3.493,33	0,106
	D	7,30	32,33	223,33	31,94	113,33	0,113
	R	7,27	31,00	2.463,33	70,27	3.093,33	0,142
P05	B	6,97	27,00	2.606,67	176,74	3.840,00	0,106
	D	7,27	28,00	311,00	71,69	220,00	0,117
	R	7,30	28,00	3.613,33	153,32	2.146,67	0,211
P06	B	6,87	31,00	551,67	39,04	773,33	0,154
	D	7,17	33,00	0,96	20,58	46,67	0,124
	R	7,17	28,00	3.056,67	101,50	3.413,33	0,116
P07	B	7,00	30,00	3.270,00	62,46	4.106,67	0,305
	D	6,67	31,00	160,00	11,36	40,00	0,145
	R	7,07	33,00	3.370,00	60,33	3.626,67	0,142
P08	B	7,00	28,00	3.840,00	48,26	3.680,00	0,134
	D	5,93	32,00	108,33	11,36	46,67	0,115
	R	6,70	31,00	3.810,00	44,72	4.586,67	0,143
P09	B	6,70	31,00	4.360,00	50,40	4.906,67	0,131
	D	6,37	32,00	239,00	13,49	86,67	0,117
	R	6,70	31,00	4.360,00	49,69	5.546,67	0,141
P10	B	6,80	29,00	3.860,00	36,91	4.053,33	0,126
	D	7,03	31,00	595,67	28,39	146,67	0,117
	R	6,67	32,00	4.020,00	66,72	4.880,00	0,214

pH: potencial hidrogeniônico; T: temperatura; STD: sólidos totais dissolvidos; AT: alcalinidade total; DT: dureza total; NO₂⁻: nitrito; B: água bruta; D: água dessalinizada; R: rejeito.

Fonte: A Autora (2023).

Em relação aos metais essenciais, o cálcio é o elemento de maior abundância na maioria das águas naturais e rochas. Ele está associado principalmente ao mineral calcita, aragonita e dolomita, em rochas calcárias e nas rochas ígneas, principalmente no plagioclásio e a apatita (CUSTÓDIO; LLAMAS, 1983). Em relação à água bruta, segundo Custódio e Llamas (1983), os valores de Ca⁺² normalmente encontrados em águas subterrâneas variam entre 10 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹, com base nestas informações apenas os pontos P01 e P05 se enquadram nessa normalidade, os demais pontos excedem esse valor, e alguns, como o P02,

P09 e P10 chegam a concentrações próximas a da água do mar, que gira em torno de 480 mg.L^{-1} . Em relação ao rejeito, as concentrações são similares a água bruta, com variações de $49,56 \pm 0,67 \text{ mg.L}^{-1}$ a $581,83 \pm 1,55 \text{ mg.L}^{-1}$, cujos resultados foram semelhantes aos obtidos por Neves e colaboradores em 2016. Estes autores encontraram valores médios de 52 mg.L^{-1} a 648 mg.L^{-1} , na avaliação de dessalinizadores nas comunidades rurais do Ceará. Em relação à potabilidade, o Ca^{+2} é importante para a estrutura óssea e na circulação sanguínea (CAR, 2019), contudo, a portaria de potabilidade não prevê valores máximos e nem mínimos permissíveis para esse elemento. Os intervalos encontrados na água dessalinizada foram de $0,43 \pm 0,11 \text{ mg.L}^{-1}$ a $6,5 \pm 0,09 \text{ mg.L}^{-1}$.

O magnésio apresenta similaridades com o cálcio no que diz respeito à saúde humana, participando dos processos de estruturação óssea e circulação sanguínea. Assim como para o cálcio, não existem limites definidos na portaria de potabilidade para este elemento. Na água dessalinizada foram encontrados teores entre $0,57 \pm 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ e $7,62 \pm 0,05 \text{ mg.L}^{-1}$. Nas águas subterrâneas o teor de Mg^{+2} estão entre 1 mg.L^{-1} e 4 mg.L^{-1} (CUSTÓDIO; LLAMAS, 1983), para o município de Riacho das Almas, essa normalidade se aplica apenas ao ponto P01, para os demais poços são encontrados valores de até $449,06 \pm 2,24 \text{ mg.L}^{-1}$ para água bruta. Para o rejeito a variação de Mg^{+2} foi semelhante à água bruta, com valores entre $35,10 \pm 0,30 \text{ mg.L}^{-1}$ e $499,33 \pm 4,19 \text{ mg.L}^{-1}$.

O sódio, dentre os metais alcalinos, é o elemento mais abundante nas águas subterrâneas, sendo entre os cátions o principal responsável pelo aumento da salinidade nas águas naturais (CUSTÓDIO; LLAMAS, 1983). Em relação à água bruta, os valores variaram entre $71,75 \pm 2,47 \text{ mg.L}^{-1}$ e $813,58 \pm 3,85 \text{ mg.L}^{-1}$, valores semelhantes foram encontrados na água de rejeito, entre $75,83 \pm 0,30 \text{ mg.L}^{-1}$ e $895,05 \pm 8,33 \text{ mg.L}^{-1}$. Neves e colaboradores (2016) avaliaram este elemento nos três grupos de água que compõem o processo de dessalinização em Pentecostes, Ceará. O intervalo de concentração encontrado variou entre $314,90 \text{ mg.L}^{-1}$ e $857,50 \text{ mg.L}^{-1}$ para a água bruta, e $331,00 \text{ mg.L}^{-1}$ a $1133,40 \text{ mg.L}^{-1}$ para o rejeito. Tanto para a água bruta quanto para o rejeito, 50% dos valores encontrados no presente estudo estão dentro do intervalo analisado por Neves e colaboradores, para os demais poços, os valores foram inferiores ao mínimo encontrado pelos pesquisadores. Para a água dessalinizada os valores obtidos na região de Pentecostes foram entre $13,80 \text{ mg.L}^{-1}$ e $18,40 \text{ mg.L}^{-1}$, com 80% dos poços analisados no presente estudo acima do valor máximo encontrado pelos pesquisadores. Em termos de potabilidade todos os poços do município de Riacho das Almas estão abaixo do limite máximo estabelecido pela portaria de 200 mg.L^{-1} para o Na^{+} .

O K^+ , apesar de pertencer ao grupo dos metais alcalinos como o Na^+ , apresenta processo de solubilização diferente, ocorre em pequenas quantidades em águas subterrâneas devido à intensa participação em processos de troca iônica, além da fácil adsorção por alguns minerais (CUSTÓDIO; LLAMAS, 1983). Entre os cátions majoritários estudados, foi o de menor concentração na água bruta, rejeito e água dessalinizada. Este padrão também foi observado nas análises de Neves e colaboradores (2016) nos dessalinizadores do Ceará. Para a água bruta os valores ficaram entre $6,10 \pm 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ e $76,59 \pm 0,18 \text{ mg.L}^{-1}$, para o rejeito a variação foi semelhante, entre $6,83 \pm 0,20 \text{ mg.L}^{-1}$ e $92,37 \pm 0,05 \text{ mg.L}^{-1}$. Foi possível medir o K^+ apenas nos poços P02, P03 e P07, nos outros poços a concentração estava abaixo do limite de detecção. Em relação à saúde humana o potássio participa do processo de contração muscular e no bom funcionamento das células, porém, em termos de potabilidade, não tem valor máximo permitido nas normas nacionais.

O Fe é um elemento normalmente presente nas águas subterrânea em teores menores que $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ (CUSTÓDIO; LLAMAS, 1983). Em relação a água bruta, levando em consideração esse valor de referência, os poços P02, P04, P05, P08 e P10 estão acima das concentrações normalmente encontradas. Já para o rejeito, as concentrações variaram entre $0,010 \pm 0,06 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,07 \pm 0,06 \text{ mg.L}^{-1}$, valores próximos à água bruta. Em termos de potabilidade o valor máximo estipulado pelo Ministério da Saúde é $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$, enquadrando a água dessalinizada dos poços como adequadas para o consumo humano, pois todas as concentrações ficaram abaixo do limite de detecção do equipamento, cujo valor é $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$.

O Mn é um elemento que se assemelha ao Fe tanto pelo seu comportamento geoquímico, como também em abundância nas águas subterrâneas. Normalmente é encontrado em teores abaixo de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ (CUSTÓDIO; LLAMAS, 1983). Para a água bruta, apenas os poços P02 e P08 estão acima dos valores normalmente encontrados. Para o rejeito, os poços P01, P03, P05 e P07 ficaram abaixo do limite de detecção, para os demais poços, os valores variaram entre $0,02 \pm 0,005 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,3 \pm 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$. Para a água dessalinizada, 80% das amostras ficaram abaixo do limite de detecção, cujo valor é $0,003 \text{ mg.L}^{-1}$, as exceções foram os poços P02 e P06, ambos com $0,010 \pm 0,002 \text{ mg.L}^{-1}$. Logo, em relação à potabilidade, os poços estão em conformidade normativa.

O Cu é um elemento de alta persistência e baixa solubilidade em água, normalmente é encontrado em baixas concentrações, menores que $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (CUSTÓDIO; LLAMAS, 1983), é um metal essencial para o organismo humano, mas em grandes quantidades pode gerar reações tóxicas. Em questão de potabilidade, o valor máximo permissível é de $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Em 70% dos poços, os valores ficaram abaixo de $0,003 \text{ mg.L}^{-1}$, limite de

deteccção do equipamento, para os demais poços quantificados, o valor foi de $0,010 \pm 0,001 \text{ mg.L}^{-1}$, enquadrando todos os poços dentro dos limites de potabilidade. A concentração para água de rejeito e bruta foram semelhantes, $0,020 \text{ mg.L}^{-1} \pm 0,001 \text{ mg.L}^{-1}$ a $0,040 \pm 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,20 \pm 0,001$ a $0,030 \pm 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 12 - Dados de monitoração dos metais essenciais na água bruta, dessalinizada e rejeito.

		Ca	Mg	Na	K	Fe	Mn	Cu	Ni	Zn
		mg.L ⁻¹								
P01	B	43,59	37,22	314,43	6,10	0,010	< LD	0,02	< LD	< LD
	D	3,23	3,43	31,74	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	R	49,56	35,10	285,21	6,83	< LD	< LD	0,03	0,01	< LD
P02	B	564,86	424,36	206,57	76,59	0,050	0,49	< LD	< LD	< LD
	D	1,77	1,17	72,30	0,73	< LD	0,01	< LD	< LD	< LD
	R	519,27	359,00	242,38	92,37	0,030	0,24	0,04	0,01	< LD
P03	B	278,67	193,09	750,91	22,96	0,020	< LD	< LD	< LD	< LD
	D	3,04	2,04	89,16	0,19	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	R	368,62	201,66	895,05	28,11	0,010	< LD	0,03	0,01	< LD
P04	B	152,57	84,85	481,09	8,32	0,057	0,23	0,02	0,01	< LD
	D	4,09	2,62	39,54	< LD	< LD	< LD	0,01	< LD	< LD
	R	157,76	76,02	472,12	8,40	0,020	0,02	0,04	0,01	< LD
P05	B	101,44	98,08	434,79	11,56	0,060	0,01	0,02	< LD	< LD
	D	6,57	7,62	40,98	< LD	< LD	< LD	0,01	< LD	< LD
	R	163,58	152,52	762,32	22,87	0,020	< LD	0,03	< LD	< LD
P06	B	137,11	140,97	71,75	23,96	0,010	0,07	0,03	0,01	< LD
	D	1,04	0,57	13,49	< LD	< LD	0,01	0,01	< LD	< LD
	R	127,87	112,17	75,83	6,90	0,010	0,02	0,03	0,01	0,03
P07	B	327,04	242,70	512,38	42,84	0,010	0,05	0,03	0,01	0,03
	D	1,12	1,34	27,44	0,77	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	R	317,35	228,74	533,81	43,39	0,010	< LD	0,04	< LD	< LD
P08	B	310,28	324,56	813,58	41,59	0,090	0,29	0,02	0,01	< LD
	D	0,43	0,88	16,58	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	R	95,41	342,73	750,08	43,92	0,070	0,30	0,02	0,01	0,12
P09	B	505,07	449,06	257,27	33,89	< LD	0,13	0,03	0,01	< LD
	D	2,27	2,47	45,85	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	R	581,83	499,33	238,66	40,93	< LD	0,12	0,03	< LD	< LD
P10	B	467,15	224,66	208,97	23,11	0,070	0,11	0,03	0,01	< LD
	D	6,30	3,38	121,09	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	R	576,00	280,29	218,11	31,90	0,013	0,09	< LD	< LD	< LD

Fonte: A Autora (2023).

Ca: cálcio; Mg: magnésio; Na: sódio; K: potássio; Fe: ferro; Mn: manganês; Cu: cobre; Ni: níquel; Zn: zinco; D: água dessalinizada; R: rejeito.

Em relação ao Ni, em termos de potabilidade, os poços estão adequados para o consumo, pois, em todos, as concentrações na água dessalinizada ficaram abaixo do limite de deteção, cujo valor é $0,003 \text{ mg.L}^{-1}$, e o limite máximo permitido é $0,07 \text{ mg.L}^{-1}$. Tanto para a

água bruta quanto para o rejeito, nos poços em que as concentrações foram mensuradas, o valor foi de $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$.

O Zn é o mais solúvel entre os metais pesados, e seus sais são bastante persistentes em água, sua concentração normalmente é inferior a 10 mg.L^{-1} (MATHESS, 1973 *apud* CPRM, 2008). Para água dessalinizada, as concentrações em todos os poços foram abaixo do limite de detecção, cujo valor é $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$, que corresponde a 0,5% do limite de potabilidade, tornando as águas adequadas para o consumo humano. Para a água bruta, 90% dos poços ficaram abaixo do limite de detecção, já para o rejeito, apenas o P06 e P08 tiveram concentrações acima do limite de detecção.

Em relação aos metais tóxicos monitorados neste estudo, como Ag, Pb e Cr, todos os grupos de água ficaram abaixo do limite de detecção, cujos valores são $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$ para a Ag e $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ para Pb e Cr. Em relação à potabilidade, a prata não possui limite máximo permissível, já para o Pb e o Cr os valores são de $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$, nesta ordem, desta forma pode-se afirmar que em relação a estes metais a água dessalinizada está adequada para o consumo.

Os teores de Cd, Ba e Al para a água dessalinizada também ficaram abaixo do limite de detecção, cujos valores são $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$, $0,003 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Os limites de potabilidades estabelecidos são $0,003 \text{ mg.L}^{-1}$, $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$, nesta ordem, concluindo-se que as concentrações destes elementos estão em conformidade com a legislação vigente para consumo humano. Para a água bruta, o Cd foi o metal tóxico mais abundante, mensurado em 80% dos poços, com valor máximo de $0,093 \pm 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$; o Ba ficou abaixo do limite de detecção em todos os poços e o Al foi mensurado apenas nos poços P02, P04, P08 e P10, com valor máximo de $0,05 \pm 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$. Para o rejeito, assim como para a água bruta, o Cd foi o elemento tóxico mais abundante, com valor máximo de $0,06 \pm 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$, para os poços P03, P09 e P10, os outros poços ficaram com concentrações abaixo do limite de detecção. Em relação ao Ba, as concentrações foram mensuradas apenas nos poços P02, P03 e P06, com valor de $0,01 \pm 0,001 \text{ mg.L}^{-1}$, para os demais poços o teor está abaixo do limite de detecção. Para o Al, todos os poços ficaram abaixo do limite de detecção do equipamento, exceto o P10, cujo teor foi de $0,01 \pm 0,001 \text{ mg.L}^{-1}$.

Conforme observado nas Tabelas 11, 12 e nas descrições acima, é notória a redução da concentração dos elementos na água dessalinizada, contudo, em algumas situações as concentrações para água bruta são um pouco maiores quando comparadas ao rejeito, nesse caso, há um critério a ser considerado. De acordo com o Programa Água Doce, os sistemas de dessalinização possuem uma etapa de pré-tratamento antes de a água bruta chegar às

membranas de osmose, cujo objetivo consiste em evitar incrustações de origem orgânica e inorgânica, denominadas “*fouling*”, visando prolongar o tempo de vida útil das membranas (CARTAXO *et al.*, 2006). À medida que a água bruta entra no sistema de dessalinização, uma bomba dosadora insere uma solução anti-incrustante, a esta etapa dá-se o nome de pré-tratamento químico; em seguida a água bruta passa por um tratamento físico, através de filtros de cartucho com porosidade de 5µm. Após a etapa de pré-tratamento, a água chega às membranas de osmose reversa, onde se inicia o processo de dessalinização.

Cartaxo e colaboradores (2016) avaliaram técnicas de pré-tratamento de águas salobras para fins de dessalinização por osmose reversa. Em seu estudo foi avaliado o desempenho de dois produtos como forma de pré-tratamento químico. No experimento, o sistema de osmose funcionou sem a adição de pré-tratamento químico e com a adição de cada um dos dois produtos avaliados. O autor afirma que o pré-tratamento químico promove a redução razoável de sais observados tanto no rejeito quanto na água dessalinizada e que é essencial em áreas com elevado teor de sais. Baseado no estudo apresentado, uma das possibilidades associadas a maiores valores de concentração de alguns elementos na água bruta em relação ao rejeito pode estar relacionada à atuação do pré-tratamento químico, que deve ser levado em consideração em estudos futuros, além disso, os sistemas de dessalinização utilizados no município de Riacho das Almas possuem cinco tipos diferentes de pré-tratamento químico, cuja escolha depende das características físico-químicas da água bruta.

O químico utilizado no pré-tratamento, a quantidade de filtros cartucho e de membranas de osmose reversa são variáveis para cada sistema de dessalinização, além disso, o tempo de troca desses elementos depende do responsável de cada poço, que são os próprios moradores do município. O critério utilizado pelos moradores para efetivar a troca é o sabor da água, conforme relatos *in situ*, portanto, neste estudo essas variáveis foram consideradas como não declaradas e não controladas. Outros trabalhos que avaliaram os sistemas de dessalinização no semiárido também encontraram este padrão, onde, em algumas situações foram observadas maiores concentrações ou pequenas variações entre água bruta e rejeito (NEVES *et al.*, 2016; BEZERRA *et al.*, 2016, ANTAS, 2017).

A eficiência dos sistemas de dessalinização pode ser medida pela avaliação da capacidade de rejeição de sais pela membrana de osmose reversa, tendo como base a comparação dos dados de concentração dos elementos inicialmente presentes na água bruta e posteriormente encontrados na água dessalinizada (ANTAS, 2017). Sendo assim, parâmetros relacionados à presença de sais na água foram utilizados para a determinação da eficiência

dos dessalinizadores nos poços do município de Riacho das Almas. Os percentuais de rejeição calculados a partir da Equação 7, para cada poço e de acordo com os parâmetros selecionados, estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Eficiência dos dessalinizadores quanto a rejeição de sais pela membrana.

Poços	STD	DT	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺
P01	89,48%	92,68%	92,59%	100%	90,78%	89,90%
P02	85,72%	95,08%	99,69%	99,04%	99,73%	65,00%
P03	88,43%	98,42%	98,91%	99,19%	98,94%	88,13%
P04	90,88%	96,76%	97,32%	100%	96,91%	91,78%
P05	88,07%	94,27%	93,52%	100%	92,23%	90,57%
P06	99,83%	93,97%	99,24%	100%	99,60%	81,20%
P07	95,11%	99,03%	99,66%	98,21%	99,45%	94,64%
P08	97,18%	98,73%	99,69%	100%	99,73%	97,96%
P09	94,52%	98,23%	99,55%	100%	99,45%	82,18%
P10	84,57%	96,38%	98,65%	100%	98,50%	42,06%

Fonte: A Autora (2023).

STD: sólidos totais dissolvidos; DT: dureza total; Ca: cálcio; K: potássio; Mg: magnésio; Na: sódio.

Conforme visto na Tabela 13, para os poços P01, P04, P05, P06, P08, P09 e P10 o percentual de remoção do K⁺ foi considerado 100%, pois, as concentrações para água dessalinizada ficaram abaixo do limite de detecção. Em relação aos demais poços, a eficiência obtida para a maioria dos elementos ficou acima de 90%, que representa um intervalo aceitável para rejeição de sais (ANTAS, 2017). Referente a dureza total, Ca²⁺, K⁺ e Mg²⁺, a eficiência de todos os poços está aceitável. Em relação aos sólidos totais dissolvidos, os poços P01, P02, P03, P05 e P10 variaram entre 84,57% e 89,48%. Em relação ao Na⁺ os poços P04, P05, P07 e P08 são considerados aceitáveis, os demais variaram entre 42,06% e 89,90%, o menor valor corresponde ao P10, o poço com maior concentração de Na⁺ na água dessalinizada, e concentração de sólidos totais dissolvidos acima do máximo permitido. Dentre os elementos analisados, o sódio foi o que apresentou menor capacidade de rejeição pela membrana quando comparado aos demais. Antas (2017) encontrou valores semelhantes aos encontrados neste estudo na avaliação dos dessalinizadores em comunidades e assentamentos rurais do Oeste Potiguar.

4.2 CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DO MUNICÍPIO DE RIACHO DAS ALMAS

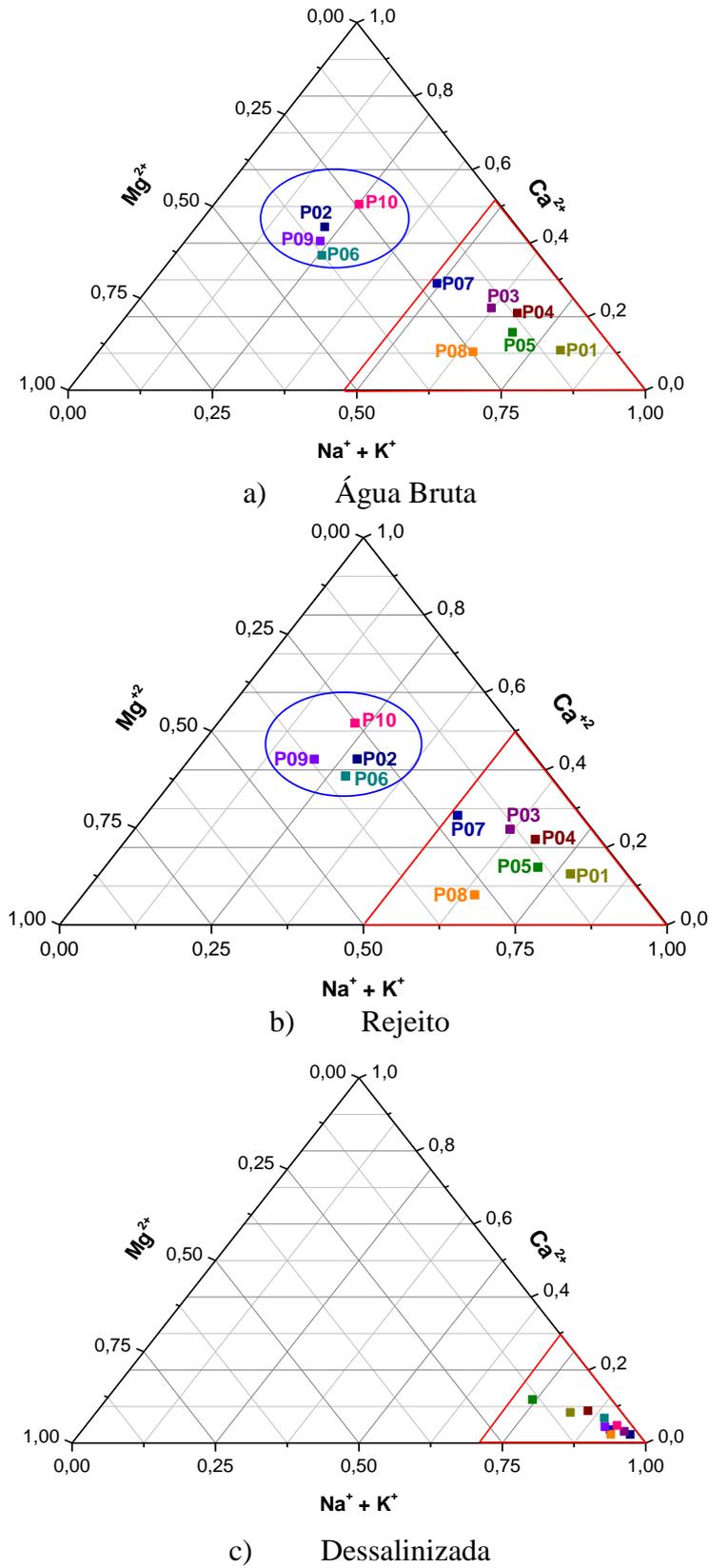
Conforme descreveu Deutsche (1997), Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , são os cátions de maior relevância para caracterizar o estudo dos processos químicos e suas relações com os sistemas hidrogeológicos na maioria dos aquíferos. Sendo assim, a partir dos cátions mencionados, os poços do município de Riacho das Almas foram distribuídos dentro de um diagrama ternário tanto para água bruta, rejeito e dessalinizada, conforme pode ser visto na Figura 22.

A hidrogeoquímica é definida pela água subterrânea, que no contexto deste trabalho, é representada pela água bruta. A partir do gráfico apresentado na Figura 22a, é possível perceber o contexto hidrogeoquímico do município em dois grupos bem definidos: um grupo composto pelos poços P01, P03, P04, P05, P07 e P08, separados pelo triângulo vermelho; e outro grupo representado pelos poços P02, P06, P09 e P10, destacados pelo círculo azul.

O primeiro grupo, separado pelo triângulo vermelho, corresponde a águas sódicas, neste caso, o somatório dos íons Na^+ e K^+ possuem o maior percentual de contribuição variando entre 49,35%, para o P07, e 79,87%, para o P01. Já o segundo grupo, destacado pelo círculo azul, são caracterizados como águas mistas, porém com uma tendência cálcica. Para este grupo, a maior contribuição está associada ao Ca^{+2} , com valores entre 36,68% para o P06, e 50,56%, para o P10. Outro ponto importante é que para este grupo também foram encontrados os maiores percentuais de contribuição do Mg^{+2} , cujo intervalo está entre 24,32%, para o P10, e 37,71% para o P06, porém, neste intervalo está o P08, cuja contribuição do Mg^{+2} é de 24,63%.

Após o processo de dessalinização, observa-se que no rejeito há alguns deslocamentos sucintos no posicionamento dos poços no diagrama ternário, mas nada que modifique a característica hidrogeoquímica observada na água bruta, conforme pode ser visto na Figura 22a e 22b. As maiores contribuições do somatório dos íons Na^+ e K^+ permaneceram entre 51,38% no poço P07 e 77,52% no P01. Para o segundo grupo, de águas mistas e tendência cálcica, as maiores contribuições de Ca^{+2} permaneceram entre os poços P06 e P10, com intervalos entre 39,62% e 52,07%. Em relação ao Mg^{+2} , as proporções foram um pouco modificadas em relação à água bruta, com intervalo de 25,34%, para o P10 e 36,70% para o P09. Assim como para a água bruta, o P08 está entre este intervalo com contribuição de 27,82%.

Figura 22 - Diagrama ternário baseado na classificação de Piper para os grupos de água.



Fonte: A Autora (2023).

Em relação à água dessalinizada, percebe-se grande movimentação dos poços do diagrama ternário, pela forte redução de concentração dos íons pelo processo de osmose reversa, como já apresentado anteriormente, com isso, há um deslocamento significativo dos poços em direção às águas sódicas, conforme observado na Figura 22c. Nesse grupo, a contribuição do somatório dos íons Na^+ e K^+ variam entre 74,29%, para o P05, a 96,13%, para o P02. As contribuições de Ca^{+2} variam entre 2,33% a 11,91%, correspondente aos poços P02 e P05, respectivamente; e a contribuição do Mg^{+2} variou entre 1,54% - 13,80%, também para os poços P02 e P05, nesta ordem.

Este mesmo padrão foi observado por Frischkorn e Rocha Neto (2009), que além dos cátions principais, utilizaram os ânions principais que regem a hidrogeoquímica nas águas subterrâneas, CO_3^{-2} , HCO_3^- , SO_4^{-2} e Cl^- , em seu estudo, utilizando o diagrama de Stiff para comparação, perceberam que a água bruta e o rejeito apresentavam estrutura gráfica semelhante, em contrapartida, para a água dessalinizada, o diagrama modificava completamente, devido redução da concentração dos elementos, assim como observado neste estudo.

4.3 CARACTERIZAÇÃO RADIOQUÍMICA DAS ÁGUAS DO MUNICÍPIO DE RIACHO DAS ALMAS

Além da caracterização química da água subterrânea do município de Riacho das Almas e seus produtos de dessalinização, foi realizada a caracterização radioquímica, para descrever uma possível associação entre os elementos químicos de fácil monitoração, e os elementos radioativos predominantes na água, neste caso, o ^{226}Ra e o ^{228}Ra .

Como a água bruta é utilizada apenas para a produção da água dessalinizada e por consequência o rejeito, os radioisótopos do Ra foram monitorados apenas nos produtos do processo de dessalinização. Como a metodologia utilizada para este processo foi precipitação química do Ra, a Tabela 14 contém todos os percentuais de rendimento químico tanto para o rejeito quanto para a água dessalinizada.

Tabela 14 - Percentual de recuperação química do Ba para rejeito e água dessalinizada.

	Rejeito (%)	Água dessalinizada (%)
P01	88,54 ± 1,05	96,62 ± 0,95
P02	96,65 ± 0,74	98,62 ± 0,73
P03	97,11 ± 0,87	95,03 ± 0,42
P04	86,26 ± 0,53	95,99 ± 0,80
P05	82,17 ± 0,84	97,74 ± 1,32
P06	91,72 ± 1,22	94,58 ± 0,38
P07	90,22 ± 0,60	95,28 ± 0,74
P08	85,79 ± 0,83	96,12 ± 0,55
P09	99,17 ± 0,78	95,91 ± 0,67
P10	99,86 ± 0,91	96,53 ± 0,82

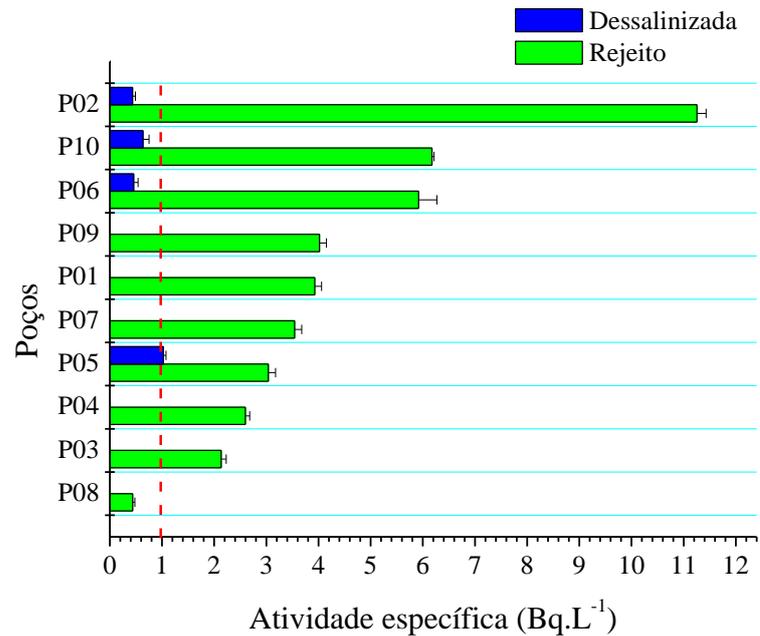
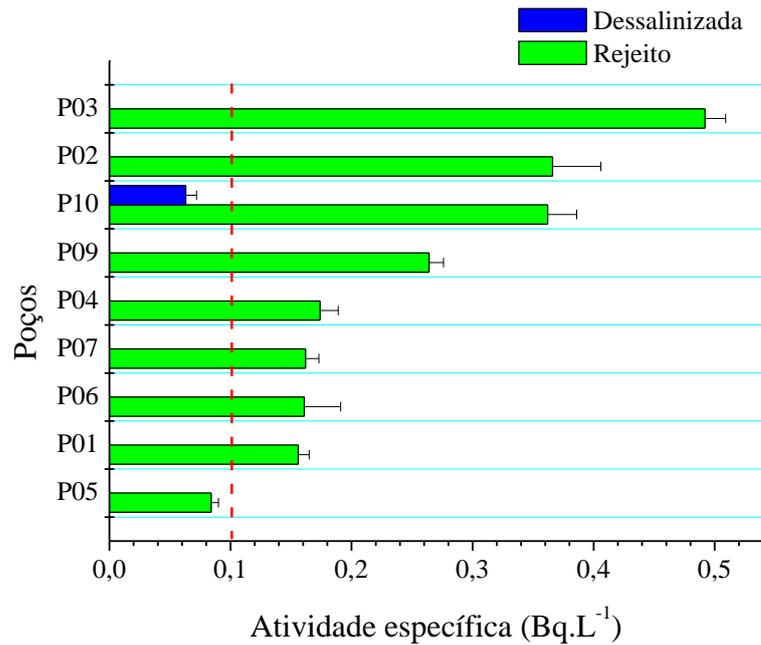
Fonte: A Autora (2023).

As concentrações e a distribuição dos dados de atividade para o ^{226}Ra e ^{228}Ra , tanto para o rejeito quanto para água dessalinizada estão apresentados na Tabela 15 e na Figura 23. Os gráficos foram organizados em ordem decrescente de concentração, tendo como referência os valores obtidos para o rejeito, além disso, as linhas tracejadas nos gráficos indicam os valores máximos permissíveis para os radioisótopos, em termos de potabilidade.

Tabela 15 - Atividade específica para ^{226}Ra e ^{228}Ra no rejeito e água dessalinizada.

	Rejeito		Água dessalinizada	
	^{226}Ra (Bq.L ⁻¹)	^{228}Ra (Bq.L ⁻¹)	^{226}Ra (Bq.L ⁻¹)	^{228}Ra (Bq.L ⁻¹)
P01	3,93 ± 0,13	0,16 ± 0,009	< LD	< LD
P02	11,25 ± 0,18	0,37 ± 0,04	0,43 ± 0,06	< LD
P03	2,14 ± 0,09	0,49 ± 0,02	< LD	< LD
P04	2,60 ± 0,08	0,17 ± 0,02	< LD	< LD
P05	3,04 ± 0,14	0,08 ± 0,006	1,03 ± 0,05	< LD
P06	5,92 ± 0,35	0,16 ± 0,03	0,46 ± 0,08	< LD
P07	3,54 ± 0,14	0,16 ± 0,01	< LD	< LD
P08	0,44 ± 0,04	< LD	< LD	< LD
P09	4,02 ± 0,13	0,26 ± 0,01	< LD	< LD
P10	6,17 ± 0,04	0,36 ± 0,02	0,63 ± 0,12	0,06 ± 0,01

Fonte: A Autora (2023).

Figura 23 - Concentração de ^{226}Ra e ^{228}Ra na água dessalinizada e rejeito.a) ^{226}Ra b) ^{228}Ra

Fonte: A Autora (2023).

Observando a Figura 23a, nota-se que o P05 se encontra um pouco acima do limite máximo permitido de ^{226}Ra para o consumo humano, com concentração de $1,03 \pm 0,05 \text{ Bq.L}^{-1}$. Um ponto interessante é que no diagrama ternário para a água dessalinizada, apresentado na

Figura 23c, esse foi o poço que apresentou menor deslocamento em comparação aos demais elementos, além disso, apresentou os maiores valores de Ca^{+2} e Mg^{+2} após a dessalinização.

Ainda sobre a Figura 23a, em relação à água dessalinizada, também foram detectadas atividades para os poços P02, P06 e P10, cujas concentrações variaram entre $0,43 \pm 0,06 \text{ Bq.L}^{-1}$ e $0,63 \pm 0,12 \text{ Bq.L}^{-1}$, portanto estão em conformidade normativa para ingestão, assim como os demais poços, cujas concentrações ficaram abaixo de $0,24 \pm 0,074 \text{ Bq.L}^{-1}$, limite de detecção da técnica. Ainda em relação à potabilidade, para o ^{228}Ra , apenas o P10 obteve valor acima do limite de detecção, cujo valor foi de $0,06 \pm 0,009 \text{ Bq.L}^{-1}$, contudo, não ultrapassou o limite de potabilidade de $0,1 \text{ Bq.L}^{-1}$, como pôde ser visto na Figura 23b. Os outros apresentaram concentrações inferiores a $0,058 \pm 0,014 \text{ Bq.L}^{-1}$, limite de detecção da técnica, indicando que essas águas são adequadas para o consumo humano.

Em relação ao rejeito, para o ^{226}Ra nota-se, através da Figura 23a, que os poços P02, P10, P06 e P09 são os de maior concentração, com variação de $4,02 \pm 0,13 \text{ Bq.L}^{-1}$ a $11,25 \pm 0,18 \text{ Bq.L}^{-1}$. Este grupo de maior concentração corresponde ao grupo de águas cálcicas apresentado no diagrama ternário, na Figura 22, tanto para água bruta quanto para o rejeito.

Estudos que avaliaram a presença de isótopos radioativos do Ra em águas subterrâneas destacaram alguns padrões indicativos, como o elevado teor de sólidos totais dissolvidos, altas concentrações de íons concorrentes como Ca^{2+} e Mg^{2+} e água com pH ácido (SZABO *et al.*, 2012; SCHRAG, 2017), estas características também foram observadas para o grupo de águas com tendência cálcica, uma exceção é P06, cujo pH é $7,17 \pm 0,06$.

As águas subterrâneas do município de Riacho das Almas são provenientes de aquíferos fissurais, que são caracterizados como aquíferos heterogêneos, cuja circulação de água é oriunda de fissuras nas rochas, desta forma, estes tipos de aquíferos estão associados a complexas determinações hidrogeológicas (HERNÁNDEZ; DIAS, 2020). Como não foram encontradas informações sobre o perfil geológico dos poços do município, a razão iônica $r\text{K}/r\text{Na}$, cujo símbolo “r” significa unidades de medida em meq.L^{-1} , foi utilizada como forma de estimar se a água de um determinado aquífero percola através de rochas graníticas. Essa associação é feita quando o resultado da razão compreende um intervalo entre 0,09 e 0,6, e vem sendo utilizada por diversos pesquisadores no estudo hidrogeológico das águas subterrâneas (CRUZ; SILVA JÚNIOR; ALMEIDA, 2006; SANCHES, 2015; GOMES; CAVALCANTE, 2015; DAMASCENO, 2021). De acordo com o teste realizado, os poços P02, P06, P09 e P10 obtiveram 0,26; 0,13; 0,11 e 0,09, respectivamente, indicando que as

águas presentes nesses poços circulam em rochas de origem granítica, para os demais poços, o valor foi inferior a 0,05.

Em relação à presença do ^{228}Ra no rejeito, a maior concentração foi para o P03, com valor de $0,49 \pm 0,01 \text{ Bq.L}^{-1}$, seguidos do grupo de águas com circulação em rochas graníticas, P02, P09 e P10, com valores entre $0,26 \pm 0,01 \text{ Bq.L}^{-1}$ e $0,3 \pm 0,04 \text{ Bq.L}^{-1}$; a atividade dos demais poços variaram entre $0,08 \pm 0,006 \text{ Bq.L}^{-1}$ e $0,17 \pm 0,02 \text{ Bq.L}^{-1}$; o P08 não está apresentado na Figura 23b, pois estava abaixo do limite de detecção, cujo valor foi $0,058 \pm 0,014 \text{ Bq.L}^{-1}$.

Diab e Abdellak em 2013, avaliaram a presença de radioisótopos do Ra em amostras de água subterrânea pelo método de co-precipitação com Ba. O percentual de recuperação variou entre $88 \pm 2 \%$ e $90 \pm 0,5 \%$. As atividades para o ^{226}Ra e ^{228}Ra foram medidas pelos mesmos fotopicos deste estudo, e as concentrações médias variaram entre $0,24 \pm 0,03 \text{ Bq.L}^{-1}$ e $0,68 \pm 0,04 \text{ Bq.L}^{-1}$ para ^{226}Ra e $0,63 \pm 0,09 \text{ Bq.L}^{-1}$ a $0,78 \pm 0,08 \text{ Bq.L}^{-1}$ para ^{228}Ra . Concentrações bastante discrepantes quando comparadas ao rejeito de dessalinização avaliado, mas semelhantes ao obtido para água dessalinizada, conforme pôde ser visto na Tabela 15. Vale lembrar que as águas analisadas por Diab e Abdellak apresentaram características físicas bem diferentes da encontrada no município de Riacho das Almas para o rejeito, como por exemplo, valores de sólidos totais dissolvidos inferiores a 500 mg.L^{-1} , caracterizando que a água analisada era doce, como definido para a água dessalinizada do presente estudo.

4.4 POSSÍVEIS APLICAÇÕES DO REJEITO

De acordo com o Programa Água Doce, o rejeito pode ser utilizado para aquicultura, irrigação e dessedentação animal, conforme mencionado anteriormente. Dependendo da aplicação, uma água cujos parâmetros estejam fora dos valores previstos, pode ser considerada altamente prejudicial para o organismo que irá incorporá-la, seja o gado na dessedentação animal, seja na irrigação de plantas, e até mesmo na criação de peixes, pois além da contaminação desses organismos, existe a contaminação indireta aos seres humanos. Desta forma, as concentrações de metais encontrados, bem como os demais parâmetros avaliados, foram comparadas com os limites máximos permissíveis dispostos nas normativas nacionais, com o objetivo de avaliar, de forma preliminar, a viabilidade de aplicação do rejeito para os propósitos predefinidos pelo Programa Água Doce do Governo Federal.

4.4.1 Aplicações na aquicultura

Com base nos critérios definidos pela portaria nº 357 do CONAMA, a avaliação do uso da água do rejeito, para aplicação na aquicultura, deve ser definida pela salinidade. Vale ressaltar que o município de Riacho das Almas já possui estrutura para o desenvolvimento da piscicultura, onde, em alguns poços, pode ser encontrado até dois reservatórios, conforme pode ser observada na Figura 24.

Figura 24 - Imagem dos tanques para piscicultura do município de Riacho das Almas.



Fonte: A Autora (2023).

Para a classificação em termos de salinidade, foi constatado que os poços analisados se enquadram na categoria Salobra, portanto, para aplicação na aquicultura serão utilizados os limites máximos permissíveis presentes na subcategoria Classe 1, apresentados na Tabela 2, que asseguram o reuso da água para pesca ou cultivo de organismos, para fins de consumo intensivo. Os dados de salinidade calculados correspondem a média e desvio padrão, e podem ser observados na Tabela 16. Determinada a categoria e subcategoria, os parâmetros analisados foram avaliados de acordo com as indicações para metais previstas na portaria para aquicultura.

Tabela 16 - Classificação das águas de rejeito conforme portaria n° 357 do CONAMA.

POÇOS	Salinidade (‰)	Classificação CONAMA	
		Categoria	Subcategoria
P01	2,33 ± 0,01	salobra	Classe 1
P02	4,89 ± 0,01	salobra	Classe 1
P03	4,40 ± 0,01	salobra	Classe 1
P04	2,46 ± 0,02	salobra	Classe 1
P05	3,61 ± 0,02	salobra	Classe 1
P06	3,06 ± 0,03	salobra	Classe 1
P07	3,37 ± 0,01	salobra	Classe 1
P08	3,81 ± 0,02	salobra	Classe 1
P09	4,36 ± 0,02	salobra	Classe 1
P10	4,02 ± 0,02	salobra	Classe 1

Fonte: A Autora (2023).

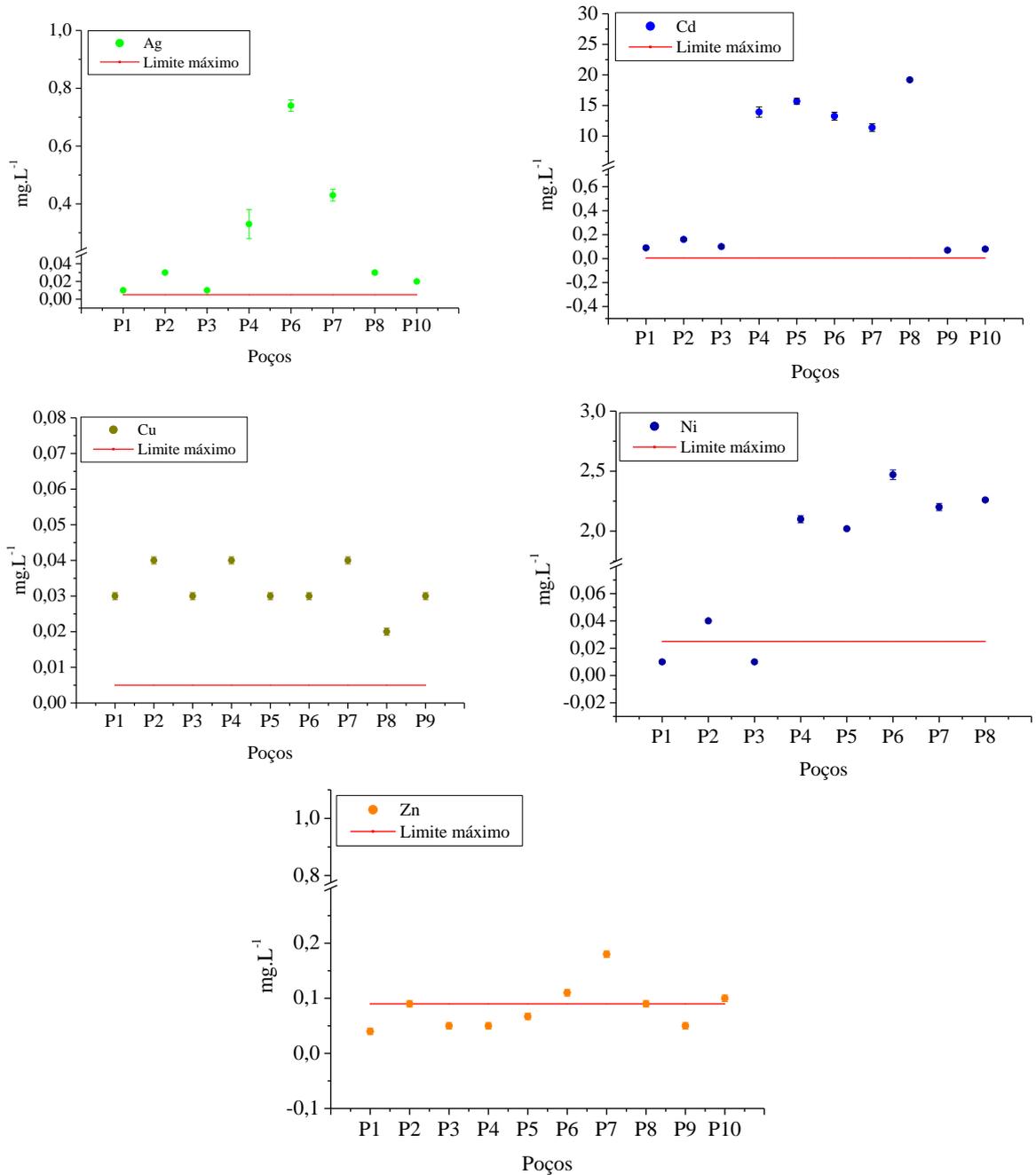
Para os elementos Ba, Ca, K, Mg, Na, Pb, ^{226}Ra e ^{228}Ra , não existem limites máximo permissíveis definidos na portaria n° 357 do CONAMA. Para os demais metais monitorados, foram utilizados metais totais, exceto para Al, Cu e Fe, que devem ser avaliados de acordo com o teor dissolvido, conforme recomendações legislativas.

Existe um grupo composto por quinze metais pesados associados à contaminação ambiental e por consequência oferecem risco potencial ao ecossistema (ABD EL HAMEED, 2015). Dentre os quinze elementos, a Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, e Zn, foram analisados no presente estudo. Para estes elementos, a portaria CONAMA prevê valores máximos permissíveis.

Conforme pode ser observado na Figura 25, nota-se que para a Ag e Cu, apenas os poços cuja concentração estava abaixo do limite de detecção da técnica estão em conformidade normativa, são eles P05 e P09 para a Ag e P10 para o Cu, que não estão representados nos gráficos. Em relação ao Cd, todos os poços foram mensurados e estão acima de $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$, máximo permitido pelo CONAMA. O valor mínimo encontrado foi $0,07 \pm 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ para o P09 e o máximo foi $15,68 \pm 0,49 \text{ mg.L}^{-1}$, correspondente ao P05. Os valores encontrados variaram de 14 vezes a 3.136 vezes acima do limite definido.

Em relação ao Ni, os poços P01 e P03 estão dentro do limite preestabelecido de $0,025 \text{ mg.L}^{-1}$, assim como P09 e P10, cujas concentrações são menores que $0,003 \text{ mg.L}^{-1}$, limite de detecção da técnica. O P02 está levemente acima do máximo permitido, 1,6 vezes maior, já os demais poços obtiveram valores de concentrações elevadas, entre 80,80 e 98,80 vezes maior que o máximo estabelecido. Para o Zn, 70% dos poços analisados ficaram dentro do limite máximo estabelecido de $0,09 \text{ mg.L}^{-1}$, apenas os poços P06, P07 e P10 apresentam valores acima do valor normativo.

Figura 25 - Distribuição dos dados para Ag, Cd, Cu e Ni entre os poços para água de rejeito de acordo com os limites determinados pelo CONAMA para aplicação na aquicultura.



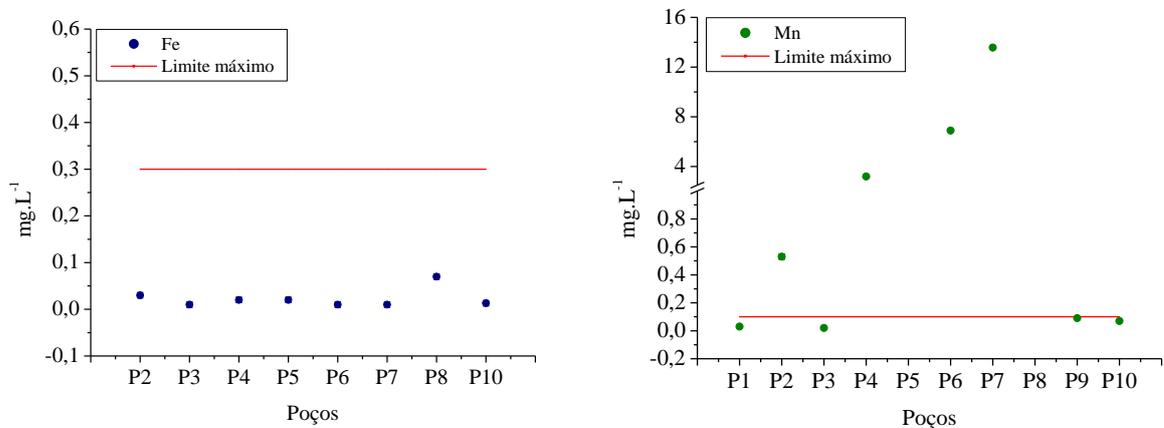
Fonte: A Autora (2023).

Os elementos Cr e Pb não estão apresentados na Figura 25, pois possuem concentrações abaixo do limite de detecção de 0,01 mg.L⁻¹ para o Cr e Pb. Em relação ao Cr, o limite estabelecido é de 0,05 mg.L⁻¹, logo, conclui-se que para estes parâmetros as águas do município estão em conformidade normativa. Em relação ao Pb, para a categoria ao qual o rejeito foi classificado, não existem valores de referência, contudo, para a Categoria Água Doce, subcategoria Classe 2, conforme apresentado na Tabela 2, o limite máximo é de

0,01 mg.L⁻¹. Comparado a este parâmetro, podemos concluir que em relação ao Pb, o rejeito está adequado para uso na aquicultura.

Al, Fe e Mn são metais que também possuem valores limítrofes para utilização do rejeito na aquicultura. As distribuições das concentrações encontradas para cada poço, bem como os limites máximos estabelecidos pelo CONAMA para Fe e Mn, estão apresentadas na Figura 26.

Figura 26 - Distribuição dos dados para Fe e Mn para água de rejeito, de acordo com os limites determinados pelo CONAMA, para aplicação na aquicultura.



Fonte: A Autora (2023).

Em relação ao Al, todos os poços ficaram abaixo de limite de detecção de 0,03 mg.L⁻¹, por isso não está apresentado na Figura 26, como o valor máximo permitido é de 0,1 mg.L⁻¹, considera-se que este parâmetro possui conformidade legislativa. Para o Fe todos os poços possuem concentrações abaixo do valor máximo permitido, conforme apresentado na Figura 26. Os poços P01 e P09 não aparecem no gráfico pois suas concentrações foram inferiores a 0,01 mg.L⁻¹. Já para o Mn, os poços P01, P03, P09 e P10 estão abaixo do valor máximo permitido de 0,1 mg.L⁻¹. Para os demais poços, os valores chegaram a ser 5,3 a 135,73 vezes maior que a concentração máxima estabelecida.

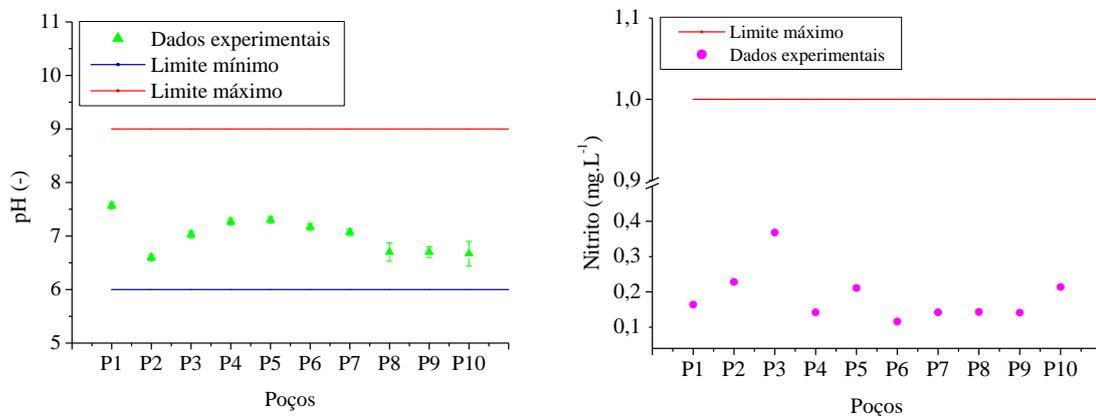
4.4.2 Aplicações na irrigação

Para aplicação na irrigação a normativa do CONAMA foi atualizada, e está em vigor a Resolução nº 396 de 2008. Desta forma, foi avaliada a adequação da água de rejeito de dessalinização para fins de irrigação.

4.4.2.1 Parâmetros físico químicos

Dentre os parâmetros analisados, os que possuem limite máximo permissível são: pH, sólidos totais dissolvidos e nitrito. Em termos de pH, todos os poços do município de Riacho das Almas estão dentro do limite máximo permissível, que varia de 6,0 a 9,0 conforme pode ser visto na Figura 27.

Figura 27 - Distribuição dos dados de pH e nitrito da água de rejeito de acordo com os limites determinados pelo CONAMA para aplicação na irrigação.



Fonte: A autora (2023).

Em relação aos parâmetros inorgânicos, o CONAMA prevê como valor máximo para o nitrito 1,00 mg.L⁻¹. Conforme visto na Figura 27, todos os poços do município não ultrapassaram o limite máximo permissível, estando este parâmetro em conformidade com a normativa.

Para os sólidos totais dissolvidos, o CONAMA prevê um valor máximo de 500 mg.L⁻¹. O Programa Água Doce prevê irrigação de plantas como forma de utilização do rejeito. A Tabela 17 apresenta uma classificação para água de irrigação proposta por Reichhart (1978 apud PUJATO, 2005).

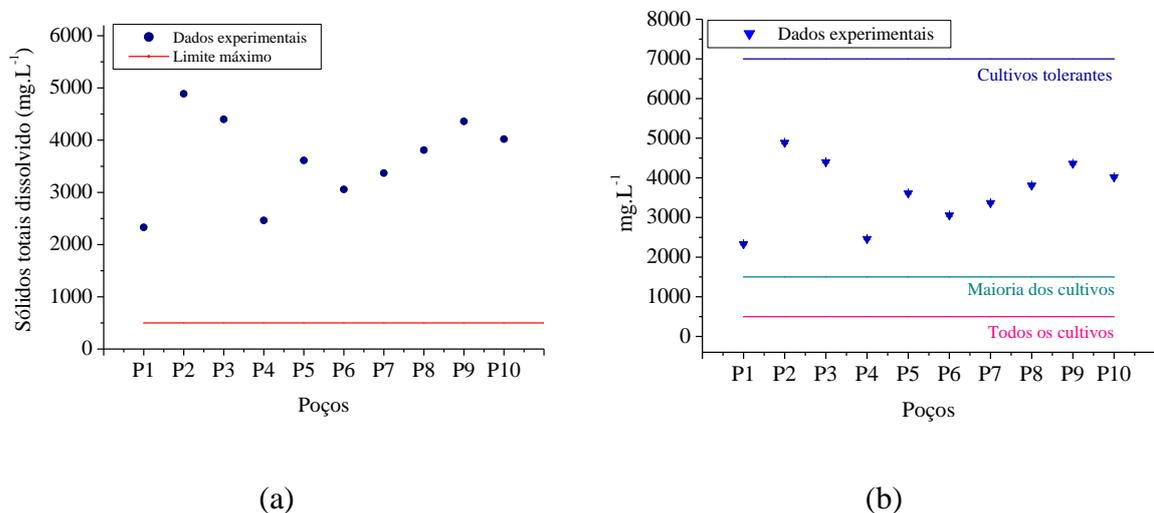
Tabela 17 - Classificação das águas para fins de irrigação.

Água	STD (mg.L^{-1})	Uso
Doce	< 500	Todos os cultivos
Salobra	500 – 1.500	Maioria dos cultivos
Moderadamente salina	1.500 – 7.000	Cultivos tolerantes
Alta ou severamente salina	7.000 – 35.000	Maioria das halófitas
Água do mar	35.000 – 45.000	Poucas halófitas e algas

Fonte: adaptada de REICHHART, 1978 (apud PUJATO, 2005).

Como pode ser visto na Figura 28a, todos os poços possuem teor de sais maior que o preestabelecido, chegando a concentrações 9,78 vezes maior que o máximo permitido. Conforme pode ser visto na Figura 28b, baseada na classificação de Reichhart, os intervalos de concentração de sólidos totais do município permitem a irrigação de cultivos tolerantes para todos os poços, pois os valores variam entre $2330 \pm 23,09 \text{ mg.L}^{-1}$ a $4890 \pm 28,87 \text{ mg.L}^{-1}$.

Figura 28 - Distribuição dos dados de sólidos totais dissolvidos em comparação aos limites definidos pelo CONAMA (a) e REICHHART (b) para aplicação na irrigação.



Fonte: A Autora (2023).

De acordo com a proposta do Governo Federal, a irrigação com rejeito de dessalinização deve ser realizada em culturas halófitas, cujos organismos podem suportar concentrações de sais a partir de 4.000 mg.L^{-1} para algumas espécies, e até 10.000 mg.L^{-1} para espécies mais resistentes (PAD, 2015; PUJATO, 2005). Dentre as halófitas, para fins de irrigação com rejeito de dessalinização, destaca-se a *Atriplex numulária*, pois apresenta

excelente adaptação em ambientes áridos e salinos, é uma espécie amplamente estudada no semiárido brasileiro (PORTO; AMORIM; SILVA JÚNIOR, 2001; MOURA *et al.*, 2016; COSTA; CAVALCANTE, 2022). Estudos desenvolvidos por Araújo (2009), afirmam que a *Atriplex* é uma planta que possuem alta capacidade de adaptação e sobrevivência em ambientes salinos, pois é uma fonte absorvedora de sais em solos contaminados por efluentes que possuam água salina como produto final dos seus processos.

Um outro fator a ser levado em consideração é o risco de salinização do solo devido as altas concentrações de sais na água de rejeito. De acordo com Richards (1954) além da tolerância dos cultivos aos sais, a textura do solo, velocidade de infiltração, drenagem, quantidade de água utilizada e clima, são variáveis importantes para tornar o uso seguro da água para irrigação.

Neste trabalho foi utilizada a classificação adotada pelo *United States Salinity Laboratory* (USSL, pelas siglas em inglês), que combinam a Relação de Adsorção de Sódio (RAS), calculada pela razão entre o Na^+ e a raiz quadrada do somatório dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , e a concentração de sais, mensurada através da condutividade elétrica, que pode ser estimada a partir dos sólidos totais dissolvidos no caso de águas para irrigação (EMBRAPA, 2010). As diferentes classes que determinam o risco de salinização e sodificação do solo estão apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18 - Classificação para água de irrigação *United States Salinity Laboratory*.

Salinização			Sodificação		
Classes	STD (mg.L^{-1})	Risco	Classes	RAS**	Risco
C0	< 64	Nulo	S1	0 - 10	Baixo
C1	$64 \leq x < 160$	Baixo	S2	10 - 18	Médio
C2	$160 \leq x < 480$	Médio	S3	18 - 26	Alto
C3	$480 \leq x < 1440$	Alto	S4	< 26	Muito alto
C4	$1440 \leq x < 3200$	Muito alto			
C5	$3200 \leq x < 12800$	Excepcionalmente alto			

Fonte: Adaptado de BRAGA *et al.* (2020); RICHARDS (1954).

* STD: sólidos totais dissolvidos; ** Os valores de RAS apresentados correspondem a C0.

Os valores de RAS são dependentes dos sais dissolvidos, com isso, os dados de sólidos totais dissolvidos e dos íons Na^+ , Ca^{+2} e Mg^{+2} , foram plotados em um diagrama de

classificação baseado nos critérios da USSL, por meio do software Qualigraf 2014, para determinar os níveis de salinização e sodificação correspondentes aos poços analisados no município de Riacho das Almas. Os dados utilizados no diagrama podem ser vistos na Tabela 19, e a distribuição dos poços pode ser vista da Figura 29.

Tabela 19 - Dados para classificação da água de rejeito para fins de irrigação.

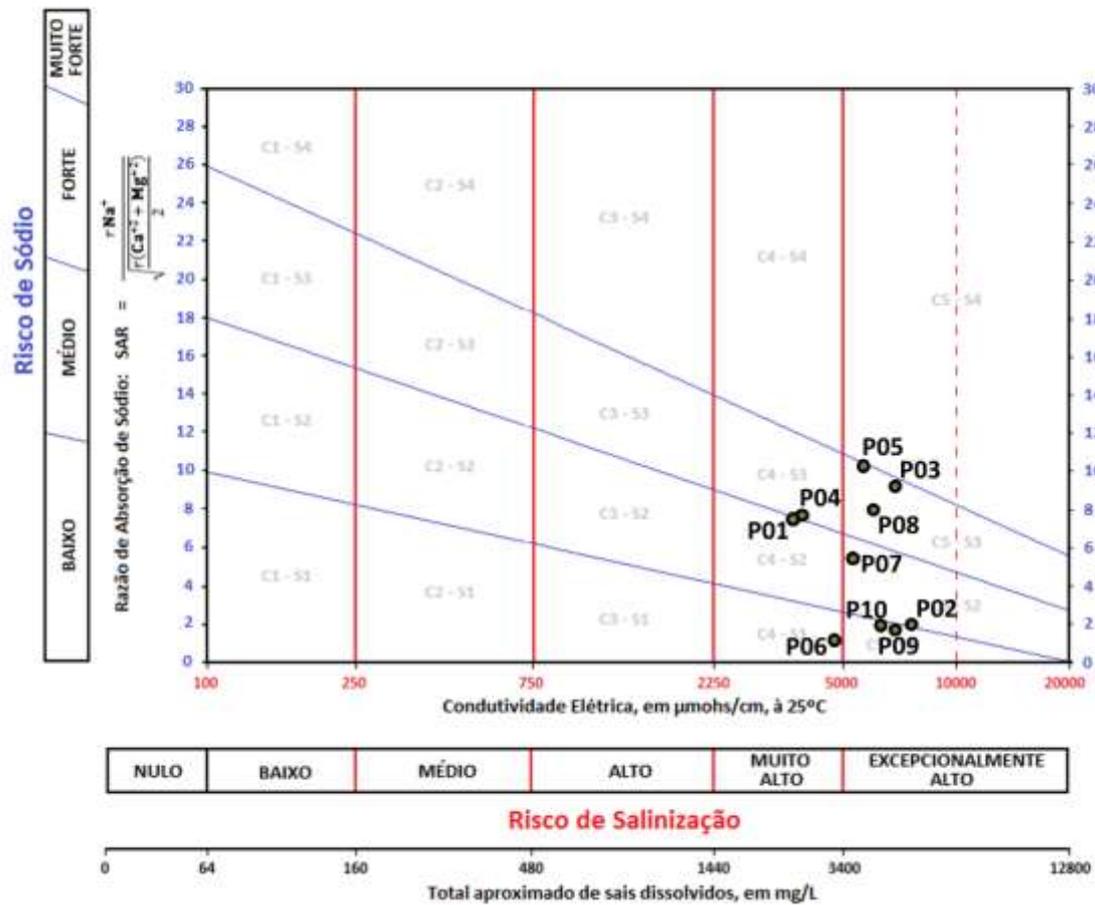
Poços	Na⁺ (meq.L ⁻¹)	Ca⁺² (meq.L ⁻¹)	Mg⁺² (meq.L ⁻¹)	RAS	Classificação
P01	12,47	2,50	2,93	7,55	C4-S2
P02	10,54	1,12	3,00	1,99	C5-S2
P03	38,93	18,45	18,81	9,27	C5-S3
P04	20,60	7,91	6,34	7,70	C4-S3
P05	33,22	8,20	12,72	10,26	C5-S3
P06	3,36	0,66	0,94	1,18	C4-S1
P07	23,28	15,89	19,07	5,56	C5-S2
P08	12,59	4,79	8,80	7,99	C5-S3
P09	10,38	29,12	41,62	1,75	C5-S1
P10	9,49	28,82	23,37	1,86	C5-S1

Fonte: A Autora (2023).

Conforme apresentado na Figura 29, em relação ao risco de salinização, 30% dos poços, a saber P01, P04 e P06, foram classificados como C4, indicando águas com risco muito alto de salinização, neste caso, essas águas podem ser utilizadas para irrigação excepcionalmente em solos arenosos, permeáveis e bem cuidados (BRAGA *et al.*, 2020); Para os demais poços, que correspondem a 70% dos aquíferos analisados, o risco de salinização é considerado excepcionalmente alto, e só podem ser utilizados em solos excessivamente permeáveis e bem cuidados, cuja única exceção é o cultivo de palmeiras (BRAGA *et al.*, 2020).

Em relação à sodificação, 30% foram classificados como S1, sendo eles P06, P09 e P10, esta categoria indica água com baixo teor de sódio, podendo ser utilizada na irrigação em quase todos os tipos de solo, pois o risco de desenvolver problemas de sodificação é baixo. Os poços P01 e P02 foram classificados na categoria S2, indicando que o uso dessas águas para irrigação deve ser feita em solos arenosos ou solos orgânicos de boa permeabilidade, devido ao teor médio de sódio. Por fim, 40% dos poços foram classificados como S3, essa categoria indica que há possibilidade de formação de teores nocivos de sódio na maioria dos solos, desta forma, algumas práticas devem ser adotadas no caso de uso destas águas para irrigação, como drenagem e aplicação de matéria orgânica (EMBRAPA, 2010; BRAGA *et al.*, 2020).

Figura 29 - Classificação da água de rejeito para os poços do município de Riacho das Almas segundo critérios do *United States Salinity Laboratory*.



Fonte: A Autora (2023).

A partir destas informações, e conforme visto na Figura 29, a análise da água de rejeito do município para fins de irrigação indica risco de salinização muito alto em 30% e excepcionalmente alto em 70% dos poços.

Braga e colaboradores (2020) calcularam os riscos de salinização e sodificação em água subterrânea no Ceará, os valores de RAS variaram entre 0,48 a 8,74, e a classificação variou entre C3-S1 e C5-S3, valores próximos aos encontrados no presente estudo. Antas (2017) avaliou o risco de adsorção sódica em rejeitos de dessalinizador no Oeste Potiguar, os dados variaram entre 0,64 a 16,90, cujo intervalo compreende os dados encontrados para o município de Riacho das Almas. Bezerra e colaboradores (2016) também classificaram, em relação a salinidade, o rejeito de dessalinização para uso na irrigação, cujo resultado foi risco muito alto de salinização, conforme encontrado para os poços P01, P04 e P06 do município em estudo. Oliveira e colaboradores (2017) classificaram, de acordo com USSL, o uso do

rejeito de dessalinização para irrigação; as classificações encontradas foram de águas que podem ser utilizadas para irrigar a maioria das culturas, e que possuem baixo risco de teores nocivos de sódio, C1S1, a águas que só podem ser usadas para irrigação em casos excepcionais, e que possuem risco de formação de teores nocivos de sódio, C4S3, que também foram encontrados no presente estudo.

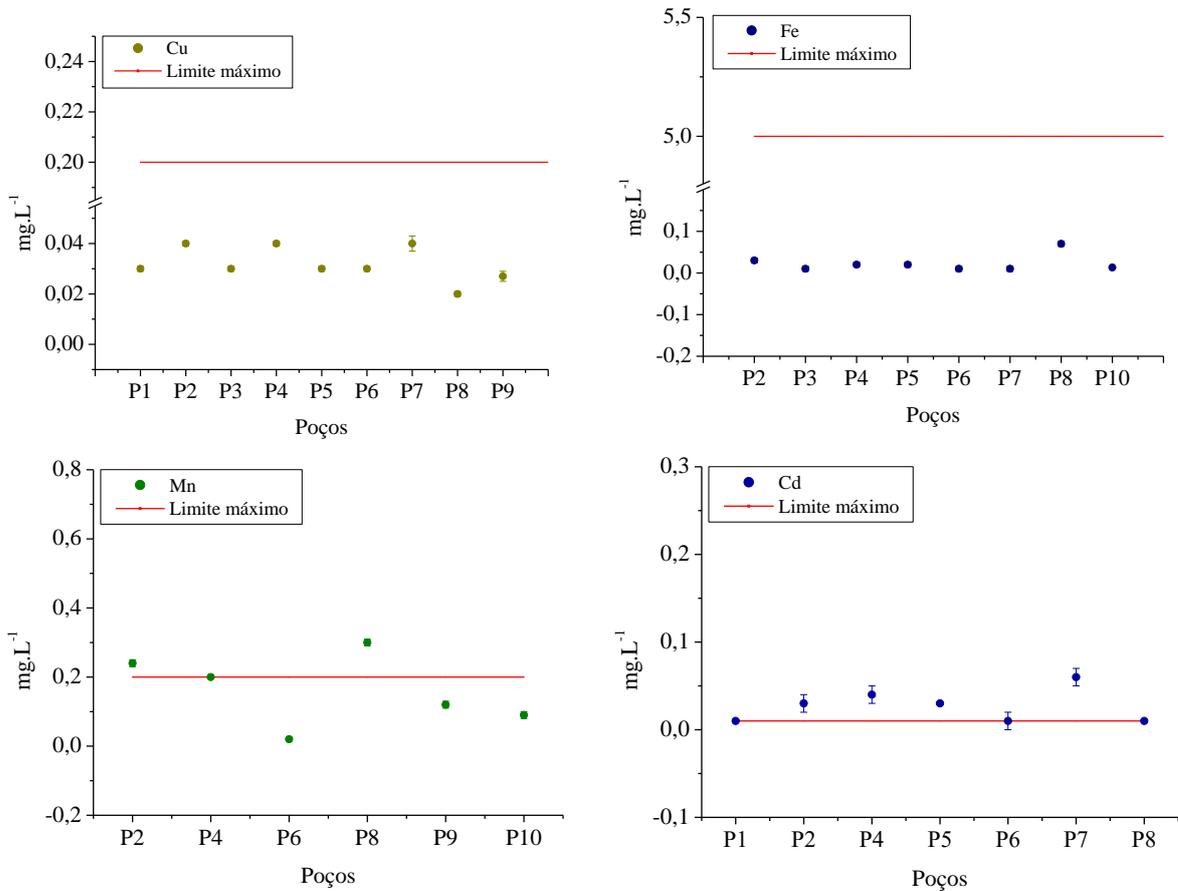
4.4.2.2 Metais essenciais, tóxicos e radioativos

Dentre os metais quantificados, o Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn possuem limites máximos permissíveis na resolução nº 396 do CONAMA. Para a Ag, Ba e Cr, os valores utilizados para avaliação da conformidade normativa foram da resolução nº 395, por ausência de informação na portaria mais recente. A distribuição dos dados para Cu, Fe, Mn e Cd, para água de rejeito, estão apresentadas na Figura 30, bem como os limites máximos permissíveis determinados pelo CONAMA, para aplicação na irrigação. Assim como para a aquicultura, não existem recomendações normativas no CONAMA a respeito dos isótopos radioativos do Ra.

Para o Al, Ag e Cr as concentrações encontradas estavam abaixo do limite de detecção do equipamento, cujos valores são inferiores aos valores máximos estabelecidos na norma de $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$, $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$, portanto estão em adequação normativa.

Para o Zn, apenas os poços P06 e P08 foram mensurados, já para o Ba, as concentrações ficaram abaixo do limite de detecção, que são valores inferiores aos padrões normativos, portanto, em relação a estes elementos, os poços estão em conformidade legislativa. Para o Ni, os poços P05, P07, P09 e P10 ficaram abaixo do detectável pelo equipamento, que juntamente com os demais poços, cujas concentrações foram mensuradas, ficaram abaixo do máximo permitido.

Figura 30 - Distribuição dos dados para Cu, Fe, Mn e Cd para água de rejeito, de acordo com os limites determinados pelo CONAMA, para aplicação na irrigação.



Fonte: A Autora (2023).

Para o Cu e Fe, todas as concentrações estão abaixo do limite normativo, conforme visto na Figura 30. Em relação ao Mn, os poços P01, P03, P05 e P07 ficaram abaixo do limite de detecção do equipamento mas que, juntamente com os poços P04, P06, P09 e P10 estão em conformidade normativa, ou seja, possuem concentrações menores que $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$, os poços P02 e P08 estão acima do valor máximo, com concentrações de $0,24 \pm 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,3 \pm 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Em relação ao Cd, os poços P03, P09 e P10 ficaram abaixo do limite de detecção do equipamento e estão em conformidade normativa juntamente com P01, P06 e P08; já os poços P02, P04, P05 e P07 estão acima do recomendado com valores entre $0,03 \pm 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,06 \pm 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$.

A presença de metais pesados acima do máximo permitido, em alguns poços, pode estar relacionada ao uso de fertilizantes, muitos deles contêm Cd, Cr, Zn, Mn, Cu e Ni, que podem escorrer durante as estações chuvosas e contaminar os aquíferos, (DAS; PORTER, 2021). A plantação de abacaxi é um destaque no município de Riacho das Almas. Durante o período de coleta, foi possível observar diversas plantações de abacaxi ao longo da área rural,

o que levanta um alerta para uma investigação mais aprofundada, levando em consideração estes parâmetros na região. Além disso, o tingimento em indústrias têxteis são outro vetor capaz de introduzir metais pesados no meio ambiente através de seus efluentes (SARI *et al.*, 2007) desta forma, vale lembrar que o segundo maior polo têxtil do Brasil fica a aproximadamente 31 km do município de Riacho das Almas, e têm acarretado problemas ambientais associados ao descarte de efluentes em corpos hídricos, principalmente na qualidade da água para abastecimento público (MIRANDA, 2010).

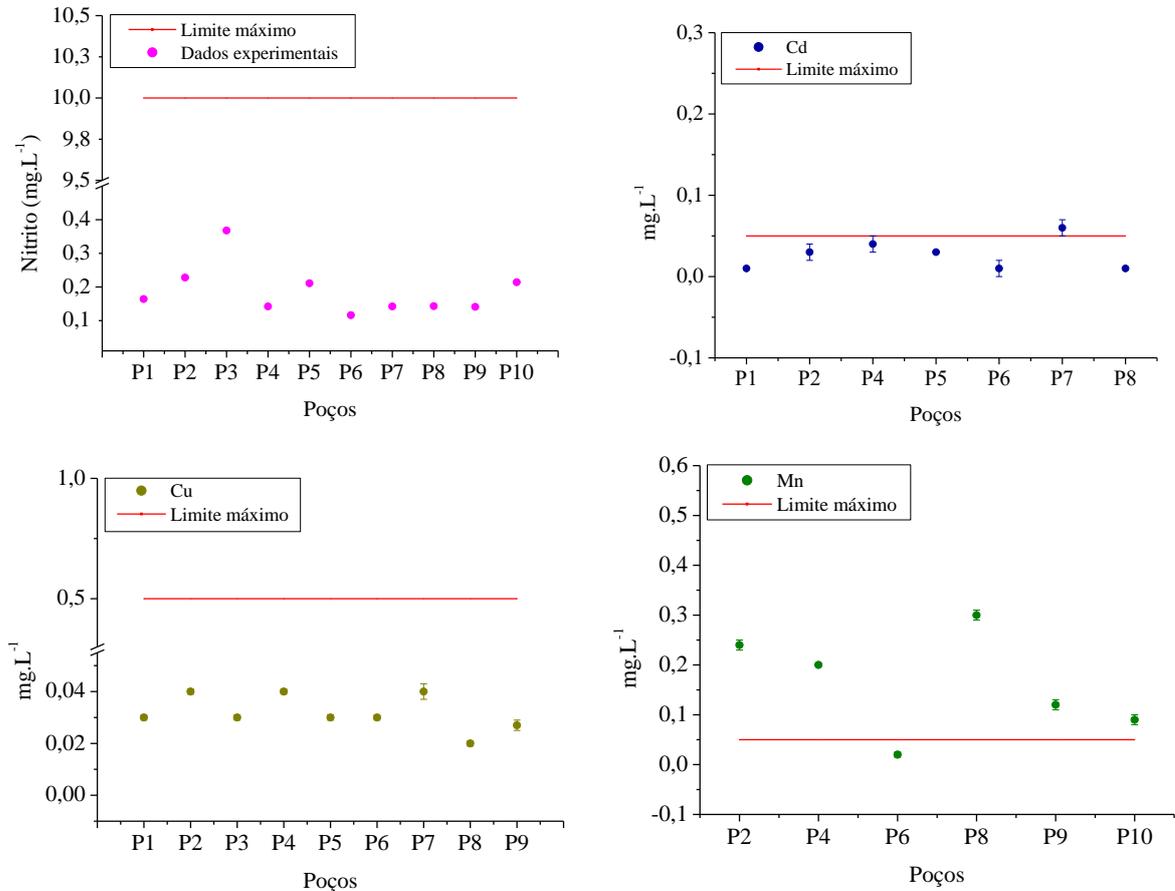
4.4.3 Aplicações na dessedentação animal

A aplicação do rejeito para a dessedentação animal é enquadrado na mesma classificação que para água de irrigação, e assim possuem alguns limites máximos permissíveis em comum para alguns parâmetros, são eles: pH, sólidos totais dissolvidos, Ag, Al, Ba, Cr e Fe, portanto as discussões apresentadas nos tópicos 4.4.2.1 e 4.4.2.2, no que diz respeito a conformação normativa pode ser aplicado para a dessedentação animal.

Os elementos presentes na normativa que apresentam valores máximos diferentes da água de irrigação são: NO_2^- , Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, os quatro primeiros elementos estão apresentados na Figura 31.

Conforme apresentado na Figura 31, em relação ao NO_2^- e a Ag, todos os poços estão em conformidade normativa, assim como Ni, Pb e Zn. Para o Cd, todos os poços podem ser considerados adequados quanto aos que determina o CONAMA. Uma ressalva deve ser feita ao P07, que apesar de estar levemente acima do máximo permitido, se considerado o desvio padrão está adequado. Para o Mn, os poços P01, P03, P05, P06 e P07 estão abaixo do máximo definido pelo CONAMA, para os demais poços os valores variam de 1,8 a 6 vezes acima do máximo permitido.

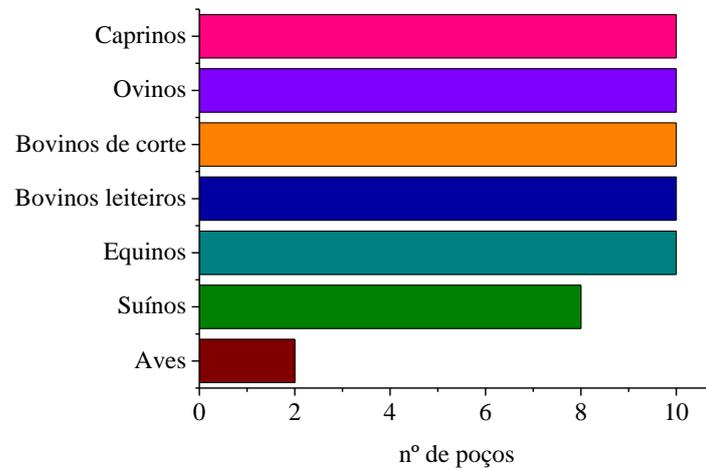
Figura 31 - Distribuição dos dados para NO_2^- , Cd, Cu e Mn, para água de rejeito, de acordo com os limites determinados pelo CONAMA, para dessedentação animal.



Fonte: A Autora (2023).

Em relação a dessedentação animal, uma ressalva deve ser feita ao teor de sólidos totais dissolvidos. Conforme o Programa Água Doce, o teor de sais para dessedentação de animais varia de acordo com a espécie, desde aves a caprinos, com concentração variando entre $2,8 \text{ g.L}^{-1}$ e 17 g.L^{-1} , respectivamente. Na Figura 32 estão apresentadas as quantidades de poços que podem ser utilizadas na dessedentação das diferentes espécies animais.

Figura 32 - Relação de adequação do teor de sais da água de rejeito para uso na dessedentação de animais.



Fonte: A Autora (2023).

Conforme visto na Figura 32, para todos os poços as águas de rejeito do município, podem ser utilizadas para dessedentação de equinos, bovinos leiteiros, bovinos de corte, ovinos e caprinos. Para os suínos apenas 80% dos poços podem ser utilizados, exceto P02 e P03, já para a dessedentação de aves, apenas os poços P01 e P04 podem ser utilizados. Bezerra e colaboradores (2016) avaliaram a qualidade da água de rejeito de dessalinizadores em São José do Seridó para dessedentação de animais, como conclusão, a água foi considerada não aceitável.

5 CONCLUSÃO

A partir da pesquisa realizada, foi possível atestar a boa eficiência dos sistemas de dessalinização, do município de Riacho das Almas, na remoção de elementos presentes na água bruta, o que ficou comprovado com a adequação aos padrões de potabilidades estabelecidos pelo Ministério da Saúde na maior parte dos poços.

Apesar da reformulação do programa de dessalinização no semiárido, com o objetivo de reduzir o impacto ambiental causado pela produção do rejeito da dessalinização, o estudo dos metais no município de Riacho das Almas trouxe um alerta, pois, grande parte das pesquisas que avaliam a viabilidade para uso do rejeito, analisam, de forma geral, os parâmetros físico-químicos, mas negligenciam os metais, que neste estudo apresentaram concentrações elevadas para alguns elementos, o que leva à necessidade de uma investigação mais aprofundada sobre a origem desses metais nas águas subterrâneas do município.

A característica hidrogeoquímica do município revelou um grupo de águas mistas com tendência cálcica e um grupo de águas sódicas; esta classificação influenciou diretamente na presença dos metais radioativos, pois os maiores valores de ^{226}Ra e ^{228}Ra foram encontrados entre os grupos com maior contribuição de Ca^{+2} . Além disso, também não foram encontrados estudos que levem em consideração a determinação da concentração dos isótopos de Ra em rejeito de dessalinização, tornando este trabalho pioneiro no levantamento radiométrico deste tipo de matriz.

No caso específico do município de Riacho das Almas, a monitoração dos isótopos do Ra deve ser priorizada e realizada continuamente, pois a ausência de especificações normativas reflete à necessidade de um estudo mais aprofundado sobre o impacto das concentrações destes elementos na vida aquática, irrigação e dessedentação animal, como também, o potencial de transferência destes radionuclídeos para o consumidor final, reforçando assim a importância do estudo dos elementos radioativos naturais no rejeito de dessalinização, tendo em vista que atividades significativas foram detectadas em alguns poços.

6 TRABALHOS FUTUROS

Uma das projeções futuras como origem deste estudo é a determinação da concentração de lítio nas águas de rejeito, pois haverá alta demanda deste elemento tendo em vista que o lítio é muito utilizado em dispositivos eletrônicos, carros elétricos e, em um futuro que esperamos ser breve, utilizado em reatores a fusão nuclear. Além disso, águas salgadas e salobras podem conter uma concentração economicamente viável deste elemento, inclusive técnicas de extração de lítio em água do mar já vêm sendo aplicadas e estão sendo consideradas mais sustentáveis que técnicas de mineração, por exemplo, em relação ao rejeito de dessalinização, técnicas de cristalização de sais vêm sendo aplicadas para recuperação de sais com valor agregado.

Outra perspectiva e relevância deste trabalho para projeções futuras, além da importante função da dessalinização no semiárido nordestino, está no contexto da transição energética através do hidrogênio verde, que necessita do processo de osmose reversa para dessalinizar água até concentrações inferiores a $35\mu\text{S}/\text{cm}$, conseqüentemente produzirá um grande volume de rejeito. Tendo em vista que todo o processo será realizado em escala industrial, a caracterização desse rejeito e projeção das possíveis aplicações farão parte do ciclo de vida e certificação desta nova técnica. Além disso, o Brasil será o maior produtor de hidrogênio verde do mundo.

REFERÊNCIAS

- ABDELKAREEM, M. A.; ASSAD, M. E. H.; SAYED, E. T.; SOUDAN, B. Recent progress in the use of renewable energy sources to power water desalination plants. **Desalination**, v. 435, p. 97–113, 1 jun. 2018.
- AHMED, F. E.; HASHAIKEH, R.; HILAL, N. Solar powered desalination – Technology, energy and future outlook. **Desalination**, v. 453, p. 54–76, 1 mar. 2019.
- ALBUQUERQUE, A. M. A. Avaliação de metais e radionuclídeos nos sistemas de tratamento de água para consumo do estado de Pernambuco. **Universidade Federal de Pernambuco**, 2017.
- ALKHUDHIRI, A.; HILAL, N. Membrane distillation—Principles, applications, configurations, design, and implementation. **Emerging Technologies for Sustainable Desalination Handbook**, p. 55–106, 1 jan. 2018.
- ALMASOUD, F. I.; ABABNEH, Z. Q.; ALANAZI, Y. J.; KHANDAHER, M. U.; SAYYED, M. I. Assessment of radioactivity contents in bedrock groundwater samples from the northern region of Saudi Arabia. **Chemosphere**, v. 242, p. 125181, 1 mar. 2020.
- AL-OTHMAN, A.; DARWISH, N. N.; QASIM, M.; TAWALBEH, M.; DARWISH, N. A.; HILAL, N. Nuclear desalination: A state-of-the-art review. **Desalination**, v. 457, p. 39–61, 1 maio 2019.
- ALTAEE, A.; ALANEZI, A. A.; HAWARI, A. H. Forward osmosis feasibility and potential future application for desalination. **Emerging Technologies for Sustainable Desalination Handbook**, p. 35–54, 1 jan. 2018.
- AMARAI, K. D. S.; MACHADO, N. D' P. S. S.; NAVONI, J. A. Implantação de sistemas de dessalinização em comunidades rurais do semiárido do Rio Grande do Norte: percepção social da água potável e das ações voltadas a ampliar o seu acesso universal. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 54, p. 362 - 378, dez. 2020.
- AMORIM, M. C. C.; PORTO, E. R.; MATOS, A. N. B.; SILVA, D. F. Diagnóstico de sistemas de dessalinização de água salobra subterrânea em municípios do Estado da Paraíba – Brasil. **Águas Subterrâneas**, XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, v. 8, n. 1, 2004.
- AMY, G.; GHAFPOUR, N.; LI, Z.; FRANCIS, L.; LINARES, R. V.; MISSIMER, T.; LATTEMANN, S. Membrane-based seawater desalination: Present and future prospects. **Desalination**, v. 401, p. 16–21, 2 jan. 2017.
- ANA – Agência Nacional de Águas. A questão da seca no Nordeste. Brasília, 2012.
- ANA - Agência Nacional de Águas. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil**. Brasília 2018.

ANIS, S. F.; HASHAIKEH, R.; HILAL, N. Reverse osmosis pretreatment technologies and future trends: A comprehensive review. **Desalination**, v. 452, p. 159–195, 15 fev. 2019.

ARAÚJO, C. A. O.; NUNES, C. C.; BORGES, F. T.; PRETA, M. S. F. C.; BAHIA, L. M. A. Dessalinização de águas: o cenário atual brasileiro e suas projeções. **Vozes dos Vales**, nº 13 – ano VII, mai. 2018.

ARINE, B. B. R. melhoramento do índice de detecções na espectrometria gama em amostras ambientais usando inteligência artificial. **Universidade Estadual Paulista**, 2017.

ANTAS, F. P. S. Eficiência da osmose reversa no tratamento de água de poços salobros e salinos em comunidade e assentamentos rurais do Oeste Potiguar. **Universidade Federal Rural do Semiárido**, 2017.

BASAHI, J. M.; MASOUD, M. H. Z.; RAJMOHAN, N. Effect of flash flood on trace metal pollution in the groundwater - Wadi Baysh Basin, western Saudi Arabia. **Journal of African Earth Sciences**, v. 147, p. 338–351, 1 nov. 2018.

BELLIDO, L. F. Determinação de radionuclídeos naturais por espectrometria gama com detector de alta resolução. **Instituto de Engenharia Nuclear**, 2007.

BEZERRA, R. D.; VALE, M. B.; GRILO JUNIOR, J. A. S.; BRAGA, C. C. M.; OLIVEIRA, J. K. S. Avaliação do efluente do dessalinizador e da tilapicultura em São José do Seridó-Rn. **Holos**, v.7, ano 32, set. 2016.

BEZERRA, V. R.; LIMA, C. A. P.; MELO, V. S.; ALBUQUERQUE, M. V. C.; MONTERO, L. R. R. Reutilização de rejeito de dessalinizadores na Paraíba. **Mix sustentável**, v. 5, n. 1, p. 105-116, jun. 2019.

BOSELA, R.; EISSA, M.; SHOUAKAR-STASH, O.; ALI, M. E. A.; SHAWKY, H. A.; SOLIMAN, E. A. Potential aquifer mapping for cost-effective groundwater reverse osmosis desalination in arid regions using integration of hydrochemistry, environmental isotopes and GIS techniques. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 2019, 2022.

BROOKS, R. R.; PRESLEY, B. J.; KAPLAN, I. R. APDC-MIBK extraction system for the determination of trace metals elements in saline waters by atomic-absorption spectrophotometry. **Talanta**, v. 14, p. 809-816, 1967.

BRUM, A. K.; FRAINER, D. M.; SOUZA, C. C.; NETO, J. F. R. Análise do fluxo de água virtual: uma abordagem a partir da balança comercial de Mato Grosso do Sul. **Interações**, v. 20, n. 1, p. 297-313, mar. 2019.

BURN, S.; HOANG, M.; ZARZO, D.; OLEWNIAC, F.; CAMPOS, E.; BOLTO, B.; BARRON, O. Desalination techniques — A review of the opportunities for desalination in agriculture. **Desalination**, v. 364, p. 2–16, 15 maio 2015.

CAETANO, E.; SILVA NETO, R. Desenvolvimento de protótipo experimental de dessalinizador por osmose reversa para o tratamento em água salobra em áreas rurais. **Águas Subterrâneas**, v. 32, n.3, p. 372-379, 2018.

CAMPOS, R. F. Análise da qualidade das águas subterrâneas e determinação do índice de vulnerabilidade e determinação do índice do aquífero Serra Geral do Município de Medianeira – PR. **Universidade tecnológica Federal do Paraná**, 2015.

CAR – Companhia de desenvolvimento e Ação Regional, **Parâmetros do processo de osmose inversa e de qualidade da água em sistemas de dessalinização**. Governo do estado da Bahia, 2019

CARLOS, P. M. S. Radioatividade nas águas destinadas a consumo humano. **Instituto Politécnico de Coimbra**, 2017.

CARTAXO, J. M.; FERREIRA, W. B.; SILVA, S. K.; PEREIRA, M. L. F.; SILVA, J. N.; MONTEIRA, G. S.; FRANÇA, K. B. Avaliação de técnicas de pré-tratamento de águas salobras para fins de dessalinização via osmose inversa. **Águas Subterrâneas**, 2006.

CAVALHEIRO, T. B. Avaliação do efluente da dessalinização utilizado no cultivo de camarão marinho *Litopenaeus vannamei*. **Programa de Pós-graduação em Ciências Naturais e Biotecnologia**, 2015.

CAVALHEIRO, T. B.; CONCEIÇÃO, M. M.; RIBEIRO, T. T. B. C. Crescimento do camarão *Litopenaeus vannamei* em viveiros e tanques utilizando efluente do processo de dessalinização. **Gaia Scientia**, v. 10 (4), p. 319-337, 2016.

CELLI, R. Modelos de dessalinização e sua eficiência: comparativo entre tecnologias. **Gestão, Tecnologia e Inovação**, v. 01, n. 1, 2017.

CHATURVEDI, A. ; BHATTACHARJEE, B.; MONDAL, G. C.; KUMAR, V.; SINGH, P. K. SINHG, A. K. Exploring new correlation between hazard index and heavy metal pollution index in groundwater. **Ecological Indicators**, v. 97, p. 239–246, 1 fev. 2019.

CHRISTOPHORIDIS, C.; KOSMA, A.; EVGENAKIS, E.; BOURLIVA, A.; FYTIANOS, K. Determination of heavy metals and health risk assessment of cheese products consumed in Greece. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 82, p. 103238, 1 set. 2019.

CLAYTON, R. Dessalination for water supply. **Foundation for Water Research**, 3ª edição, jun 2015.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução Nº 357, p. 58-63, de 17 de março de 2005.

CONIAPE – Consórcio Público Intermunicipal de Agreste Pernambucano e Fronteiras. Diagnóstico atual dos setores mineral, hídrico e de riscos geológicos agreste pernambucano e fronteiras estado de Pernambuco, 2016.

COSTA, A. C. M. Desenvolvimento de membranas de osmose inversa resistentes à deposição de matéria orgânica e bioincrustações. **Programa de Pós-graduação em Engenharia Química**, 2009.

COSTA, A. M. R. estudo dos radionuclídeos naturais – Ra-226, Ra-228 e Pb-210 – em alguns registros sedimentares do Atlântico Sudoeste ao longo do Holoceno. **Instituto de Pesquisas**

Energéticas e Nucleares, 2016.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Diagnóstico do Município de Riacho das Almas. **Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrâneas – Pernambuco**, 2005.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil. **Hidrogeologia conceitos e aplicações**, 3ª edição, Rio de Janeiro, 2008.

CRUZ, A.; SILVA JR. G. C.; ALMEIDA, G. M. Modelagem hidrogeoquímica do aquífero freático da restinga de Piratininga, Niterói-RJ. **Águas Subterrâneas**, 2006.

CUSTODIO, E.; LLAMAS, M. R. Hidrologia subterrânea. **Ediciones Omega**, 2ª edição, Barcelona, 1983.

DAMASCENO, M. B.; SOUZA, R. F.; DINIZ FILHO, J. B.; CASTRO, V. L.L. Caracterização hidroquímica de águas superficiais dos rios Gajiru e do Mudo, bacia hidrográfica do rio Doce, RN, Nordeste do Brasil. **Pesquisas em Geociências**, v. 48, n. 1, 2021.

DAMASCENO, M. O. Estudo de rotas de purificação em processos de produção Mo-99 e I-131 de fissão. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**, 2019.

DARAWSHEH, I.; ISLAM, M.; BANAT, F. Experimental characterization of a solar powered MSF desalination process performance. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 10, p. 154–162, 1 maio 2019.

DEFO, C.; KAUR, R.; YERIMA, B. P. K. Spatial distribution of heavy metals in groundwaters and health risks associated in the Ntem watershed, Yaoundé Cameroun. **Water Science & Technology Water Supply**, 2016.

DIAB, H. M.; ABDELLAH, W. M. Validation of ²²⁶Ra and ²²⁸Ra Measurements in Water Samples Using Gamma Spectrometric Analysis. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 5, p. 53-57, 2013.

DÍAZ-ROMERO, C. Comparison of APDC/FREON extraction and Chelex-100 ion exchange chromatography for preconcentration of heavy metals from seawater. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 64, p. 163-170, nov. 2006.

DRIOLI, E.; ALI, A.; MACEDONIO, F. Membrane distillation: Recent developments and perspectives. **Desalination**, v. 356, p. 56–84, 15 jan. 2015.

DURKEE, J. Challenging situations in critical, precision, and industrial cleaning. **Management of Industrial Cleaning Technology and Processes**, p. 295–337, 1 jan. 2006.

EDWIE, F.; CHUNG, T.-S. Development of simultaneous membrane distillation–crystallization (SMDC) technology for treatment of saturated brine. **Chemical Engineering Science**, v. 98, p. 160–172, 19 jul. 2013.

ERDTMANN, G.; SOYKA, W. The gamma rays of the radionuclides: tables for applied gamma ray spectrometry. **Verlag Chemie**, 1979.

FARIA, L. S. Determinação da radioatividade natural de água subterrâneas e superficial de Brumadinho e Nova Lima, Brasil. **Comissão Nacional de Energia Nuclear**, 2013.

FERNANDES, M. A. B.; SANTIAGO, M. M. F.; MENDES FILHO, J.; SILVA, C. M. S. V.; FRISCHKORN, H.; LIMA, J. O. G. Análise estatística aplicada em amostras de água subterrânea no município de Caucaia. **Águas Subterrâneas**, 2006.

FERREIRA, K. C. Determinação das doses efetivas de alimentos, água e solo na região do Caubi I através da espectrometria de raios gama. **Universidade de Brasília**, 2018.

FRAGA, C. S. Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health. **Molecular Aspects of Medicine**, v. 26, n. 4–5, p. 235–244, 1 ago. 2005.

FRANCHINI, G.; PERDICHIZZI, A. Modeling of a Solar Driven HD (Humidification-Dehumidification) Desalination System. **Energy Procedia**, v. 45, p. 588–597, 1 jan. 2014.

FREITAS, W. C. M. Produção de forragem fertirrigadas com efluentes de piscicultura oriundo de rejeito de dessalinizadores. **Universidade Federal Rural do Semi-Árido**, 2018.

FRISCHKORN, H.; ROCHA NETO, J. L. Osmose reversa: limpeza química em membranas de dessalinizadores do Ceará. **Tecnologia Fortaleza**, v. 30, n.1, p. 61-76, jun. 2009.

GIAN, T. X. Analysis and estimation of trace metals in seawater and sediment in the South China Sea, area IV: vietnamese waters. **Southeast Asian Fisheries Development Center**, p. 374-408, 2001.

GOMES, M. A.; RAMOS, E. V. S.; SANTOS, L. C.; BITU, S. G.; GADELHA, A. J. F. Avaliação hidroquímica e de parâmetros físico-químicos de qualidade das águas subterrâneas da zona urbana do município de Sousa-PB. **Águas Subterrâneas**, v. 32, n.2, p. 162-172, 2018.

GOMES, M. C. R.; CAVALCANTE, I. N. Análise geoquímica das águas subterrâneas de Fortaleza, Ceará – Brasil. **Associação Brasileira de Águas Subterrâneas**, 2015.

GREENLEE, L. F.; LAWLER, D. F.; FREEMAN, B. D.; MARROT, B.; MOULIN, P. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. **Water Research**, v. 43, n. 9, p. 2317–2348, 1 maio 2009.

GUDE, V. G. Energy storage for desalination processes powered by renewable energy and waste heat sources. **Applied Energy**, v. 137, p. 877–898, 1 jan. 2015.

GUDE, V. G. Desalination and sustainability – An appraisal and current perspective. **Water Research**, v. 89, p. 87–106, 1 fev. 2016.

HARRIS, D. C. Análise química quantitativa. LTC, Rio de Janeiro, 2017.

HERNÁNDEZ, A. S.; DIAS, F. S. Estudo hidrogeológico e geofísico do aquífero fissural no Campus da UFMT – Cuiabá - MT. **Associação Brasileira de Águas Subterrâneas**, 2020.

HUSSAIN, A.; MINIER-MATAR, J.; JANSON, A.; ADHAM, S. Treatment of produced water from oil & gas operations by Membrane Distillation. **Proceedings of the 4th International Gas Processing Symposium**, p. 285–292, 1 jan. 2015.

IAEA- International Atomic Energy Agency. X ray and gamma-ray standards for detector calibration. IAEA publication, technical report: **TECDOC 619**, INSS 1011-4289, Vienna, 1991. 157p

IDA. International Desalination Association .Trends in Desalination and Water Reuse. **Desalination and Water Reuse Business Forum**, 2018.

INVEMAR – Instituto de Investigaciones Marinas Y Costeras. Manual de técnicas analíticas para la determinación de parámetros fisicoquímicos y contaminantes marinos (aguas, sedimentos y organismos), 2003.

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Radioatividade no meio ambiente e avaliação de impacto radiológico ambiental. **Universidade de São Paulo**, 2011;

SANTOS JÚNIOR, J. A. S.; AMARAL, R. S.; SILVA, C. M.; MENEZES, R. S. C.; BEZERRA, J. D. Estudo comparativo entre os detectores HPGe e NaI(Tl) na determinação de ²³⁸U, ²³²Th e ⁴⁰K em amostras de solo. **Scientia Plena**, v. 5. n° 4, 2009.

KANER, A.; TRIPLER, E.; HADAS, E.; BEN-GAL, A. Feasibility of desalination as an alternative to irrigation with water high in salts. **Desalination**, v. 416, p. 122–128, 2017.

KHAN, M. A. M.; REHMAN, S.; AL-SULAIMAN, F. A. A hybrid renewable energy system as a potential energy source for water desalination using reverse osmosis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 97, p. 456–477, 1 dez. 2018.

KHAN, S. U.-D.; KHAN, S. U.-D.; HAIDER, S.; EL-LEATHY, S.; RANA, U. A.; DANISH, S. N; ULLAH, R. Development and techno-economic analysis of small modular nuclear reactor and desalination system across Middle East and North Africa region. **Desalination**, v. 406, p. 51–59, 16 mar. 2017.

KOMJAROVA, I.; BLUST, R. Comparison of liquid-liquid extraction, solid-phase extraction and co-precipitation preconcentration methods for the determination of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in seawater. **Analytica Chimica Acta**, v. 576, p. 221-228, 2006.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. Espectrometria de Absorção atômica. Parte1. Fundamentos e atomização em chama. **Universidade de São Paulo**, 2004.

KUBITZA, F. **A água na aquicultura**. Panorama da Aquicultura, v. 27, n. 163, p. 14 – 21, setembro 2017b.

KUMAR; P. J. S.; DELSON, P. D.; BABU, P. T. Appraisal of heavy metals in groundwater in Chennai city using a HPI model. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 89, p. 793-798, out. 2018.

LEE, K. P.; ARNOT, T. C.; MATTIA, D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential. **Journal of Membrane Science**, v. 370, n. 1–2, p. 1–22, 15 mar. 2011.

LIMA, D. P. Avaliação da contaminação por metais pesados na água e nos peixes da Bacia do Rio Cassiporé, estados do Amapá, Amazônia, Brasil. **Programa de pós-Graduação em Biodiversidade Tropical**, 2013.

LIMA, V. M. Avaliação do potencial de bioacumulação de cromo por *Pistia Stratiotes*. **Universidade de São Paulo**, Escola de Engenharia de São Carlos - Engenharia Ambiental, 2010.

LIOR, N. Sustainable energy development: The present (2011) situation and possible paths to the future. **Energy**, v. 43, n. 1, p. 174–191, 1 jul. 2012.

LIOR, N. Sustainability as the quantitative norm for water desalination impacts. **Desalination**, v. 401, p. 99–111, 2 jan. 2017.

LIU, T.-K.; WENG, T.-H.; SHEU, H.-Y. Exploring the environmental impact assessment commissioners' perspectives on the development of the seawater desalination project. **Desalination**, v. 428, p. 108–115, 15 fev. 2018.

LU, K. J.; CHENG, Z. L.; CHANG, J.; LUO, L.; CHUNG, T.-S. Design of zero liquid discharge desalination (ZLDD) systems consisting of freeze desalination, membrane distillation, and crystallization powered by green energies. **Desalination**, v. 458, p. 66–75, 15 maio 2019.

MALAVOLTA, E. Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos. São Paulo: Prodquímica, 1994. 153 p.

MELO, N. M. P. Avaliação da dose interna, devida ao ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb nos suprimentos de água para abastecimento público da região metropolitana do Recife. **Universidade Federal de Pernambuco**, 2008.

MANJU, S.; SAGAR, N. Renewable energy integrated desalination: A sustainable solution to overcome future fresh-water scarcity in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 594–609, 1 jun. 2017.

MANNAN, M. et al. Examining the life-cycle environmental impacts of desalination: A case study in the State of Qatar. **Desalination**, v. 452, p. 238–246, 15 fev. 2019.

MENEZES, J. S. Desenvolvimento de dispositivo caseiro para dessalinização de água salobra para dessedentação humana. **Programa de Pós-Graduação em Química**, 2009.

MENEZES, J. DA S.; CAMPOS, V. P.; COSTA, T. A. C. Desalination of brackish water for household drinking water consumption using typical plant seeds of semi-arid regions. **Desalination**, v. 281, p. 271–277, 17 out. 2011.

MATTIAZZO-PREZOTTO, M. E. Comportamento de cobre, cádmio, cromo, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, **Universidade de São Paulo**, 1994.

MILLETO, M. Water and energy nexus: findings os the World Water Development Report 2014. **Hidrological Sciences ans Water Security: Past, Present and Future**, p. 93-99, v. 366, 2015.

MISSIMER, T. M.; MALIVA, R. G. Environmental issues in seawater reverse osmosis desalination: Intakes and outfalls. **Desalination**, v. 434, p. 198–215, 15 maio 2018.

MOURA, E. S. R.; COSME, C. R.; LEITE, T. S. L.; DIAS, N. S.; FERNANDES, C. S.; NETO, O. N. S.; JUNIOR, F. S. S.; REBOUÇAS, T. C. Phytoextraction of salts by *Atriplex Nummularia Lindl.* irrigated with reject brine under varying water availability. **International Journal of Phytoremediation**, 2019.

NAYAR, K. G.; FERNANDES, J., MCGOVERN, R.; AL-ANZI, B.; LIENHARD, J. Cost and energy needs of RO-ED-crystallizer systems for zero brine discharge seawater desalination. **Desalination**, v. 457, p. 115–132, 1 maio 2019.

AGCA, N.; KARANLIK, S.; ODEMIS, B. Assessment of ammonium, nitrate, phosphate, and heavy metal pollution in groundwater from Amik Plain, southern Turkey. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, p. 5921-5934, set. 2014.

NEVES, A. L. R.; ALVES, M. P.; LACERDA, C. F.; GHEYI, H. R. Aspectos socioambientais e qualidade da água de dessalinizadores nas comunidades rurais de Pentecoste-CE. **Ambiente & Água – Na Interdisciplinary Journal of Applied Science**, nov, 2016.

NGUYEN, T. T.; KAWAMURA, A.; TONG, T. N.; AMAGUCHI, H.; NAKAGAWA, N.; GILBUENA JR, R.; BUI, D. D. Identification of spatio-seasonal hydrogeochemical characteristics of the unconfined groundwater in the Red River Delta, Vietnam, **Applied Geochemistry**, V. 63, 2015.

NOBRE, G. T. N.; DIAS, N. S.; SOUZA, A. C. M.; PEIXOTO, M. L. L. F.; LUCAS, L. E. F.; OLIVEIRA, L. L. P. Avaliação econômica do cultivo de tilápias utilizando rejeito salino como suporte hídrico. **IV INOVAGRI International Meeting**, 2017.

NOGUEIRA, F. F.; COSTA, I. A.; PEREIRA, U. A. Análise de parâmetros físico-químicos da água e do uso do solo na sub-bacia do Córrego da Água Branca no município de Nerópolis – Goiás. **Universidade Federal de Goiás**, 2015.

OLIVARES, D. M. M. Caracterização de um espectrômetro gama de baixo fundo para determinação de urânio e tório em amostras ambientais sólidas. **Universidade Estadual de Santa Cruz**, 2016.

OLIVEIRA, A. M.; DIAS, N. S.; FREITAS, J. J. R.; MARTINS, D. F. F.; RABELO, L. N. Avaliação físico-química das águas do processo de dessalinização de poços salobros e salinos em comunidades rurais do Oeste Potiguar. **Águas Subterrâneas**, v. 32 (2), p. 58-73, 2017.

OLIVEIRA, J. Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra em águas minerais da região de Águas da Prata. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1993.

OLIVEIRA, J.; MAZZILLI, B. P.; SAMPA, M. H.O.; BAMBALAS, E. Natural radionuclides in drinking water supplies of São Paulo State, Brazil and consequent population doses. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 53, n. 1, p. 99–109, 1 jan. 2001.

PAD – **Programa Água Doce**. Documento Base, Ministério do Meio Ambiente, 2012.

PAD – **Programa Água Doce**. Orientações e técnicas dos componentes do Programa Água Doce para implantação dos sistemas de dessalinização. Ministério do Meio Ambiente, 2015.

PAZ, V. P. S.; TEODORO, R. E. F.; MENDONÇA, F. C. Recursos hídricos, agricultura irrigada e meio ambiente. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.4, n.3, p.465-473, 2000.

PEIG, D. B.; RAMOS, M. P. Aproveitamento e destino do concentrado de processos de separação por membranas. **XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVII encontro Nacional de Perfurados de Poços**, 2010.

PEREIRA, M. H. C.; SARKIS, J. E. S.; HORTELLANI, M. A.; NASCIMENTO, M. R. L. Determinação de irânio em água do mar por meio da técnica de dliuição isotópica e HR-ICPMS. **International Nuclear Atlantic Conference**, 2009.

PÉREZ-GONZÁLEZ, A. et al. State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. **Water Research**, v. 46, n. 2, p. 267–283, 1 fev. 2012.

QUIST-JENSEN, C. A.; MACEDONIO, F.; DRIOLI, E. Membrane technology for water production in agriculture: Desalination and wastewater reuse. **Desalination**, v. 364, p. 17–32, 15 maio 2015.

REZAEI, A.; HASSANI, H.; HASSANI, S.; JABBARI, N. MOUSAVI, S. B. F.; REZAEI, C. . Evaluation of groundwater quality and heavy metal pollution indices in Bazman basin, southeastern Iran. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 9, p. 100245, 1 out. 2019.

RICARDO, C. P. Estudo de radionuclídeos naturais em águas de aquíferos da região metropolitana de Belo Horizonte. **Universidade Federal de Minas Gerais**, 2012.

RUIZ SALMÓN, I.; LUIS, P. Membrane crystallization via membrane distillation. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 123, p. 258–271, 1 jan. 2018.

SANCHES, N. R. S. Aspectos hidroquímicos das águas subterrâneas exploradas no município de Itaboraí – RJ. **Universidade Federal Fluminense**, 2015.

SANTOS, F. J. S.; RODRIGUES, B. H. N.; MAGALHÃES, J. A.; COSTA, N. L. Produção de gramíneas forrageiras irrigadas com água de diferentes condutividades elétricas no semiárido do Piauí. **PUBVET**, v.13, n.4, a301, p.1-9. Abr. 2019.

SANTOS, F. P. C. Radionuclídeos naturais em águas minerais comenrcializadas na cidade de Recife-PE. **Universidade Federal de Pernambuco**, 2010.

SANTOS, R. N.; MARQUES, L. S.; BRENHA-RIBEIRO, F. Estudo do equilíbrio radioativo das séries do ^{238}U e ^{232}Th em rochas vulcânicas das ilhas da Trindade e de Martin Vaz. **Geochimica Brasiliensis**, v. 14, p. 135-153, 2000.

SATYANARAYANNAN, M.; GNANESHWAR RAO, T.; DASARAM, T.; RAMESH, S. L.; RAMAVATI MATHUR, DROLIA, R. K. Determination of trace metals in seawater by ICP-MS after preconcentration and matrix separation by dithiocarbamate complexes. **Indian Journal of Marine Sciences**, v. 36(1), p. 71-75, mar. 2007.

SCRAG, J. M. Naturally occurring radium (Ra) in home drinking-water wells in the Sandhills region of South Carolina, USA: Can high concentrations be predicted? **Geohealth**. v. 1 p. 138-150, jun. 2017 Jun.

SEGOIA-ZAVALA, J. A.; DELGADILLO-HINOJOSA, F.; LARES-REYES, M. L.; HUERTA-DÍAZ, M. A.; MUNOZ-BARBOSA, A.; SANTAMARÍA DEL ÁNGEL, E.; TORRES-DELGADO, E. V.; SANUDO-WILHELMY, S.A. Vertical distribution of dissolved iron, copper, and cadmium in Ballenas Channel, Gulf of California. **Ciencias Marinas**, v. 37, p. 457-469, 2011.

SEMBLANTE, G. U.; LEE, J. Z.; LEE, L. Y.; ONG, S. L.; NG, H. Y. Brine pre-treatment technologies for zero liquid discharge systems. **Desalination**, v. 441, p. 96–111, 1 set. 2018.

SHAHZAD, M. W.; BURHAN, M.; ANG, L.; NG, K. C. Energy-water-environment nexus underpinning future desalination sustainability. **Desalination**, v. 413, p. 52–64, 1 jul. 2017.

SHARMA, S.; NAGPAL, A. K.; KAUR, I. Appraisal of heavy metal contents in groundwater and associated health hazards posed to human population of Ropar wetland, Punjab, India and its environs. **Chemosphere**, v. 227, p. 179–190, 1 jul. 2019.

SHEMER, H.; SEMIAT, R. Sustainable RO desalination – Energy demand and environmental impact. **Desalination**, v. 424, p. 10–16, 15 dez. 2017.

SHEN, L.-C.; HANKINS, N. P. Forward Osmosis for Sustainable Water Treatment. **Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment**, p. 55–76, 1 jan. 2016.

SHENVI, S. S.; ISLOOR, A. M.; ISMAIL, A. F. A review on RO membrane technology: Developments and challenges. **Desalination**, v. 368, p. 10–26, 15 jul. 2015.

SILVA, A. S. Modelagem e simulação da dessalinização de águas salobras usando um separador ciclônico térmico munido de bicos aspersores. **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**, 2016.

SINGH, R. Hybrid membrane systems – applications and case studies. **Hybrid Membrane Systems for Water Purification**, p. 131–196, 1 jan. 2005.

SINGH, R. Introduction to Membrane Technology. **Membrane Technology and Engineering for Water Purification**, p. 1–80, 1 jan. 2015a.

SINGH, R. Hybrid Membrane Systems - Applications and Case Studies. **Membrane Technology and Engineering for Water Purification**, p. 1–80, 1 jan. 2015b.

SING, S.; HUSSIAN, A. Water quality index development for groundwater quality assessment of Greater Noida sub-basain, Uttar Pradesh, India. **Cogent Engineering**, p. 1-17, 18 abr. 2016.

SMWW - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 23^{ed}, 2017.

SOARES, T. M.; SILVA, I. J. O.; DUARTE, S. N.; SILVA, Ê. F. F. Destinação de águas residuária provenientes do processo de dessalinização por osmose reversa. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.10, n.3, p.730-737, 2006.

SUASSUNA, J. O processo de salinização das águas superficiais e subterrâneas no nordeste brasileiro, 2004, disponível em: <<http://www.leb.esalq.usp.br/leb/disciplinas/Fernando/leb1440/Aula%209/Transparencias/processo%20salinizacao%20solo%20nordeste.pdf>>. Acessado em 30 de nov. de 2019.

SUBRAMANI, A.; JACANGELO, J. G. Emerging desalination technologies for water treatment: A critical review. **Water Research**, v. 75, p. 164–187, 15 maio 2015.

SZABO, Z.; PAUL, V. T.; FISCHER, J. M.; KRAEMER, T. F.; JACOBSEN, E. Occurrence and geochemistry of radium in water from principal drinking-water aquifer systems of the United States, **Applied Geochemistry**, v. 27, p. 729-752, 2012.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, B. M. Evaluation of the APDC-MIBK extraction method for the atomic absorption analysis of trace metals in river water. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 7. p. 41-54, dez. 2006.

THABIT, M. S.; HAWARI, A. H.; AMMAR, M. H.; ZAIDI, S.; ZARAGOZA, G.; ALTAEE, A. Evaluation of forward osmosis as a pretreatment process for multi stage flash seawater desalination. **Desalination**, v. 461, p. 22–29, 1 jul. 2019.

TORRI, J. B. Dessalinização de água salobra e/ou salgada: métodos, custos e aplicações. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Departamento de Engenharia Química**, 2015.

TUCCI, C. E. M.; HESPANHOL, I.; NETTO, O. M. C. Gestão de Água no Brasil. **Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e a Cultura (UNESCO)**, 2001.

UECHI, D. A.; GABAS, S. G.; LASTORIA, G. Análise de metais pesados no Sistema Aquífero Bauru em Mato Grosso do Sul. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.22, n.1, p.155-167, nov. 2017.

VALE, M. B.; AZEVEDO, P. V. Avaliação da produtividade e qualidade do capim elefante e do sorgo irrigados com água do lençol freático e do rejeito do dessalinizador. **Holos**, ano 29, v. 3, 2013.

VATANDOOST, M.; NAGHIPOUR, D.; OMIDI, S.; ASHRAFI, S. D. Survey and mapping of heavy metals in groundwater resources around the region of the Anzali International Wetland; a dataset. **Data in Brief**, v. 18, p. 463–469, 1 jun. 2018.

VILLAR, P. C. Instrumentos legais e infralegais para proteção e conservação da área de afloramento do sistema aquífero Guarani no estado de São Paulo. **Secretaria de meio ambiente, infraestrutura e logística de Estado de São Paulo – SEMIL**, 2023.

WANG, S.; WANG, W.; CHEN, J.; ZHAO, L.; ZHANG, B.; JIANG, X. Geochemical baseline establishment and pollution source determination os heavy metals in lake sediments: A case study in Lihu Lake, China. **Science of Total Environment**, v. 657, p. 978-986, 2019.

WOO, C. Y.; KIM, S.; SHON, H. K.; TIJING, L. D. Introduction: Membrane Desalination Today, Past, and Future. **Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes**, p. xxv-xlvi, 2019.

YOUNOS, T.; TULOU, K. E. Overview of desalination techniques. **Journal of Contemporary Water Research & Education**. V. 132, p.3-10, dez. 2005.

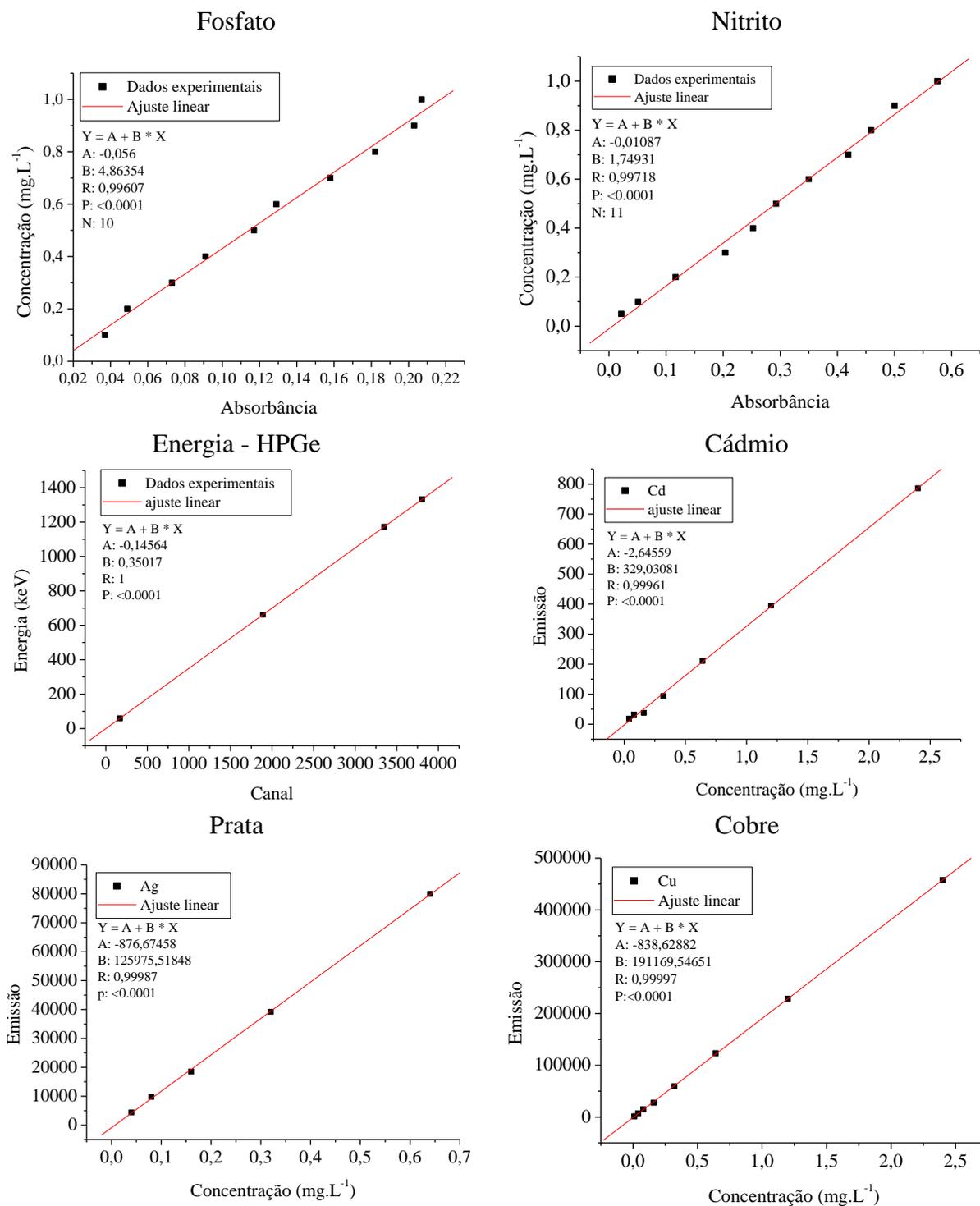
ZAIKA, M. G. B. Parâmetros de tratabilidade em sistemas de alagados construídos aplicado ao reuso de resíduos de dessalinização. **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2018.

ZARE, S.; KARGARI, A. Membrane properties in membrane distillation. **Emerging Technologies for Sustainable Desalination Handbook**, p. 107–156, 1 jan. 2018.

ZARZO, D.; PRATS, D. Desalination and energy consumption. What can we expect in the near future? **Desalination**, v. 427, p. 1–9, 1 fev. 2018.

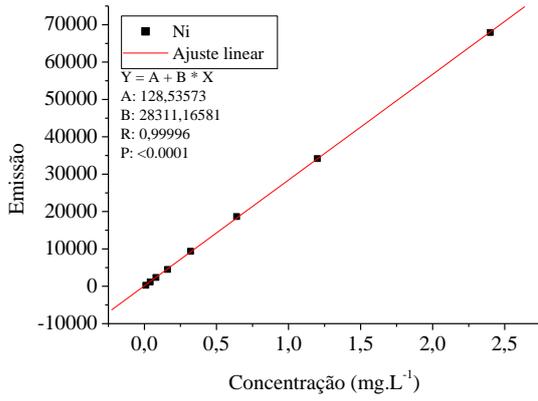
ZHENG, H. General Problems in Seawater Desalination. **Solar Energy Desalination Technology**, p. 1–46, 1 jan. 2017.

APÊNDICE A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO

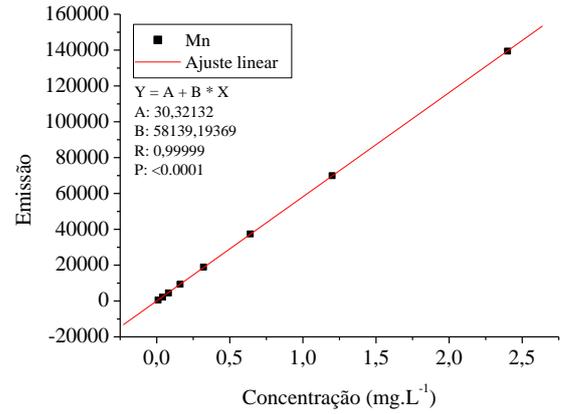


Fonte: A Autora (2023).

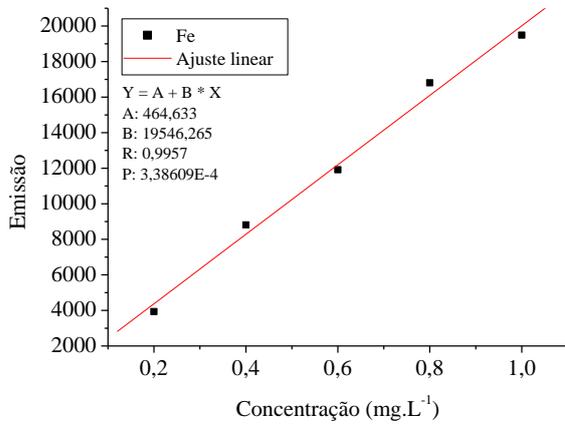
Níquel



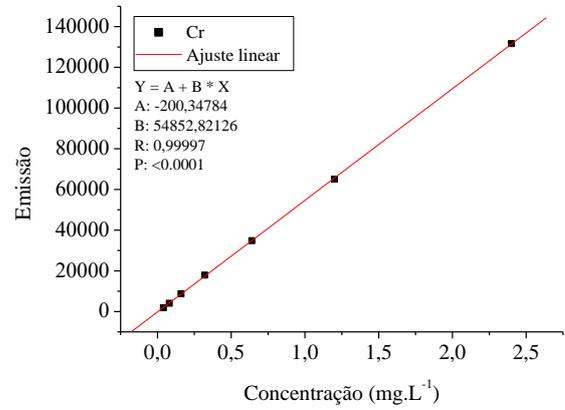
Manganês



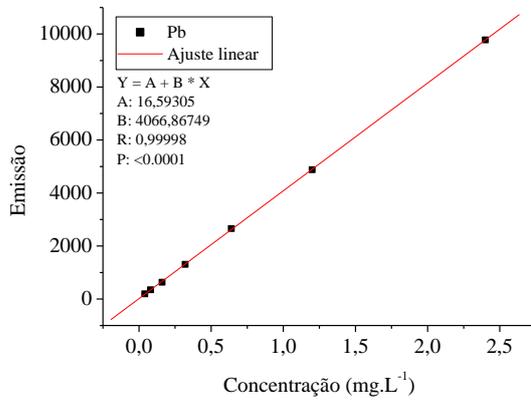
Ferro



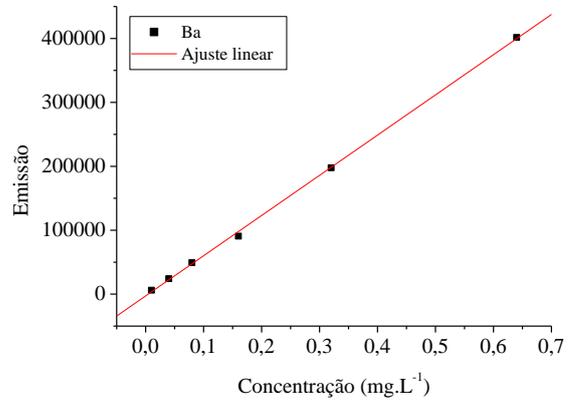
Cromo



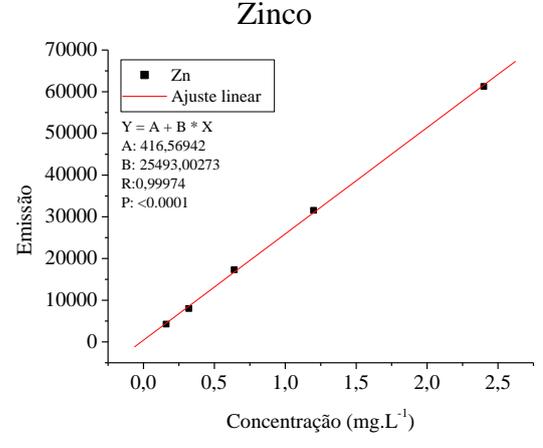
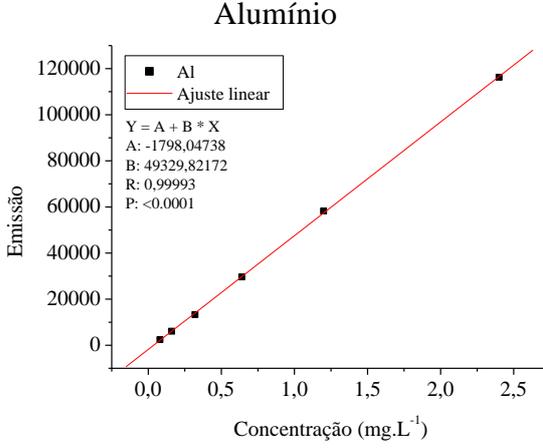
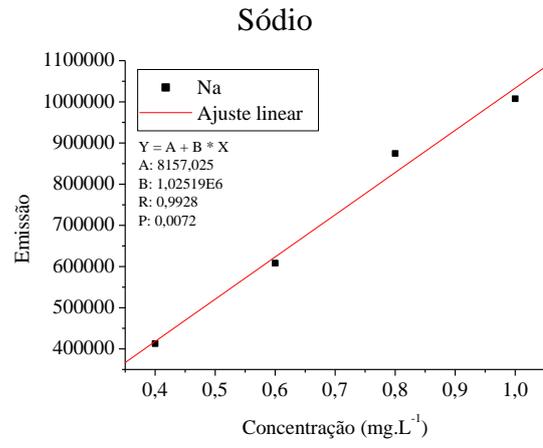
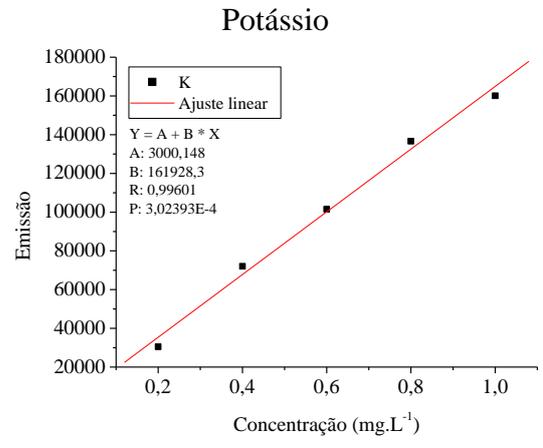
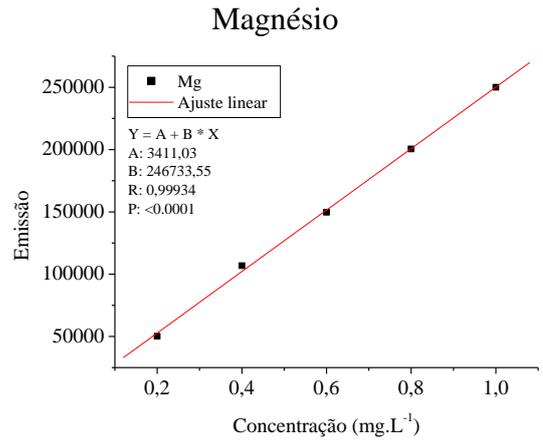
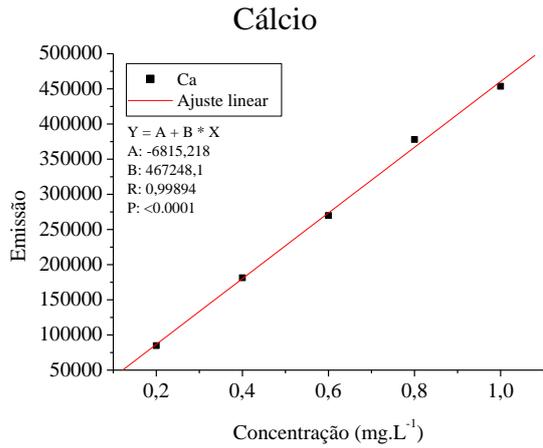
Chumbo



Bário



Fonte: A Autora (2023).



Fonte: A Autora (2023).