

# APROVEITAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR NITRATOS DO AQUÍFERO DUNAS-BARREIRAS PARA ABASTECIMENTO HUMANO NA CIDADE DE NATAL/RN-ESTIMATIVA DE CUSTO DO METRO CÚBICO DA ÁGUA DESNITRIFICADA

Andréa L. da Fonseca<sup>1</sup>, André L. Calado de Araújo<sup>2</sup>, Josette L. de Souza Melo<sup>3</sup>,  
Milton B. do Vale<sup>4</sup>, Osmar A. Alves da Cunha<sup>5</sup>, Roberto Pereira<sup>6</sup>.

## RESUMO

A cidade de Natal-RN, abrange uma área de aproximadamente 170 km<sup>2</sup>. O aquífero Dunas-Barreiras, o qual é o mais importante reservatório da bacia costeira do RN, abastece cerca de 70% da cidade. Devido ao sistema de saneamento municipal por fossas e sumidouros, este aquífero apresenta-se em grande parte contaminado por nitratos. O trabalho em questão se propõe a pesquisar o aproveitamento desta água contaminada desse manancial, assim como estimar o custo da água potável através da tecnologia de resinas de troca iônica. Essa tecnologia consiste na remoção dos sais minerais pela troca dos cátions por um íon de hidrogênio (H<sup>+</sup>), através da passagem da água por um leito de resina catiônica e, secundariamente, pela troca dos ânions por íons hidroxila (OH<sup>-</sup>), através de um leito de resina aniônica. Em nosso trabalho esta tecnologia foi aplicada para remoção seletiva do nitrato por uma resina aniônica, operando no ciclo cloreto. Os resultados obtidos mostraram que as águas provenientes de fontes, cacimbões e poços rasos apresentaram-se contaminadas microbiologicamente, enquanto as águas provenientes de poços profundos (acima de 70 m) apresentaram-se isentas, sendo então somente essas adequadas para aproveitamento pela tecnologia iônica. Foram realizados testes saturação, sendo a coluna obtida com experiência e projeção de aumento de escala, definidas a seguir: volume de água potável produzido pelo sistema igual a 2.100 m<sup>3</sup>, por ciclo de operação, concentração de nitratos afluente e efluente igual a 71,40 mg/L e 30,00 mg/L, custo da água potável por este sistema é de R\$ 0,16/m<sup>3</sup>.

## ABSTRACT

[1] Engenheira Química - Doutoranda em Engenharia Química (UFRN), [2] Engenheiro civil - Doutor em Engenharia Sanitária (LEEDS' University), [3] Engenheira Química – Doutor LNS University (França), [4] Engenheiro Químico – Mestrando em Engenharia Sanitária (UFRN), [5] Engenheiro Químico – Gerente Comercial / América Latina – Rohm and Haas Química Ltda, [6] Geólogo - Doutor em Hidrogeologia

[3]

The city of Natal comprises an area of about 170 km<sup>2</sup> (65,63 squares miles). The Dunas-Barreiras Aquifer which is the most important reservoir of the coastal basin of Rio Grande do Norte it supplies about of 70% of the city water. Due municipal sanitization disposal system by cesspools and drains this aquifer is presented to a large extent contaminated for nitrates. This paper considers to search the exploitation and utilization of this contaminated water of this source as well as to estimate the cost to produce drinking water through the ion exchange resin technology. This technology consists of the removal the dissolved mineral in the water for the exchange of cations for the hydrogen ion (H<sup>+</sup>) by flowing the water through a bed of cationic resin and then for the exchange of anions for hydroxyl ion (OH<sup>-</sup>) through a bed of anionic resin. The obtained results had shown that the waters proceeding from sources such as big water holes and shallow wells had been presented microbiologically contaminated, while the waters proceeding from deep wells (above 70m ~ 218 ft.) were free of contamination. Thus, only these ones are suitable to the use of ionic technology. Breakthrough tests were performed being the columns were obtained with experience of increasing scale and they were defined as it follows: drinking waters volume produced by the system is equal to 2.100m<sup>3</sup> (554,821 gal.) per cycle. The influent nitrate level was 71,40 mg/L, while the effluent nitrate level at breakthrough point was 30,00 mg/L and the estimated cost of treated water for this system was R\$ 0,16/m<sup>3</sup> (US\$ 0,269/thousand gal.)

## **1 - INTRODUÇÃO**

### **1.1 - Apresentação**

A cidade de Natal-RN, abrange uma área de aproximadamente 170 km<sup>2</sup>, é drenada pelo rio Potengi e pelo oceano Atlântico, apresentando uma altitude média de 31 m, população de 712.317 habitantes. Dentro desse contexto o aquífero Dunas-Barreiras é o mais importante reservatório da bacia costeira do Rio Grande do Norte, sendo responsável pelo abastecimento da cidade de Natal e várias outras cidades costeiras, apresentando vazões de exploração elevadas em determinadas localidades, sobretudo naquelas de maior espessura dos sedimentos do Grupo Barreiras (140 m), conforme observado em algumas captações na região sul de Natal e Parnamirim - RN (vazões da ordem de 100 m<sup>3</sup>/h), dessa forma o trabalho em questão se propõe a pesquisar o aproveitamento da água contaminada por nitratos, através da tecnologia de troca iônica .

Estudos realizados por Salim et al. (1977) indicam que o aquífero Dunas-Barreiras consiste de unidades litoestratigráficas de sedimentos de ambiente continental, composto de argilas variegadas e lentes arenosas localmente conglomeráticas, que se distribui desde o vale amazônico e através das costas norte, nordeste e leste do Brasil. Considera-se que o mesmo é formado por três unidades litoestratigráficas representadas pelas Formações Serra do Martins, Guararapes e Macaíba. As

tentativas de identificação e de caracterização do Grupo Barreiras têm sido baseadas em evoluções paleoclimáticas. As unidades que compõe o grupo barreiras, unidade basal (Serra do Martins) foi considerada como do Oligoceno ou um pouco mais antiga, a unidade Formação Guararapes foi posicionada no final do Terciário e início do Quaternário e, finalmente a terceira, a Formação Macaíba, foi posicionada no final do Terciário e início do Quaternário.

Para se ter idéia da importância do aquífero Dunas-Barreiras, o abastecimento de água da cidade de Natal é realizada em cerca de 70% para os poços utilizando água desse aquífero e 30% em mananciais de superfície. A Zona Sul é abastecida pela Lagoa do Jiqui e poços subterrâneos. A Zona Norte também tem as mesmas peculiaridades, parte dela sendo abastecida pela lagoa de Extremoz e o restante utilizando água de poços subterrâneos. Com relação à quantidade de água para abastecimento, atualmente a cidade de Natal não apresenta maiores problemas, mas sim quanto à qualidade. Pesquisa feita por Melo (1995) revela que o sistema aquífero Dunas-Barreiras está ameaçado de degradação devido às atividades do desenvolvimento urbano, salientando-se, como as mais impactantes, o sistema de saneamento com disposição local de efluentes domésticos (fossas e sumidouros) e a ocupação irregular e desordenada do terreno. Do ponto de vista quantitativo, as águas subterrâneas estão sendo afetadas pelas edificações e pavimentações, que reduzem a recarga do sistema aquífero Dunas-Barreiras, sendo que, no que concerne à qualidade, o principal contaminante envolvido é o íon nitrato, resultado da biodegradação dos excrementos humanos provenientes de sistemas de disposição local de efluentes domésticos. A contaminação já atinge uma expressiva área da cidade, cujos teores de nitratos são superiores aos limites estabelecidos pela portaria MS 518 (2002), ou seja, 45 mg/L de  $\text{NO}_3^-$ , que corresponde a 10 mg/L de N.

Essa contaminação das águas subterrâneas da cidade de Natal é um dos principais fatores de limitação de uso desse importante manancial para consumo humano, pois segundo Fruhling (1986), o consumo de água com concentração de  $\text{NO}_3^-$  acima do limite de 45 mg/L tem sido relacionado com taquicardia, cefaléia, câncer de estômago (carcinogênese) e do esôfago, cor azulada, hemodializados e em doentes com diminuição de ácido gástrico no estômago ou com metahemoglobinemia congênita.

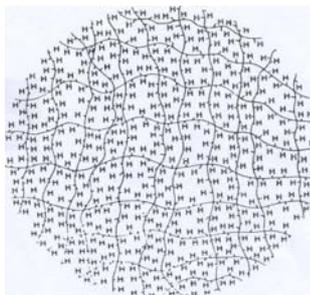
## **1.2 - Revisão de trabalhos anteriores**

### *Tratamento de águas através de uso da troca iônica*

Segundo Montgomery (1985), a remoção dos sais minerais dissolvidos na água, através de resina de troca iônica, é uma técnica existente há mais de 50 anos. As resinas de troca iônica foram desenvolvidas em 1939 e, desde então tem evoluído de maneira a produzir água desmineralizada com

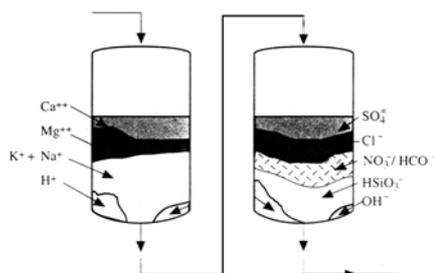
qualidade cada vez melhor. Os trocadores iônicos podem ser de origem naturais, tais como as zeólitas ou artificiais chamados sintéticos (copolímeros).

Segundo Perry e Chilton (1984), a troca iônica é uma tecnologia mais eficiente para abrandamento de águas com elevada dureza, ou para purificação de águas, também as resinas não acarretam nenhum risco a saúde no processo de tratamento da água para fins de potabilidade e atualmente são disponíveis em várias configurações e capacidades de produção. São diversos os usos para as resinas de troca iônica: remoção de Ferro (II), Manganês (II), Arsênio, Selênio, Sílica, Dealcalinização, Fluoretos, Alumina, Fosfatos, Nitratos. Assim a maioria dos trocadores iônicos que se usa atualmente, em grande escala, é baseada em resinas sintéticas. Usualmente poliestireno copolimerizado com divinilbenzeno são permeáveis somente na faixa das dimensões moleculares, a menos que lhes tenha sido superposta, deliberadamente, uma rede com poros mais grosseiros, sendo um desenho esquemático mostrado na figura 1 a seguir.



*Fig. 1 - Representação esquemática da estrutura molecular de um trocador iônico na forma hidrogênica.*

Segundo Rohm and Haas (1980) A remoção dos sais minerais e outras impurezas presentes na água ocorre primariamente pela troca dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  por um íon de hidrogênio ( $\text{H}^+$ ), através da passagem da água por um leito de resina catiônica e, secundariamente, pela troca dos ânions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HSiO}_3^-$  por íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), através de um leito de resina aniônica como ilustrado na figura 2 a seguir:



*Fig. 2 - Representação esquemática de colunas catiônica e aniônica*

Também segundo Rohm and Haas (1980), na coluna catiônica, como mostra a figura 3, o íon hidrogênio ( $H^+$ ), que é deslocado da resina catiônica, irá formar os ácidos equivalentes aos ânions dos quais os cátions foram removidos formando, portanto, na saída da coluna catiônica, o que denominamos de água descationizada devido à presença dos ácidos  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_2CO_3$ ,  $H_2SiO_3$ , e por isso tem pH ácido, e ele será tanto mais ácidos quantos forem os teores de sulfatos e cloretos na água bruta. Portanto, o pH da água descationizada, ou seja, na saída da coluna catiônica, será baixo e, à medida que a resina catiônica for saturando-se, ele tenderá a aumentar.

**Reações Químicas**

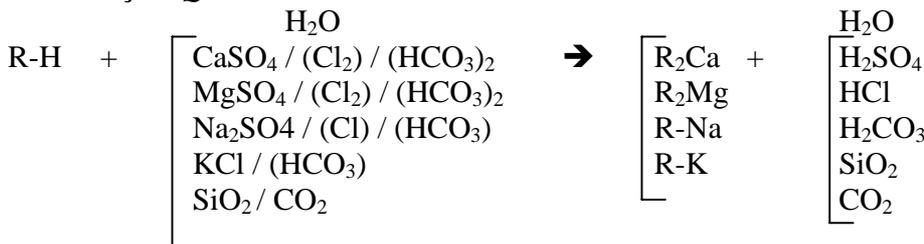


Fig. 3 – Reações químicas que ocorrem na resina catiônica

Por outro lado, na coluna aniônica, como mostra a figura 4 a resina que está carregada do ânion hidroxila ( $OH^-$ ) e recebe água descationizada (ácida) da coluna catiônica o que facilita a remoção destes ácidos e, conseqüentemente, a hidroxila se combinará com o íon hidrogênio formando-se mais uma molécula de  $H_2O$ .

**Reações Químicas**

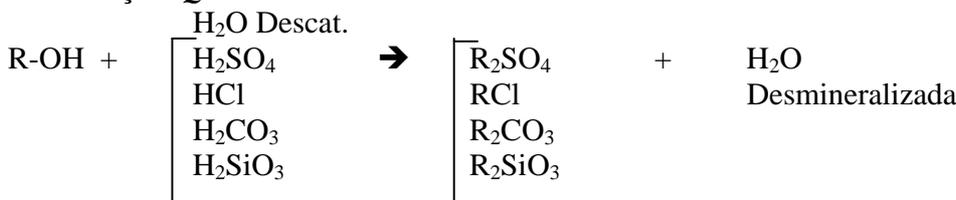


Fig. 4 – Reações químicas que ocorrem na resina aniônica

**Mecanismos de troca iônica**

Segundo Ruthven (1988), o termo troca iônica tem, geralmente, a significação de permuta de íons de mesmo sinal, entre uma solução e um corpo sólido altamente insolúvel que está em contato com ela. O sólido (trocador de íons) deve, naturalmente, conter íons próprios e contrários aos íons a serem removidos, para que possa efetuar a troca com rapidez suficiente, e em extensão que lhe dê um valor prático, o sólido deve ter uma estrutura molecular aberta, permeável, de modo que os íons e as moléculas do solvente possam mover-se livremente para dentro e para fora. Segundo Kenneth (1996) os requisitos fundamentais de uma resina útil são: 1. A resina deve ser suficientemente reticulada para

ter apenas uma solubilidade desprezível; 2. A resina deve ser suficientemente hidrofílica para permitir a difusão de íons através da estrutura, numa velocidade finita e utilizável; 3. A resina deve conter um número suficiente de grupamentos ativos acessíveis e deve ser quimicamente estável; 4. A resina intumescida deve ser mais densa do que a água.

Existem atualmente vários fabricantes de resinas de troca iônica dentre eles os mais importantes são as companhias: Rohm e Haas Company (EUA), Dow Chemical Company (EUA), Lanxess (Alemanha), Os principais tipos de resinas fabricadas são apresentadas no tabela 1. Essas resinas produzidas por diferentes fabricantes, são freqüentemente intercambiáveis, tendo em vista que tipos são similares comportam-se, geralmente, de um modo assemelhado.

*Tabela 1 - Materiais de troca iônica existentes no mundo*

Tipo	Rohm and Haas (EUA)	Dow Chemical (EUA)	Lanxess (Alemanha)
Catiônicas Fortemente Ácidas	Amberlite IR120 Na	Dowex HCR-S	Lewatit S100
	Amberlite 252 Na	Dowex MSC-1	Lewatit SP112
	Amberlite 200 Na	Dowex CM-15	Lewatit SP120
Catiônicas Fracamente Ácidas	Amberlite IRC84	Dowex MWC-1	Lewatit CNP80
	Amberlite IRC86	Dowex CCR	-----
Aniônicas Fortemente Básicas	Amberlite IRA402 Cl	Dowex SBR-P	Lewatit M504
	Amberlite IRA410 Cl	Dowex SAR	Lewatit M600
	Amberlite IRA458 Cl	-----	
Aniônicas Fracamente Básicas	Amberlite IRA67	-----	Lewatit VPOC-1071
	Amberlite IRA96	Dowex MWA-1	Lewatit MP64
Resinas Quelantes	Amberlite IRC748	Dowex XZ	Lewatit TP207

A revisão da literatura referente aos processos de adsorção, quanto ao uso das resinas sintéticas de troca iônica em diversos estudos nos mostram nitidamente, que esta área de aplicação para esses materiais está em franco crescimento nestes últimos anos. Apesar da necessidade de tecnologias de remoção de nitratos, tendo em vista a evolução da poluição dos mananciais superficiais e subterrâneos com substâncias nitrogenadas, dentre eles o nitrato, o número de trabalhos científicos relacionados, ainda são poucos e de difícil obtenção, visto que envolvem materiais pertencentes a empresas com restrições de publicação dos mesmos.

Aultman (1950), estudou a dessalinização de águas, removendo todos os íons da água inclusive o nitrato, utilizando um sistema de desmineralização em águas de baixa salinidade com resinas sintéticas, catiônica e aniônica, conseguindo uma eficiência de remoção de nitratos de 70%, trabalhando com uma vazão de 150 L/h, com leitos de resinas de 13 L para a coluna catiônica e 20 L para a coluna aniônica.

Applebaum (1968), estudou a eficiência da descontaminação de águas com nitratos através de resina sintética aniônica de base forte, utilizando-se o método da imersão em volume finito de líquido. Os resultados mostraram que a cinética de troca iônica da regeneração é significativamente melhorada para soluções de cloreto de sódio acima de 10% de concentração.

Kolle (1972), testaram em colunas experimentais construídas com provetas com resina sintética aniônica fraca para remoção de sulfatos e nitratos em águas. Seus estudos sugerem seu uso em escala industrial, tendo em vista que a eficiência média desse sistema foi de 70%, com vazão de 10 L/h, também a cinética de regeneração aponta para solução de cloreto de sódio acima de 6%.

Calmon (1979), estudou o uso de resina de resina fracamente ácida sintética na remoção de nitrogênio na forma de nitratos, utilizando um experimento de leito fixo, em escala de laboratório com leito de 5L de resina. Constatou-se que a cinética de troca de ânions nesse tipo de resina apresentou-se de segunda ordem, sendo removido respectivamente o  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ , com eficiência de remoção de 75%.

Clifford (1980), realizou testes de remoção de nitratos com resina aniônica industrial, em águas subterrâneas de abastecimento, sendo o mesmo utilizou o método do volume finito de líquido. A isoterma de adsorção, pode ser linearizada pelo método de Lagmuir. As curvas de uptake rate ou taxa de captação do nitrato, tendo como parâmetro a concentração de nitratos na água, e as melhores faixas de regeneração, utilizando-se Cloreto de Sódio na faixa de 7% e reutilizada no processo.

Johnson (1989), estudou o comportamento de uma coluna de troca iônica com uma resina sintética aniônica de base forte frente a águas com dureza acima de 250 mg/L, utilizando o método da coluna de adsorção, para remoção de nitratos e sulfatos, sendo sua eficiência média de 70% para os sulfatos e 54% para os nitratos, operando a velocidade de 0,55 L/mim que corresponde a 33 VL/h e, utilizando um volume de resina de 4L o que representou uma taxa de 8,25 VL/h. Como regenerante utilizou-se da solução de Cloreto de Sódio a 16% de concentração.

Bresler e Milller (1982), realizou estudo técnico com resina aniônica com águas contaminadas com nitratos e sulfatos de diversas fontes com pH variando de 4,5 a 6,8 determinando sua eficiência média. Esse mostrou que não houve variação significativa na eficiência de remoção visto que a mesma variou apenas 0,03%, sendo a capacidade média de troca do sistema de 15 g/L.

Jorgensen (1996), montaram sistemas para produção de água potável utilizando águas com baixas concentrações de nitratos, com ausência de sulfatos. Nesse sistema utilizou-se uma resina sintética de base fraca para adequar a água contaminada com nitratos para água potável, a eficiência do sistema de leito fixo com 600 L de resina, trabalhando com velocidade de 80 L/mim, que correspondeu a 4,8 m<sup>3</sup>/h e uma taxa de 8 VL/h, variou de mínima de 50% e máxima de 65%. Operando, além disso, a cinética de regeneração teve eficiência com concentração de 6 a 7%. Utilizaram o método da coluna de adsorção, proposto Inoue e Kaufman, em seu trabalho.

Rohm and Haas (1994), realizou um estudo técnico experimental para comprovação da eficiência de um sistema de remoção de nitratos em águas na Califórnia (EUA), utilizando sistema em escala industrial com tamanho de leito de resina de 2000 L, sendo usada uma resina aniônica do tipo Amberlite. A eficiência média de 76% para águas ocorreu com baixos teores de sulfatos, enquanto para águas com altos teores de sulfatos sua eficiência de remoção de nitratos foi de apenas 45%. Esse sistema é recomendado apenas para águas com baixos teores de sulfatos. A capacidade de troca média desse sistema foi de 12 g/L.

Kenneth e Kon , em 1996, realizou testes com resina aniônica macrorreticular em águas contaminadas com sulfatos e nitratos em temperaturas de 20, 25 e 30°C, dessa forma a eficiência de remoção variou da ordem de 0,05%, sendo irrelevante o aumento da temperatura para aumento da eficiência.

## **2. OBJETIVOS**

O presente trabalho tem como objetivo geral desenvolver um modelo de sistema para tratamento de águas contaminadas por nitratos, utilizando-se uma coluna de troca iônica piloto, visando propor o aproveitamento de águas contaminadas por nitratos do aquífero Dunas-Barreiras, tendo em vista a crescente demanda de água potável, face ao crescimento exagerado da população, paralelo ao avanço da poluição, constatada pelo crescente aumento ao longo dos anos dos teores de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> em diversos setores da cidade de Natal-RN.

Os resultados servirão de suporte para projetos futuros de tratamento objetivando redução ou eliminação da contaminação por nitrato do manancial subterrâneo, visando torná-lo adequado para fins de abastecimento humano.

O presente trabalho tem por objetivos específicos:

a) Estudo para escolha de uma resina sintética comercial adequada à remoção de nitratos de águas das águas do aquífero Dunas-Barreiras;

b) Estudo da qualidade das águas do aquífero Dunas-Barreiras, visando determinar que tipo de água ou águas oriundas do mesmo, poderiam ser utilizadas para repotabilização nos testes da coluna piloto de troca iônica;

c) Construir e montar um sistema de tratamento com água do aquífero Dunas-Barreiras para estudos experimentais em coluna de leito fixo, com resina sintética comercial IMAC HP555 para remoção de nitratos;

d) Estimar parâmetros de transporte, aplicando-se aos dados experimentais um modelo matemático adequado;

e) Estudo de aumento de escala utilizando parâmetros experimentais obtidos nos itens *a*, *b* e *c*, para um sistema de tratamento com coluna de leito fixo em escala real, para remoção de nitratos da água do aquífero Dunas-Barreiras.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### Materiais e reagentes

##### *Adsorvente*

Para trabalho em questão foi escolhida uma resina aniônica fortemente básica seletiva a nitratos, chamada IMAC HP555, sendo pertencente ao fabricante de resinas, Rohm and Haas Company. Nessa escolha levou-se em conta as seguintes considerações: especificações de regenerante; regenerante de baixo custo (cloreto de sódio (NaCl)), (além de abundante no Rio Grande do Norte), alta capacidade de troca teórica, além do fato que a mesma é indicada em águas de baixa salinidade, caso da cidade de Natal – RN, pois a água do aquífero Dunas-Barreiras tem condutividade menor ou igual a  $250\mu\text{S}/\text{cm}$ , fato esse que favorece segundo suas especificações, boas características de equilíbrio, operando em uma variação de pH e temperatura, (um grau de seletividade adequado).

Dessa forma na tabela 2 são apresentados as especificações técnicas da resina IMAC HP555

*Tabela 2 - Especificações técnicas da resina de troca iônica IMAC HP-555*

Matriz	Copolímero de estireno e divinilbenzeno
Grupo funcional	Amônio quaternário
Capacidade de troca iônica	> 0,90 eq/L na forma (Cl)
Capacidade de operação obtida	0.25 eq NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L for SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = 3 ppm end point
Regenerante típico	NaCl , concentração de 2 a 10%
Forma de regeneração	Co-corrente

Concentração do influente	< 90 g/L NO <sub>3</sub>
Temperatura de trabalho	< 80° C na forma (Cl)

### *Reagentes*

Todos os produtos utilizados foram de pureza P.A. e todas as soluções a seguir foram preparadas com água deionizada.

### **Metódos**

#### *Coleta e Análises físico-químicas e microbiológicas das amostras de águas do aquífero Dunas-Barreiras*

A coleta e análises físico-químicas e microbiológicas das amostras provenientes dos locais escolhidos para análises laboratoriais, foi feita de acordo com os procedimentos recomendados pela APHA-AWWA-WPQCF (APHA *et al*, 1995).

#### *Metódo de escolha do poço que forneceu água para o experimento – água do aquífero Dunas-Barreiras*

Estudo da qualidade das águas do aquífero Dunas-Barreiras, visando determinar que tipo de água ou águas poderiam ser utilizadas nos testes da coluna piloto de troca iônica, foram realizadas as seguintes escolhas de locais de amostragem do aquífero Dunas-Barreiras: fontes, poços tubulares profundos, poços rasos (cacimbões), fontes, foram escolhidos 10 cacimbões com profundidade máxima de 20 m, 10 poços rasos com profundidade menor de 40 m, 10 poços profundos com profundidade maior que 70 m e 10 fontes. Consideraram-se os seguintes fatores: facilidade de coleta das amostras (permissão do proprietário do local), distância do laboratório, profundidade. Dessa forma foram realizadas análises físico-químicas dos seguintes parâmetros: amônia, nitrito, nitrato, cor, turbidez, STD, coliformes totais e fecais.

#### *Projeto da coluna e uso Troca Iônica Dinâmica*

Para os testes experimentais foi projetada uma coluna de troca iônica com objetivo de avaliação da capacidade de adsorção do leito, estimativa de tempos saturação ou curva de ruptura e exaustão e como esta é influenciada pela temperatura de operação de 25°C e diversas taxas de serviço (6,5; 8,7; 13,0 e 15,20 VL/h), concentração de nitrato na água de alimentação de 75,80 mg/L e diâmetro médio das partículas de 600 microns para a resina IMAC HP555 utilizada, como também testes de dessorção monocomponente, que foram utilizados para avaliação da seletividade do adsorvente e do agente dessorvente (solução de cloreto de sódio) ao íon nitrato. Foram realizados testes de saturação ou de curvas de ruptura de adsorção monocomponente.

A unidade piloto de troca iônica era composta de uma coluna de PVC, com as seguintes dimensões: diâmetro de 3,00 polegadas; área de 0,0046 m<sup>2</sup>; altura leito de 0,45 m; altura total da coluna de 1,00 m; espaço livre da coluna de 0,55 m (100%); suporte do leito fixo de resina e um volume resina de 2,0 litros.

A coluna de adsorção foi fixada na parede, sendo alimentada com água do poço contaminado por nitratos com concentração de 75,80 mg/L, sendo coletadas amostras de 30 em 30 minutos, para cada velocidade de operação de estudo: 6,5; 8,7; 13,00 e 15,20 VL/h, sendo estabilizada a vazão sempre no início da operação com controle da mesma através de leituras no medidor de vazão (sempre ao iniciar a amostragem), esta alimentação era interrompida sempre que a amostra final apresentava concentração de nitrato, igual a concentração de alimentação, ou próximo a esta, o que indicava o final do teste. Em alguns testes as amostras foram coletadas até no momento próximo onde ocorria o tempo de saturação. Ao final do teste a coluna foi regenerada com NaCl. Essa experiência foi realizada de maneira semelhante ao procedimento anterior na saturação com fluxo descendente, sendo realizado através de regenerações da coluna, sempre que a mesma atingisse o ponto de saturação ( $C_i \text{ NO}_3^- = 75,80 \text{ mg/L}$ ). Sendo a mesma regenerada com as diversas concentrações da solução regenerante de cloreto de sódio (4, 5, 6 e 10%). Mantido um volume constante de regenerante passando pela coluna de 15 L de solução, com vazão de 25 L/h, a ativação do leito se dá pela própria regeneração, que já funciona como um processo de ativação do leito, e tem por finalidade a adequação do adsorvente a níveis próximos a sua condição inicial.

### **Estimativa dos Parâmetros**

#### *Balanços materiais globais*

Segundo Crank (1976), os balanços de materiais são meios simples e úteis para análise de curvas de ruptura, tendo-se como objetivo a determinação da capacidade de adsorção e seletividade do leito adsorvente. O método de análise das curvas saturação, baseia-se em balanços materiais globais, com o cálculo das áreas sobre a curva, para determinação da capacidade do leito, capacidade não usada, volume estequiométrico e velocidade média do frente. A capacidade do leito,  $S$ , que é, é dada pela equação 1, a seguir:

$$S = \int_0^V (C_f - C) dV \quad (1)$$

A capacidade máxima do leito,  $S_\infty$  e  $S$ , é dada pela equação 2 a seguir:

$$S_\infty = \int_0^\infty (C_f - C) dV = \int_{C_0}^{C_f} V dC \quad (2),$$

dessa forma a capacidade do leito não usada  $U$ , é a diferença entre  $S_\infty$  e  $S$ , que é dada para cálculo da capacidade do leito fixo e fica assim determinado pelas seguintes equações : 6 a 9, a seguir:

$$S_\infty = Q \int_0^t (C_f - C(t)) dt \quad (6)$$

$$(q_f - q_0)(1 - \varepsilon_L)V_b = -(C_f - C_0)\varepsilon_L V_b + S_\infty \quad (7)$$

$$(q_f - q_0) = \frac{1}{(1 - \varepsilon_L)V_b \rho_{ap}} \left[ -(C_f - C_0)\varepsilon_L V_b + Q \int_0^{t_\infty} (C_f - C(t)) dt \right] \quad (8)$$

Se em  $t = 0$  e  $q = 0$ , então temos:

$$q_f = \frac{1}{(1 - \varepsilon_L)V_b \rho_{ap}} \left[ Q \int_0^{t_\infty} (C_f - C(t)) dt - C_f \varepsilon_L V_b \right] \quad (9)$$

Na estimativa de parâmetros de avaliação de condições otimizadas, segundo McCabe *et al* (1985), na troca iônica em leito fixo, a concentração na fase fluída, assim como no sólido, se altera com o tempo e com a posição na coluna. O processo de transferência é descrito pelo coeficiente global de transferência de massa ( $Kca$ ) que pode ser obtido a partir de um balanço material, sendo descrito na equação 10 .

$$N = \frac{KcaHt}{u_0} \quad (10)$$

Sendo  $N$  é o número global de unidades de transferência,  $Ht$  é altura total do leito e  $U_0$  é a velocidade superficial do fluido. Dessa forma o parâmetro  $N$  pode ser obtido graficamente através da curva de  $1 + \ln(C/C_0)$ , em função de  $C/C_0$ . A capacidade total da coluna ( $tu$ ) podem ser calculados

$$\text{pela equação 11 a seguir: } tu = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad e \quad tt = \int_0^\infty \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (11)$$

assim a ZTM (zona de transferência de massa) pode ser determinada pela equação 12:

$$ZTM = Ht \left(1 - \frac{tu}{tt}\right) \quad e \quad \%ZTM = \frac{ZTM}{Ht} \quad (12)$$

o tempo de residência médio da coluna ( $t$ ) pode ser estimado pela equação 13

$$\bar{t} = \int_0^\infty tE(t) dt \quad (13)$$

e calculamos  $E(t)$  como a distribuição do tempo de residência do fluido. A função  $E(t)$  pode ser calculada a partir da curva degrau  $F$  que, neste caso é a própria curva de ruptura  $C/C_0$ , sendo definida pela equação 14 a seguir:

$$E(t) = \frac{dF}{dt} \quad (14)$$

Sendo também possível calcular através da equação 15 o coeficiente R de otimização da coluna, que indica as condições ótimas de funcionamento da coluna de troca iônica, sendo quanto menores valores obtidos de R para coluna de leito fixo em experimentos comparativos de adsorção, mais próxima está a condição experimental realizada. Conhecendo-se a distribuição de tempo de residência, a variância pode ser obtida através da equação 15, sendo a variância adimensional calculada pela equação 16 a seguir:

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} t^2 E(t) dt - \bar{t}^2 \quad (15)$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} \quad (16)$$

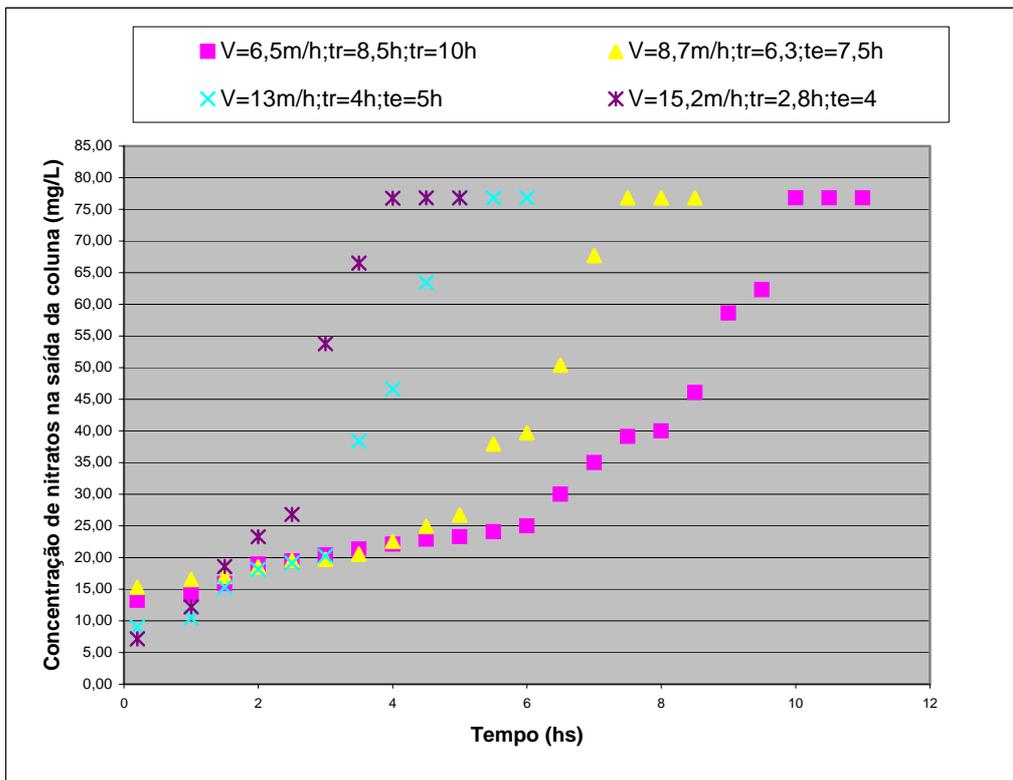
#### IV. RESULTADOS

O estudo da qualidade das águas do aquífero Dunas-Barreiras, mostrou que as águas provenientes de fontes, cacimbões e poços rasos apresentaram contaminação microbiológica por coliformes totais e fecais, sendo mais relevante à contaminação de origem fecal. Também do ponto de vista físico-químico essas amostras apresentaram o teor de amônia na água maior que 0,01 mg/L, limite recomendado pela portaria 518/2002 do Ministério da Saúde. No entanto as águas provenientes de poços profundos (acima de 70m) apresentaram-se com ausência de contaminação microbiológica por coliformes totais e fecais, além de não apresentarem presença de teores de amônia, estando dentro do recomendado pela portaria MS-518/2002. Sendo, portanto, adequadas para desnitrificação através de resina de troca iônica, tendo em vista que, segundo especificação do fabricante (boletim técnico-1234/1978), a mesma só poderá ser utilizada para desnitrificação de águas isentas de contaminação microbiológica. Quanto aos demais parâmetros pH, condutividade, cloretos e nitratos as águas de todos locais amostrados apresentaram-se dentro da faixa de uso recomendada pelo fabricante da resina.

Dessa forma para alimentação da coluna piloto de nitrato foi escolhido um poço profundo com profundidade de 100 m com coordenadas UTM (x=256107; y =9357292). A qualidade físico-química da água do poço escolhido apresentou os seguintes resultados: Cor = 3 UH; Turbidez = 1; pH = 5,4; Condutividade = 170,2  $\mu$ S/cm; ST = 120,6 mg/L, SS = 41,10 mg/L; STD = 79,5 mg/L; Alcalinidade Total = 10 mg/L (CaCO<sub>3</sub>); Alcalinidade de Bicarbonato = 10 mg/L (CaCO<sub>3</sub>); Dureza Total = 19,80 mg/L (CaCO<sub>3</sub>); Nitrogênio Amoniacal = 0,00 mg/l (NH<sub>3</sub>); Nitrito = 0,00 mg/L (NO<sub>2</sub>); Nitrato = 71,40

mg/L (NO<sub>3</sub>); Cálcio = 7,92 mg/l (Ca); Magnésio = 0,94 mg/l (Mg); Sódio = 15,65 mg/L (Na); Potássio = 1,2 mg/L (K); Ferro = 0,2 mg/l (Fe); Sulfatos = 2,54 mg/l (SO<sub>4</sub>); Cloretos = 55,31 mg/L (Cl).

As curvas de ruptura ou de saturação realizadas na unidade experimental para a adsorção de nitratos em leito fixo, onde se estabeleceram as seguintes condições: temperatura constante (25°C), velocidades (6,5; 8,7; 13,0 e 15,2 VL/h), estão apresentados na figura 5.



*Figura 5.0-curvas de saturação para o nitrato, t =25° C, a diversas velocidades de trabalho da coluna.*

As curvas obtidas são muito parecidas entre si, tendo o formato de um degrau. Utilizando-se a metodologia descrita do balanço material, para análise das curvas de ruptura obtidas, o método de análise das curvas de saturação baseia-se em balanços materiais globais, com o cálculo das áreas sobre as curvas, para determinação da capacidade do leito, capacidade não usada, volume estequiométrico e velocidade média do frente, sendo obtidos os seguintes dados apresentados na tabela 3 a seguir:

*Tabela 3- Dados obtidos relativos a eficiência de remoção de nitratos com as curvas de ruptura para cada velocidade estudada.*

Parâmetros	Curvas de saturação em função Taxa Serviço			
	6,5	8,7	13,0	15,2
Taxa de Serviço (VL/h) = L/h/L				
Capacidade do leito total (mg nitrato/ L resina)	2 - 13,6	2 - 12,6	2 - 12,6	2 - 13,6
Capacidade não usada (%)	2,22	5,33	6,20	7,35
Eficiência média de remoção de nitratos (%)	59	49	45	43

O estudo mostra que a eficiência média foi de 59, 49, 45, e 43% sendo referente às velocidades de 6,5; 8,7; 13,0 e 15,2 VL/h respectivamente. Dessa forma a eficiência de remoção foi inversamente proporcional a velocidade, sendo que o estudo mostrou que a maior eficiência de remoção ocorreu, operando a coluna de adsorção de nitratos, na menor velocidade, igual a 6,5 VL/h. O comportamento de troca iônica em um leito fixo baseia-se nas Zonas de Transferência de Massa (ZTM). O acompanhamento da forma das zonas de transferência de massa foi realizado através do monitoramento da concentração final da água do aquífero Dunas-Barreiras na saída da coluna de resina. O Ponto de Ruptura da coluna (PR) foi definido arbitrariamente como o ponto, onde a concentração de nitratos na saída da coluna é igual a 45,00 mg/L, concentração esta igual ao limite exigido pela Portaria MS-518 (2002) para água de consumo humano, sendo esse fato observado, pois a partir deste ponto a água desnitrificada pela coluna não pode ser utilizada para fins de abastecimento. O Ponto de Exaustão (PE) indica o completo esgotamento da coluna.

As curvas de ruptura apresentadas na figura 5 construídas para as velocidades de operação de 6,5; 8,7; 13,0 e 15,2 VL/h, mostram que os tempos de ruptura respectivos referentes a essas foram: 8,5; 6,3; 4; e 2,8 h. O tempo de ruptura equivale ao tempo de operação da coluna, pois quando a água na saída da coluna atinge concentração de nitratos de 45,00 mg/L, a operação de adsorção deve ser interrompida. Observou-se que a maior eficiência de remoção igual a 59%, apresentou também o maior tempo de ruptura, por outro lado podemos afirmar que para os tempos de ruptura demais (6,3; 4 e 2,8 hs) a eficiência de remoção variou de apenas 12,24% em relação ao menor, dessa forma em termos de operação em escala real as melhores condições de operação em escala real, seriam onde a mesma operaria na faixa média de velocidade de 13,2 VL/h.

A forma da curva de ruptura delinea uma região do leito no qual está ocorrendo a troca iônica. Esta região chamada de Zona de Transferência de Massa (ZTM), sendo determinados pela extensão do leito no qual a concentração passa do Ponto de Ruptura (PR) - concentração da curva de adsorção ou saturação mostrada na figura 5. Dessa forma obtivemos os seguintes parâmetros para a velocidade de operação de 13,2 VL/h, o coeficiente de transferência de massa global ( $K_{ca}$ ) igual a  $17,3 \text{ h}^{-1}$ , tempo de médio de residência ( $t'$ ) igual a 5 horas, e a variância adimensional ( $\sigma^2$ ) igual a 0,06, sendo todos dentro da faixa recomendada por Ruthven (1988) para um experimento dessa magnitude. Podendo esses resultados serem aplicados para uma simulação em escala real.

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

Os resultados de eficiência, obtido nas regenerações realizadas com a coluna à diversas concentrações da solução regenerante de NaCl (4, 5, 6, 8 e 10%), sendo mantido um volume constante de solução passado pela coluna com 15 litros, com velocidade de 5,4 m/h (vazão de 25L/h). As soluções regenerantes apresentaram os seguintes valores de eficiência média de dessorção: 25, 38, 33, 70 e 71% para as respectivas soluções 4, 5, 6, 8 e 10% de Cloreto de Sódio. Dessa forma a solução ideal para regeneração da resina foi de 8%, tendo em vista que sua eficiência de dessorção foi praticamente igual à eficiência da solução 10%, mostrando que a solução ideal é 8%, tendo em vista que, a partir dessa, a eficiência de dessorção, não aumenta significativamente, não justificando gastos com regenerante em soluções mais concentradas.

Foram testados vários tempos de regeneração para a coluna experimental com a solução de Cloreto de Sódio 8%, sendo esses:  $t=30 \text{ min}$  a  $EF=35\%$ ,  $t=40 \text{ min}$  a  $EF=38\%$ ,  $t=60 \text{ min}$  a  $EF=42\%$ ,  $t=70 \text{ min}$  a  $EF=75\%$ ,  $t=80 \text{ min}$  a  $EF=98\%$ ,  $t=100 \text{ min}$  a  $EF=98,50\%$ .

Dentre os valores obtidos para o tempo de dessorção da coluna experimental com a resina IMAC HP555, os valores do tempo de dessorção da coluna apresentaram eficiência de remoção diretamente proporcional ao tempo, sendo que a melhor eficiência foi alcançada com tempo de 80 minutos, sendo que a partir desse tempo a eficiência tem comportamento constante, ora pouco maior ou menor, mostrando que o valor de 80 minutos é o valor de tempo ideal, sendo a constante de dessorção da ordem de  $0,095 \text{ meq Cl}^{-1}/\text{NO}_3^{-1}/\text{g resina}$ .

Considerando-se os resultados obtidos segundo a análise de curvas de ruptura ou de saturação que fornecem informações importantes, e que podem auxiliar no projeto de uma unidade de tratamento em escala real, visando o tratamento de água de poços profundos contaminados com nitratos

proveniente do aquífero Dunas-Barreiras, para fins de repotabilização da mesma, ou seja produção de água potável, fazemos uso dessas informações obtidas para projeção de aumento de escala para um processo do tipo batelada de ciclos de adsorção/dessorção de monocomponente (nitratos). Dessa forma adotamos para essa experiência de aumento de escala, algumas variáveis pré-estabelecidas, atitude comum ao projetista, sendo essas definidas a seguir: Volume de água potável diária produzida pelo sistema (m<sup>3</sup>) 2.100; Ciclo operacional (h) 21; Temperatura (°C): 25; Concentração de nitratos afluente à coluna (mg/l): 71,40. Assim obtivemos as principais variáveis de uma coluna em escala real a partir dos dados experimentais obtidos no trabalho em questão e são mostrados na tabela 4 a seguir.

*Tabela 4 – Variáveis obtidas para uma coluna de adsorção de nitratos com resina IMAC HP555 para água do aquífero Dunas-Barreiras em escala real com vazão de 100 m<sup>3</sup>/h.*

VARIÁVEIS	VALOR ADOTADO
Vazão de trabalho (m <sup>3</sup> /h)	100
Tempo do ciclo (h)	21
Produção de água por ciclo (m <sup>3</sup> )	2.100
Diâmetro da coluna (mm)	2.500
Área (m <sup>2</sup> )	4,90
Volume de resina (L)	7.000
Massa de resina (kg)	5048
Altura do leito de resina (m)	1.500
Altura da coluna (m)	2.800
Nível de regeneração NaCl (g/L)	150
Massa de regenerante NaCl (kg)	1.050
Volume de solução regenerante 8% (L)	13.000
Consumo Água para regeneração (m <sup>3</sup> )	80
Custo da instalação completa coluna (R\$)	250.000,00
Custo de uma carga de resina 7.000 L (R\$)	200.000,00
Custo do regenerante NaCl (R\$)/tonelada	150,00
CUSTO do m <sup>3</sup> de água produzida (*) demonstrado	R\$ 0,16/m <sup>3</sup>

Estimativa de custo por m <sup>3</sup> água produzida			
Projeto	Unidade	Projeto base	
Vazão	m <sup>3</sup> /h	100	
Ciclo operação / saturação	H	21	
Produção por dia	m <sup>3</sup>	2.100	
Produção anual	m <sup>3</sup>	756.000	360 dias
Custo equipamento completo	R\$	250.000,00	
Custo carga de resina 7.000 L	R\$	200.000,00	
Custo 1 regeneração	R\$	157,50	
Amortização equipamento	10 anos	25.000,00	ano
Amortização resina	5 anos	40.000,00	ano
Custo 360 regenerações	ano	56.700,00	360 dias
Custo de operação anual		121.700,00	
<b>Custo água tratada</b>	<b>R\$/m<sup>3</sup></b>	<b>0,16</b>	

## V. CONCLUSÕES

Dentre as resinas de troca iônica existentes atualmente no mercado mundial, a resina IMAC HP555 poderá ser utilizada para tratamento da água do aquífero Dunas-Barreiras, para remoção de nitratos, tendo em vista os seguintes parâmetros: seletividade a nitrato, baixo custo de regeneração (regenera-se com cloreto de sódio), e a qualidade da água do aquífero estudada, sendo caracterizada como cloretada sódica, com pH ácido e concentração insignificante de sulfatos. Conclui-se também que dentre as águas que compõem o aquífero Dunas-Barreiras, somente águas de poços profundos, ou seja com profundidade mínima de 70 m, poderão ser desnitrificadas nesse sistema de tratamento através de resinas de troca iônica, tendo em vista a contaminação microbiológica por coliformes da água proveniente de profundidades acima dessa faixa.

A partir de testes realizados, e dos resultados alcançados pode-se concluir que, um dos objetivos deste trabalho foi satisfatoriamente cumprido, ou seja, a concepção e instalação piloto de adsorção/dessorção em leito fixo, que reunisse eficiência, versatilidade e boa reprodutibilidade de dados. Com relação aos resultados obtidos para a capacidade de adsorção dinâmica, conclui-se que ela foi geralmente menor, e no máximo igual a capacidade de equilíbrio termodinâmico; A capacidade dinâmica foi claramente afetada pela vazão de alimentação (( $V_s$ ), velocidade superficial ( $V_L/h$ )), ou seja, pelo tempo espacial ( $h^{-1}$ ). Mantendo-se a presença do íon nitrato envolvido no teste constante, um aumento na velocidade superficial causou uma diminuição na capacidade dinâmica de saturação. Com relação aos íons de nitrato envolvidos, verificou-se que as correlações das curvas ( $V_s \times t_b$ ), ajustaram-se de forma satisfatória aos dados experimentais, o que pode facilitar em muito na elaboração de um

projeto de tratamento em escala real para aproveitamento das águas contaminadas por nitratos do aquífero Dunas-Barreiras.

Os resultados dos testes de dessorção realizados com o íon nitrato revelaram que a solução ideal de regeneração é de concentração de 8%, com a seletividade ao dessorvente (NaCl) empregado com constante de dessorção da ordem de 0,095 meq  $\text{Cl}^{-1}/\text{NO}_3^{-1}/\text{g}$  resina, e tempo ideal de dessorção de 80 minutos, sendo informações valiosas para sistemas de tratamento de águas contaminadas por nitratos em escala real.

O método de ampliação de escala apresentado, embora simples ainda não foi confirmado na prática, ou seja, implementado, porém, ele se baseou principalmente em dados experimentais obtidos diretamente através da coluna experimental e devem ser considerados as falhas e incertezas do modelo adotado.

## VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA - American Public Health Association, 1998/ AWWA - American Water Works Association & WEF - Water Environment Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20 ed. Washington, 1995.
2. Applebaum, R.A., Desmineralization by ion exchange in water treatment, Academic Press, New York, 1978.
3. Aultman, W.W. Desalting Sea Water for domestic use. J.A. A.W.W.A., agosto, 1950, pg. 526.
4. Betz. Handbook of Industrial Water (6<sup>a</sup> Edition) U.S.A. Bertz laboratories Inc., 1962 and 8<sup>a</sup> Edition, 1984.
5. Bresler, S.A., and Miller, E.F., Economics of ion exchange techniques for municipal water quality Improvement, JAWWA, 64(11), 764-772, 1982.
6. Calmon, C. Development of anion exchange for nitrate removal, Ind. Water Eng., 16(2), 10-16, 1979.
7. Calmon, C. and Gold, H., New direction in ion exchange, Env. Sci and Tech., 10(10), 980-984, 1978.
8. Clifford, D., Multi-component ion exchange: nitrate removal process with land disposal regenerant., Ind. Water Eng., 15(2), 18-26, 1996.
9. Clifford, D., Nitrate removal from water supplies by ion exchange, Ph.D. thesis, University Microfilms International Ann Arbor, MI, 1979.

10. Crank, J. Mathematics of diffusion. 2<sup>nd</sup> edition, Uxbridge, Clarendon Press, 1976, 414p.
11. Cunha O. Rohm and Haas – Ensaio técnico em resina de troca iônica para tratamento de água industrial, lab-nota203 – 1994.
12. Fruling, L. Nitrates blamed for baby death in South Dakota. Safe Drinking water: How can we provide it in our community? Ohio State University, Bulletin 882-00, 2p.
13. Johnson, M.S., and Musterman J. L., Removal of sulfate and nitrate by strongly base anion exchange, JAWWA, 71(6), 343-348, 1979.
14. Jorgensen, S.e., *et al*, Equilibrium and capacity data anion resins, Water Res., 13(2), 159-165, 1979.
15. Kenneth, A. Kon – Amberlite IRA – 930 – A – Macroreticular anion exchange resin 11/1996.
16. Kolle W., Resin treatment Improves high color Groundwater, Water Sewage Works, 126(1), 68-69, 1979.
17. Maccabe, W.L., Smith, J.C., Harriot, P. ; Unit Operations of Chemical Engineering. MacGraw-Hill . International, 2ed., 1985.
18. Manahan, S. E. Environmental Chemistry, 6 ed. New York: Lewis Publishers, 811 p., 1994.
19. Melo, J. G. Impactos do Desenvolvimento Urbano nas Águas Subterrâneas de Natal/RN, USP, São Paulo/SP, 1995. (Dissertação).
20. Montgomery, J.M., Water treatment principles and design: Wiley Interscience publication, second edition, 1985;
21. Nunes, E. O Meio Ambiente da Grande Natal/RN: Imagem Gráfica, 120 p., 2000.
22. Perry, R.H. e Chilton C.H.; Perry's Chemical Engineers: Handbook, 6ed., New York: McGraw-Hill, 1984, 2302p.
23. Portaria MS/GM nº 518/2002 - Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano, estabelece o padrão de potabilidade da água para consumo humano, e dá outras providências.
24. Rohm and Haas – Amberlite Ion Exchange Resins Philadelphia Pennsylvania – June 1980.
25. Ruthven, D. M. Adsorption kinetics. Nato ASI Adsorption: Science and Technology, Vimeiro, Portugal, July, 1988.

26. SALIM *et al.*; MABESOONE, J. M. Vales estruturais no litoral leste do Rio Grande do Norte. Bol. Núcleo Nordeste. Soc. Bras. Geol., 4- Atas VI Simp. Geol. Nordeste, Maceió/AL, p. 13-28, 1974.
27. Vasconcelos, N.S., O avanço da contaminação por nitratos nas águas subterrâneas da zona sul de Natal-RN, UFRN, Natal/RN, 2002. (Dissertação).