

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MONITORAMENTO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO AQUÍFERO SERRA
GERAL E AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE
CONTAMINANTES**

SILVIA PRISCILA DIAS MONTE BLANCO

MARINGÁ – PR
2017

SILVIA PRISCILA DIAS MONTE BLANCO

**MONITORAMENTO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO AQUÍFERO SERRA
GERAL E AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE
CONTAMINANTES**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Paraíso

Coorientador: Prof.^a Dr.^a Rosângela Bergamasco

MARINGÁ –PR

2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

M773m

Monte Blanco, Silvia Priscila Dias

Monitoramento de águas subterrâneas do Aquífero Serra Geral e avaliação do processo de adsorção para remoção de contaminantes. / Silvia Priscila Dias Monte Blanco. -- Maringá, 2017.

148 f. : il. color., mapas, figs., tabs.

Orientador : Prof. Dr. Paulo Roberto Paraíso.
Co-orientador: Prof^a. Dr^a. Rosangela Bergamasco.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Área de Concentração: , 2017.

1. Monitoramento de águas subterrâneas. 2. Análises elementares. 3. Adsorção. 4. Resina catiônica - Supergel SGC650H. I. Paraíso, Paulo Roberto, orient. II. Bergamasco, Rosangela, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

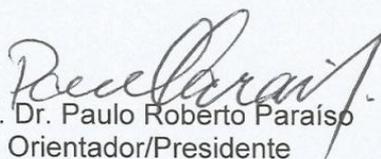
CDD 21.ed. 628.55

AHS

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Silvia Priscila Dias Monte Blanco perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 21 de junho de 2017.

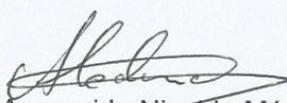
COMISSÃO JULGADORA



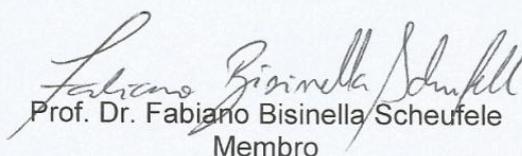
Prof. Dr. Paulo Roberto Paraiso
Orientador/Presidente



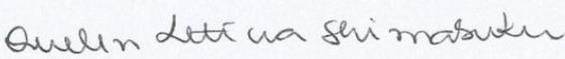
Prof.^a Dr.^a Rosângela Bergamasco
Coorientadora



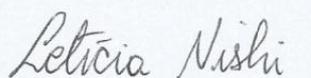
Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes
Membro



Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheufele
Membro



Prof.^a Dr.^a Quelen Letícia Shimabuku
Membro



Eng.^a Dr.^a Letícia Nishi
Membro

*Ao meu marido, Fabrício Soares Monte Blanco,
e ao meu filho, Davi Dias Monte Blanco, por
serem a razão da minha vida.*

Dedico.

Agradeço primeiramente a Deus e a Nossa Senhora, com Eles tudo é possível.

Ao meu marido, Fabrício Soares Monte Blanco, por me dar força nos momentos em que pensei em desistir, por me incentivar, por estar ao meu lado sempre e por me amar com todos os meus defeitos.

Ao meu filho, Davi Dias Monte Blanco, presente de Deus, que veio para me dar ânimo e ser a razão de todo o meu esforço em busca de um futuro melhor.

À minha rainha, Maria de Fatima Dias, pelo amor incondicional.

Aos meus irmãos, Letícia Dias e Gabriel Dias, e aos meus cunhados, Clayton Lopes e Cláudia Tânia, por tornarem os meus dias mais felizes.

Aos meus sobrinhos e afilhados, Marcos Henrique, Maria Eduarda, Marcos Vinícius, Gabriel, Rafael, João Pedro e Miguel Francisco, pelos momentos de alegria.

À todos da família Monte Blanco, pelo amor, compreensão e ajuda com o meu filho, fundamental para a finalização deste trabalho.

Aos meus padrinhos, Valdelice e Luiz Carlos Volpato, e a sua família por acolher a mim e aos meus amigos com amor e disposição quando mais precisávamos.

Ao professor Dr. Paulo Roberto Paraíso, pela oportunidade e orientação.

À professora Dra. Rosângela Bergamasco, pela oportunidade, orientação, conselhos, incentivo e por acreditar em mim.

Ao professor Dr. Aparecido Nivaldo Módenes, pela orientação, ensinamentos, momentos de descontração e por toda paciência.

Ao professor Dr. Carlos Eduardo Borba, pela atenção e conversas que ajudaram a direcionar a minha pesquisa.

Aos demais professores doutores membros da banca avaliadora, Letícia Nishi, Fabiano Bisinella Scheufele e Quelen Letícia Shimabuku, pela disponibilidade de correção e sugestões para a melhoria do trabalho.

À minha grande amiga/irmã, Pricila Marin, por sempre me ajudar, incentivar, aguentar os meus momentos de insegurança e ser uma pessoa que transmite alegria.

À Ariádine Reder, por sua amizade verdadeira e por me ajudar a tomar a decisão

mais acertada da minha vida.

À Carole Silveira, pela amizade e disposição em ajudar.

Aos alunos de iniciação científica, Ítalo Gustavo Vargas Novais e Karise Schneider, pela dedicação e compromisso que foram de grande valia para a conclusão da parte experimental deste trabalho.

Aos amigos e colegas de pesquisa, Ana Paula de Oliveira, Andréia Colombo, Aline R. de Pauli, Mateus Sausen, Caroline Ribeiro, Fabiano B. Scheufele, Camila Neves, Camila L. Hinterholz, Henrique Perina, Pedro Y. R. Suzaki, Jacqueline F. Honório, Ana Paula Soni, Gustavo H. Fidelis dos Santos, Lucas Maycon H. Zeni, Diego R. Manenti (em memória), Fernando Henrique Borba, Guilherme Bazarin, Jamal Awadallak, Vilmar Steffen, Paulo Theodoro, Driano Rezende, pela amizade, apoio e conhecimentos compartilhados.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste) pela disponibilização de espaço e equipamentos para realização da pesquisa.

Aos funcionários, técnicos e corpo docente do Departamento de engenharia Química da Unioeste.

Aos funcionários, técnicos e corpo docente do Departamento de engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

À Fundação Araucária e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Meus agradecimentos.

MONITORAMENTO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO AQUÍFERO SERRA GERAL E AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES

Autora: SILVIA PRISCILA DIAS MONTE BLANCO

Orientadores: PROF. Dr. PAULO ROBERTO PARAÍSO

PROF^a. Dra. ROSÂNGELA BERGAMASCO

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E46 - 09, CEP 87020-900 – Maringá/PR, Brasil, defendida em 21 de junho de 2017, 148 p.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o monitoramento físico-químico, elementar e microbiológico de águas subterrâneas de poços do aquífero Serra Geral, localizados na região rural do município de Toledo-PR. Seguido do estudo do processo de adsorção, utilizando soluções preparadas em laboratório, com composição baseada nos principais contaminantes encontrados durante o monitoramento. As análises físico-químicas e microbiológicas foram realizadas seguindo o *Standard Methods*, enquanto que as elementares foram realizadas utilizando espectrometria de fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF). O conjunto de dados físico-químicos e de composição elementar foi tratado estatisticamente por meio de técnicas multivariadas de agrupamentos (*Cluster*) e análise de componentes principais (ACP). Após o monitoramento, foi realizado o estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos principais contaminantes encontrados nas águas. De acordo com os resultados obtidos por meio do monitoramento das águas subterrâneas, verificou-se que, de modo geral, as águas encontram-se em conformidade com a legislação brasileira para água potável (Portaria 2914 de 2011 do Ministério da Saúde). No entanto, em alguns poços, em determinados meses, observou-se a contaminação por ferro e chumbo. Foi realizado o balanço hídrico climatológico e verificou-se que, no período de monitoramento, houve excedente e

reposição hídricos, após períodos de reposição hídrica foram observadas as maiores concentrações de ferro e chumbo nas águas, o que sugere que a presença destes elementos nas águas pode ser devido à percolação das águas das chuvas. Pela análise de *Cluster* verificou-se que os pontos 02, 04, 06 e 07 apresentaram características físico-químicas mais similares, esta similaridade pode ser atribuída à composição geoquímica da região. Com a ACP chegou-se a conclusão que os parâmetros pH, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, alcalinidade e turbidez são os que representaram a maior variabilidade dos parâmetros monitorados. Após o monitoramento das águas subterrâneas, foi realizado o estudo do processo de adsorção dos principais contaminantes encontrados, sendo eles o ferro e o chumbo. Foram avaliadas as capacidades de adsorção do carvão ativado animal puro (CA), carvão ativado vegetal impregnado com Ag 0,08%_{m/m} e Cu 0,08%_{m/m} e a resina catiônica Supergel™ SGC 650H (SGC650H). Este último adsorvente foi o que demonstrou maior capacidade de adsorção de ambos os íons metálicos, o que levou a sua escolha para o estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção. Os tempos de equilíbrio necessários para remoção dos íons Fe³⁺ e Pb²⁺ foram de 150 e 120 min, respectivamente, em sistema monocomponente. O modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu os dados de equilíbrio de ambos os íons metálicos em sistema monocomponente, com capacidades de adsorção iguais a 7,18 e 4,00 meq g⁻¹ para o Fe³⁺ e para o Pb²⁺, respectivamente, sugerindo que os íons metálicos tem a seguinte ordem de afinidade: Fe³⁺>Pb²⁺. Em sistema multicomponente, os valores dos parâmetros da isoterma de Langmuir estendida modificada sugeriram que há competição, interação ou efeitos de deslocamento entre os íons Fe³⁺ e Pb²⁺. O adsorvente SGC650H apresentou elevada afinidade e capacidade de remoção dos íons metálicos, demonstrando o seu grande potencial para ser utilizado em sistemas de tratamento de água em propriedades onde a água esteja contaminada com metais pesados.

Palavras-chave: monitoramento de águas subterrâneas, análises elementares, adsorção, resina catiônica Supergel™ SGC650H.

SERRA GERAL AQUIFER GROUNDWATER MONITORING AND EVALUATION OF THE CONTAMINANTS REMOVAL BY ADSORPTION PROCESS

Author: SILVIA PRISCILA DIAS MONTE BLANCO

Supervisors: PROF. D.Sc. PAULO ROBERTO PARAÍSO

PROF. D.Sc. ROSÂNGELA BERGAMASCO

D.Sc. Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E46 - 09; CEP 87020-900 – Maringá/PR, Brazil, presented on June 21, 2017, 148 p.

ABSTRACT

The objective of this work was the physical-chemical, elemental and microbiological monitoring of groundwater of wells of the Serra Geral aquifer, located in the rural region of the municipality of Toledo-PR. Followed by the study of the adsorption process, using solutions prepared in laboratory, with composition based on the main contaminants found during the monitoring. The physico-chemical and microbiological analyzes were performed following Standard Methods, while the elementary ones were performed using total reflection X-ray spectrometry (TXRF). The physico-chemical and elemental composition dataset was statistically treated by using multivariate clustering techniques and principal component analysis (PCA). After the groundwater monitoring, the kinetics and the adsorption equilibrium of the main contaminants found in the waters were studied. According to the results obtained through the groundwater monitoring, it was found that, in general, the water is in compliance with the Brazilian legislation for drinking water (Ordinance 2914 of 2011 of the Ministry of Health). However, in some wells, in a few months, contamination by iron and lead was observed. Climatological water balance was performed and it was verified that, during the monitoring period, there was water surplus and replacement, after periods of water replacement, the highest concentrations of iron and lead in the groundwater were observed, suggesting that the presence of these elements in the waters may be due to the percolation of rainwater. By the analysis of Cluster it was verified that the points 02, 04, 06 and 07 presented more similar chemical

characteristics, this similarity can be attributed to the geochemical composition of the region. With the ACP, it was concluded that pH, dissolved oxygen, electrical conductivity, alkalinity and turbidity were the parameters that represented the greatest variability of the monitored parameters. After the groundwater monitoring, the study of the adsorption process of the main contaminants was carried out, namely iron and lead. The adsorption capacity of pure animal activated charcoal (AC), vegetable activated charcoal impregnated with 0.08%_{m/m} Ag and 0.08%_{m/m} Cu (CV) and the cationic resin Supergel™ SGC 650H (SGC650H) were evaluated. The last was the one that showed the highest adsorption capacity of both metallic ions in a study of kinetics and adsorption equilibrium was conducted. The equilibrium times required to remove the Fe³⁺ and Pb²⁺ ions were 150 and 120 min, respectively, in a mono component system. The Langmuir model best described the equilibrium data of both metallic ions in mono component system, with adsorption capacities of 7.18 and 4.00 meq g⁻¹ for Fe³⁺ and for Pb²⁺, respectively, suggesting that the metal ions has the following order of affinity: Fe³⁺ > Pb²⁺. In a multicomponent system, the modified Langmuir isotherm parameter values suggested that there is competition, interaction or displacement effects between the Fe³⁺ and Pb²⁺ ions. The adsorbent SGC650H showed high affinity and metal ion removal capacity, demonstrating its great potential to be used in water treatment systems in properties where the water is contaminated with heavy metals.

Keywords: groundwater monitoring, elemental analysis, adsorption, Supergel™ SGC650H cationic resin.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XIV
LISTA DE TABELAS	XVI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XVIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo geral.....	4
2.2 Objetivos específicos.....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Águas subterrâneas	5
3.1.1 Reservatórios de águas subterrâneas.....	6
3.1.2 Aquífero Serra Geral	8
3.1.3 Composição das águas subterrâneas	9
3.1.4 Monitoramento da qualidade das águas subterrâneas.....	10
3.1.5 Contaminação microbiológica das águas subterrâneas	14
3.1.6 Contaminação das águas subterrâneas por metais	15
3.2 Ferro	16
3.3 Chumbo	17
3.4 Técnicas instrumentais de análises elementares.....	17
3.4.1 Fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF).....	18
3.5 Balanço hídrico climatológico.....	19
3.6 Técnicas estatísticas multivariada.....	21
3.6.1 Análise de agrupamentos: <i>Cluster</i>	21

3.6.2	Análise de componentes principais (ACP)	24
3.7	Métodos de remoção de metais para obtenção de água potável	27
3.8	Adsorção	27
3.8.1	Adsorventes	29
3.8.1.1	Carvão ativado.....	31
3.8.1.2	Resina catiônica Supergel™ SGC 650H.....	32
3.8.2	Adsorção em sistema batelada	34
3.8.3	Cinética de adsorção.....	34
3.8.3.1	Modelo cinético de pseudoprimeira ordem	36
3.8.3.2	Modelo cinético de pseudossegunda ordem.....	36
3.8.3.3	Modelo cinético de difusão intrapartícula de Weber & Morris	37
3.8.3.4	Modelo cinético de difusão intrapartícula de Boyd.....	37
3.8.4	Isotermas de adsorção	38
3.8.4.1	Isoterma de Langmuir	40
3.8.4.2	Isoterma de Freundlich	42
3.8.4.3	Isoterma de Temkin	42
3.8.4.4	Isoterma de Sips	43
3.8.4.5	Isoterma de Toth.....	43
3.8.4.6	Isoterma de Radke-Praunsnitz.....	44
3.8.4.7	Isoterma de Redlich-Peterson.....	44
3.8.4.8	Isoterma de Langmuir estendida modificada	45
3.9	Descrição da região de monitoramento das águas subterrâneas	46
3.9.1	Localização	46
3.9.2	Abastecimento de água	46
3.9.3	Clima	47
3.9.4	Precipitação pluviométrica.....	48
3.10	Considerações finais da revisão bibliográfica.....	49
4	MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1	Materiais e métodos do monitoramento das águas subterrâneas	50
4.1.1	Localização dos pontos de coleta.....	50

4.1.2	Procedimento para coleta de amostra de água subterrânea.....	52
4.1.3	Análises físico-químicas e bacteriológicas	53
4.1.4	Elementos traços.....	54
4.1.5	Balanço hídrico climatológico	55
4.1.6	Análises estatísticas	58
4.1.7	Procedimento para coleta de sedimentos do solo da perfuração de um poço de água subterrânea.....	59
4.1.7.1	Análise elementar dos sedimentos do solo da perfuração do poço	60
4.2	Materiais e métodos do estudo do processo de adsorção.....	61
4.2.1	Adsorventes	61
4.2.2	Preparo das soluções de Fe ³⁺ e Pb ²⁺	62
4.2.3	Técnica analítica para quantificação dos íons metálicos.....	62
4.2.4	Efeito do pH da solução	62
4.2.5	Ponto de carga zero (pH _{PCZ})	63
4.2.6	Efeito da temperatura de operação	63
4.2.7	Cinética de adsorção monocomponente	63
4.2.8	Equilíbrio de adsorção monocomponente	64
4.2.9	Cinética de adsorção multicomponente.....	64
4.2.10	Equilíbrio de adsorção multicomponente.....	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1	Resultados e discussão do monitoramento das águas subterrâneas.....	66
5.1.1	Análises físico-químicas e bacteriológicas das águas subterrâneas monitoradas.....	66
5.1.2	Análises dos elementos traços das águas subterrâneas monitoradas	68
5.1.3	Balanço hídrico climatológico	73
5.1.4	Correlação de <i>Spearman</i>	75
5.1.5	Análise de agrupamentos - <i>Cluster</i>	77
5.1.6	Análise de componentes principais - ACP.....	79
5.1.7	Análise da coleta de sedimentos do solo da perfuração de um poço de água subterrânea.....	81
5.1.8	Considerações finais do monitoramento das águas subterrâneas	85

5.2	Resultados e discussão do estudo da adsorção dos íons Fe³⁺ e Pb²⁺	86
5.2.1	Efeito do pH da solução	86
5.2.2	Ponto de carga zero (pH _{PCZ}) do adsorvente SGC650H.....	88
5.2.3	Efeito da temperatura de operação	89
5.2.4	Cinética de adsorção.....	91
5.2.4.1	Cinética de adsorção monocomponente.....	91
5.2.4.2	Cinética de adsorção multicomponente	95
5.2.5	Equilíbrio de adsorção.....	100
5.2.5.1	Equilíbrio de adsorção monocomponente.....	100
5.2.5.2	Equilíbrio de adsorção multicomponente	104
5.2.6	Considerações finais do estudo da adsorção dos íons Fe ³⁺ e Pb ²⁺	106
6	CONCLUSÕES.....	108
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	110
	APÊNDICE A.....	126
	APÊNDICE B.....	137

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Esquema do balanço hídrico climatológico.	20
Figura 3.2 Esquema de distância Euclidiana entre dois objetos medidos em duas variáveis, X e Y (HAIR <i>et al.</i> , 2006).....	22
Figura 3.3 Representação de um dendograma de agrupamento.	23
Figura 3.4 Conjunto de dados em um sistema com três dimensões.	24
Figura 3.5 Representação da componente principal dos dados.....	25
Figura 3.6 Representação do sistema de coordenadas rotacionada.....	25
Figura 3.7 Representação da projeção dos dados em um sistema de coordenadas mais simplificado.	26
Figura 3.8 Tipos de poros segundo a IUPAC. (A) poro aberto; (F) poro fechado; (T) poro de transporte; (G) poro tipo gaiola.	30
Figura 3.9 Representação dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção.	35
Figura 3.10 Perfis de isotermas (McCABE <i>et al.</i> , 2001).	38
Figura 3.11 Isotermas de adsorção segundo a classificação de Brunauer (Adaptado de IUPAC, 1985).	39
Figura 3.12 Classificação climática segundo Köppen (IAPAR, 2014).	47
Figura 3.13 Precipitação pluviométrica acumulada e média da temperatura mensal no município de Toledo-PR de março de 2014 a junho de 2015 (Sistema Meteorológico do Paraná- SIMEPAR, 2015).....	48
Figura 4.1 Fluxograma das etapas do monitoramento das águas subterrâneas realizado no período de março de 2014 a junho de 2015.	50
Figura 4.2 Pontos de monitoramento da água subterrânea (Prefeitura Municipal de Toledo-PR, 2009 - adaptado de De Pauli, 2014).....	51
Figura 4.3 Esquema para o cálculo da correlação cofenética.	59
Figura 4.4 Esquema da perfuração do poço e da coleta dos sedimentos do solo....	60
Figura 4.5 Fluxograma das etapas do estudo do processo de adsorção.	61
Figura 5.1 Mapa de distribuição do Fe ₂ O ₃ (%) nas 43 amostras de solo no estado do Paraná (MINEROPAR, 2005).....	70
Figura 5.2 Mapa da distribuição de Pb (ppm) nas 43 amostras de solo no estado do Paraná (MINEROPAR, 2005).....	71

Figura 5.3 Balanço hídrico climatológico para o município de Toledo-PR no período de março de 2014 a junho de 2015.....	74
Figura 5.4 Gráfico que relaciona o excedente e a reposição hídricos com o (a) ferro encontrado no ponto 10 e (b) chumbo encontrado no ponto 05 no período do monitoramento das águas subterrâneas.	75
Figura 5.5 Dendograma de agrupamentos dos poços de coleta de água no município de Toledo – PR, utilizando distância Euclidiana e Ligação centróide.	77
Figura 5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos sedimentos ampliadas em 2000 vezes para as profundidades de (a) 4,5 m; (b) 49,5 m e (c) 76,5 m.	83
Figura 5.7 Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do adsorvente SGC650H.....	89
Figura 5.8 Capacidade de adsorção dos íons Fe^{3+} e Pb^{2+} em função da temperatura.	90
Figura 5.9 Cinética de adsorção monocomponente: (a) ajuste dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para o Fe^{3+} ; (b) ajuste dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para o Pb^{2+} ; (c) ajuste do modelo de Weber & Morris para o Fe^{3+} e (d) ajuste do modelo de Weber & Morris para o Pb^{2+} (e) ajuste do modelo de Boyd para o Fe^{3+} e (f) ajuste do modelo de Boyd para o Pb^{2+}	93
Figura 5.10 Cinéticas com diferentes combinações de concentrações iniciais de Fe^{3+} e Pb^{2+} : (a) experimento 01, (b) experimento 02, (c) experimento 03, (d) experimento 04, (e) experimento 05, (f) experimento 06, (g) experimento 07, (h) experimento 08 e (i) experimento 09.....	96
Figura 5.11 Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais multicomponente do experimento 01 ($C_{0Fe}=2,75 \text{ meq L}^{-1}$ e $C_{0Pb}=4,34 \text{ meq L}^{-1}$): (a) ajuste dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem e (b) ajuste do modelo de difusão intrapartícula de Weber & Morris.....	99
Figura 5.12 Dados experimentais do equilíbrio de adsorção monocomponente dos íons metálicos pelo adsorvente SGC650H e ajuste das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin: (a) Ferro; (b) Chumbo.	101
Figura 5.13 Superfície de adsorção da isoterma de Langmuir estendida modificada ajustada aos dados de equilíbrio dos íons (a) Ferro e (b) Chumbo para o sistema de adsorção multicomponente.	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Classificação dos poros de acordo com sua posição.....	30
Tabela 3.2 Classificação dos poros de acordo com seu diâmetro.	31
Tabela 3.3 Características morfológicas e textural dos carvões ativado animal e vegetal.....	32
Tabela 3.4 Características da resina Supergel TM SGC 650H (PUROLITE [®] , 2015)...	33
Tabela 3.5 Caracterização da resina Supergel TM SGC 650H (SAUSEN, 2017).	33
Tabela 4.1 Coordenadas geográficas dos pontos de monitoramento.	52
Tabela 4.2 Características dos locais de coleta de amostras de água subterrânea no município de Toledo – PR.	53
Tabela 4.3 Métodos utilizados para as análises físico-químicas.....	53
Tabela 4.4 Especificações do espectrofotômetro de bancada Bruker, S2 PICOFOX.	54
Tabela 5.1 Estatística descritiva do monitoramento físico-químico da qualidade da água entre os meses de março de 2014 e junho de 2015.....	66
Tabela 5.2 Valores médios do monitoramento físico-químico mensal da qualidade da água no período de março/2014 a junho/2015.....	67
Tabela 5.3 Médias dos valores dos elementos traços (mg L ⁻¹) do monitoramento mensal da qualidade da água no período de março/2014 a junho/2015.	69
Tabela 5.4 Estatística descritiva do monitoramento dos elementos traços da qualidade da água entre os meses de março de 2014 e junho de 2015.....	72
Tabela 5.5 Coeficientes de correlação de <i>Spearman</i> significativos a um nível de confiança de 95% para os dados físico-químicos da água.....	75
Tabela 5.6 Coeficientes de correlação de <i>Spearman</i> significativos a um nível de confiança de 95% para os dados elementares da água.....	76
Tabela 5.7 Matriz do cronograma de fusão fornecida pelo <i>software</i> Statistica [®]	78
Tabela 5.8 Matriz cofenética construída a partir da Tabela 5.7.	78
Tabela 5.9 Matriz de distâncias dos dados padronizados, fornecida pelo <i>software</i> Statistica [®] , utilizando a distância euclidiana.....	79
Tabela 5.10 Valores próprio e variância para cada componente.	80

Tabela 5.11 Matriz de correlação entre as variáveis originais e as componentes principais.	81
Tabela 5.12 Concentração elementar (mg kg^{-1}) dos sedimentos do solo da perfuração do poço.....	82
Tabela 5.13 Análise química do sedimento obtida por EDX.	84
Tabela 5.14 Concentração elementar da água a 49,5 m de profundidade.	84
Tabela 5.15 Capacidade de adsorção dos íons Fe^{3+} e Pb^{2+} em função do pH.....	86
Tabela 5.16 Teste Tukey para o efeito do pH a um nível de confiança de 95%.	87
Tabela 5.17 Teste Tukey, efeito da temperatura, a um nível de confiança de 95%..	91
Tabela 5.18 Parâmetros ajustados pelos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem aos dados experimentais de adsorção monocomponente do Fe^{3+} e do Pb^{2+}	92
Tabela 5.19 Parâmetros ajustados pelos modelos de difusão intrapartícula aos dados experimentais da cinética de adsorção monocomponente dos íons metálicos.	92
Tabela 5.20 Configurações experimentais das cinéticas multicomponente, valores das concentrações de equilíbrio na fase sólida e valores de q_{mix}/q_0	95
Tabela 5.21 Parâmetros ajustados pelos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem aos dados do experimento 01.....	98
Tabela 5.22 Parâmetros ajustados pelo modelo de difusão intrapartícula de Weber & Morris aos dados do experimento 01.	98
Tabela 5.23 Valores dos parâmetros estimados das isotermas de adsorção aos dados experimentais de equilíbrio.....	102
Tabela 5.24 Capacidades de adsorção do Fe^{3+} e do Pb^{2+} em diferentes tipos de adsorventes.....	104
Tabela 5.25 Valores dos parâmetros da isoterma de Langmuir estendida modificada.	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Variáveis

<i>ALT</i>	Alteração do armazenamento de água (mm)
<i>ARM</i>	Armazenamento de água do mês (mm)
<i>b</i>	Constante de afinidade de Langmuir (L meq ⁻¹)
<i>b_i</i>	Constante de afinidade da espécie <i>i</i> (L meq ⁻¹)
<i>B_T</i>	Constante de Temkin (meq g ⁻¹)
<i>B_t</i>	Constante adimensional de Boyd
<i>b_{RD}</i>	Constante da isoterma de Radke-Praunsnitz (L meq ⁻¹)
<i>b_{RP}</i>	Constante de adsorção de Redlich-Peterson (L meq ⁻¹)
<i>b_T</i>	Constante de adsorção de Toth (L meq ⁻¹)
<i>C</i>	Concentração de adsorvato na fase líquida (meq L ⁻¹)
<i>C₀</i>	Concentração inicial de adsorvato em solução (meq L ⁻¹)
<i>C_A</i>	Concentração do adsorvato no seio da fase líquida (meq L ⁻¹)
<i>C_A[*]</i>	Concentração de equilíbrio do adsorvato no seio da fase líquida (meq L ⁻¹)
<i>CAD</i>	Capacidade de água disponível no solo (mm)
<i>CAD_m</i>	Capacidade de água disponível média (mm)
<i>C_{eq}</i>	Concentração de equilíbrio do adsorvato no seio da fase líquida (meq L ⁻¹)
<i>C_{eq,j}</i>	Concentração de equilíbrio de cada espécie <i>j</i> (meq L ⁻¹)
<i>C_I</i>	Constante relacionada à resistência a difusão da região I (meq g ⁻¹)
<i>C_{II}</i>	Constante relacionada à resistência a difusão da região II (meq g ⁻¹)
<i>C_{III}</i>	Constante relacionada à resistência a difusão da região III (meq g ⁻¹)
<i>DEF</i>	Deficiente hídrico (mm)
<i>ET_p</i>	Evapotranspiração padrão (mm)
<i>ETP</i>	Evapotranspiração potencial (mm)
<i>ETR</i>	Evapotranspiração real (mm)
<i>EX</i>	Excedente hídrico (mm)
<i>I</i>	Índice térmico anual (°C ^{1,514})
<i>hn</i>	Ângulo horário ao nascer do sol (°)

J	Dias julianos
k_1	Constante da taxa de adsorção do modelo pseudoprimeira ordem (min^{-1})
k_2	Constante da taxa de adsorção para o modelo cinético de pseudossegunda ordem ($\text{g meq}^{-1} \text{min}^{-1}$)
k_d	Coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{meq g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$)
k_{dI}	Constante da taxa de adsorção da região I ($\text{meq g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$)
k_{dII}	Constante da taxa de adsorção da região II ($\text{meq g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$)
k_{dIII}	Constante da taxa de adsorção da região III ($\text{meq g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$)
k_F	Constante de Freundlich (L g^{-1})
k_S	Constante de adsorção de Sips (L meq^{-1})
k_T	Constante de adsorção de Temkin (L meq^{-1})
m	Massa do adsorvente (g)
N	Número de espécies envolvidas no processo de adsorção
NA	Negativa acumulada da percolação da água da chuva (mm)
NDP	Dias do período
n_F	Constante de Freundlich
$n_{L,i}$	Parâmetro de correção da espécie i
n_{RD}	Constante adimensional da isoterma de Radke-Praunsnitz
n_{RP}	Constante adimensional de Redlich-Peterson
n_S	Constante adimensional de Sips
n_T	Constante adimensional de Toth
P	Precipitação acumulada do mês em questão (mm)
q_0	Capacidade de adsorção do metal sozinho em solução (meq g^{-1})
q_A	Concentração de adsorvato na fase sólida (meq g^{-1})
q_A^*	Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sólida (meq g^{-1})
q_{eq}	Concentração de adsorvente no sólido no equilíbrio (meq g^{-1})
$q_{eq,i}$	Capacidade de adsorção no equilíbrio da espécie i (meq g^{-1})
q_{eq}^{exp}	Concentração do metal no adsorvente no equilíbrio obtido experimentalmente (meq g^{-1})
$q_{eq}^{exp,N}$	Concentração de metal no adsorvente no equilíbrio do n-ésimo ponto experimental (meq g^{-1})

q_{eq}^{mod}	Concentração do metal no adsorvente no equilíbrio obtido pelo modelo (meq g ⁻¹)
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção do adsorvente (meq g ⁻¹)
$q_{max,i}$	Capacidade máxima de adsorção da espécie <i>i</i> (meq g ⁻¹)
q_{mix}	Capacidade de adsorção de um íon metálico na presença de outros íons metálicos (meq g ⁻¹)
q_t	Concentração de adsorvato no adsorvente (meq g ⁻¹)
r^2	Coeficiente de correlação
<i>REP</i>	Reposição hídrica (mm)
<i>RET</i>	Retirada hídrica (mm)
R_L	Parâmetro de equilíbrio da isoterma de Langmuir
<i>t</i>	Tempo (min)
T_m	Temperatura média mensal (°C)
<i>V</i>	Volume da solução (L)
<i>X</i>	Valor das variáveis físico-químicas brutas
<i>Z</i>	Variáveis físico-químicas transformada
Z_R	Profundidade específica do sistema radicular (cm)

Símbolos gregos

δ	Declinação solar
μ	Média das variáveis brutas
σ	Desvio padrão das variáveis brutas
ϕ	Diâmetro dos poros (Å)
φ	Latitude do local
χ^2	Chi-quadrado reduzido

Siglas

ACP	Análise de componentes principais
ATZ	Atrazina
CA	Carvão ativado animal puro
Cfa	Clima subtropical
Cfb	Clima temperado
<i>COR</i>	Fator de correção
CV	Carvão ativado vegetal com prata 0,08% _{m/m} e cobre 0,08% _{m/m}

$D_{\text{aviário}}$	Distância do aviário (m)
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio (mg L^{-1} de O_2)
$D_{\text{chiqueiro}}$	Distância do chiqueiro (m)
D_{fossa}	Distância da fossa (m)
$D_{\text{frigorífico}}$	Distância do frigorífico de peixes (m)
$D_{\text{lav.}}$	Distância da lavoura (m)
DQO	Demanda química de oxigênio (mg L^{-1} de O_2)
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
ETAs	Estações de tratamento de água
FO	Função objetivo
ICP-MS	Espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado
$I_{\text{enc.}}$	Idade do encanamento (anos)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
$M_{\text{enc.}}$	Material do encanamento
OD	Oxigênio dissolvido
P01	Poço localizado em Xaxim
P02	Poço localizado em Cerro da Lola
P03	Poço localizado em Vila Ipiranga
P04	Poço localizado em Linha São Paulo
P05	Poço localizado em Vila Rural Alto Espigão
P06	Poço localizado em Novo Sarandi
P07	Poço localizado em Boa Vista
P08	Poço localizado em Sol Nascente
P09	Poço localizado em Linha Tapuí
P10	Poço localizado em Linha Acaray
pH_{PCZ}	Ponto de carga zero
$P_{\text{poço}}$	Profundidade do poço (m)
SGC650H	Resina catiônica Supergel™ SGC 650H
TXRF	Espectrometria de fluorescência de raios-X por reflexão total

1 INTRODUÇÃO

De toda a água doce disponível para o consumo cerca de 96% é proveniente de água subterrânea (Ministério do Meio Ambiente – MMA, 2007). São elas as responsáveis pela garantia da sobrevivência de parte significativa da população mundial. No Brasil, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2000), mais de 55% dos distritos são abastecidos por águas subterrâneas. Além de atender diretamente a população, essa fonte de água é utilizada na indústria, agricultura e lazer.

Apesar das águas subterrâneas não estarem expostas ao ambiente, como é o caso dos rios e lagos, elas não estão livres de contaminações, que podem ser de origem natural ou antropogênica. As contaminações de origem natural devem-se principalmente a composição das rochas em que a água está em contato. Já as contaminações de origem antropogênica ocorrem devido a infiltração de componentes que são descartados nos solos e corpos d'água. Estudos mostram águas subterrâneas em todo o mundo que não estão de acordo com a legislação para água potável quanto a presença de nitrato, valores de pH fora da faixa permitida, metais, entre outros contaminantes (SILVA & ARAUJO, 2003; MIRLEAN *et al.*, 2014; BASU *et al.*, 2007; BERBENNI *et al.*, 2000; SU *et al.*, 2014).

O abastecimento da região rural do município de Toledo-PR é feito em sua maioria por água subterrânea advinda de poços tubulares rasos ou profundos. Muitas vezes a qualidade dessas águas não é verificada e os poços, que são de responsabilidade da companhia de abastecimento de água da cidade, não são monitorados com relação a presença de metais pesados.

Dessa forma, é importante que a qualidade espacial e temporal da água subterrânea seja monitorada quanto à presença de metais. Entretanto, as concentrações desses elementos em águas subterrâneas, normalmente, são muito baixas, o que exige a utilização de técnicas multielementares rápidas e sensíveis (DE LA CALLE *et al.*, 2013; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2015). Técnicas como a espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) são metodologias bem estabelecidas e amplamente utilizadas para este fim (ESPINOZA-

QUIÑONES *et al.*, 2015; SILLIMAN *et al.*, 2007; IKEM *et al.*, 2002), outra técnica comumente utilizada para determinação de baixas concentrações de íons metálicos é a espectrometria de absorção atômica com atomização por forno de grafite (RUST *et al.*, 2009), entretanto, estas técnicas apresentam como desvantagem elevados custos de manutenção dos equipamentos. A espectrometria de fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF) é uma técnica que permite determinar concentrações na ordem de parte por bilhão de elementos mais pesados, sendo utilizada recentemente em pesquisas de monitoramento de águas subterrâneas, águas de rios, sedimentos de rios e peixes (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2015; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2011(a); JUSTEN *et al.*, 2012; OBREGÓN *et al.*; 2014).

Visando o tratamento de águas e efluentes industriais contendo metais pesados, diversas técnicas vem sendo testadas, tais como: osmose inversa (CUI *et al.*, 2014); eletrocoagulação/floculação (RINCON & LA-MOTTA, 2014; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2011(b)); coagulação/precipitação (GOLBAZ *et al.*, 2014) e adsorção (MÓDENES *et al.*, 2011a; MÓDENES *et al.* 2011b; PIETROBELLI *et al.*, 2009; MÓDENES *et al.*, 2009). Cada um destes processos apresentam as suas vantagens e desvantagens, por isso a escolha do método deve ser feita de forma que atenda os níveis de remoção desejados dos íons metálicos e que seja viável economicamente.

A adsorção é um método de tratamento terciário, sendo eficiente para a remoção de metais em baixas concentrações, que é a condição normalmente encontrada nas águas subterrâneas. Além disso, é uma técnica de fácil manutenção e economicamente viável, pois o adsorvente pode ser regenerado, e ainda, é possível recuperar o adsorvato (íons metálicos) de forma concentrada (FU & WANG, 2011).

Neste sentido, o diferencial deste trabalho foi conciliar o monitoramento das águas subterrâneas com um método de tratamento para remover os contaminantes presentes na água, garantindo que a água utilizada pela população não ofereça riscos à saúde. Para tanto, foi realizado o monitoramento físico-químico, elementar e microbiológico de poços localizados na região rural do município de Toledo-PR, pertencentes ao aquífero Serra Geral. Seguido do processo de adsorção, com soluções preparadas em laboratório, com composição baseada nos principais contaminantes encontrados durante o monitoramento, visando a implementação de

módulos de tratamento em propriedades onde a água não atenda os padrões de potabilidade.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi o monitoramento físico-químico, elementar e microbiológico de águas subterrâneas de poços do aquífero Serra Geral, localizados na região rural do município de Toledo-PR. Seguido do estudo do processo de adsorção dos principais contaminantes encontrados nas águas, utilizando soluções preparadas em laboratório, visando o tratamento de águas destinadas ao consumo humano.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho estão listados a seguir:

- Monitorar periodicamente as águas subterrâneas na região rural do município de Toledo-PR;
- Realizar o balanço hídrico climatológico para verificar excedentes, deficientes, retiradas e reposições hídricas durante o período do monitoramento;
- Realizar análises estatísticas (*Cluster* e componentes principais) para classificar a água dos diferentes poços de coletas em grupos semelhantes quanto aos parâmetros analisados e avaliar quais variáveis são significativas na definição da qualidade da água dos poços monitorados;
- Avaliar a composição elementar dos sedimentos da perfuração de um poço de água subterrânea e fazer a comparação com a composição elementar da água do poço perfurado;
- Avaliar a capacidade de adsorção de diferentes adsorventes, para remoção dos contaminantes encontrados nas águas monitoradas;
- Estudar a cinética e o equilíbrio de adsorção mono e multicomponente dos contaminantes encontrados, utilizando o adsorvente que apresentou a melhor capacidade de adsorção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta sessão será apresentado uma revisão bibliográfica da literatura com tópicos pertinentes para melhor compreensão do tema proposto neste trabalho.

3.1 Águas subterrâneas

Com o crescimento industrial e populacional a disponibilidade de água doce é cada vez menor. Dessa forma, a água subterrânea surge como uma excelente alternativa para as mais diversas aplicações, como residencial, industrial, agricultura, lazer, entre outras. A extração de água do subsolo por meio de poços artesianos acontece principalmente em regiões afastadas dos grandes centros urbanos, onde não há suporte das companhias de abastecimento de água.

A água subterrânea preenche os poros ou vazios intergranulares das rochas sedimentares, ou as fraturas, falhas e fissuras das rochas compactas, e que sendo submetida a duas forças, de adesão e de gravidade, desempenha um papel essencial na manutenção da umidade do solo, do fluxo dos rios, lagos e brejos (Associação Brasileira de Águas Subterrâneas - ABAS, 2014).

Após a precipitação, parte das águas que atinge o solo se infiltra e percola no interior do subsolo, durante períodos de tempo extremamente variáveis, decorrentes de muitos fatores, tais como:

- Porosidade do subsolo: a presença de argila no solo diminui sua permeabilidade, não permitindo uma grande infiltração.
- Cobertura vegetal: um solo coberto por vegetação é mais permeável do que um solo desmatado.
- Inclinação do terreno: em declividades acentuadas a água escorre mais rapidamente, diminuindo a possibilidade de infiltração.
- Tipo de chuva: chuvas intensas saturam rapidamente o solo, ao passo que chuvas finas e demoradas têm mais tempo para se infiltrarem.

Durante a infiltração da água, uma parcela da água sob a ação da força de adesão ou de capilaridade fica retida nas regiões mais próximas da superfície do solo, constituindo a zona não saturada. Outra parcela, sob a ação da gravidade, atinge as zonas mais profundas do subsolo, constituindo a zona saturada. O limite entre essas

duas zonas é o lençol freático, que é tecnicamente definido como a superfície em que a pressão de água nos poros é igual à pressão atmosférica. As águas subterrâneas apresentam características de qualidade muito variadas, que lhes são conferidas pelos ambientes de origem, por onde circulam, percolam ou onde são armazenadas (Associação Brasileira de Águas Subterrâneas - ABAS, 2014).

O volume de água subterrânea do planeta Terra é cem vezes maior que o volume de água dos rios e lagos, chegando a 24 milhões de km³, enquanto os rios e lagos somam apenas 178,5 mil km³ (Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura - UNESCO). As águas subterrâneas são a garantia de sobrevivência de uma parte significativa da população mundial, principalmente das pessoas que vivem em regiões que sofrem com a seca. Países como Arábia Saudita, Dinamarca e Malta utilizam exclusivamente dessas águas para todo o abastecimento humano. Enquanto que na Áustria, Alemanha, Bélgica, França, Hungria, Itália, Holanda, Marrocos, Rússia e Suíça, mais de 70% da demanda por água é atendida por manancial hídrico subterrâneo (REBOUÇAS *et al.*, 2002).

No Brasil, mais de 55% dos distritos brasileiros são abastecidos por águas subterrâneas. Estima-se que existam mais de 200.000 poços tubulares em atividade (irrigação, pecuária, abastecimento de indústrias, condomínios, etc.), mas o maior volume de água ainda é destinado ao abastecimento público. Cidades como Ribeirão Preto-SP, Maceió-AL, Mossoró-RN e Manaus-AM, suprem todas as suas necessidades hídricas utilizando esse tipo de abastecimento. No Paraná 80% das cidades pequenas, 20% da população do estado, são atendidas com água do subsolo (IBGE, 2000).

3.1.1 Reservatórios de águas subterrâneas

Os reservatórios de águas subterrâneas, denominados aquíferos, são formações geológicas do subsolo, constituídas por rochas permeáveis, que armazenam água em seus poros ou fraturas. Outro conceito refere-se à aquífero como sendo, somente, o material geológico capaz de servir de depósito e de transmissor da água armazenada. Assim, uma litologia só será aquífera se, além de ter seus poros saturados (cheios) de água, permitir a fácil transmissão da água armazenada (Associação Brasileira de Águas Subterrâneas - ABAS, 2014).

Quanto à porosidade, existem três tipos de aquíferos (ZIMBRES, 2003):

- Aquífero poroso ou sedimentar: é aquele formado por rochas sedimentares consolidadas, sedimentos inconsolidados ou solos arenosos, onde a circulação da água se faz nos poros formados entre os grãos de areia, silte e argila de granulação variada. Constituem os mais importantes aquíferos, pelo grande volume de água que armazenam, e por sua ocorrência em grandes áreas. Esses aquíferos ocorrem nas bacias sedimentares e em todas as várzeas onde se acumularam sedimentos arenosos. Uma particularidade desse tipo de aquífero é sua porosidade quase sempre homoganeamente distribuída, permitindo que a água flua para qualquer direção.

- Aquífero fraturado ou fissural: formado por rochas ígneas, metamórficas ou cristalinas, duras e maciças, onde a circulação da água se faz nas fraturas, fendas e falhas, abertas devido ao movimento tectônico. A capacidade dessas rochas de acumularem água está relacionada à quantidade de fraturas, suas aberturas e intercomunicação, permitindo a infiltração e fluxo da água. Nesses aquíferos, a água só pode fluir onde houverem fraturas, que, quase sempre, tendem a ter orientações preferenciais. Um caso particular de aquífero fraturado é representado pelos derrames de rochas vulcânicas basálticas, das grandes bacias sedimentares brasileiras.

- Aquífero cárstico: formado em rochas calcáreas ou carbonáticas, onde a circulação da água se faz nas fraturas e outras discontinuidades (diáclases) que resultaram da dissolução do carbonato pela água. Essas aberturas podem atingir grandes dimensões, criando, nesse caso, verdadeiros rios subterrâneos. São aquíferos heterogêneos, descontínuos, com águas duras, com fluxo em canais. As rochas são os calcários, dolomitos e mármore.

Quanto à superfície superior (segundo a pressão da água), os aquíferos podem ser de dois tipos (ZIMBRES, 2003):

- Aquífero livre ou freático: é aquele constituído por uma formação geológica permeável e superficial, totalmente aflorante em toda a sua extensão, e limitado na base por uma camada impermeável. A superfície superior da zona saturada está em equilíbrio com a pressão atmosférica, com a qual se comunica livremente. Os aquíferos livres têm a chamada recarga direta. Em aquíferos livres o nível da água varia segundo a quantidade de chuva. São os aquíferos mais comuns e mais

explorados pela população. São também os que apresentam maiores problemas de contaminação.

- **Aquífero confinado ou artesiano:** é aquele constituído por uma formação geológica permeável, confinada entre duas camadas impermeáveis ou semipermeáveis. A pressão da água no topo da zona saturada é maior do que a pressão atmosférica naquele ponto, o que faz com que a água ascenda no poço para além da zona aquífera. O seu reabastecimento ou recarga, através das chuvas, dá-se preferencialmente nos locais onde a formação aflora à superfície. Neles, o nível da água encontra-se sob pressão, podendo causar artesianismo nos poços que captam suas águas. Os aquíferos confinados têm a chamada recarga indireta e quase sempre estão em locais onde ocorrem rochas sedimentares profundas (bacias sedimentares).

3.1.2 Aquífero Serra Geral

O aquífero Serra Geral é formado por rochas originadas por derrames basálticos da Formação Serra Geral e intrusões diabásicas (SÃO PAULO, 2014). Devido às suas características litológicas, o aquífero Serra Geral, não possui porosidade e permeabilidade primárias importantes para o armazenamento de volumes significativos de água. O armazenamento e a circulação da água ocorrem segundo as discontinuidades físicas da rocha (juntas, falhas geológicas e superfícies interderrames), constituindo-se em um meio heterogêneo e anisotrópico (ROSA FILHO *et al.*, 2006)

O aquífero Serra Geral se sobrepõe ao aquífero Guarani, na Bacia do Paraná (MOCELLIN & FERREIRA, 2009). A Bacia do Paraná ocupa grande parte do sul do Brasil e se estende para Argentina, Paraguai e Uruguai. No estado do Paraná, o aquífero Serra Geral, ocupa uma área aproximada de 109.000 km² e suas espessuras máximas podem atingir até 1.347 m (ATHAYDE *et al.*, 2012).

Uma abordagem regional realizada por Rosa Filho & Hindi (2006) descreve para o Sistema Aquífero Serra Geral, no estado do Paraná, teores de sólidos totais dissolvidos entre 100 e 150 mg L⁻¹, dureza em torno de 40 mg L⁻¹ de CaCO₃ e pH entre 6,6 e 7,2. O teor médio de cálcio foi de 9 mg L⁻¹. As concentrações de magnésio na faixa de 3,5 a 6,5 mg L⁻¹, as de sódio entre 1,2 e 3,7 mg L⁻¹ e as de potássio entre 1,5 e 3 mg L⁻¹. O teor médio de bicarbonato foi de 38 mg L⁻¹, o de

cloreto de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ e o de sulfato de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$.

No estado do Paraná, o Sistema aquífero Serra Geral é responsável pelo abastecimento de 300 municípios, mediante 493 poços tubulares profundos. Em 2010, o volume produzido ($75.096.607 \text{ m}^3$) representou 60,74% da água subterrânea captada no estado do Paraná pela Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), o que possibilita o abastecimento potencial de 1.128.773 habitantes, considerando 30% de perdas no sistema de distribuição (ATHAYDE *et al.*, 2012).

3.1.3 Composição das águas subterrâneas

As características físicas e químicas da água subterrânea estão associadas, em sua maior parte, aos sólidos presentes na água. A determinação destes parâmetros é de suma importância, pois a presença de determinadas substâncias podem trazer consequências sobre os seres vivos, tanto no que se refere aos aspectos de saúde, como aos aspectos econômicos.

A composição das águas subterrâneas depende da percolação feita pela água que chega ao aquífero. Essa água pode levar consigo elementos presentes nos diferentes tipos de rochas pelos quais ela percola, e também carregar produtos da ação antrópica, como agrotóxicos utilizados em lavouras, chorumes provenientes de depósitos de lixo doméstico, depósitos de combustíveis, entre outros (ZIMBRES, 2003). Outros fatores como clima e reações biológicas e químicas que ocorrem na superfície da terra também podem influenciar na composição da água subterrânea (HEATH, 1983).

De acordo com Custódio & Lamas (2001), os constituintes minerais presentes na água subterrânea podem ser divididos conforme a concentração dos elementos presentes, tais como:

- Constituintes maiores ($>5 \text{ mg L}^{-1}$): bicarbonato, cálcio, cloreto, magnésio, sílica, sódio e sulfato.
- Constituintes menores ($0,01 - 10 \text{ mg L}^{-1}$): boro, carbonato, estrôncio, ferro, fluoreto, nitrato e potássio.
- Constituintes traços ($<0,1 \text{ mg L}^{-1}$): alguns íons metálicos.

3.1.4 Monitoramento da qualidade das águas subterrâneas

O monitoramento ambiental é um processo de coleta de dados, estudo e acompanhamento contínuo e sistemático das variáveis ambientais, com o objetivo de identificar e avaliar, qualitativa e quantitativamente, as condições dos recursos naturais em um determinado momento, assim como as tendências ao longo do tempo (BITAR & ORTEGA, 1995).

Segundo Telci *et al.* (2009), os principais objetivos do monitoramento de um recurso hídrico são:

- Acompanhar as alterações de sua qualidade;
- Elaborar previsões de comportamento;
- Desenvolver instrumentos de gestão;
- Fornecer subsídios para ações saneadoras.

O monitoramento da água é usado para ajudar os gestores de recursos hídricos a entender e evitar impactos negativos, tanto de origem antropogênica como por fatores naturais, sobre os recursos hídricos (BALTACI *et al.*, 2008). As informações coletadas a partir do monitoramento podem ser utilizadas a curto prazo, como para compreender a extinção de uma espécie de peixe em um pequeno riacho, ou a longo prazo, para a elaboração de estratégias de preservação dos recursos naturais (ARTIOLA *et al.*, 2004).

Na maioria dos países em desenvolvimento há falhas nas redes de monitoramento em termos de fornecimento de informações necessárias para fazer a caracterização das águas subterrâneas de uma determinada região (PARK *et al.*, 2006). Por isso, é de suma importância o projeto de redes de monitoramento em rios e bacias hidrográficas, principalmente nestes países. A NBR 12212 de abril de 1992 normatiza o projeto de poço para captação de água subterrânea. Já a NBR 13895 de junho de 1997 normatiza a construção de poços de monitoramento e amostragem. No entanto, frequentemente essas normas são ignoradas e os recursos hídricos subterrâneos são utilizados de forma inadequada.

Geralmente há um atraso entre o incidente de poluição e a detecção do contaminante no ponto de captação de água, devido ao movimento na zona não saturada e o fluxo no aquífero serem frequentemente lentos. Por razões semelhantes

o tempo para retirar contaminante da água é muito longo, por isso, em alguns casos, a degradação da qualidade da água subterrânea pode ser considerada irreversível (BARTRAM & BALLANCE, 1996).

O uso da terra em áreas próximas aos poços e onde os aquíferos são recarregados deve ser cuidadosamente monitorado como parte de um programa de controle a poluição. A vulnerabilidade do aquífero à poluição dependerá, em parte, da atividade humana e do uso da terra em áreas onde a precipitação ou as águas superficiais possam se infiltrar no aquífero. Nestas áreas, a contaminação das águas superficiais ou da camada não saturada acima de um aquífero é susceptível de causar a poluição das águas subterrâneas (BARTRAM & BALLANCE, 1996).

É fundamental que os recursos hídricos apresentem condições físico-químicas adequadas para a utilização pelos seres vivos, devendo conter substâncias essenciais à vida e estar isentos de outras substâncias que possam produzir efeitos prejudiciais aos organismos (BRAGA *et al.*, 2003). A composição da água subterrânea é o resultado combinado da composição da água que adentra o solo e da evolução química influenciada diretamente pelas litologias atravessadas, sendo que o teor de substâncias dissolvidas nas águas subterrâneas vai aumentando à medida que prossegue no seu movimento (Associação Brasileira de Águas Subterrâneas - ABAS, 2014). Assim, é comum uma variação na composição da água subterrânea em uma mesma área geral, especialmente quando ocorrem rochas de diferentes composições e solubilidades (BARTRAM & BALANCE, 1996).

Os principais parâmetros físicos da qualidade da água estão relacionados com a coloração, cheiro, sabor e temperatura. Para água ser apropriada ao consumo humano deve ser incolor, inodora e insípida. Já os principais parâmetros da qualidade química da água estão relacionados ao potencial hidrogeniônico (pH), alcalinidade, nitrogênio, fósforo, oxigênio dissolvido (OD), matéria orgânica (demanda bioquímica de oxigênio – DBO e demanda química de oxigênio – DQO), pesticidas e a presença de metais. A seguir serão descritos os principais parâmetros físico-químicos.

- Turbidez: é a medida da dificuldade de um feixe de luz atravessar uma certa quantidade de água, conferindo uma aparência turva à mesma. Os valores de turbidez são expressos, normalmente, em Unidades Nefelométricas de Turbidez - UNT, ou em mg L^{-1} de SiO_2 (miligramas por litro em sílica). As principais causas da

turbidez da água são: presença de matérias sólidas em suspensão (silte, argila, sílica, coloides), matéria orgânica e inorgânica finamente divididas, organismos microscópicos e algas. O valor máximo permitido de turbidez em água potável é de 5 UNT (BRASIL, 2011). Em águas subterrâneas, normalmente, a turbidez é inferior a 1 UNT.

- Temperatura: é um parâmetro que influencia praticamente todos os processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem na água, como por exemplo, os valores dos parâmetros pH, condutividade elétrica, DBO e oxigênio dissolvido. As águas subterrâneas têm uma amplitude térmica pequena, isto é, sua temperatura não é influenciada pelas mudanças da temperatura atmosférica, exceto os aquíferos freáticos pouco profundos.

- Potencial hidrogeniônico (pH): representa a concentração de íons hidrogênio H^+ presentes na água. Sua escala vai de 0 a 14, indicando a condição de acidez ($pH < 7$), neutralidade ($pH = 7$) ou alcalinidade da água ($pH > 7$). Na maioria dos recursos hídricos, o pH pode ser influenciado por alterações de temperatura, atividade biológica e lançamentos de efluentes (FRANCA *et al.*, 2006). O pH influencia também na efetividade do agente desinfetante, durante o processo de cloração. De acordo com a legislação vigente do Ministério da Saúde, portaria nº 2.914, o pH da água para consumo humano deve ser mantido na faixa de 6,0 e 9,5 (BRASIL, 2011).

- Alcalinidade: é a quantidade de íons presentes na água que reagirão para neutralizar os íons de hidrogênio. Quanto maior for a alcalinidade de uma água maior será a sua resistência às mudanças de pH, por isso também é conhecida como capacidade tampão. Os principais constituintes da alcalinidade são os bicarbonatos (HCO_3^-), carbonatos (CO_3^{2-}) e os hidróxidos (OH^-); sendo ela provocada por sólidos dissolvidos na água.

- Nitrogênio: pode ser encontrado nas águas nas formas de nitrogênio orgânico, amoniacal, nitrito e nitrato. As duas primeiras são formas reduzidas e as duas últimas, oxidadas. O nitrato é um dos íons mais encontrados em águas naturais, geralmente encontrados em baixas concentrações nas águas superficiais, mas podendo atingir altas concentrações em águas profundas (ALABURDA & NISHIHARA, 1998). Os nitratos são tóxicos, quando ingeridos reduz-se a nitrito na corrente sanguínea, competindo com o oxigênio livre e causando uma doença

chamada metahemoglobinemia infantil, que é letal para crianças. O nitrito, quando presente na água destinada ao consumo humano, tem um efeito mais rápido e pronunciado do que o nitrato. Se o nitrito for ingerido diretamente, pode ocasionar metahemoglobinemia em qualquer faixa etária. A ingestão destes íons pode levar a formação de nitrosaminas e nitrosamidas carcinogênicas quando reagem com as aminas ou amidas presentes nos alimentos em meio com o pH entre 2,5 e 3,5, como o pH do estômago humano (ALABURDA & NISHIHARA, 1998). Somente as formas de nitrato e nitrito são padrões legislados quanto à potabilidade pelo Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), sendo permitidas as concentrações de $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ N-NO}_3^-$ e $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ N-NO}_2^-$, respectivamente.

- Fósforo: pode ser encontrado nas águas naturais de várias formas, sendo as mais comuns os ortofosfatos, polifosfatos, e o fósforo orgânico. Na natureza o fósforo é proveniente da dissolução dos solos e decomposição de matéria orgânica, já sua ocorrência antrópica pode advir do uso de fertilizantes, despejos domésticos e industriais, detergentes e excrementos animais. O fósforo quando em excesso nas águas favorece o crescimento de algas o que pode ocasionar a eutrofização do curso d'água. Embora não traga prejuízos diretos à saúde humana, elevados índices de fósforo podem indicar fontes de poluição como os já citados despejos domésticos e industriais (DANELON *et al.*, 2012).

- Oxigênio dissolvido (OD): é vital para os organismos aeróbios presentes na água. O oxigênio livre provém do contato da água com a atmosfera e como produto da reação de fotossíntese. Varia em função da temperatura, salinidade da água e da pressão atmosférica. Em condições normais de temperatura e pressão a água consegue reter de 9 a 10 mg L^{-1} de oxigênio livre (MEDEIROS FILHO, 2014). Esta solubilidade decresce a medida que a temperatura aumenta chegando na fase de ebulição (MEDEIROS FILHO, 2014). Reduções significativas nos teores de OD também podem ser provocadas por despejos de origem orgânica (esgotos e alguns efluentes industriais), devido ao metabolismo bacteriano (COSTA FILHO & PASQUALETTO; 2006). Em águas subterrâneas, como há pouco contato com o ar, a quantidade de oxigênio livre é muito baixa (GONÇALVES *et al.*, 2009).

- Demanda bioquímica de oxigênio (DBO): é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia pra

uma forma inorgânica estável. A DBO é normalmente considerada como a quantidade de oxigênio consumida durante um determinado período de tempo, numa temperatura de incubação específica.

- Demanda química de oxigênio (DQO): é a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica através de um agente químico. Os valores da DQO normalmente são maiores que os da DBO sendo o teste realizado num prazo menor. O aumento da concentração de DQO num corpo d'água deve-se principalmente a despejos de origem industrial.

- Pesticidas: a atrazina (ATZ) e o diuron estão entre os pesticidas que apresentam riscos potenciais ao sistema biótico. A ATZ (6-cloro-N-etil-N'-1-metil-etil-1,3,5-triazina-2,4-diamina) é um herbicida sistêmico e seletivo, usado para o controle de folhosas e ervas daninhas e eventuais gramíneas, geralmente utilizada no cultivo de milho, cana-de-açúcar, café, banana, abacaxi e cacau. O Diuron [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia], pertence ao grupo das feniluréias e é utilizado em diversas culturas, dentre elas a cana-de-açúcar.

- Metais: Os metais podem ser classificados como essenciais e não essenciais em relação às necessidades nutricionais de crescimento e desenvolvimento dos organismos vivos, incluindo os seres humanos. Os metais essenciais são requeridos em pequenas quantidades por plantas e animais sendo necessários para o ciclo vital dos organismos, entre eles o selênio (Se), sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca), manganês (Mn), ferro (Fe), boro (B), cobre (Cu), cobalto (Co), molibdênio (Mo), cromo (Cr) e zinco (Zn) (KERBAUY, 2004; RAVEN *et al.*, 2007). Entretanto, em concentração elevadas, estes elementos são tóxicos aos organismos vegetais e animais. Os metais não essenciais não possuem uma determinada função biológica e mesmo em baixas concentrações são prejudiciais aos organismos vivos, como por exemplo o arsênio (As), alumínio (Al), níquel (Ni), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb).

3.1.5 Contaminação microbiológica das águas subterrâneas

A contaminação microbiana das águas é uma preocupação tanto de países desenvolvidos como em desenvolvimento. Os microrganismos patogênicos ao homem que são transmitidos pela água incluem bactérias, vírus e protozoários. A maior parte

deles crescem normalmente no trato intestinal do homem e animais e alcançam o exterior através das fezes. Dessa forma, a utilização de águas com dejetos humanos e de animais aumentam o risco de transmissão de doenças ao homem (ESTEVEVES, 1998; GELDREICH, 1991).

A maneira mais segura para verificar a qualidade sanitária da água é a pesquisa por organismos indicadores de contaminação fecal. Um bom indicador de contaminação deve estar presente em grande número nas fezes de seres humanos e animais de sangue quente, ser facilmente detectáveis por meio de métodos simples, não devem crescer em águas naturais, sua persistência em água e seu grau de remoção durante o tratamento da água devem ser semelhantes aos dos patógenos (WHO, 1993). Por isso, para a avaliação das condições sanitárias da água são utilizadas bactérias do grupo coliforme, normalmente coliformes totais e *E. coli*, que atuam como indicadores de poluição fecal, pois estão sempre presentes no trato intestinal humano e de outros animais de sangue quente, sendo eliminadas em grandes quantidades pelas fezes.

Para ser considerada potável a água deve estar isenta de bactérias indicadoras de contaminação fecal. A quantidade destes microrganismos indica o grau de contaminação, e conseqüentemente o risco potencial quanto à presença de patógenos (RIVERA & MARTINS, 1996).

Em geral, as águas subterrâneas não apresentam contaminação microbiológica, entretanto, devido ao crescimento populacional e industrial há uma constante preocupação no que diz respeito a contaminação dessas águas. Entre as atividades que colocam em risco a qualidade microbiológica das águas a contaminação por esgotos é a principal, muitas vezes os mesmos são lançados diretamente no solo podendo contaminar os rios, lagos até chegar ao lençol freático (ALABURDA & NISHIHARA, 1998; REBOUÇAS, 1996).

3.1.6 Contaminação das águas subterrâneas por metais

A origem dos metais nas águas subterrâneas pode ser de forma litogênica ou antropogênica (CORBI, 2006). A origem litogênica é dada quando estes elementos ocorrem naturalmente no meio ambiente através do intemperismo das rochas. Já a origem antropogênica é oriunda de atividades domésticas e industriais, pelo processo

de mineração, pela aplicação de pesticidas na agricultura (EBRAHIMPOUR & MUSHRIFAH, 2008) e através de precipitação em áreas com poluição atmosférica (PEREIRA *et al.*, 2006).

Diferentemente dos compostos orgânicos, os metais não são degradáveis e têm alta mobilidade, o que torna a sua eliminação difícil por parte dos organismos (BAIRD, 2002). Devido a estas características, possuem a capacidade de se bioacumularem e biomagnificarem em toda cadeia alimentar ecológica. Os efeitos nocivos à saúde humana ocasionados por estes elementos são evidenciados pelas doenças que causam. O As está relacionado com câncer de bexiga (FERNÁNDEZ *et al.*, 2012; HOPENHAYN-RICH *et al.*, 1996) e a doenças cerebrovasculares, diabetes mellitus e doenças do rim (MELIKER *et al.*, 2007). O Al está relacionado ao mal de Alzheimer e a osteomalácia. O Cr e o Ni estão associados à doenças do sistema respiratório. O Hg leva à hepatite e atrofia cerebral, sendo letal em doses elevadas. O Cd possui efeito carcinogênico, afeta o processo enzimático, causa osteomalácia e deteriora fígado e rins (VAZ & LIMA, 2003). O Pb causa sérios problemas em vários órgãos e sistemas do corpo humano, sendo as alterações subcelulares e os efeitos neurológicos os mais críticos (MOREIRA & MOREIRA, 2004). Em geral, em doses elevadas, os metais podem causar danos cerebrais irreversíveis (BARAKAT, 2010; AL-SALEH *et al.*, 2011).

Estudos mostram a contaminação de águas subterrâneas por metais em diversas regiões do mundo. Na Itália foram encontradas águas subterrâneas contaminadas por ferro (BERBENNI *et al.*, 2000), nos Estados Unidos e na Alemanha foi determinado a presença de selênio (BASU *et al.*, 2007; RAESSLER *et al.*, 2000), na China a presença de chumbo (SU *et al.*, 2014; NGUETA *et al.*, 2014) e no Brasil foram encontradas águas contaminadas com ferro, selênio, chumbo e cromo (ARAÚJO & SILVA, 2002; RIBEIRO *et al.*, 2005; NASCIMENTO *et al.*, 2010; BEREZUK & GASPARETTO, 2002; BERTOLO *et al.*, 2009).

3.2 Ferro

Poucos minerais são tão importantes para o organismo quanto o ferro, responsável, por exemplo, pelo transporte de oxigênio dos pulmões até as células. Em excesso, porém, o ferro torna-se mais perigoso que o colesterol para o coração,

quando a concentração de ferro no sangue ultrapassa $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, dobra a possibilidade de um ataque do coração.

Geralmente, os indivíduos com excesso de ferro têm a pele cor cinza-azulada ou metálica. O acúmulo de ferro no organismo pode gerar, ainda, o envelhecimento precoce devido ao acúmulo de radicais livres nas células. Quando o excesso desse elemento ocorre após os 40 anos, podem surgir lesões hepáticas e os sintomas no fígado podem ser o aumento de gordura e o endurecimento do fígado, cirrose ou câncer no fígado (FRAZÃO, 2014).

O acúmulo de ferro no organismo pode ser causado por problemas genéticos, como na hemocromatose, anemia prolongada, transfusões de sangue, alcoolismo ou dieta rica em ferro (FRAZÃO, 2014). O valor máximo permitido de ferro em água potável é de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ (BRASIL, 2011).

3.3 Chumbo

O chumbo foi um dos primeiros metais utilizados pelo homem devido a sua dureza e facilidade de formar ligas metálicas. Este elemento é amplamente utilizado nas indústrias que produzem cigarro, bateria, tinta para cabelos, gasolina, encanamentos de distribuição de água e agrotóxicos.

A exposição ao chumbo é um problema de saúde pública, especialmente quando se trata do desenvolvimento neurológico das crianças. Estudos mostram déficits intelectuais em crianças, mesmo quando os níveis de chumbo no sangue são relativamente baixos (LANPHEAR *et al.*, 2005). A intoxicação crônica com esse metal leva a uma condição conhecida como saturnismo ou plumbismo, que é caracterizada por anemia grave e distúrbios no sistema digestivo, cardiovascular, renal e nervoso.

As principais vias de incorporação do chumbo no organismo são a respiratória e digestiva, por meio do consumo de alimentos e água contaminados. O valor máximo permitido de chumbo em água potável é de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ (BRASIL, 2011).

3.4 Técnicas instrumentais de análises elementares

As concentrações elementares em águas subterrâneas, normalmente, são muito baixas, o que exige a utilização de técnicas multielementares rápidas e

sensíveis (DE LA CALLE *et al.*, 2013; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2015). Técnicas como a espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) são metodologias bem estabelecidas e amplamente utilizadas para este fim (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2015; SILLIMAN *et al.*, 2007; IKEM *et al.*, 2002), outra técnica comumente utilizada para determinação de baixas concentrações de íons metálicos é a espectrometria de absorção atômica com atomização por forno de grafite (RUST *et al.*, 2009), entretanto, apresentam como desvantagem elevados custos de manutenção dos equipamentos. A espectrometria de fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF) é uma técnica que permite determinar concentrações na ordem de parte por bilhão de elementos mais pesados, sendo utilizada recentemente em pesquisas de monitoramento de águas subterrâneas, águas de rios, sedimentos de rios e peixes (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2015; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2011(a); JUSTEN *et al.*, 2012; OBREGÓN *et al.*, 2014). Neste trabalho, foi utilizada a espectrometria de fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF) para fazer a caracterização elementar das amostras de água. No tópico a seguir serão apresentados mais detalhes sobre esta técnica.

3.4.1 Fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF)

A análise por fluorescência de raios-X (XRF) é um método quali-quantitativo multielementar. Este método utiliza a medida das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos ao serem excitados por partículas, tais como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas (SZOBOSZLAI *et al.*, 2009). A XRF é utilizada para análises de elementos da tabela periódica com número atômico superior ao do sódio.

A fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF) é uma variante da XRF, e tem sido aplicada principalmente na análise de elementos traços, na faixa de ppb, em amostras líquidas em pequenas quantidades, da ordem de μL , em pesquisas ligadas ao monitoramento ambiental, oceanografia, biologia, medicina, indústria, mineralogia, etc., especificamente em análises de águas superficiais e subterrâneas, fluidos biológicos e controle de qualidade de produtos de alta pureza (OBREGÓN *et al.*,

2014). A TXRF também pode ser aplicada para materiais sólidos como: solo, sedimento, filtros de ar, materiais particulados, entre outros (BOHLEN, 2009).

Nesta técnica uma quantidade de 5 μL de amostra é pipetada sobre uma superfície refletora, que pode ser de quartzo ou acrílico, e depois seca em uma capela de fluxo laminar a temperatura ambiente, de modo a formar uma mancha (*spot*) de 5 mm de diâmetro e uma espessura da ordem de nanômetros, sobre ela é incidido um feixe de raios-X em ângulos muito rasos. Desta forma, o feixe incidente será totalmente refletido, não adentrando no suporte e, portanto não sofrerá espalhamento. Como são utilizadas quantidades muito pequenas de amostras, não há necessidade de correção para o efeito matriz, ou seja, interferências decorrentes da presença de diversos elementos interagindo entre si na amostra (MEIRER, 2010; SZOBOSZLAI, 2009).

É possível realizar a análise quantitativa adicionando um padrão interno à amostra, que deve ser um elemento que inicialmente não está presente na amostra, por isso é interessante a escolha de um elemento raro como Gálio (Ga), Germânio (Ge), entre outros. A função do padrão interno é eliminar o efeito de geometria, porque o filme fino formado sobre o suporte não possui geometria regular. Desta forma, a contagem obtida na irradiação da amostra depende da posição em que esta for colocada no suporte. Com a adição do padrão interno, o resultado obtido será sempre em relação a este padrão, não importando a posição da amostra.

Algumas das vantagens da TXRF é a utilização de pouca quantidade de amostra, os baixos limites de detecção, a detecção simultânea e multielementar e o baixo custo operacional.

3.5 Balanço hídrico climatológico

O balanço hídrico climatológico é um sistema contábil de monitoramento da água do solo e resulta da aplicação do princípio de conservação de massa para a água num volume de solo vegetado.

No estudo do clima de determinada região, o limite do volume a ser considerado está normalmente definido pelo maior alcance do sistema radicular das plantas predominantes naquele solo representativo da região na qual deve estar

localizado o ponto de coleta dos elementos climáticos, especialmente a chuva (SILVA, 2008).

A água de recarga do solo provém das precipitações. E a saída de água do solo é dada pela evaporação direta e transpiração vegetal, através da absorção radicular. A ocorrência simultânea desses dois fenômenos é denominada de evapotranspiração. Quando é atingida a capacidade máxima disponível (CAD) de água no solo, os excedentes podem percolar para os lençóis freáticos, e os excedentes superficiais podem escoar para a rede de drenagem fluvial. A Figura 3.1 representa esquematicamente, de forma simplificada, as etapas consideradas no balanço hídrico climatológico.

O método de Thornthwaite & Mather (1955) é um dos mais utilizados para o cálculo do balanço hídrico climatológico. Os componentes para a utilização deste métodos são precipitação, evapotranspiração, temperatura, entre outros, que podem ser medidos *in situ* ou estimados de forma indireta. Habitualmente a precipitação e a temperatura são medidas de forma direta, os outros componentes são estimados por meio de fórmulas semiempíricas, tais como as evapotranspiração potencial e real. Tais balanços são normalmente realizados com periodicidade, por exemplo, diária ou mensal e fornece estimativas da evapotranspiração real, da deficiência hídrica, do excedente hídrico e da variação do armazenamento de água no solo (BERTOL *et al.*, 2006).

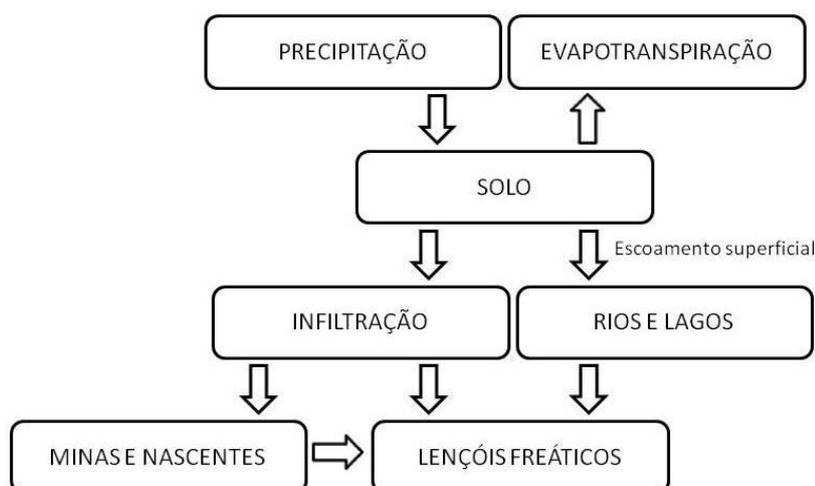


Figura 3.1 Esquema do balanço hídrico climatológico.

3.6 Técnicas estatísticas multivariada

A denominação “análise multivariada” corresponde a um conjunto de métodos e técnicas que analisam simultaneamente todas as variáveis na interpretação teórica do conjunto de dados.

No presente trabalho serão utilizadas as técnicas de *Cluster* e componentes principais para classificar a água dos diferentes poços de coletas em grupos semelhantes quanto aos parâmetros analisados e avaliar quais variáveis são significativas na definição da qualidade da água dos poços monitorados.

3.6.1 Análise de agrupamentos: *Cluster*

A análise de conglomerados (*Cluster analysis*) é uma técnica multivariada de classificação que objetiva reduzir a dimensionalidade dos dados. Agrupa um conjunto de dados em subconjuntos, utilizando um critério fixado que pode variar ligeiramente em virtude do método de agrupamento utilizado. Os elementos de um mesmo grupo são homogêneos entre si, no que se refere às variáveis (características) que neles foram medidas. Por outro lado estes grupos já formados são heterogêneos entre eles em relação a estas mesmas características (HAIR *et al.*, 2006). Portanto, se a aglomeração for bem sucedida, quando representados em um gráfico, os objetos dentro dos conglomerados estarão muito próximos, e os conglomerados distintos estarão afastados.

Para que seja possível agrupar os elementos é indispensável decidir à priori, a medida de similaridade ou dissimilaridade que será utilizada (MINGOTI, 2007). Cada medida produz um determinado tipo de agrupamento e quanto menor seu valor, mais similares são os elementos que estão sendo comparados. Algumas dessas medidas de similaridades são:

- Distância Euclidiana: é a medida de distância mais comumente reconhecida. Os dois elementos amostrais são comparados em cada variável pertencente ao vetor de observações, como ilustrado na Figura 3.2 e Equação 3.1:

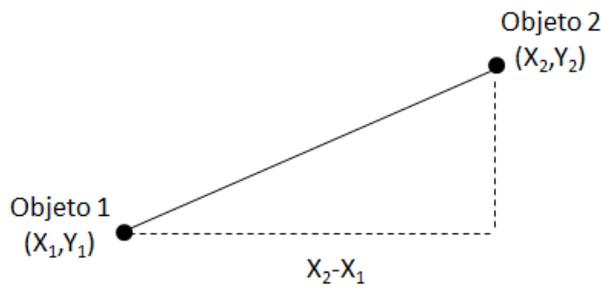


Figura 3.2 Esquema de distância Euclidiana entre dois objetos medidos em duas variáveis, X e Y (HAIR *et al.*, 2006).

$$\text{Distância Euclidiana} = \sqrt{(X_2 - X_1)^2 + (Y_2 - Y_1)^2} \quad (3.1)$$

- Distância Euclidiana quadrática: é a soma dos quadrados das diferenças sem a raiz quadrada.
- Distância de Manhattan: usa a soma das diferenças absolutas das variáveis. Esse procedimento é simples de calcular, mas pode levar a grupos inválidos se as variáveis forem altamente correlacionadas. Essa distância está representada na Equação 3.2.

$$\text{Distância Manhattan} = |X_1 - Y_1| + |X_2 - Y_2| + \dots + |X_p - Y_p| = \sum_{i=1}^p |X_i - Y_i| \quad (3.2)$$

As técnicas de conglomerados ou agrupamentos são frequentemente classificadas em dois tipos: técnicas hierárquicas e não hierárquicas.

Segundo Mingoti (2013), as técnicas hierárquicas aglomerativas partem do princípio de que no início do processo de agrupamento tem-se n conglomerados, ou seja, cada elemento do conjunto de dados observado é considerado como sendo um conglomerado isolado. Em cada passo do algoritmo, os elementos amostrais vão sendo agrupados, formando novos conglomerados até o momento no qual todos os elementos considerados estão em um único grupo. Essa combinação de elementos semelhantes é chamada de propriedade de hierarquia, pois a cada novo grupo formado, os elementos agrupados não podem mais ser separados. Como resultado da análise de agrupamentos, tem-se o dendrograma, que apresenta o arranjo entre os objetos em uma escala de distância. O dendrograma (Figura 3.3) é um gráfico em forma de árvore no qual a escala horizontal indica o nível de similaridade (ou

dissimilaridade). No eixo vertical, são marcados os elementos amostrais numa ordem conveniente relacionada à história de agrupamento. As linhas horizontais, partindo dos elementos amostrais agrupados, têm altura correspondente ao nível em que os elementos foram considerados semelhantes, isto é, a distância do agrupamento ou o nível de similaridade (MINGOTI, 2013).

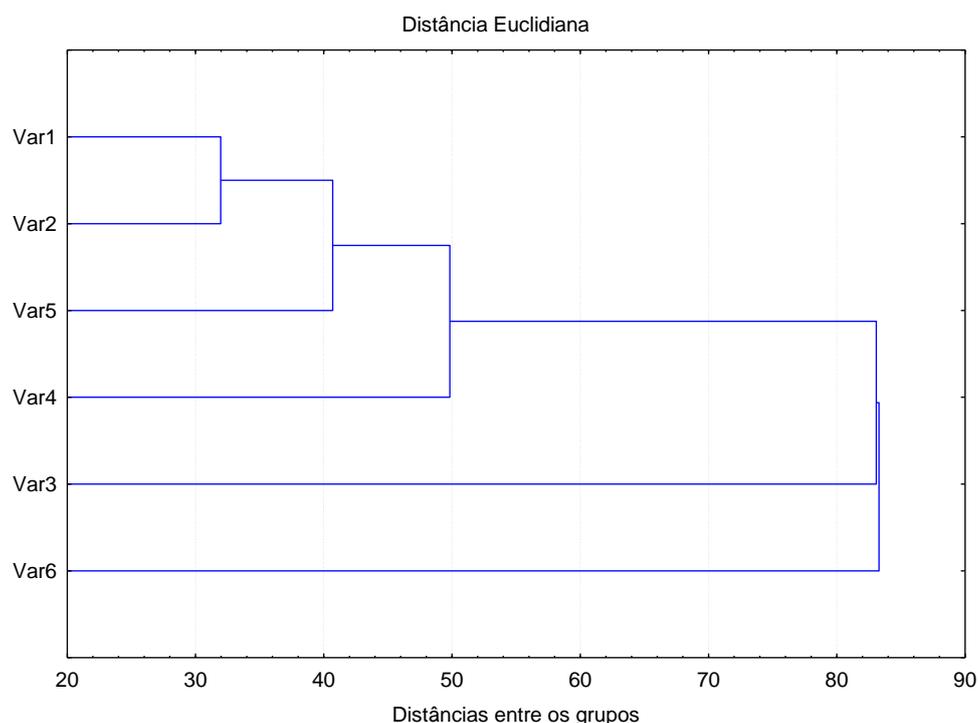


Figura 3.3 Representação de um dendrograma de agrupamento.

Os métodos de agrupamentos mais utilizados são os hierárquicos aglomerativos. De acordo com Anderberg (1973), dentre os métodos hierárquicos aglomerativos mais utilizados, estão: Ligação simples; Ligação Completa; Ligação Média; Método do Centróide; Ligação Mediana e Critério de Ward. Estes métodos encontram-se disponíveis em *softwares* estatísticos.

As correlações cofenéticas avaliam a consistência do agrupamento após a obtenção do dendrograma, pois após a formação do dendrograma pode ocorrer distorções entre os padrões de dissimilaridade dos indivíduos estudados, além de uma elevada simplificação das informações originais (EVERITT, 1993; CRUZ; CARNEIRO, 2006).

O coeficiente de correlação cofenético é fornecido através da correlação entre

a matriz de similaridade e a matriz cofenética. A matriz cofenética é a matriz de distância entre os objetos obtidos a partir do dendograma (BASSAB *et al.*, 1990). Essa correlação equivale à correlação de Pearson entre essas duas matrizes, assim quanto mais próximo de 1, menor será a distorção provocada pelo agrupamento dos indivíduos com os métodos (ALBUQUERQUE, 2005).

3.6.2 Análise de componentes principais (ACP)

A técnica de análise de componentes principais (ACP) ou do inglês *Principal Component Analysis* (PCA), teve origem em 1901, com Karl Pearson e foi consolidada em 1933 com Hottleling. É um método que tem por finalidade a análise de dados usados visando a sua redução, eliminação de sobreposições e a escolha das formas mais representativas de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais.

A ACP é um procedimento matemático que utiliza uma transformação ortogonal (ortogonalização de vetores) para converter um conjunto de observações de variáveis possivelmente correlacionadas num conjunto de valores de variáveis linearmente não correlacionadas chamadas de componentes principais. O número de componentes principais é menor ou igual ao número de variáveis originais. Esta transformação é definida de forma que o primeiro componente principal tem a maior variância possível (ou seja, é responsável pelo máximo de variabilidade nos dados), e cada componente seguinte, por sua vez, tem a máxima variância sob a restrição de ser ortogonal aos componentes anteriores.

Para exemplificar a aplicabilidade da ACP imaginemos um conjunto de dados em um sistema de coordenadas em 3 dimensões (poderia ser n dimensões) como mostrado na Figura 3.4.

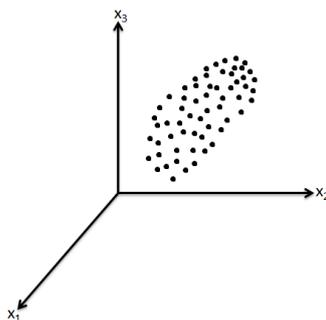


Figura 3.4 Conjunto de dados em um sistema com três dimensões.

O objetivo principal da ACP é fazer uma rotação no eixo de tal forma que os eixos se mantenham ortogonais e que a primeira componente (componente principal) esteja exatamente na direção de maior variabilidade dos dados, conforme é apresentado na Figura 3.5.

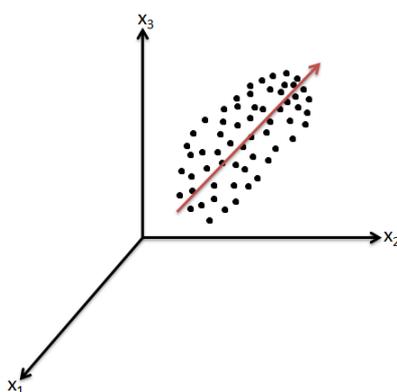


Figura 3.5 Representação da componente principal dos dados.

A segunda componente deve ser ortogonal a primeira componente e a terceira componente deve ser ortogonal a primeira e a segunda componentes, e assim por diante. De tal forma que cada componente seguinte esteja na direção de maior variabilidade dos dados depois das componentes que já tenham sido inseridas. Conforme é representado na Figura 3.6.

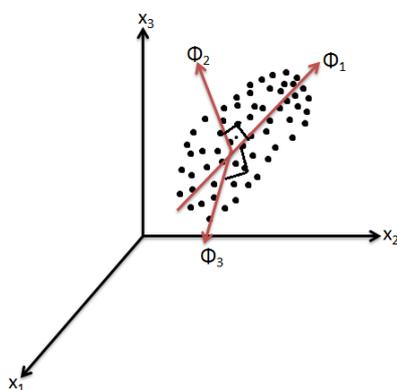


Figura 3.6 Representação do sistema de coordenadas rotacionada.

A ACP tem o objetivo de fazer essa rotação e em seguida escolher um subespaço de dimensões menores. No caso do exemplo apresentado seriam as duas

primeiras componentes (Φ_1 e Φ_2), assim, a projeção dos dados em um sistema de coordenadas mais simplificado ficaria da forma que é mostrada na Figura 3.7.

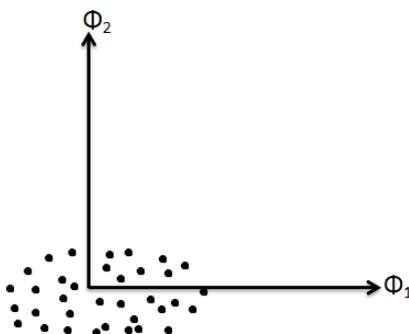


Figura 3.7 Representação da projeção dos dados em um sistema de coordenadas mais simplificado.

Essa rotação vai gerar um novo sistema de coordenadas linearmente correlacionadas, que em um espaço de n dimensões pode ser representado conforme a Equação 3.3.

$$\begin{aligned}
 \Phi_1 &= r_{11}X_1 + r_{21}X_2 + \dots + r_{n1}X_n \\
 \Phi_2 &= r_{12}X_1 + r_{22}X_2 + \dots + r_{n2}X_n \\
 \Phi_3 &= r_{13}X_1 + r_{23}X_2 + \dots + r_{n3}X_n \\
 \Phi_n &= r_{1n}X_1 + r_{2n}X_2 + \dots + r_{nn}X_n
 \end{aligned}
 \tag{3.3}$$

sendo r a rotação e x a dimensão.

A ACP pode ser considerada uma técnica exata, pois em sua composição não se tem a presença de erro, sendo sua estrutura basicamente matemática. O novo conjunto de variáveis possui propriedades importantes e de grande interesse.

Esta técnica busca imprimir um tratamento estatístico a um número relativamente alto de variáveis heterogêneas, que possuam um grau considerável de aspectos comuns, isto é, com um elevado grau de correlação entre si. Desta forma o que se busca é condensar o conjunto inicial de muitas variáveis em um número bem menor de novas variáveis chamadas componentes principais e conseguir uma pequena perda de informações.

Depois de determinadas as componentes principais, os seus valores numéricos, escores, podem ser calculados para cada elemento amostral. Deste modo, os valores de cada componente podem ser analisados por meio de técnicas

estatísticas usuais como análise de variância e análise de regressão, entre outras.

3.7 Métodos de remoção de metais para obtenção de água potável

Nas estações de tratamento de água (ETAs) não são realizadas análises para verificar a qualidade da água em relação à presença de metais, por isso há uma grande preocupação de que a população se contamine com esses elementos através da água, principalmente as pessoas que fazem o uso direto de águas subterrâneas.

Pensando nesta problemática, vários estudos mostram técnicas que podem ser aplicadas para a remoção de metais, dentre elas: osmose inversa (CUI *et al.*, 2014); eletrocoagulação/floculação (RINCON & LA-MOTTA, 2014; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2011); coagulação/precipitação (GOLBAZ *et al.*, 2014) e adsorção (MÓDENES *et al.*, 2011a; MÓDENES *et al.*, 2011b; PIETROBELLI *et al.*, 2009; MÓDENES *et al.*, 2009). Alguns desses métodos não são viáveis a sua implantação em locais pouco desenvolvidos, por apresentarem um custo elevado, ou não serem eficientes para a remoção de metais em baixas concentrações, que é a condição normalmente encontrada nas águas subterrâneas. A adsorção é uma técnica que é eficiente para remoção de metais em baixas concentrações (CHATURVEDI & DAVE, 2012), de fácil aplicação e baixo custo dependendo do material adsorvente utilizado e se este pode ser regenerado.

Neste trabalho avaliou-se o processo de adsorção para remoção de metais, buscando encontrar um material adsorvente com alta eficiência que apresente potencial para, futuramente, ser utilizado em sistemas de tratamento de águas. Para melhor entendimento sobre o processo de adsorção, no tópico a seguir será feita uma abordagem mais detalhada sobre esta técnica.

3.8 Adsorção

A adsorção é um fenômeno que ocorre nas interfaces do fluido-sólido e que consiste na retenção de moléculas do fluido na superfície sólida. O elemento que fica retido na fase sólida é denominado de adsorvato, e a superfície sólida que retém o adsorvato é denominada de adsorvente. Se o fluido for multicomponente, alguns dos componentes podem ser adsorvidos mais intensamente do que outros e pode haver a

competição entre os adsorvatos (RUTHVEN, 1984).

Quando as fases fluida e sólida entram em contato o adsorvato se desloca da fase fluida para a superfície do adsorvente. A força motriz da difusão é a diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente, sendo assim, quanto mais próximo do ponto de saturação do adsorvente a cinética de difusão torna-se mais lenta (RUTHVEN, 1984).

Ao atingir a superfície do adsorvente forças atrativas não compensadas (forças de van der Waals e interações eletrostáticas) atraem o adsorvato para zona interfacial onde ocorre a adsorção nos sítios ativos do adsorvente (McCABE *et al.*, 2005; RUTHVEN, 1984). O tempo em que o adsorvato ficará ligado à superfície do adsorvente dependerá da energia com que o íon foi aprisionado, sendo uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre esses íons e as forças de campo de outros íons vizinhos. Por ser um fenômeno de superfície, a adsorção é favorecida em sólidos com grandes áreas superficiais (McCABE *et al.*, 2005).

A adsorção é um processo que oferece flexibilidade, simplicidade de projeto, facilidade de operação e se caracteriza por ser eficiente mesmo quando a concentração do poluente é baixa (FU & WANG, 2011). Em alguns casos a adsorção pode ser reversível, podendo o material adsorvente ser regenerado pelo processo de dessorção.

O processo de adsorção pode ser classificado em: adsorção física ou adsorção química, descritos a seguir:

- Adsorção física (fisissorção): prevalecem as forças de van der Waals, dessa forma os valores de entalpia são baixos e insuficientes para proporcionar uma quebra nas ligações químicas do adsorvato, o que acarreta na manutenção da identidade das espécies fisissorvidas. Nesse tipo de adsorção pode ocorrer a deposição de mais de uma camada sobre a superfície do adsorvente e o processo é reversível tanto para gases como para líquidos. Existem alguns parâmetros que podem melhorar os resultados obtidos a partir da adsorção física, tais como aumentar a quantidade do adsorvente ou sua área superficial, selecionar o adsorvente mais adequado para o sistema a ser tratado, remover os contaminantes particulados de fácil filtração antes de se fazer a adsorção, diminuir a viscosidade de modo a aumentar a velocidade de difusão, aumentar o tempo de contato, regenerar ou trocar o adsorvente com

frequência (RUTHVEN, 1984).

- Adsorção química (quimissorção): é caracterizada pela formação de ligações químicas entre as valências livres do sólido e do adsorvato, esse processo ocorre por rearranjo de forças e é restrito à primeira camada superficial do adsorvente. Este comportamento é característico de adsorção localizada, com os íons fixos na superfície do material adsorvente e, usualmente, se constitui num processo irreversível com calor de adsorção bem maior que o alcançado na fisissorção (DABROWSKI, 2001; RUTHVEN, 1984). A natureza das espécies envolvidas é que permitirá ou não a ocorrência da ligação química. Portanto, a adsorção química se torna específica, não ocorrendo igualmente para todas as espécies em solução. Além disso, ambos os fenômenos, adsorções física e química, podem ocorrer ao mesmo tempo (TREYBAL, 1980).

Para que se tenha sucesso na realização do processo de adsorção o primeiro passo se dá, normalmente, pela escolha do material adsorvente ou em alguns casos o desenvolvimento de um material que atenda as necessidades para a separação desejada.

3.8.1 Adsorventes

Para um bom desempenho do processo de adsorção é necessário que seja feito a escolha correta do adsorvente, uma vez que a capacidade de adsorção está diretamente ligada com as propriedades do material adsorvente e com a afinidade desse com o elemento que será removido. Pensando nisso, Suzuki (1990) apresentou as principais características que um adsorvente deve ter para que seja possível obter resultados satisfatórios no processo de adsorção, tais características estão listadas abaixo:

- Grande área superficial externa e interna para aumentar a capacidade de adsorção;
- Alta seletividade para realizar uma separação adequada;
- Cinética favorável entre o adsorvente e o adsorvato;
- Estabilidade térmica e química e baixa ou nenhuma solubilidade;
- Dureza e força mecânica para evitar o estrangulamento dos poros e a

erosão das partículas;

- Nenhuma tendência de realizar reações químicas indesejáveis;
- Baixo custo.

Na Figura 3.8 e Tabela 3.1 estão representados e classificados os tipos de poros segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), respectivamente.

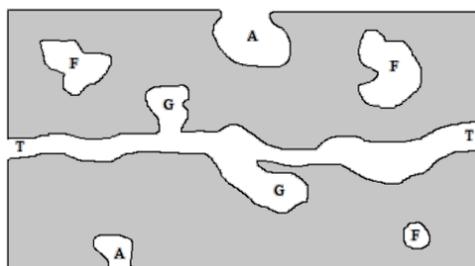


Figura 3.8 Tipos de poros segundo a IUPAC. (A) poro aberto; (F) poro fechado; (T) poro de transporte; (G) poro tipo gaiola.

Um detalhe importante sobre o poro fechado é o fato dele não estar associado com a adsorção e a permeabilidade das moléculas, porém existe a influência desse poro nas propriedades mecânicas dos materiais sólidos (KANEKO, 1994).

Tabela 3.1 Classificação dos poros de acordo com sua posição.

Tipo de poro	Descrição
Abertos	Possuem comunicação com o meio externo
Fechados	São isolados dentro do adsorvente
Transportes	Permitem o fluxo de um fluido, ou seja, é uma cavidade que liga os dois extremos do adsorvente
Gaiolas	Ramificam-se do poro de transporte não efetuando a comunicação com o meio externo

Fonte: adaptado de KANEKO, 1994.

Além da classificação dos poros conforme a sua posição no adsorvente, os poros também podem ser classificados de acordo com o seu diâmetro conforme mostra a Tabela 3.2, sendo que uma partícula de adsorvente pode ter uma

distribuição de poros homogênea ou tamanhos de poros variados.

Tabela 3.2 Classificação dos poros de acordo com seu diâmetro.

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo	$\phi < 20$
Mesoporo	$20 < \phi < 500$
Macroporo	$\phi > 500$

Fonte: TREYBAL, 1980.

Dentre os adsorventes mais utilizados para a remoção de metais o carvão ativado e as resinas de troca iônica ganham destaque por apresentarem elevadas capacidades de adsorção (LARGITTE *et al.*, 2016; STEFAN & MEGHEA, 2014). Nos tópicos a seguir será feita uma breve descrição sobre os carvões ativados e sobre a resina Supergel™ SGC650H, que foram os materiais adsorventes utilizados nesta pesquisa.

3.8.1.1 Carvão ativado

O carvão ativado é um material carbonáceo que apresenta uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreu um processamento, físico ou químico, para aumentar a sua porosidade interna. Os carvões ativados são fornecidos principalmente em duas formas físicas: os pulverizados e os granulados. Os pulverizados possuem tamanho predominantemente menor que a malha 80 mesh (0,18 mm de abertura), e os granulados predominantemente maiores que a mesma malha.

A maior parte dos materiais carbonáceos possui um certo grau de porosidade, com área superficial variando entre 10 e 15 m² g⁻¹. No decorrer da ativação a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono, após a ativação o carvão pode apresentar área superficial acima de 100 a 2000 m² g⁻¹. A elevada área superficial e a presença de uma variedade de grupos funcionais são responsáveis pelo poder de adsorção dos carvões ativados.

O carvão ativado é um dos adsorventes mais importante utilizado industrialmente. Este grupo de adsorvente é adequado para uma variedade de aplicações, tais como: a separação, armazenamento e purificação de gases e

adsorção de solutos a partir de soluções aquosas (LILLO-RÓDENAS *et al.*, 2007). Além disso, eles são utilizados como catalisador e suporte de catalisador (ARAMI-NIYA *et al.*, 2011).

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de carvão ativado: (i) carvão ativado animal e (ii) carvão ativado vegetal (casca de coco de dendê) impregnado com Ag 0,08%_{m/m} e Cu 0,08%_{m/m}. Silveira (2014) realizou a caracterização morfológica e textural destes dois tipos de carvão puro, sem a impregnação, como mostra a Tabela 3.3. Como a porcentagem de Ag e Cu impregnada é baixa, espera-se que não haja grandes alterações nas características morfológicas e textural do carvão ativado.

Tabela 3.3 Características morfológicas e textural dos carvões ativado animal e vegetal.

Parâmetro	Carvão animal	Carvão vegetal
Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	133,9	575,3
Área específica de microporos (m ² g ⁻¹)	133,9	416,5
Área específica de mesoporos (m ² g ⁻¹)	128,6	25,06
Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)	0,0708	0,2368
Volume de mesoporos (cm ³ g ⁻¹)	0,3095	0,0325
Diâmetro médio de poros (Å)	49,5	11,94

3.8.1.2 Resina catiônica Supergel™ SGC 650H

A resina catiônica Supergel™ SGC 650H (SGC650H), fabricada pela empresa Purolite® Resinas de Troca Iônica, possui como matriz polimérica o gel de poliestireno-divinilbenzeno. O grupo funcional é o ácido sulfônico (R – SO₃⁻), e utiliza o íon H⁺ como contra-íon. Esta resina é classificada como fortemente ácida, apresentando um comportamento semelhante à de um ácido forte e podendo ser utilizada em diversas faixas de pH (PUROLITE, 2015). As principais características da

resina Supergel™ SGC 650H, segundo o fabricante, são apresentadas na Tabela 3.4.

Sausen (2017) realizou a caracterização morfológica e textural da resina SGC650H, como mostra a Tabela 3.5.

Tabela 3.4 Características da resina Supergel™ SGC 650H (PUROLITE®, 2015).

Características	Resina catiônica
Tipo	Resina catiônica microporosa
Aparência	Grânulos esféricos
Forma iônica	H ⁺
Matriz	Gel de poliestireno-divinilbenzeno
Grupo funcional	Ácido sulfônico
Retenção de umidade	46 - 50%
Temperatura limite	130°C
Faixa de pH	0 - 14
Diâmetro médio de partícula	650 ± 50 µm
Densidade da partícula na forma H ⁺	1,21 g mL ⁻¹
Eluente	HCl (3 - 8%)

Tabela 3.5 Caracterização da resina Supergel™ SGC 650H (SAUSEN, 2017).

Parâmetro	Valor
Diâmetro médio (µm)	653
Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	0,9
Área específica de microporos (m ² g ⁻¹)	0,4
Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	1,5 10 ⁻³
Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)	1,5 10 ⁻⁴
Diâmetro médio de poros (Å)	67
Distribuição do tamanho de poros	Mesoporos (30 - 100 Å)

3.8.2 Adsorção em sistema batelada

A adsorção em batelada consiste em misturar uma quantidade conhecida de adsorvente em um volume fixo de solução em condições controladas (pH, temperatura, velocidade de agitação e tempo de contato). Este sistema de adsorção fornece dados importantes da cinética e do equilíbrio que podem ser usados na adsorção em leito fixo e para a predição do processo em escala industrial (JENA *et al.*, 2004)

A cinética de adsorção é obtida controlando a concentração do adsorvato na fase líquida em função do tempo. No início, a taxa de adsorção é mais rápida devido ao grande número de sítios disponíveis no adsorvente, quanto mais próximo do equilíbrio, mais lenta é a cinética.

O estudo do equilíbrio é feito colocando-se em contato um volume fixo de solução, com diferentes concentrações iniciais, com uma massa conhecida de adsorvente, ou ainda, fixando-se a concentração inicial da solução e variando a massa de adsorvente. Esta suspensão fica em contato até o tempo de equilíbrio, obtido no estudo cinético. O equilíbrio de adsorção conduz à construção isotermas, e por meio delas é possível saber qual é a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente em determinadas condições.

Para o processo de adsorção em batelada, a quantidade de adsorvato no adsorvente é calculada por meio de um balanço de massa no sistema (GEANKOPLIS, 1993), representada pela Equação 3.4.

$$q_t = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad (3.4)$$

sendo q_t a concentração de adsorvato no adsorvente (meq g⁻¹); V o volume da solução (L); C_0 a concentração inicial de adsorvato em solução (meq L⁻¹); C a concentração de adsorvato na fase líquida (meq L⁻¹) e m a massa do adsorvente (g).

3.8.3 Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção é de fundamental importância para a compreensão dos mecanismos envolvidos no processo. A cinética de adsorção descreve a velocidade com as quais as moléculas do soluto são adsorvidas pelo

adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza do adsorvato, peso molecular, concentração e solubilidade), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e viscosidade) (RUTHVEN,1984).

Segundo Fogler (1999), os mecanismos de transferência de massa presentes no processo de adsorção são os seguintes:

1. Difusão do soluto através de um filme estagnado ou camada líquida ao redor da partícula adsorvente;
2. Difusão do soluto nos poros do adsorvente;
3. Adsorção do soluto na superfície do adsorvente.

Estes mecanismos são esquematizados na Figura 3.9, sendo q_A a concentração de adsorvato na fase sólida (meq g^{-1}); q_A^* a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sólida (meq g^{-1}); C_A a concentração do adsorvato no seio da fase líquida (meq L^{-1}); C_A^* a concentração de equilíbrio do adsorvato no seio da fase líquida (meq L^{-1}).

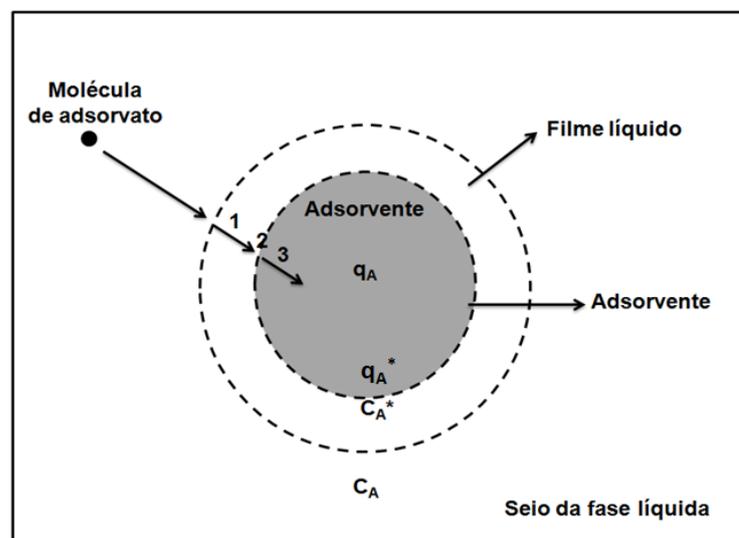


Figura 3.9 Representação dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção.

O estudo da cinética de adsorção é um passo importante para a compreensão do processo, uma vez que a cinética controla a sua eficiência. Para tanto é fundamental o desenvolvimento de modelos matemáticos ou a utilização de modelos

já existentes para descrever os dados cinéticos e a partir deles obter parâmetros importantes, tal como a constante da taxa de adsorção, e determinar se há uma etapa que limita o processo. Estas informações podem ser utilizadas para melhoria das características do adsorvente e condições operacionais para ampliação do processo da escala laboratorial para escala industrial (MONTE BLANCO *et al.*, 2017; MARIN *et al.*, 2014; YAO & CHEN, 2015).

Os modelos abordados neste trabalho foram os de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula. Estes modelos são amplamente utilizados descrever a cinética de adsorção de diferentes adsorvatos nos mais diversos tipos de adsorventes (MARIN *et al.*, 2016; HAMEED, 2008; MÓDENES *et al.*, 2015; MÓDENES *et al.*, 2017).

3.8.3.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem é um modelo empírico que foi proposto por Lagergren em 1898, o qual apresentou uma equação da taxa de primeira ordem para descrever processo cinético de adsorção de ácido oxálico e do ácido malônico sobre o carvão ativado. Este modelo assume que a velocidade de remoção do adsorvato em função do tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido. A expressão do modelo de pseudoprimeira ordem está representada pela Equação 3.5.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad (3.5)$$

sendo k_1 a constante da taxa de adsorção do modelo pseudoprimeira ordem (min^{-1}); q_{eq} e q_t a concentração de adsorvente no sólido no equilíbrio e em cada instante de tempo (meq g^{-1}), respectivamente.

3.8.3.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem

O modelo cinético de pseudossegunda ordem foi utilizado inicialmente para descrever a quimissorção envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO *et al.*, 1996). A expressão do modelo de pseudossegunda ordem está representada pela Equação 3.6.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (3.6)$$

sendo k_2 a constante da taxa de adsorção para o modelo cinético de pseudossegunda ordem ($\text{g meq}^{-1} \text{min}^{-1}$).

3.8.3.3 Modelo cinético de difusão intrapartícula de Weber & Morris

Segundo Weber & Morris (1963) se a difusão intrapartícula é a etapa limitante do processo de adsorção, então a capacidade de adsorção do adsorvente varia com a raiz quadrada do tempo, como mostra a Equação 3.7, onde é possível obter o coeficiente de difusão intrapartícula (k_d) fazendo o gráfico de q_t versus \sqrt{t} , o valor de k_d será obtido pela inclinação e o valor de C pela intersecção. Os valores de C estão relacionados com a espessura da camada limite, sendo assim, quanto maior o valor de C maior será o efeito da camada limite.

$$q_t = k_d\sqrt{t} + C \quad (3.7)$$

sendo k_d o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{meq g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) e C a constante relacionada à resistência a difusão (meq g^{-1}).

O gráfico pode apresentar mais de uma região linear que caracterizam os diferentes estágios na adsorção, sendo eles: (I) transferência de massa externa; (II) difusão intrapartícula nos macroporos e (III) difusão intrapartícula nos microporos.

3.8.3.4 Modelo cinético de difusão intrapartícula de Boyd

A Equação 3.8 é a expressão do modelo cinético de Boyd, que prediz a cinética de adsorção controlada por difusão intrapartícula em adsorventes esféricos (BOYD *et al.*, 1947).

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-B_t} = \frac{q_t}{q_{eq}} \quad (3.8)$$

O termo B_t é calculado a partir da combinação das Equações 3.9 e 3.10, desenvolvidas por Reichenberg (1953).

$$B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad \text{se } F \geq 0,85 \quad (3.9)$$

$$B_t = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \frac{\pi^2 F}{3}} \right)^2 \quad \text{se } F < 0,85 \quad (3.10)$$

A partir do gráfico de B_t versus t é possível identificar a etapa limitante do processo de adsorção. Se os dados apresentarem linearidade e o coeficiente linear for igual a zero, o processo é controlado pela difusão intrapartícula. Se os dados apresentarem linearidade mas o coeficiente linear for diferente de zero, a etapa limitante do processo é a difusão no filme externo (BOYD, 1947).

3.8.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são curvas extremamente úteis, pois indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto; se a purificação requerida pode ser obtida; dá uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e fornece informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido (RUTHVEN, 1984).

A isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre as partículas que permanecem em solução e as que se encontram nos poros do adsorvente. Dependendo do perfil da isoterma pode-se dizer se um processo de adsorção é ou não favorável. Os perfis típicos de isotermas estão representados na Figura 3.10.

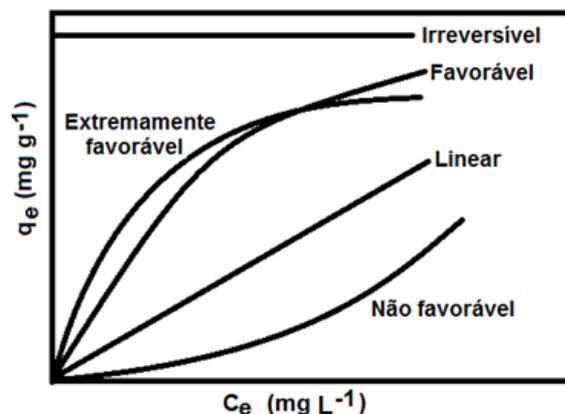


Figura 3.10 Perfis de isotermas (McCABE *et al.*, 2001).

Quando a isoterma é de forma linear, indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração da solução, não sendo possível identificar a capacidade máxima de adsorção. As isotermas de formas côncavas indicam que o processo de adsorção é favorável, pois em pequenas concentrações de solução valores altos de remoção do adsorvato são obtidos. Já para as isotermas convexas o processo é não favorável uma vez que são necessárias altas concentrações de soluto para baixas concentrações de adsorvato no sólido, isotermas desse tipo são importantes para o estudo do processo inverso da adsorção, a dessorção, onde o produto adsorvido pode ser recuperado. A isoterma irreversível indica que a quantidade de adsorvato no sólido é constante e independe das concentrações de soluto até valores muito baixos (McCABE *et al.*, 2001).

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido, dentre outros fatores como: afinidade adsorvente/adsorvato e condições operacionais. Várias são as formas de isotermas, porém, todas são variações de seis tipos principais. Os cinco primeiros tipos foram sugeridos por Brunauer *et al.* em 1938, sendo o sexto tipo proposto mais tarde (TEIXEIRA *et al.*, 2001). A Figura 3.11 mostra os seis tipos de isotermas.

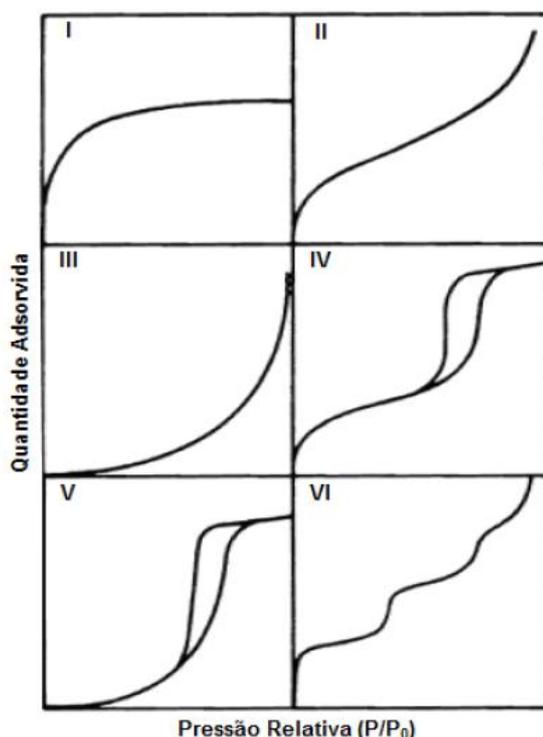


Figura 3.11 Isotermas de adsorção segundo a classificação de Brunauer (Adaptado de IUPAC, 1985).

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade (SING, 1982). Isotermas do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção, ocorrem em sistema não poroso ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos. O ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. A isoterma do tipo III caracteriza sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida a partir da adsorção por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns (SING, 1982).

Nas isotermas dos tipos IV e V, são observados dois ramos distintos, os diferentes caminhos caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção. A isoterma do tipo IV nada mais é do que a isoterma do tipo II com o fenômeno de histerese, que será mais pronunciado quanto maior for a dispersão de tamanhos de poro. A ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poros podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção (SING, 1982).

Diversos modelos matemáticos originalmente desenvolvidos para adsorção da fase gasosa vem sendo utilizados para descrever os dados experimentais de equilíbrio para líquidos. Os mais utilizados são os modelos de Langmuir e Freundlich, entretanto, outros modelos como os de Redlich-Peterson, Sips, Temkin, Toth, Radke-Praunsnitz, entre outros, também podem ser utilizados para descrever os dados de equilíbrio de adsorção de metais.

3.8.4.1 Isoterma de Langmuir

A Isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918) é o modelo teórico mais simples, as principais considerações feitas por este modelo são as seguintes:

- A adsorção ocorre em monocamada;
- Os sítios de ligação são distribuídos homogeneamente na superfície do adsorvente;
- As moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, entretanto, no

caso de íons metálicos as interações eletrostáticas devem ser levadas em consideração.

A representação matemática da isoterma de Langmuir, para um sistema monocomponente, é dada pela Equação 3.11 (LANGMUIR, 1918):

$$q_{eq} = \frac{q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (3.11)$$

sendo q_{eq} a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sólida (meq g^{-1}); q_{max} a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (meq g^{-1}), C_{eq} a concentração de equilíbrio do adsorvato no seio da fase líquida (meq L^{-1}); b a constante de afinidade de Langmuir (L meq^{-1}), que representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção.

Nota-se que para valores baixos de C_{eq} o valor do denominador da equação de Langmuir tende a unidade, dessa forma, q_{eq} será linearmente dependente de C_{eq} . Para valores elevados de C_{eq} o valor do denominador tende a $b C_{eq}$ e os sítios ativos do adsorvente estão praticamente saturados, assim, q_{eq} se aproximará a q_{max} .

Os desvios da idealidade do modelo de Langmuir são possivelmente devido à heterogeneidade da superfície (ou à superfície do adsorvente apresentar mais de uma classe de sítios com diferentes afinidades). Além disso, pode ocorrer que à medida que um sítio é ocupado por um íon de adsorvato haja a diminuição ou o aumento da probabilidade de que o íon seguinte possa interagir com um sítio vizinho.

Outra característica importante da isoterma de Langmuir é o parâmetro de equilíbrio (R_L), definido pela Equação 3.12. Dependendo do valor de R_L é possível tirar conclusões sobre o processo de adsorção, uma vez que para $R_L > 1$, o processo é não favorável, para $R_L = 1$ é linear, para $0 < R_L < 1$ é favorável e para $R_L = 0$ é irreversível (LANGMUIR, 1918).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (3.12)$$

sendo C_0 a concentração inicial de soluto em solução (meq L^{-1}).

3.8.4.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico baseado na adsorção em multicamadas sobre superfícies heterogêneas e corresponde a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes e não se torna linear em baixas concentrações, mas permanece côncavo ao eixo da concentração na fase líquida (SUZUKI, 1990). Este modelo é representado pela Equação 3.13 (FREUNDLICH, 1909).

$$q_{eq} = k_F C_{eq}^{n_F} \quad (3.13)$$

sendo k_F ($L g^{-1}$) e n_F (adimensional) constantes de Freundlich que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente.

A principal restrição da isoterma de Freundlich é não prever a saturação dos sítios, devendo assim ser utilizada somente na faixa de concentração em que foram ajustados seus parâmetros.

3.8.4.3 Isoterma de Temkin

A isoterma de Temkin é um modelo empírico baseado na adsorção em monocamadas sobre superfícies heterogêneas (CEROFOLINI, 1982). Este modelo assume que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do seu recobrimento, devido a interações adsorvato-adsorvato, a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação. A isoterma de Temkin é representada pela Equação 3.14 (TEMKIN & PYZHEV, 1939).

$$q_{eq} = B_T \ln(k_T C_{eq}) \quad (3.14)$$

sendo B_T a constante de Temkin que relaciona o calor de adsorção com o número total de sítios ($meq g^{-1}$) e k_T a constante de adsorção de Temkin ($L meq^{-1}$).

O modelo de Temkin se destaca na predição de equilíbrio de gases (FEBRIANTO, 2009). No entanto, na adsorção em fase líquida, este modelo costuma não representar adequadamente os dados de equilíbrio. Isto ocorre devido ao fato que as bases de derivação da equação de Temkin são simples, não levando em

consideração fatores como a presença de moléculas do solvente, formação de micelas de moléculas adsorvidas, pH, solubilidade do adsorvato no solvente, temperatura e química da superfície do adsorvente que aumentam a complexidade da adsorção em fase líquida. Como resultado, esta equação é frequentemente inadequada para representação dos dados experimentais em sistemas complexos.

3.8.4.4 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips apresenta três parâmetros semi-empíricos, o expoente desta isoterma (n_s) está relacionado com a heterogeneidade do sistema, quando o valor de n_s tende a zero o modelo indica que o sistema é heterogêneo e quando esse valor tende a 1 o modelo indica que o sistema é homogêneo. Neste caso, a isoterma de Sips se reduz a isoterma de Langmuir. O modelo de Sips é representado pela Equação 3.15 (SIPS, 1948).

$$q_{eq} = \frac{q_{max} (k_s C_{eq})^{n_s}}{1 + (k_s C_{eq})^{n_s}} \quad (3.15)$$

sendo k_s a constante de adsorção de Sips ($L \text{ meq}^{-1}$) que possui a mesma função da constante de Langmuir e n_s a constante adimensional de Sips ($0 < n_s \leq 1$).

3.8.4.5 Isoterma de Toth

A isoterma de Toth é uma modificação do modelo de Langmuir e a partir da introdução do parâmetro n_T é possível a sua utilização para sólidos heterogêneos. A isoterma de Toth é representada pela Equação 3.16 (TOTH, 1971).

$$q_{eq} = \frac{q_{max} b_T C_{eq}}{(1 + b_T C_{eq}^{n_T})^{1/n_T}} \quad (3.16)$$

sendo b_T a constante de adsorção de Toth ($L \text{ meq}^{-1}$) que possui a mesma função da constante de Langmuir, e n_T a constante adimensional de Toth, a qual $0 < n_T \leq 1$. Quando a constante adimensional tem valor unitário ($n_T = 1$), a isoterma de Toth torna-se idêntica à isoterma de Langmuir.

3.8.4.6 Isoterma de Radke-Praunsnitz

A isoterma de Radke-Praunsnitz é uma modificação de Langmuir com a introdução do coeficiente n_{RD} para melhorar o ajuste dos dados experimentais. A isoterma de Radke-Praunsnitz é representada pela Equação 3.17 (RADKE-PRAUNSNITZ, 1972).

$$q_{eq} = \frac{q_{max} b_{RD} C_{eq}}{(1 + b_{RD} C_{eq})^{n_{RD}}} \quad (3.17)$$

sendo b_{RD} a constante da isoterma de Radke-Praunsnitz ($L \text{ meq}^{-1}$), n_{RD} é a constante adimensional da isoterma de Radke-Praunsnitz.

Em baixas concentrações de soluto, a isoterma de Radke-Praunsnitz é reduzida a isoterma linear. Em elevadas concentrações de soluto, a isoterma é equivalente ao modelo de Freundlich e quando n_{RD} é igual a um o modelo torna-se equivalente ao modelo de Langmuir.

3.8.4.7 Isoterma de Redlich-Peterson

Redlich e Peterson em 1959 desenvolveram um modelo de isoterma contendo três parâmetros empíricos, a ideia era melhorar as isotermas de Langmuir e Freundlich. A equação de Redlich-Peterson é capaz de representar o equilíbrio de adsorção sobre uma ampla faixa de concentrações (REDLICH & PETERSON, 1959). A Equação 3.18 mostra a isoterma de Redlich-Peterson.

$$q_{eq} = \frac{q_{max} b_{RP} C_{eq}}{1 + b_{RP} C_{eq}^{n_{RP}}} \quad (3.18)$$

sendo b_{RP} a constante de adsorção de Redlich-Peterson ($L \text{ meq}^{-1}$) que possui a mesma função da constante de Langmuir e n_{RP} a constante adimensional de Redlich-Peterson ($0 < n_{RP} \leq 1$).

A isoterma de de Redlich-Peterson pode ser reduzida para uma isoterma linear no caso de baixa cobertura da superfície e para a isoterma de Langmuir quando n_{RP} tem valor unitário.

3.8.4.8 Isoterma de Langmuir estendida modificada

Quando há mais de um adsorvato na solução e existe a competição entre as espécies pelos sítios ativos do adsorvente pode-se utilizar a equação de Langmuir estendida para descrever o equilíbrio de adsorção multicomponente, representada pela Equação 3.19.

$$q_{eq,i} = q_{max,i} \left(\frac{b_i C_{eq,i}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{eq,j}} \right) \quad (3.19)$$

sendo $q_{eq,i}$ a capacidade de adsorção no equilíbrio da espécie i (meq g⁻¹), N o número de espécies, $C_{eq,j}$ a concentração de equilíbrio de cada espécie j (meq L⁻¹), b_i é a constante de afinidade da espécie i (L meq⁻¹), $q_{max,i}$ é a capacidade máxima de adsorção da espécie i (meq g⁻¹).

Em muitos casos as constantes das isotermas individuais falham na descrição das interações entre os íons metálicos em sistemas multicomponente. Por isso, um parâmetro de correção (n_L) para equação de Langmuir estendida clássica é introduzido, e a equação passa a ser chamada de Langmuir estendida modificada. As Equações 3.20 e 3.21 representam o modelo de Langmuir estendido modificado para um sistema binário.

$$q_{eq,1} = q_{max,1} \left(\frac{\frac{b_1}{n_{L,1}} C_{eq,1}}{1 + \frac{b_1}{n_{L,1}} C_{eq,1} + \frac{b_2}{n_{L,2}} C_{eq,2}} \right) \quad (3.20)$$

$$q_{eq,2} = q_{max,2} \left(\frac{\frac{b_2}{n_{L,2}} C_{eq,2}}{1 + \frac{b_1}{n_{L,1}} C_{eq,1} + \frac{b_2}{n_{L,2}} C_{eq,2}} \right) \quad (3.21)$$

sendo $n_{L,i}$ o parâmetro de correção da espécie i , que é característica de cada espécie e depende da concentração de todos os outros componentes da solução.

3.9 Descrição da região de monitoramento das águas subterrâneas

3.9.1 Localização

Toledo é um dos principais municípios do oeste do Paraná, fica próximo a Cascavel formando com esta cidade um eixo de desenvolvimento agroindustrial, concentrando diversas cooperativas e empresas do ramo, graças principalmente às férteis e planas terras dessa região, que garantem ainda a cidade como uma das principais produtoras de grãos do estado.

O município de Toledo tem uma área territorial de 1.196,999 km², faz fronteiras com municípios de Maripá e Nova Santa Rosa ao norte; Santa Tereza do Oeste e São Pedro do Iguazu ao sul; Assis Chateaubriand, Tupãssi e Cascavel a leste; Quatro Pontes, Marechal Cândido Rondon e Ouro Verde do Oeste ao oeste. Está localizado entre as coordenadas: 24° 43' 12" Sul e 53° 44' 36" Oeste. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, em 2016 a população total deste município era de 133.824 habitantes.

3.9.2 Abastecimento de água

O abastecimento de água no município de Toledo-PR é feito pela Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR, por meio de Contrato de Concessão de Serviços Públicos.

Toledo conta com 41 mil ligações de água e seu abastecimento é feito em 55% por poços (totalizando 8 poços do aquífero Serra Geral), ficando os outros 45% a cargo da captação no rio Toledo. A vazão total da captação superficial é de 430 m³ h⁻¹ e a somatória da vazão dos poços é de 700 m³ h⁻¹. Portanto, a vazão total de captação é de 1.130 m³ h⁻¹.

O sistema de tratamento é composto por uma estação de tratamento com capacidade total de 430 m³ h⁻¹. A água bruta superficial captada é recalçada através de estação elevatória e transportada por uma tubulação, denominada de adutora, até a Estação de Tratamento de Água onde são realizados procedimentos físicos e químicos, tais como: coagulação, decantação, filtração, fluoretação e cloração. O sistema de tratamento da água dos poços é realizado no reservatório com aplicação de cloro gasoso e flúor.

O abastecimento das comunidades isoladas é feito por sistemas próprios (poços, minas), sendo operadas diretamente pelas próprias comunidades, sem a intervenção da concessionária que opera o sistema urbano (Prefeitura Municipal de Toledo, 2014).

3.9.3 Clima

O sistema de classificação climática de Köppen, baseado na vegetação, temperatura e pluviosidade, apresenta um código de letras que designam grandes grupos e subgrupos climáticos, além de subdivisões para distinguir características estacionais de temperatura e pluviosidade (IAPAR, 2014).

O conhecimento do tipo climático de uma região fornece indicativos de larga escala sobre as condições médias de pluviosidade e temperatura esperadas. Esse é um primeiro indicativo para se planejar todas as atividades humanas e explorações vegetais e animais. A distribuição climática do estado do Paraná é apresentada na Figura 3.12.



Figura 3.12 Classificação climática segundo Köppen (IAPAR, 2014).

Utilizando a série de dados do Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) até 1998, foram identificados dois tipos climáticos no estado do Paraná: Cfa e Cfb, que são descritos a seguir:

- Cfa - Clima subtropical; temperatura média no mês mais frio inferior a 18°C

(mesotérmico) e temperatura média no mês mais quente acima de 22°C, com verões quentes, geadas pouco frequentes e tendência de concentração das chuvas nos meses de verão, contudo sem estação seca definida.

▪ Cfb - Clima temperado propriamente dito; temperatura média no mês mais frio abaixo de 18°C (mesotérmico), com verões frescos, temperatura média no mês mais quente abaixo de 22°C e sem estação seca definida.

Como Toledo fica na região oeste do Paraná, a sua classificação climática é do tipo Cfa (Figura 3.12).

3.9.4 Precipitação pluviométrica

Considerada como o principal controlador do balanço hídrico, as chuvas se caracterizam pela forte irregularidade temporal e distribuição espacial. A quantidade das chuvas pode afetar as variações de temperatura, umidade do ar, radiação incidente na superfície e consequentemente o volume das águas subterrâneas. A precipitação acumulada e a média da temperatura mensal da cidade de Toledo-PR no período da realização do monitoramento das águas subterrâneas pode ser visualizada na Figura 3.13.

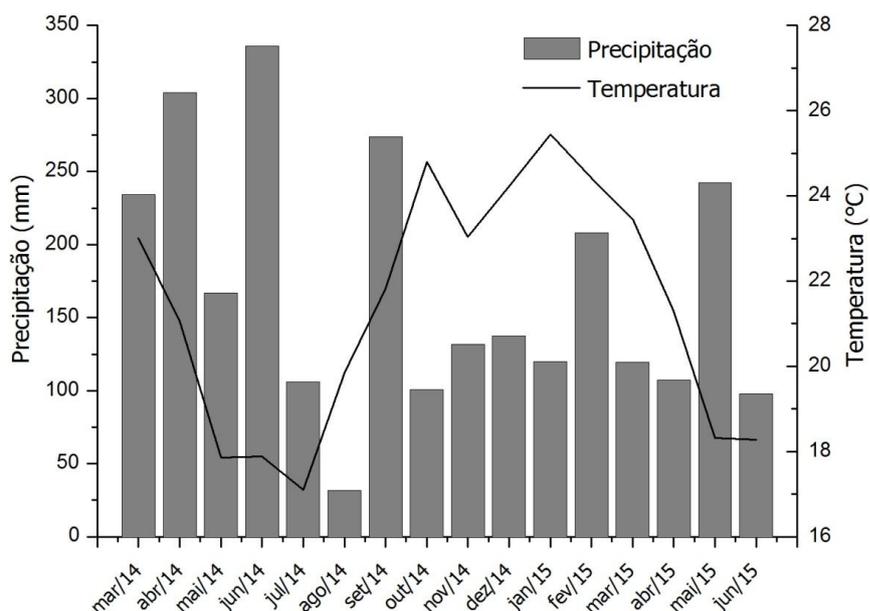


Figura 3.13 Precipitação pluviométrica acumulada e média da temperatura mensal no município de Toledo-PR de março de 2014 a junho de 2015 (Sistema Meteorológico do Paraná- SIMEPAR, 2015).

3.10 Considerações finais da revisão bibliográfica

A maior fração de água doce advém dos lençóis freáticos e essa água é consumida pela população a partir da perfuração de poços. Muitas vezes os poços são perfurados sem nenhum controle ou análise da qualidade de sua água. No Brasil, e em outros países espalhados pelo mundo, foram encontrados metais pesados em águas subterrâneas o que gerou uma preocupação em relação ao seu consumo de forma desacerbada.

Apesar de alguns metais serem essenciais ao organismo, tais como Fe e Zn, em excesso oferecem risco à saúde humana. E os elementos ditos não essenciais, tais como Pb e Hg, mesmo em baixas concentrações são tóxicos aos organismos vivos. Os metais possuem alta mobilidade e não biodegradabilidade, sendo de difícil eliminação por parte dos organismos e no corpo humano esses elementos são inibidores de enzimas, dessa forma, se o substrato se ligar a enzima inibida por metal pesado, não haverá formação de produto porque a cisteína estará bloqueada, inibindo a atividade da enzima, podendo levar até à morte.

Sabendo dos riscos iminentes pela ingestão de águas contaminadas, faz-se necessário um plano de gestão eficiente para melhor monitoramento da qualidade dessas águas e a aplicação de técnicas para obtenção de água potável. Neste sentido, este trabalho visou o monitoramento da qualidade da água subterrânea na região rural do município Toledo-PR, seguido do estudo do processo de adsorção, em sistema fechado e batelada, para a remoção dos contaminantes encontrados, buscando encontrar um adsorvente que apresente elevada eficiência com potencial para ser utilizado, futuramente, em sistemas de tratamento de água nos locais onde a água esteja contaminada.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados para a coleta e análises das águas subterrâneas monitoradas. E ainda, serão descritas as metodologias utilizadas para o estudo de adsorção dos contaminantes encontrados nas águas.

4.1 Materiais e métodos do monitoramento das águas subterrâneas

Para melhor compreensão de como foi realizado o monitoramento das águas subterrâneas, a Figura 4.1 mostra um fluxograma simplificado das etapas realizadas no monitoramento.

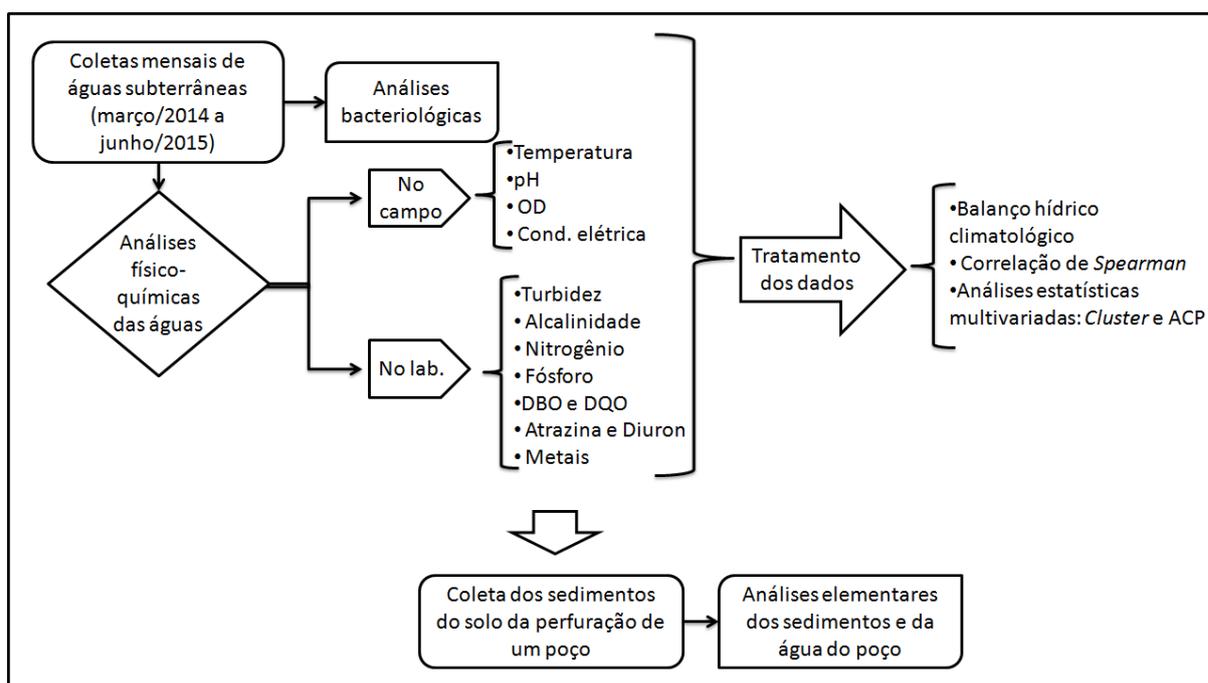


Figura 4.1 Fluxograma das etapas do monitoramento das águas subterrâneas realizado no período de março de 2014 a junho de 2015.

4.1.1 Localização dos pontos de coleta

A qualidade da água foi monitorada em dez poços localizados na região rural nos seguintes distritos e vilas de Toledo-PR: (1) Xaxim, (2) Cerro da Lola, (3) Vila Ipiranga, (4) Linha São Paulo, (5) Vila Rural Alto Espigão, (6) Novo Sarandi, (7) Boa

Vista, (8) Sol Nascente, (9) Linha Tapuí e (10) Linha Acaray. Os poços de coleta deste trabalho são os mesmos que foram monitorados por De Pauli (2014), esta escolha foi realizada com o objetivo de dar continuidade ao monitoramento realizado por De Pauli (2014). A Figura 4.2 mostra a localização dos pontos de coleta no mapa da cidade de Toledo-PR.



Figura 4.2 Pontos de monitoramento da água subterrânea (Prefeitura Municipal de Toledo-PR, 2009 - adaptado de De Pauli, 2014).

Na Tabela 4.1 são apresentadas as coordenadas geográficas dos pontos de coleta do monitoramento das águas subterrâneas.

Tabela 4.1 Coordenadas geográficas dos pontos de monitoramento.

Poço	Latitude Sul	Longitude Oeste	Altitude (m)
1	24,702035°	53,805768°	495
2	24,690803°	53,947628°	412
3	24,631873°	53,894100°	524
4	24,647108°	53,800960°	450
5	24,597030°	53,764878°	458
6	24,564385°	53,902115°	446
7	24,660235°	53,686363°	479
8	24,742107°	53,638470°	560
9	24,798445°	53,763062°	499
10	24,845710°	53,784550°	590

4.1.2 Procedimento para coleta de amostra de água subterrânea

O monitoramento das águas subterrâneas foi realizado mensalmente num período de dezesseis meses, de março de 2014 a junho de 2015.

Antes das coletas das amostras, deixou-se a água escoar por 10 min para eliminar possíveis resíduos na tubulação, em seguida higienizou-se a torneira com álcool 70% e deixou-se a água escoar por mais 10 min. Para cada ponto de coleta, as amostras de água foram armazenadas em três recipientes de plástico com capacidade de 1 L cada. Em um dos recipientes a amostra foi acidificada com ácido nítrico p.a. até pH menor que 2, esta amostra foi utilizada para a quantificação dos elementos traços. Os recipientes com as amostras foram armazenados em caixa térmica com gelo para o transporte até o laboratório onde foram realizadas as análises físico-químicas.

Em cada ponto de coleta, foram coletados aproximadamente 3 L de água em um recipiente com capacidade de 5 L, previamente higienizado, e com o auxílio de uma sonda multiparâmetros Professional Plus YSI foram medidos pH, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, temperatura da amostra e temperatura do ar. As análises laboratoriais físico-químicas foram realizadas no mesmo dia em que as amostras foram coletadas.

A Tabela 4.2 apresenta as características dos locais de coleta.

Tabela 4.2 Características dos locais de coleta de amostras de água subterrânea no município de Toledo – PR.

Ponto	P _{poço} (m)	I _{enc.} (anos)	M _{enc.}	D _{fossa} (m)	D _{chiqueiro} (m)	D _{lav.} (m)	D _{aviário} (m)	D _{frigorífico} (m)
1	102	32	Ferro	50	-	-	-	150
2	270	5,5	Mangueira	40	200	-	-	-
3	153	10	PVC	100	200	100	-	-
4	50	11	PVC	100	-	-	-	-
5	76	14	PVC	150	200	-	-	-
6	170	7,5	PVC	30	-	-	-	-
7	86	7	Metal	40	-	-	-	-
8	100	18	Metal	30	-	-	200	-
9	70	10	PVC	30	-	-	100	-
10	60	9	PVC	50	-	200	-	-

Obs: O símbolo “-“ representa a ausência da variável (Fonte: adaptado de De Pauli, 2014).

Sendo P_{poço} a profundidade do poço (m), I_{enc.} a idade do encanamento (anos), M_{enc.} o material do encanamento, D_{fossa} a distância de fossa (m), D_{chiqueiro} a distância de chiqueiro (m), D_{lav.} a distância de lavoura (m), D_{aviário} a distância de aviário (m) e D_{frigorífico} a distância de frigorífico de peixes (m).

4.1.3 Análises físico-químicas e bacteriológicas

A Tabela 4.3 mostra as análises realizadas com as águas coletadas e as respectivas metodologias utilizadas.

Tabela 4.3 Métodos utilizados para as análises físico-químicas.

Análise	Método
Alcalinidade	Titulação potenciométrica
DBO	5 dias
DQO	Refluxo aberto
Fosfato total	Ácido ascórbico
Nitrato	Redução do cádmio
Nitrogênio amoniacal	Fenato
Atrazina e diuron	HPLC
Nitrito	Sulfanilamida
Nitrogênio orgânico	Kjeldahl
Turbidez	Nefelométrico
Metais	TXRF
Coliforme totais e <i>E. Coli.</i>	Placas para contagem de <i>E. coli</i> e coliformes totais da 3M Petrifilm

As metodologias utilizadas nas análises físico-químicas e bacteriológicas seguiram o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005), enquanto que as elementares foram realizadas utilizando espectrometria de fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF). No apêndice A as metodologias são descritas de forma detalhada.

4.1.4 Elementos traços

As concentrações dos elementos traços nas amostras de águas subterrâneas foram quantificadas utilizando a técnica de fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF), seguindo a metodologia proposta por Espinoza-Quiñones *et al.* (2015). Para tanto, as amostras foram preparadas em microtubos do tipo *Eppendorf* com volume de 2 mL, onde foi colocado 10 µL do padrão interno (Ga), 100 µL de álcool polivinílico, para evitar possíveis cristalizações da amostra, e 890 µL de amostra de água subterrânea. Para a leitura das amostras foram utilizados discos de quartzo, onde, primeiramente, foram adicionados 5 µL de silicone em isopropanol e em seguida 5 µL da mistura da amostra com o padrão interno. Os discos foram deixados em capela de fluxo laminar a temperatura ambiente por aproximadamente 24 h, até que a amostra estivesse totalmente seca. Os discos foram irradiados durante 1000 s por um feixe de raios-X rasante ao filme fino de amostra, propiciando a reflexão total dos raios-X característicos aos elementos presentes na amostra. A análise foi realizada em um espectrofotômetro de bancada (Bruker, S2 PICOFOX), sendo gerado um espectro TXRF a partir do qual fez-se a determinação multielementar presente na amostra pelo *software* S2 PICOFOX. As especificações do equipamento estão apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Especificações do espectrofotômetro de bancada Bruker, S2 PICOFOX.

Parâmetros	
Anôdo do tubo de raio-X	Molibdênio
Voltagem / Corrente	50 kV / 602 µA
Energia	20 keV
Detector	XFlash ® com sistema de refrigeração Peltier
Tempo de radiação	1000 s

Antes da utilização os discos de quartzo foram higienizados. Para tanto, primeiramente limpou-os com álcool isopropílico. Em seguida, os discos foram colocados em um suporte e deixados em contato com uma solução de detergente RBS 5% por 30 min sob aquecimento de aproximadamente 60°C. Na sequência, os discos foram enxaguados com água ultra pura Milli-Q e colocados em solução de ácido nítrico 10% sob aquecimento durante 2 h. Após este período, os discos foram enxaguados novamente com água ultrapura Milli-Q e deixados na água sob aquecimento por mais 30 min. Posteriormente, enxaguou-se os discos individualmente e deixou-os na capela de fluxo laminar a temperatura ambiente por aproximadamente 30 min, até que estivessem totalmente secos.

4.1.5 Balanço hídrico climatológico

O balanço hídrico climatológico normal foi realizado para o período de março de 2014 a junho de 2015 segundo a metodologia proposta por Thornthwaite & Mather (1955). Os valores de precipitações e temperaturas utilizados nos cálculos foram cedidos pelo Sistema Meteorológico do Paraná (SIMEPAR). As equações para o desenvolvimento do balanço hídrico climatológico são descritas a seguir.

Primeiramente foi calculado a evapotranspiração padrão (ETp) para um mês de 30 dias e com um fotoperíodo (N) de 12 horas.

$$ETp = 16 \left(\frac{10T_m}{I} \right) \quad \text{se } 0 \leq T_m < 26,5 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (4.1)$$

$$ETp = -415,25 + 32,24T_m - 0,43T_m^2 \quad \text{se } T_m \geq 26,5 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (4.2)$$

sendo T_m a temperatura média mensal ($^\circ\text{C}$) e I é o índice térmico anual dado por:

$$I = (0,2T_m)^{1,514} \quad (4.3)$$

A ETp foi corrigida para a evapotranspiração potencial (ETP), para tanto multiplicou-se o valor de ETp por um fator de correção dado por:

$$COR = \frac{N}{12} \frac{NDP}{30} \quad (4.4)$$

sendo N o fotoperíodo do mês em questão (Equação 4.5) e NDP os dias do período em questão.

$$N = \frac{2hn}{15} \quad (4.5)$$

sendo hn o ângulo horário ao nascer do sol, dado por:

$$hn = \text{acos}(-\text{tg}\varphi \text{tg}\delta) \pi \quad (4.6)$$

sendo φ a latitude do local, que para o município de Toledo - PR é $-22,71^\circ$ e δ a declinação solar, calculada pela seguinte equação:

$$\delta = 23,45 \text{ sen} \left[360 \frac{(284+J)}{365} \right] \quad (4.7)$$

sendo J os dias julianos.

Depois de calculado o fator de correção, a evapotranspiração potencial foi calculada pela Equação 4.8.

$$ETP = ETP_p COR \quad (4.8)$$

Antes de calcular o excedente ou deficiente hídrico, calculou-se a negativa acumulada (NA), dada por:

$$NA = -P - ETP \quad (4.9)$$

sendo P a precipitação acumulada do mês em questão (mm).

Em seguida, calculou-se o armazenamento do mês (ARM) pela Equação 4.10:

$$ARM = CAD \exp\left(\frac{NA}{CAD}\right) \quad (4.10)$$

sendo CAD a capacidade de água disponível no solo (mm):

$$CAD = CAD_m Z_R \quad (4.11)$$

sendo CAD_m a capacidade de água disponível média, para a cidade de Toledo - PR é $2,0 \text{ mm cm}^{-1}$. Z_R a profundidade específica do sistema radicular, que para as culturas de soja e milho, as principais do município, é de 50 cm.

Após, calculou-se a alteração (ALT), que é a variação de armazenamento do mês (i) relativa ao mês anterior ($i - 1$):

$$ALT = ARM_i - ARM_{i-1} \quad (4.12)$$

A evapotranspiração real (ETR) foi calculada de acordo com as Equações 4.13 e 4.14.

$$ETR = ETP \quad \text{se } P \geq ETP \quad (4.13)$$

$$ETR = P + |ALT| \quad \text{se } P < ETP \quad (4.14)$$

O deficiente hídrico (DEF) é dado pela diferença da evapotranspiração potencial e a evapotranspiração real:

$$DEF = ETP - ETR \quad (4.15)$$

Quando $P - ETP$ é um valor negativo, o excedente hídrico é nulo, logo, haverá deficiência. Quando o valor for positivo, o excedente será dado por:

$$EX = P - ETP - ALT \quad (4.16)$$

A retirada (RET) de água foi calculada pelas Equações 4.17 e 4.18.

$$RET = ALT \quad \text{se } ALT < 0 \quad (4.17)$$

$$RET = 0 \quad \text{se} \quad ALT \geq 0 \quad (4.18)$$

A reposição (*REP*) de água foi calculada de acordo com as Equações 4.19 e 4.20.

$$REP = ALT \quad \text{se} \quad ALT \geq 0 \quad (4.19)$$

$$REP = 0 \quad \text{se} \quad ALT < 0 \quad (4.20)$$

Por fim, foi construído um gráfico com os valores de excedente, deficiência, retirada e reposição de água para o período de março de 2014 a junho de 2015.

4.1.6 Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do *software* Statistica® 7 (StatSoft®).

Foi realizada a estatística descritiva dos parâmetros físico-químicos e elementos traços das águas dos poços monitorados. Este estudo foi feito com o objetivo de sintetizar dados da mesma natureza, permitindo dessa forma que se tenha uma visão global da variação desses valores. Os parâmetros calculados foram: média, mediana, valores mínimo e máximo, variância, desvio padrão e coeficiente de variação.

Para a realização das análises de *Cluster* e da ACP optou-se pela padronização das variáveis para evitar o efeito das escalas de medida. As variáveis brutas foram padronizadas em variáveis *Z* de tal forma que as médias ficassem iguais a zero e os desvios padrões iguais a uma unidade. A Equação 4.21 representa a padronização utilizada.

$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma} \quad (4.21)$$

sendo: *Z* a variável transformada; *X* o valor das variáveis brutas, μ a média das variáveis brutas, σ o desvio padrão das variáveis brutas.

Para construção do dendograma optou-se pela utilização da distância

Euclidiana como medida de dissimilaridade e o método da ligação centróide como método de ligação. A correlação cofenética entre as matrizes cofenética e de distâncias dos dados padronizados foi calculada de acordo com esquema apresentado na Figura 4.3, onde a correlação de Pearson corresponde a correlação cofenética.

Com o intuito de aumentar o percentual de variância foram selecionadas algumas variáveis para análise de agrupamentos e ACP, tais como: K, Ca, Fe, temperatura, pH, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, alcalinidade, nitrato e turbidez.

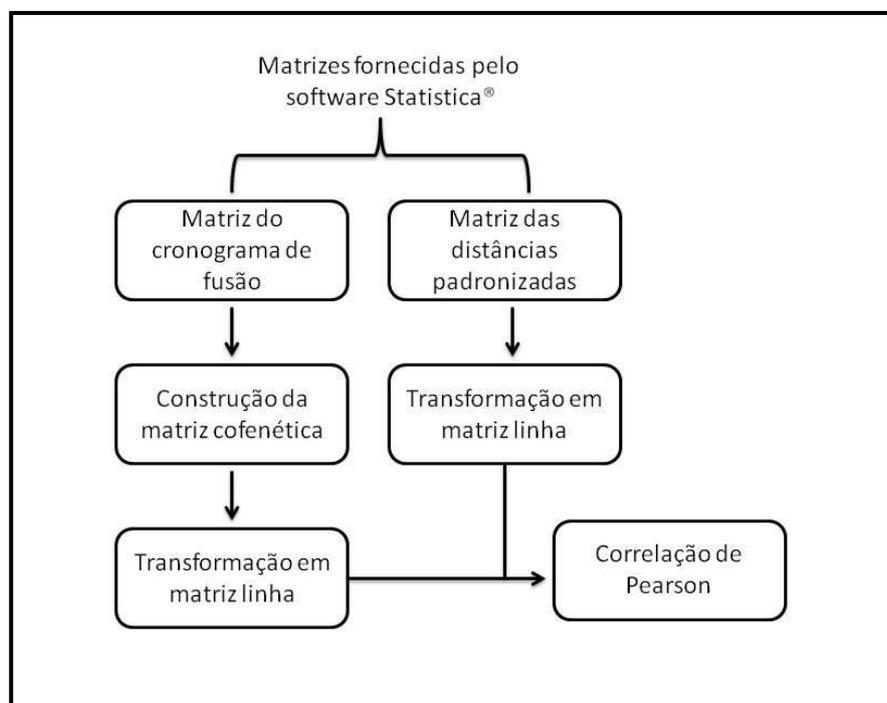


Figura 4.3 Esquema para o cálculo da correlação cofenética.

4.1.7 Procedimento para coleta de sedimentos do solo da perfuração de um poço de água subterrânea

Foram coletados sedimentos do solo durante a perfuração de um poço com o objetivo de comparar a composição elementar dos sedimentos com a da água desse poço. O poço perfurado fica localizado próximo ao ponto 10 de coleta (Linha Acaray).

Para a perfuração do poço foi utilizada uma máquina rotativa, onde a cada 4,5 m era acoplada uma haste para dar prosseguimento à perfuração, a cada haste acoplada uma amostra do sedimento do solo perfurado era coletada e guardada em

recipientes plásticos. A água jorrou em 49,5 m e uma amostra da água dessa profundidade foi coletada em um recipiente plástico de 1 L e acidificada com ácido nítrico p.a. até pH menor que 2 para futuras análises elementares da água. A Figura 4.4 mostra um esquema da perfuração do poço e coleta dos sedimentos do solo perfurado.

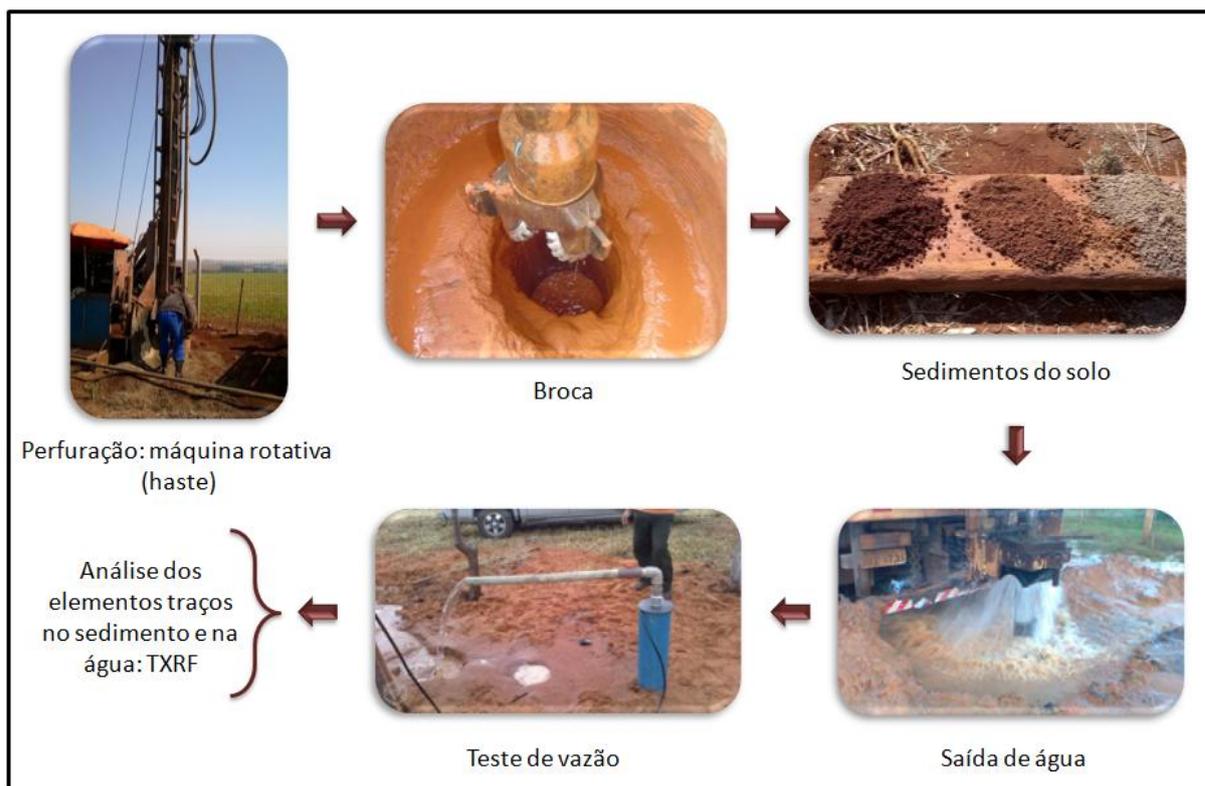


Figura 4.4 Esquema da perfuração do poço e da coleta dos sedimentos do solo.

4.1.7.1 Análise elementar dos sedimentos do solo da perfuração do poço

As concentrações dos elementos traços nas amostras dos sedimentos do solo da perfuração do poço foram quantificadas utilizando a técnica de fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF). As amostras foram trituradas a uma granulometria de 50 μm . Em um tubo de 5 mL foram colocados 30 mg da amostra triturada, 150 μL do padrão interno (Ga) e 2,5 mL de uma solução Triton 1%. O procedimento de preparo dos discos de quartzo e a leitura das amostras foram realizados da mesma forma que foi descrito na sessão 4.1.4. Os discos foram irradiados durante 400 s por um feixe de raios-X rasante ao filme fino de amostra, propiciando a reflexão total dos raios-X característicos aos elementos presentes na amostra.

A seguir serão descritas as metodologias utilizadas para o estudo do processo de adsorção dos principais contaminantes encontrados no monitoramento das águas subterrâneas, sendo eles o ferro e o chumbo.

4.2 Materiais e métodos do estudo do processo de adsorção

Um fluxograma simplificado das etapas realizadas no estudo do processo de adsorção é apresentado na Figura 4.5.

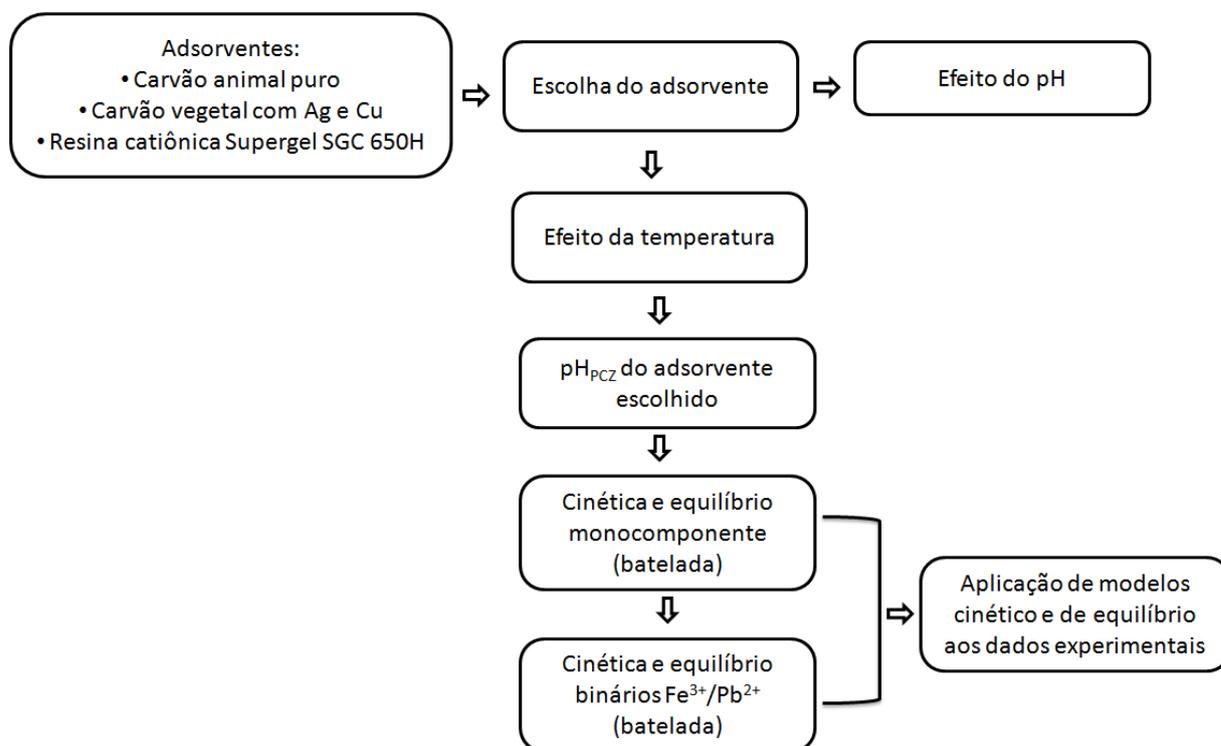


Figura 4.5 Fluxograma das etapas do estudo do processo de adsorção.

4.2.1 Adsorventes

Os adsorventes utilizados neste trabalho foram: carvão ativado animal puro (CA), carvão ativado vegetal impregnado com prata 0,08% em massa e cobre 0,08% em massa (CV) em massa, fornecidos puro pela empresa Purific do Brasil Ltda e resina catiônica SupergelTM SGC 650H (SGC650H) fabricada pela Purolite[®] e doada pela empresa Klabin.

Antes da utilização, os adsorventes foram secos em estufa (Cienlab) a 60°C até massa constante.

4.2.2 Preparo das soluções de Fe³⁺ e Pb²⁺

Para a realização dos experimentos foram preparadas soluções dos íons ferro e chumbo, dissolução em água destilada, a partir do sal nitrato de ferro III (Fe(NO₃)₃.9H₂O) e nitrato de chumbo II (Pb(NO₃)₂) com grau analítico. O pH das soluções foi ajustado com ácido nítrico.

4.2.3 Técnica analítica para quantificação dos íons metálicos

As concentrações dos íons metálicos em solução foram quantificadas utilizando a técnica de fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF). Para tanto, as amostras foram preparadas em microtubos do tipo *Eppendorf* com volume de 2 mL, onde foi colocado 50 µL do padrão interno (Ga) e 950 µL de amostra. O procedimento de preparo dos discos de quartzo e a leitura das amostras foram realizados da mesma forma que foi descrito na sessão 4.1.4. Os discos foram irradiados durante 400 s por um feixe de raios-X rasante ao filme fino de amostra, propiciando a reflexão total dos raios-X característicos aos elementos presentes na amostra.

4.2.4 Efeito do pH da solução

Foi avaliada a influência do pH da solução (1 - 4) na remoção dos íons metálicos pelos adsorventes CA, CV e SGC650H. Em cada teste, 50 mL da solução contendo 4,7 meq L⁻¹ de Fe³⁺ ou 1,1 meq L⁻¹ de Pb²⁺ foram colocados em contato com 0,01 g do adsorvente. As amostras permaneceram sob agitação orbital de 100 rpm e temperatura de 30°C por 24 h. Em seguida, retirou-se o sobrenadante de cada amostra e a concentração do íon metálico na fase líquida foi determinada pela análise espectrométrica TXRF. A quantidade de íons metálicos adsorvido foi calculada pelo balanço de massa representado na Equação 4.22.

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad (4.22)$$

sendo q_{eq} a quantidade de íons metálicos adsorvido no equilíbrio (meq g⁻¹), V o volume da solução (mL), m a massa do adsorvente (g) e C_0 e C_{eq} as concentrações inicial e no equilíbrio (meq L⁻¹) em solução dos íons metálicos, respectivamente.

4.2.5 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A avaliação do pH_{PCZ} do adsorvente foi realizada baseada no método de titulação de massas (PARK & REGALBUTO, 1995). Para tanto, 50 mL de soluções aquosas de NaCl 0,01 mol L⁻¹ com pH na faixa de 2 a 12 (ajustados com adição de NaOH 0,01 mol L⁻¹ e HCl 0,01 mol L⁻¹) foram colocados em contato com 100 mg do adsorvente seco. Após 48 h de contato em temperatura ambiente (aproximadamente 30°C) foram medidos os valores do pH de equilíbrio das amostras. Os experimentos foram realizados em duplicata, o pH_{PCZ} do adsorvente foi determinado por meio de um gráfico de pH_{inicial} versus pH_{final}, onde o pH_{PCZ} corresponde ao pH_{final} na região do gráfico em que este apresenta-se aproximadamente constante.

4.2.6 Efeito da temperatura de operação

O efeito da temperatura de operação foi avaliado somente para o adsorvente SGC650H. Os experimentos foram realizados com as temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C e pH igual a 3, seguindo o mesmo procedimento dos experimentos da avaliação do efeito do pH (sessão 4.2.5).

4.2.7 Cinética de adsorção monocomponente

Para os experimentos cinéticos monocomponente, 50 mL de solução, contendo 5,79 meq L⁻¹ de Fe³⁺ ou 0,97 meq L⁻¹ de Pb²⁺ e pH 3, foram colocados em contato com 0,1 g do adsorvente SGC650H. As amostras foram colocadas sob agitação constante de 100 rpm e temperatura de 30°C e foram retiradas em intervalos de tempo predefinidos. Foi separado o sobrenadante das amostras e a concentração de íons metálicos na fase líquida foi determinada pela análise espectrométrica TXRF. A quantidade de íons metálicos adsorvido foi calculada pelo balanço de massa representado na Equação 4.23.

$$q(t) = \frac{V}{m} (C_0 - C(t)) \quad (4.23)$$

sendo $q(t)$ a quantidade de íons metálicos adsorvido em função do tempo (meq g⁻¹) e $C(t)$ a concentração de íons metálicos na fase líquida em função do tempo (meq L⁻¹).

4.2.8 Equilíbrio de adsorção monocomponente

Para avaliação do equilíbrio de adsorção monocomponente, 50 mL de solução, com concentração inicial na faixa de 0,5 a 29,3 meq L⁻¹ de Fe³⁺ e 0,2 a 8,7 meq L⁻¹ de Pb²⁺, foram adicionados a 0,05 g do adsorvente SGC650H. A mistura (adsorvente/solução) foi mantida sob agitação constante de 100 rpm, pH 3 e temperatura de 30°C durante 4 h. Após esse período o sobrenadante foi separado das amostras e a concentração de íons metálicos na fase líquida foi determinada pela análise espectrométrica TXRF. A quantidade de íons metálicos adsorvido foi calculada pelo balanço de massa representado na Equação 4.22.

4.2.9 Cinética de adsorção multicomponente

Os experimentos cinéticos multicomponente foram realizados com diferentes combinações de concentrações iniciais dos íons Fe³⁺ e Pb²⁺, variando na faixa de 0 a 4,34 meq L⁻¹. As concentrações dos íons metálicos foram obtidas a partir da mistura de solução estoque monocomponente de Fe³⁺ (8 meq L⁻¹) e Pb²⁺ (8 meq L⁻¹) em proporções predefinidas. Em cada experimento 0,5 g do adsorvente SGC650H foi colocado em contato com 1 L de solução multicomponente contendo os íons Fe³⁺ e Pb²⁺ com pH 3, temperatura de 30°C e agitação de 100 rpm. Uma alíquota de 2 mL de amostra foi retirada em intervalos de tempo predefinidos, totalizando 3,2 % do volume inicial de solução. A concentração dos íons metálicos foi determinada pela análise espectrométrica TXRF. A quantidade de íons metálicos adsorvido foi calculada pelo balanço de massa representado na Equação 4.24.

$$q_j(t) = \frac{V[C_j^0 - C_j(t)]}{m} \quad (4.24)$$

sendo j a representação genérica dos metais avaliados neste trabalho (Fe³⁺ ou Pb²⁺), $q_j(t)$ a quantidade do metal j adsorvida em função do tempo (meq g⁻¹), C_j^0 e $C_j(t)$ a concentração inicial e em cada intervalo de tempo do metal j na fase líquida (meq L⁻¹), respectivamente.

4.2.10 Equilíbrio de adsorção multicomponente

Os experimentos de equilíbrio multicomponente foram realizados com

diferentes combinações de concentrações iniciais dos íons Fe^{3+} e Pb^{2+} nas proporções de 50 - 50%, 25 - 75% e 75 - 25%, respectivamente. Cada uma destas combinações foi obtida por meio da mistura entre soluções estoque de Fe^{3+} e Pb^{2+} com concentração de $5,0 \text{ meq L}^{-1}$, cada uma.

Em cada experimento, variou-se a massa de adsorvente na faixa de 0,002 a 0,05 g. Os experimentos foram realizados com soluções em pH 3, temperatura de 30°C , velocidade de agitação de 100 rpm e com um tempo de duração de 4 h. A concentração dos íons metálicos foi determinada pela análise espectrométrica TXRF. A quantidade de íons metálicos adsorvido foi calculada pelo balanço de massa representado na Equação 4.25.

$$q_j^* = \frac{V(C_j^0 - C_j^*)}{m} \quad (4.25)$$

sendo que q_j^* a quantidade do metal j adsorvida no equilíbrio (meq g^{-1}) e C_j^* a concentração no equilíbrio do metal j na fase líquida (meq L^{-1}).

Aos dados de equilíbrio multicomponente foi ajustada a isoterma de Langmuir estendida modificada (Equação 3.19). Na modelagem matemática dos dados multicomponente foi utilizado os valores de q_{max} e b obtidos por meio do ajuste da isoterma de Langmuir aos dados de equilíbrio monocomponente. Os parâmetros da isoterma de Langmuir estendida modificada ($n_{L,j}$) foram estimados com o auxílio do *software Maple*TM 17 através do método Simplex (NELDER & MEAD, 1965) a partir de dados experimentais de equilíbrio e da minimização da função objetivo apresentada na Equação 4.26.

$$FO = \sum_{i=1}^N (q_{eq}^{exp} - q_{eq}^{mod})^2 \quad 4.26$$

sendo N o número de dados experimentais de equilíbrio, q_{eq}^{exp} e q_{eq}^{mod} as concentrações do metal no adsorvente no equilíbrio obtido experimentalmente e pelo modelo de isoterma, respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos por meio do monitoramento da água subterrânea. Na sequência, serão expostos e discutidos os resultados obtidos por meio do estudo do processo de adsorção dos principais contaminantes presentes nas águas. No apêndice B são mostrados os gráficos com a variação mensal dos parâmetros avaliados durante o monitoramento que apresentaram valores em desconformidade com a legislação brasileira (Portaria nº 2914 de 2011 do Ministério da Saúde) e com o CONAMA 396 (BRASIL, 2008).

5.1 Resultados e discussão do monitoramento das águas subterrâneas

5.1.1 Análises físico-químicas e bacteriológicas das águas subterrâneas monitoradas

Com os resultados das análises físico-químicas foi realizada a estatística descritiva dos dados, apresentada na Tabela 5.1. A Tabela 5.2 mostra os valores médios do monitoramento mensal para cada parâmetro avaliado.

Tabela 5.1 Estatística descritiva do monitoramento físico-químico da qualidade da água entre os meses de março de 2014 e junho de 2015.

	\bar{X}	Md	Min	Max	s^2	σ	CV
Temperatura (°C)	21,98	21,91	12,72	29,61	4,53	2,13	9,69
pH	8,02	7,88	5,66	10,44	1,20	1,09	13,69
OD (mg L ⁻¹)	3,87	4,08	0,52	9,15	2,64	1,627	41,97
Condutividade (µS cm ⁻¹)	111,00	95,00	15,00	434,00	6102,55	78,11	70,37
Alcalinidade (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	46,66	44,00	8,00	102,00	524,22	22,89	49,07
Nitrato (mg L ⁻¹ de N)	0,54	0,38	0,025	2,05	0,22	0,473	87,55
Turbidez (UNT)	0,10	0,10	0,030	0,20	0,001	0,036	34,14

Parâmetro em **negrito** ultrapassou o valor máximo permitido pela legislação brasileira.

Tabela 5.2 Valores médios do monitoramento físico-químico mensal da qualidade da água no período de março/2014 a junho/2015.

	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09	P10	BR ¹
Temperatura (°C)	20,67	21,89	22,34	21,66	22,92	22,36	22,01	21,77	22,28	22,37	-
pH	7,49	9,43	7,97	9,95	8,41	7,68	7,45	8,7	6,95	7,14	6,0 - 9,5
OD (mg L ⁻¹)	3,29	3,38	3,8	2,69	3,88	4	3,54	3,59	4,24	4,19	-
Condutividade (µS cm ⁻¹)	191,57	228,89	132,94	129,97	115,32	88,21	87,09	91,29	43,57	24,86	-
Alcalinidade (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	48,31	96,88	42,44	69,44	51,44	39,5	41,75	46,5	18,75	11,63	-
Nitrato (mg L ⁻¹ de N)	0,41	0,61	0,79	0,28	0,32	0,95	0,84	0,14	0,36	0,71	10
Nitrito (mg/L de N)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	1
Nitrogênio amoniacal (mg L ⁻¹ de N(NH ₃))	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	1,5
Nitrogênio orgânico (mg L ⁻¹ de N(NH ₃))	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	-
DQO (mg L ⁻¹ de O ₂)	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	-
DBO (mg L ⁻¹ de O ₂)	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	-
Fosfato (mg L ⁻¹ de P(PO ₄) ₃)	<0,005*	<0,005*	<0,005*	<0,005*	<0,005*	<0,005*	<0,005*	<0,005*	<0,005*	<0,005*	-
Sulfato (mg L ⁻¹ de SO ₄ ⁻²)	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	250
Turbidez (UNT)	0,15	0,15	0,13	0,12	0,1	0,08	0,12	0,07	0,1	0,08	5
Atrazina (mg L ⁻¹)	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,002*	0,002
Diuron (mg L ⁻¹)	<0,09*	<0,09*	<0,09*	<0,09*	<0,09*	<0,09*	<0,09*	<0,09*	<0,09*	<0,09*	0,09
Coliformes totais e <i>E. coli</i>	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente em 100 mL

Parâmetro em **negrito** ultrapassou o valor máximo permitido pela legislação brasileira.

¹ Valores permitidos pela legislação brasileira - Ministério da Saúde (Brasil, 2011).

- Parâmetros não legislados.

* Valores abaixo do limite de detecção do método.

Observa-se na Tabela 5.2 que em todos os poços analisados as concentrações de nitrito, nitrogênio amoniacal, nitrogênio orgânico, DQO, DBO, fosfato, atrazina e diuron ficaram abaixo do limite de detecção do método utilizado, sendo este menor do que o valor máximo permitido pela legislação brasileira. Além disso, não foi verificada a presença de coliformes totais e *E. coli*, atendendo o recomendado pela legislação brasileira para água potável.

Na Tabela 5.1 é possível observar que, com exceção do pH e da temperatura, o coeficiente de variação apresentou valores elevados, o que indica a falta de homogeneidade dos parâmetros avaliados dos pontos amostrados. A condutividade apresentou uma variabilidade espacial alta, com um valor mínimo de $15 \mu\text{S cm}^{-1}$, ponto 10 (Linha Acaray), e um valor máximo de $434 \mu\text{S cm}^{-1}$, ponto 3 (Vila Ipiranga). Segundo Athayde *et. al.* (2012) valores elevados de condutividade elétrica indicam riscos potenciais de contaminação de sódio e salinidade. A alcalinidade também apresentou coeficiente de variação elevado, com um valor mínimo de $8,00 \text{ mg L}^{-1}$ de CaCO_3 no ponto 10 e um valor máximo de $102,00 \text{ mg L}^{-1}$ de CaCO_3 no ponto 2 (Cerro da Lola). A condutividade e a alcalinidade estão diretamente relacionadas, uma vez que os sais presentes na água influenciam no valor da condutividade. Avaliando a Tabela 5.2 é possível visualizar melhor esta ligação, onde observa-se que, o maior valor médio da condutividade e da alcalinidade são para o ponto 02 e o menor valor médio destes parâmetros são para o ponto 10.

Pela análise da Tabela 5.2, é possível observar que a média do pH no ponto 4 ficou acima do previsto pela legislação brasileira. De Pauli (2014) também observou pHs elevados para o ponto 4 no período em que realizou o monitoramento dos mesmos poços (novembro de 2012 a outubro de 2013). Segundo Mocellin & Ferreira (2009), o Sistema Aquífero Guarani possui características mais básicas, o que pode influenciar os valores de pH do Sistema Aquífero Serra Geral. O ponto 2, em alguns meses de monitoramento, também apresentou valores de pH acima do recomendado pela legislação brasileira (ver apêndice B, Figura B. 1).

5.1.2 Análises dos elementos traços das águas subterrâneas monitoradas

Com os resultados das análises dos elementos traços foi realizada a média de cada parâmetro para os dezesseis meses de monitoramento, conforme pode ser visualizado na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 Médias dos valores dos elementos traços (mg L⁻¹) do monitoramento mensal da qualidade da água no período de março/2014 a junho/2015.

	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09	P10	BR ¹
Cl	<0,06*	<0,08*	<0,06*	<0,09*	<0,09*	<0,07*	<0,08*	<0,06*	0,17±0,21	<0,05*	-
K	1,33±1,11	0,63±0,33	1,72±0,91	2,01±1,54	1,09±0,21	2,45±1,15	1,55±0,55	1,51±1,01	1,22±0,90	1,20±1,17	-
Ca	15,91±4,22	4,72±1,91	11,97±2,42	5,88±3,5	15,36±11,1	10,28±1,20	10,44±2,75	5,15±1,68	6,27±1,33	7,59±4,42	-
Ti	0,28±0,43	0,04±0,03	0,14±0,26	0,07±0,05	0,06±0,05	0,05±0,05	0,04±0,06	0,04±0,07	0,06±0,05	0,19±0,20	-
V	0,02±0,02	0,11±0,01	0,01±0,01	0,07±0,04	0,04±0,05	0,01±0,01	0,01±0,01	0,02±0,02	<0,005*	0,01±0,004	-
Cr	0,02±0,02	0,01±0,01	0,01±0,01	0,01±0,01	0,02±0,05	0,02±0,03	0,01±0,01	0,03±0,06	0,01±0,01	0,01±0,01	0,05
Mn	0,01±0,02	0,01±0,01	0,01±0,01	0,02±0,05	0,02±0,05	0,01±0,02	0,01±0,005	0,01±0,01	0,01±0,02	0,01±0,004	0,1
Fe	0,21±0,12	0,15±0,10	0,25±0,22	0,24±0,31	0,16±0,09	0,13±0,15	0,18±0,11	0,21±0,11	0,19±0,01	0,31±0,21	0,3
Co	<0,004*	<0,004*	<0,003*	<0,003*	<0,002*	<0,003*	<0,003*	<0,004*	<0,002*	<0,003*	-
Ni	0,01±0,006	0,01±0,004	0,01±0,01	0,02±0,01	0,02±0,05	0,01±0,01	0,01±0,01	0,01±0,01	<0,005*	0,01±0,01	0,07
Cu	0,01±0,01	0,01±0,01	0,03±0,06	0,01±0,01	0,04±0,06	0,01±0,01	0,01±0,01	0,02±0,01	0,02±0,01	0,01±0,01	2
Zn	0,06±0,04	0,04±0,02	0,05±0,02	0,14±0,10	0,05±0,03	0,04±0,03	0,06±0,04	0,04±0,03	0,09±0,1	0,08±0,04	5
As	<0,001*	<0,001*	<0,001*	<0,001*	<0,001*	<0,001*	<0,001*	<0,001*	<0,001*	<0,002*	0,01
Se	<0,001*	<0,003*	<0,003*	<0,002*	<0,001*	<0,001*	<0,002*	<0,003*	<0,001*	<0,002*	0,01
Br	0,01±0,02	0,02±0,04	0,02±0,04	0,03±0,06	0,01±0,02	0,01±0,004	0,03±0,06	0,01±0,01	0,19±0,64	0,02±0,03	-
Pb	<0,002*	<0,004*	<0,003*	<0,003*	0,02±0,07	<0,003*	<0,004*	<0,003*	<0,001*	<0,002*	0,01

Parâmetro em **negrito** ultrapassou o valor máximo permitido pela legislação brasileira.

¹ Valores permitidos pela legislação brasileira - Ministério da Saúde (Brasil, 2011).

- Parâmetros não legislados.

* Valores abaixo do limite de detecção do equipamento.

Verifica-se que no ponto 10 (Vila Acaray) a média da concentração de ferro se mostrou superior ao máximo permitido pela legislação brasileira, entretanto, em todos os pontos de coleta, em pelo menos um mês, o ferro esteve acima do máximo permitido (ver apêndice B, Figuras B. 7 e B. 8). Justen *et al.* (2012) também observaram concentrações de ferro acima do permitido no aquífero Serra Geral na região oeste do Paraná. Segundo Ityel (2011) o ferro representa 5% da composição das rochas, e devido aos intemperismos das rochas parte desse ferro passa para o solo e conseqüentemente para as águas subterrâneas (CHATURVEDI & DAVE, 2012). De acordo com o mapa elaborado por meio de um estudo geoquímico multielementar (Figura 5.1), realizado pela MINEROPAR (2005), o município de Toledo-PR, localizado nas coordenadas 233227,49 leste (m) e 7271809,29 norte (m), apresenta cerca de 20% do óxido de ferro na composição do solo (equivalente à 139888 ppm de Fe). A média de óxido de ferro no solo no Terceiro Planalto do Paraná, onde o município de Toledo-PR está localizado, é de 20,15%, estando acima da média calculada para o estado do Paraná, que é de 15,05% de óxido de ferro (MINEROPAR, 2005). A presença de ferro no solo da região estudada é um indicativo de que esta pode ser a origem deste elemento nas águas subterrâneas.

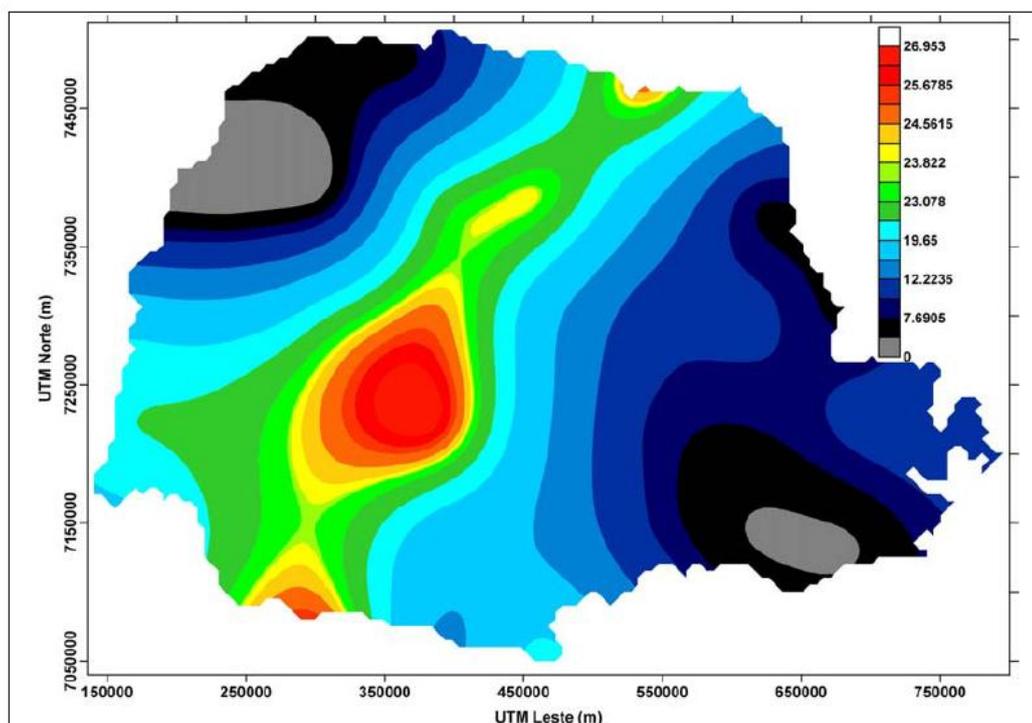


Figura 5.1 Mapa de distribuição do Fe_2O_3 (%) nas 43 amostras de solo no estado do Paraná (MINEROPAR, 2005).

O ponto 05 (Vila Rural Alto Espigão) apresentou valor médio da concentração de chumbo acima do permitido pela legislação brasileira. Nos pontos 02, 03 e 06 também foi observado em alguns meses a presença de chumbo acima do máximo permitido pela legislação (ver apêndice B, Figuras B. 9 e B. 10). Um mapa geoquímico multielementar produzido pela MINEROPAR (2005) mostra uma quantidade de cerca de 28 ppm de chumbo no solo da região de Toledo-PR, o que poderia explicar a sua presença nas águas subterrâneas da região (Figura 5.2).

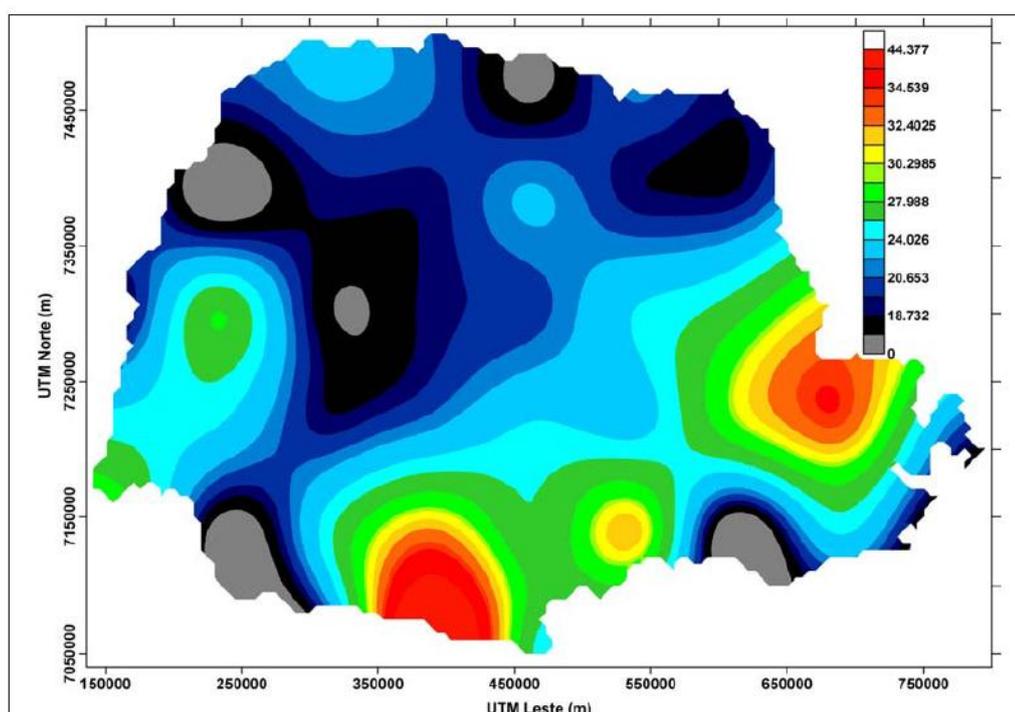


Figura 5.2 Mapa da distribuição de Pb (ppm) nas 43 amostras de solo no estado do Paraná (MINEROPAR, 2005).

Observa-se na Tabela 5.3 que, com exceção do ponto 09, todos os pontos de coleta apresentaram vanádio na composição da água. O vanádio não é um parâmetro legislado pelo Ministério da Saúde (Brasil, 2011), porém a resolução CONAMA 396 (BRASIL, 2008) não permite valores acima de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ de vanádio para águas subterrâneas utilizadas para consumo humano. De acordo com essa legislação, os pontos 01, 02, 04, 05 e 08 estariam em desconformidade, pois, em pelo menos um mês de coleta a concentração de vanádio apresentou valor acima de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ (ver apêndice B, Figuras B. 5 e B. 6). Porém, existem estudos que mostram possíveis benefícios do vanádio ao organismo humano, como combate ao

câncer e diabetes (BISHAYEE *et al.*, 2010; THOMPSON *et al.*, 2009; KIMURA *et al.*, 2006). Entretanto, apesar de trazer benefícios, somente o consumo da água com vanádio não é o suficiente para o tratamento da diabetes *mellitus* quando testado em ratos, apenas há a melhora de alguns sintomas (KIMURA *et al.*, 2006). No distrito de Novo Sobradinho, que fica no município de Toledo-PR, está localizado o poço que é a fonte da água mineral da marca Sferriê, a principal característica dessa água é que em sua composição possui cerca de 0,35 mg L⁻¹ de vanádio (SFERRIÊ, 2015). O ponto 02, foi o que apresentou o maior valor máximo de vanádio na composição da água (0,17 mg L⁻¹), está localizado nas proximidade de Novo Sobradinho. O ponto 04 também está localizado próximo à Novo sobradinho e apresentou concentrações elevadas de vanádio em praticamente todo o período de monitoramento.

A Tabela 5.4 mostra a estatística descritiva do monitoramento elementar.

Tabela 5.4 Estatística descritiva do monitoramento dos elementos traços da qualidade da água entre os meses de março de 2014 e junho de 2015.

	\bar{X}	Md	Min	Max	s^2	σ	CV	BR ¹
Cl	0,08	0,05	<0,06*	0,78	0,009	0,096	120	-
K	1,46	1,09	0,02	5,98	1,14	1,06	72	-
Ca	9,35	8,87	1,495000	55,18	34,20	5,85	62	-
Ti	0,09	0,04	<0,008*	1,35	0,03	0,19	211	-
V	0,03	0,01	<0,006*	0,17	0,001	0,038	127	-
Cr	0,012	0,008	<0,005*	0,10	0,0002	0,014	117	0,05
Mn	0,01	0,004	<0,001*	0,09	0,0002	0,01	100	0,1
Fe	0,20	0,18	0,01	1,34	0,03	0,17	85	0,3
Co	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,002*	-
Ni	0,01	0,006	<0,003*	0,05	0,0001	0,01	100	0,07
Cu	0,02	0,01	<0,003*	0,23	0,0006	0,02	100	2
Zn	0,06	0,05	<0,002*	0,38	0,004	0,06	100	5
As	<0,001*	<0,001*	<0,001*	<0,001*	<0,001*	<0,001*	<0,001*	0,01
Se	<0,001*	<0,001*	<0,001*	<0,001*	<0,001*	<0,001*	<0,001*	0,01
Br	0,04	0,006	<0,001*	2,59	0,04	0,21	525	-
Pb	0,004	0,0015	<0,001*	0,19	0,0002	0,02	500	0,01

Parâmetros em **negrito** ultrapassaram os valores máximos permitidos pela legislação brasileira.

¹ Valores permitidos pela legislação brasileira - Ministério da Saúde (Brasil, 2011).

* Valores abaixo do limite de detecção do equipamento.

Nota-se que, em geral, os valores dos coeficiente de variação foram elevados, indicando a falta de homogeneidade espacial dos elementos avaliados. Observa-se que nenhum elemento apresentou a média acima do valor máximo permitido pela legislação brasileira, entretanto, os elementos Cr, Fe e Pb apresentaram o valor máximo de concentração acima do permitido pela legislação, a variação mensal destes elementos está apresentada no apêndice B. Concentrações elevadas de metais nas águas são preocupantes, pois estes elementos possuem característica de biocumulação, assim, mesmo que estejam em desconformidade com a legislação em apenas alguns meses podem apresentar riscos à saúde.

Normalmente águas subterrâneas contaminadas com cromo são decorrentes de ações antrópicas, ligadas as atividades como indústrias de metal e de tratamento de madeira, curtumes, mineração e processos de beneficiamento do metal (MARCOLAN *et al.*, 2008). No entanto, não há indústrias similares nas proximidades dos poços onde foi realizado o monitoramento. Desta forma, mesmo que rara, a presença de cromo nas águas pode ser de origem natural, uma vez que, um estudo realizado pela MINEROPAR (2005) detectou cromo nas rochas da região de Toledo-PR.

5.1.3 Balanço hídrico climatológico

A Figura 5.3 mostra o balanço hídrico climatológico para o município de Toledo-PR no período de março de 2014 a junho de 2015. Observa-se que, neste período, não houve deficiência hídrica e verificou-se excedente hídrico em todos os meses, o que acarretou na reposição hídrica nos meses de maio, julho, agosto e outubro de 2014 e janeiro, março e junho de 2015. A percolação dos excedentes hídricos pode provocar o arraste de componentes presentes no solo e nas rochas, causando alterações na composição das águas subterrâneas.

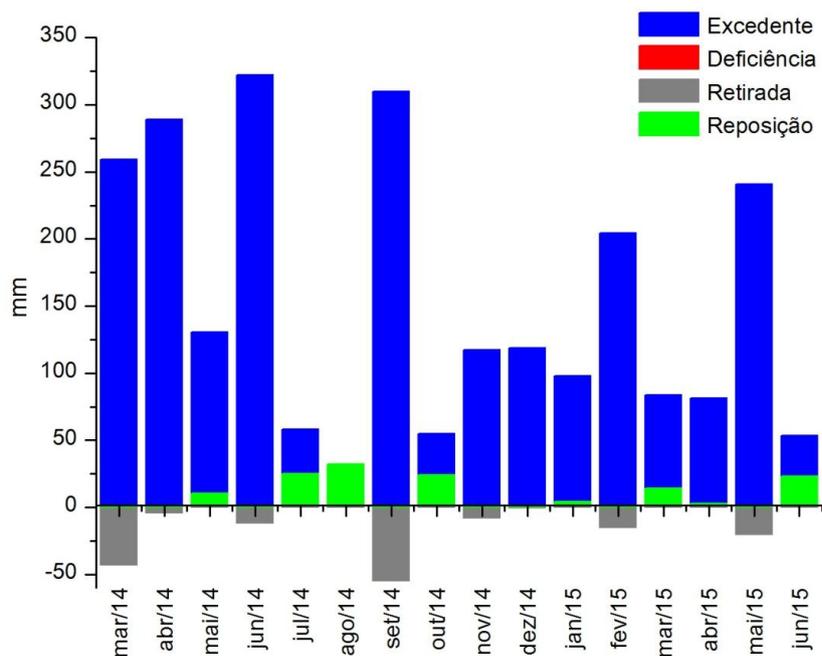


Figura 5.3 Balanço hídrico climatológico para o município de Toledo-PR no período de março de 2014 a junho de 2015.

A Figura 5.4 (a) e (b) mostra os gráficos que relacionam o excedente e a reposição hídricos com o ferro encontrado no ponto 10 e com o chumbo encontrado no ponto 05, respectivamente. Estes pontos apresentaram a concentração média de ferro e chumbo acima do máximo previsto pela legislação brasileira para água potável, conforme foi apresentado na sessão 5.1.2. É possível verificar que a concentração de ferro esteve acima do permitido para água potável nos meses de março, junho, setembro e novembro de 2014 e em fevereiro e junho de 2015. Já o chumbo esteve em desacordo com a legislação nos meses de abril e dezembro de 2014. Nota-se que as concentrações mais elevadas destes elementos ocorreram, de forma geral, após períodos onde houve reposição hídrica, o que sugere que a presença de ferro e chumbo nas águas subterrâneas pode estar relacionada com percolação das águas das chuvas. Na Tabela 4.2 (sessão 4.1.2) foram apresentadas algumas características dos locais de coleta das amostras de água, onde verifica-se que o ponto 05 está localizado a uma distância de 150 m da fossa séptica e de 200 m do chiqueiro e o ponto 10 está localizado a uma distância de 50 m da fossa séptica e de 200 m da lavoura. Talvez essa proximidade dos poços de possíveis fontes de contaminação pode ter influenciado na presença de ferro e chumbo acima do valor máximo permitido pela legislação brasileira.

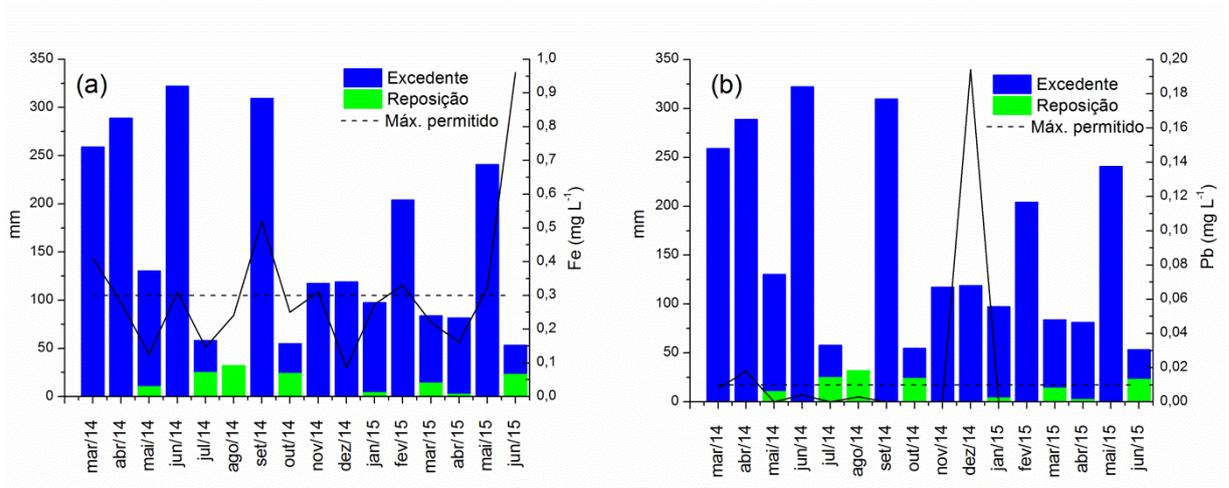


Figura 5.4 Gráfico que relaciona o excedente e a reposição hídricos com o (a) ferro encontrado no ponto 10 e (b) chumbo encontrado no ponto 05 no período do monitoramento das águas subterrâneas.

5.1.4 Correlação de Spearman

Foi realizado o teste de *Shapiro-Wilk* com os dados físico-químicos e elementares e verificou-se que as variáveis não seguem uma distribuição normal. Desta forma, deve-se utilizar um método de correlação não paramétrico, o método utilizado foi a correlação de *Spearman*. As Tabelas 5.5 e 5.6 mostram os valores dos coeficientes de correlação para os dados físico-químicos e elementares a um nível de confiança de 95%, respectivamente.

Tabela 5.5 Coeficientes de correlação de *Spearman* significativos a um nível de confiança de 95% para os dados físico-químicos da água.

	Temp.	pH	OD	Cond.	Alcal.	Nitrato	Turb.
Temp.	1,00						
pH		1,00					
OD		-0,44	1,00				
Cond.		0,63	-0,41	1,00			
Alcal.	-0,18	0,73	-0,25	0,77	1,00		
Nitrato					-0,17	1,00	
Turb.		0,22		0,53	0,38		1,00

Parâmetros em **negrito** apresentaram correlação moderada.

Tabela 5.6 Coeficientes de correlação de *Spearman* significativos a um nível de confiança de 95% para os dados elementares da água.

	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Pb
Cl	1,00															
K		1,00														
Ca			1,00													
Ti				1,00												
V					1,00											
Cr					0,21	1,00										
Mn						0,36	1,00									
Fe				0,25				1,00								
Co									1,00							
Ni		0,18			0,21					1,00						
Cu					-0,18		0,18	0,34		0,16	1,00					
Zn		0,31		0,22			-0,21	0,34				1,00				
As													1,00			
Se														1,00		
Br		0,18													1,00	
Pb																1,00

O coeficiente de correlação pode ser classificado da seguinte maneira (SCHMIDT, 1975): desprezível de 0,00 até 0,29; baixo de 0,30 até 0,49; moderado de 0,50 até 0,79; alto de 0,80 até 0,99 e perfeito igual a 1,00.

De acordo com essa classificação, observa-se na Tabela 5.5, que pH/conductividade, pH/alcalinidade, condutividade/alcalinidade e condutividade/turbidez apresentaram coeficientes de correlação moderados. Essas correlações podem ser atribuídas devido ao fato da alcalinidade ser dada principalmente pela presença de carbonatos e bicarbonatos. Estes sais e seus íons causam um aumento na condutividade elétrica e podem aumentar a turbidez da água (WRUBLACK *et al.*, 2013). A alcalinidade também é responsável por manter o pH da água.

Para os parâmetros elementares (Tabela 5.6), os coeficientes de correlação foram desprezíveis ou baixos, o que significa dizer que a presença destes elementos nas águas subterrâneas analisadas não possuem inter-relação.

5.1.5 Análise de agrupamentos - *Cluster*

O dendograma, representado na Figura 5.5, mostra a ordem de agrupamento dos pontos de coleta de amostra de água subterrânea.

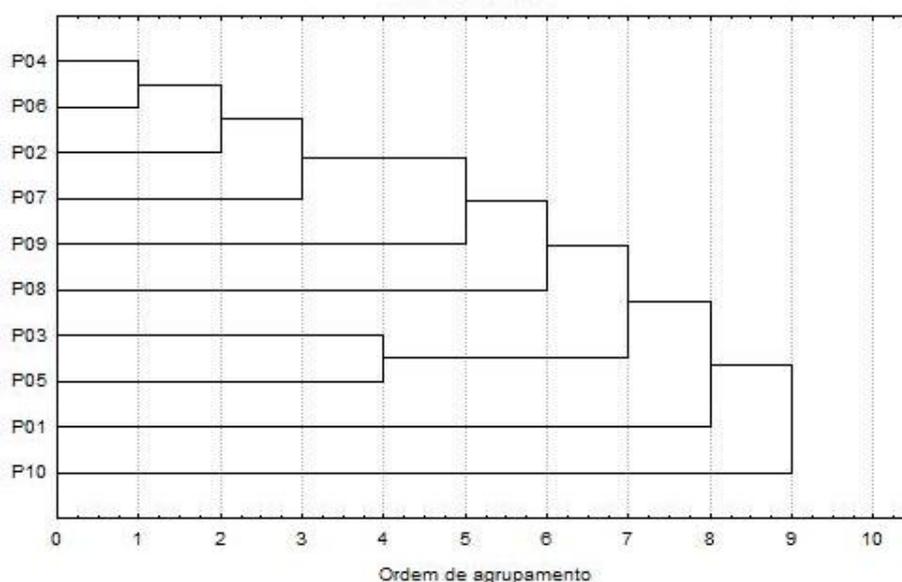


Figura 5.5 Dendograma de agrupamentos dos poços de coleta de água no município de Toledo – PR, utilizando distância Euclidiana e Ligação centróide.

A Tabela 5.7 mostra a matriz do cronograma de fusão, onde verifica-se que a menor distância de ligação foi entre os pontos 02, 04, 06 e 07, indicando que esses pontos apresentam características físico-químicas os mais similares. Esta similaridade deve-se, possivelmente, à formação geológica do local, que pode ter influenciado nas características análogas da qualidade físico-química da água.

Tabela 5.7 Matriz do cronograma de fusão fornecida pelo *software* Statistica®.

Distância	Obj.									
2,71	P04	P06								
2,84	P02	P04	P06							
2,55	P02	P04	P06	P07						
3,37	P03	P05								
4,07	P02	P04	P06	P07	P09					
4,04	P02	P04	P06	P07	P09	P08				
4,88	P02	P04	P06	P07	P09	P08	P03	P05		
5,77	P01	P02	P04	P06	P07	P09	P08	P03	P05	
6,75	P01	P02	P04	P06	P07	P09	P08	P03	P05	P10

Para verificar a veracidade do dendograma, construiu-se a matriz cofenética e fez-se a sua correlação com a matriz de distâncias, representadas nas Tabelas 5.8 e 5.9, respectivamente.

Tabela 5.8 Matriz cofenética construída a partir da Tabela 5.7.

	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09	P10
P01										
P02	5,77									
P03	5,77	4,88								
P04	5,77	2,84	4,88							
P05	5,77	4,88	3,37	4,88						
P06	5,77	2,84	4,88	2,71	4,88					
P07	5,77	2,55	4,88	2,55	4,88	2,55				
P08	5,77	4,04	4,88	4,04	4,88	4,04	4,04			
P09	5,77	4,07	4,88	4,07	4,88	4,07	4,07	4,04		
P10	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75	

Tabela 5.9 Matriz de distâncias dos dados padronizados, fornecida pelo *software Statistica®*, utilizando a distância euclidiana.

	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09	P10
P01										
P02	6,46									
P03	9,45	7,99								
P04	7,17	3,07	6,6							
P05	9,20	6,91	3,4	5,61						
P06	6,12	3,98	5,9	2,72	5,03					
P07	6,22	3,52	7,9	3,75	6,26	3,63				
P08	7,60	6,43	8,6	5,39	6,96	4,80	5,23			
P09	7,69	6,26	8,5	5,77	7,00	4,62	4,75	5,79		
P10	9,89	9,90	10,4	9,37	9,72	7,91	8,35	8,98	5,36	

A correlação calculada entre as duas matrizes foi de 0,84, indicando que o dendograma é confiável para verificar a similaridade entre os dados. Pois, segundo Romesburg (2004), correlações cofenéticas acima de 0,80 são indicadores de que o dendograma não possui grandes distorções dos dados. Assim, verifica-se que os pontos 02, 04, 06 e 07 possuem características físico-químicas mais similares, as quais podem ser atribuídas, principalmente, à formação geoquímica da região uma vez que estes pontos de coleta encontram-se próximos geograficamente. Outro fator que pode ter contribuído para tal similaridade é que os pontos 02, 04, 06 e 07 estão localizados, em geral, nas regiões de menores altitudes (ver Tabela 4.1, sessão 4.1.1), desta forma, a percolação da água da chuva pode ter influenciado nas características físico-químicas das águas. Dentre os parâmetros analisados, o oxigênio dissolvido, condutividade elétrica e a alcalinidade, seguiram a mesma tendência nos pontos 02, 04, 06 e 07, ou seja, os seus valores aumentaram ou diminuiram nos mesmos meses do monitoramento (ver apêndice B, Figura B. 11).

5.1.6 Análise de componentes principais - ACP

A análise de componentes principais (ACP) dos parâmetros físico-químicos e elementares da água monitorada explicou 54,35% da variação da qualidade da água. Os valores fatoriais atribuídos a cada componente bem como a porcentagem total da variância explicada para cada componente pode ser observada

na Tabela 5.10.

As três primeiras componentes explicaram, respectivamente, 28,23, 13,33 e 12,79% da variância total, acumulando 54,35% das informações contidas nas dez dimensões. Para verificar a consistência geral dos dados foi utilizado o critério de Kaiser-Meyer-Olkin (KMO), utilizando a análise fatorial, onde fatores iguais ou menores que 0,5 indicam que a correlação entre as variáveis é fraca, enquanto que valores maiores que 0,5 indicam que os dados estão bem correlacionados.

Tabela 5.10 Valores próprio e variância para cada componente.

Comp.	Valor próprio	% total de var.	Valor próp. acum.	% acumulada
1	2,822884	28,22884	2,82288	28,2288
2	1,333563	13,33563	4,15645	41,5645
3	1,278726	12,78726	5,43517	54,3517
4	1,129206	11,29206	6,56438	65,6438
5	0,934218	9,34218	7,49860	74,9860
6	0,877329	8,77329	8,37593	83,7593
7	0,657289	6,57289	9,03321	90,3321
8	0,484694	4,84694	9,51791	95,1791
9	0,362033	3,62033	9,87994	98,7994
10	0,120058	1,20058	10,00000	100,0000

A Tabela 5.11 apresenta os valores dos escores fatorial para as componentes 1, 2 e 3. Esses fatores expressam a relação entre as variáveis e permite a identificação das variáveis com maior correlação em cada eixo.

No eixo principal, as variáveis pH, OD, condutividade elétrica, alcalinidade e turbidez apresentaram escores maiores que 0,5, indicando que essas variáveis são as mais significativas na definição da qualidade da água dos poços deste trabalho, representando a maior variabilidade dos dados. Pela correlação de *Spearman* (sessão 5.1.4) foi verificado que houve correlação moderada entre essas variáveis, fortalecendo ainda mais a ideia de que as mesmas podem ser utilizadas na caracterização da qualidade das águas subterrâneas do aquífero Serra Geral na região rural de Toledo-PR.

No fator 1, a elevada correlação negativa entre pH, condutividade elétrica, alcalinidade e turbidez indicam que esses parâmetros estão diretamente

relacionados, estando também de acordo com os resultados obtidos pela correlação de *Spearman*. Este fenômeno deve-se ao fato da alcalinidade ser dada principalmente pela presença dos íons de carbonatos e bicarbonatos, esses íons e os seus sais são capazes de conduzir corrente elétrica, aumentando assim a condutividade elétrica da água.

Tabela 5.11 Matriz de correlação entre as variáveis originais e as componentes principais.

Variáveis	Fator 1	Fator 2	Fator 3
K	0,157732	-0,261680	-0,078038
Ca	0,000486	-0,544226	0,571851
Fe	-0,028824	-0,715571	-0,289693
Temperatura	0,261104	0,066625	0,122724
pH	-0,800806	0,058921	-0,362948
OD	0,513406	0,578692	0,168790
Cond. elétrica	-0,839290	-0,078039	0,245984
Alcalinidade	-0,862052	0,324361	0,007504
Nitrato	0,180730	-0,016456	0,601372
Turbidez	-0,586443	0,049977	0,514008
% variância	28,22884	13,33563	12,78726
% variância acumulada	28,2288	41,5645	54,3517

Parâmetros em **negrito** são parâmetros que estão bem correlacionados.

5.1.7 Análise da coleta de sedimentos do solo da perfuração de um poço de água subterrânea

A Tabela 5.12 apresenta a concentração elementar dos sedimentos do solo em diferentes profundidades da perfuração do poço. Verifica-se que nos sedimentos do solo a maioria dos elementos apresentaram valores de concentração elevados, em especial o Al, K, Ca, Ti, Mn e Fe. Possivelmente, estes elementos são originários da formação geológica do local, que é dada por rochas magmáticas basálticas. Os elementos químicos mais abundantes neste tipo de rocha são o silício e o oxigênio, mas também são importantes o alumínio, ferro, cálcio, sódio, potássio, magnésio e titânio. Observa-se a presença de chumbo nos sedimentos, o que pode ser uma explicação para o seu aparecimento nas águas subterrâneas (sessão 5.1.2).

Tabela 5.12 Concentração elementar (mg kg⁻¹) dos sedimentos do solo da perfuração do poço.

Elemento	Profundidade (m)																
	4,5	9	13,5	18	22,5	27	31,5	36	40,5	45	49,5	54	67,5	72	76,5	81	85,5
Al	56899	51543	44389	36312	14534	22745	29529	17933	26251	30026	24737	27128	21928	18569	38032	20126	21817
K	393	252	750	1662	2523	7626	2093	2762	4413	4795	3587	3209	5767	4738	9824	4583	2949
Ca	133	210	877	8219	31907	43833	27986	24015	41012	17009	32513	15174	32291	25251	58053	53296	78318
Ti	17212	8146	6195	8537	7387	7856	8197	4872	7443	10112	8777	8577	13920	9994	15136	7328	8764
V	271	190	164	234	177	154	206	113	233	193	213	180	544	368	532	227	347
Cr	131	58	52	43	25	48	34	25	35	47	35	54	67	44	99	39	51
Mn	734	764	1004	1116	557	911	836	665	884	1446	1165	1391	1499	892	1881	1084	1402
Fe	99691	95001	96261	79949	44035	62854	61992	42675	74478	81798	66317	74064	96976	62969	129766	55062	72461
Ni	53	33	34	25	11	23	20	12	19	28	19	29	25	20	44	18	25
Cu	252	361	282	259	156	208	208	203	214	210	208	222	267	182	298	156	186
Zn	75	110	124	109	74	107	97	76	86	103	88	124	131	96	156	82	93
Br	20	17	12	15	2	27	14	4	3	7	4	5	18	21	21	3	<1,03*
Sr	12	5	14	80	174	203	152	202	314	282	266	203	221	169	330	333	413
Ba	48	75	149	80	8	53	67	41	11	44	11	<5*	<5*	<5*	<5*	19	<5*
Pb	272	260	312	242	55	79	161	65	35	126	80	60	132	128	170	82	129

* Valores abaixo do limite de detecção do equipamento.

A morfologia do sedimento de diferentes profundidades (4,5 m, 49,5 m e 76,5 m) foi avaliada por imagens microscópicas de alta resolução, ampliadas em 2000 vezes, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Tescan, Vega 3), apresentadas na Figura 5.6. Esta técnica acoplada a um sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) (Oxford, Penta FET Precision) permitiu a avaliação semiquantitativa da composição química em regiões definidas da amostra (Tabela 5.13).

Pela análise da Figura 5.6 observa-se que os sedimentos são não porosos, estando de acordo com as características da formação rochosa local, onde as águas subterrâneas são armazenadas nas fissuras/fraturas das rochas.

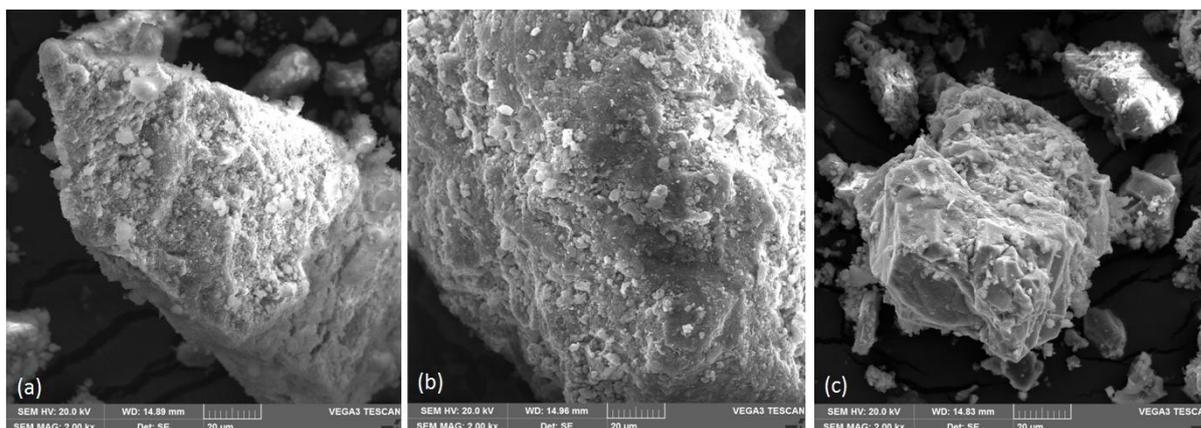


Figura 5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos sedimentos ampliadas em 2000 vezes para as profundidades de (a) 4,5 m; (b) 49,5 m e (c) 76,5 m.

Verificou-se pela análise de EDX (Tabela 5.13) que a composição química dos sedimentos apresentou os elementos característicos das rochas magmáticas basálticas, que formam o aquífero Serra Geral, tais como O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti e Fe. Como a EDX é uma técnica semiquantitativa foi verificado somente os principais componentes dos sedimentos.

Tabela 5.13 Análise química do sedimento obtida por EDX.

Elemento	Profundidade (m)		
	4,5	49,5	76,5
O (%)	59	45	43
Na (%)	0	0,65	0,88
Mg (%)	0	2,55	0,74
Al (%)	16	8	6,9
Si (%)	13	23	14
K (%)	0	0,8	0,68
Ca (%)	0	2,5	4,9
Ti (%)	1	1,5	2,9
Fe (%)	11	16	26
Total (%)	100	100	100

A composição elementar da água do poço perfurado é apresentada na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 Concentração elementar da água a 49,5 m de profundidade.

Elemento	Concentração (mg L ⁻¹)	BR ¹
K	0,67±0,15	-
Ca	6,39±0,13	-
Ti	0,06±0,02	-
V	<0,005*	-
Cr	<0,20*	0,05
Mn	<0,02*	0,1
Fe	0,11±0,04	0,3
Ni	<0,009*	0,07
Cu	<0,008*	2
Zn	0,11±0,04	5
Br	<0,005*	-
Sr	0,04±6 10 ⁻⁴	-
Ba	<0,07*	-
Pb	<0,001*	0,01

¹Ministério da Saúde (Brasil, 2011)

* Valores abaixo do limite de detecção do equipamento.

Nota-se que, apesar das concentrações elementares dos sedimentos serem elevadas, as concentrações elementares da água são baixas e estão de acordo com o previsto pela legislação brasileira para água potável.

5.1.8 Considerações finais do monitoramento das águas subterrâneas

Nesta etapa do trabalho foi realizado o monitoramento das águas subterrâneas do aquífero Serra Geral, localizadas na região rural de Toledo-PR, no período de março de 2014 a junho de 2015.

Dentre os parâmetros físico-químicos analisados verificou-se que somente o pH do ponto 04 (Linha São Paulo) ficou ligeiramente acima do permitido pela legislação brasileira para água potável. Esta característica mais básica pode ter sido influenciada pelo Sistema Aquífero Guarani que possui valores de pH mais elevados.

Em todos os pontos analisados, em pelo menos um mês de coleta, o Fe apresentou valor acima do máximo permitido para água potável. O ponto 05 (Vila Rural Alto Espigão) apresentou valor médio da concentração de chumbo acima do permitido pela legislação brasileira. Nos pontos 02, 03 e 06 (Cerro da Lola, Vila Ipiranga e Novo Sarandi, respectivamente) também foi observado em alguns meses a presença de chumbo acima do máximo permitido. A presença destes elementos nas águas subterrâneas pode ser proveniente da formação geoquímica do solo e das rochas locais, uma vez que o estudo elementar dos sedimentos da perfuração de um poço na região do monitoramento apresentou ferro e chumbo, entre outros elementos, em sua composição.

Com o balanço hídrico climatológico verificou-se que durante todo o período de monitoramento houve excedente hídrico, o que acarretou na reposição hídrica em alguns meses. Observou-se que as maiores concentrações de ferro e chumbo nas águas ocorreu após períodos onde houve reposição hídrica, o que sugere que esses elementos podem ter sido arrastados pela percolação das águas das chuvas.

Foi realizada a análise de agrupamentos e constatou-se que os pontos 02, 04, 06 e 07 (Cerro da Lola, Vila Ipiranga, Novo Sarandi e Boa Vista, respectivamente) são os mais similares e as suas características físico-químicas análogas podem ser atribuídas à composição das rochas do local. Pela ACP concluiu-se que os

parâmetros pH, OD, condutividade elétrica, alcalinidade e turbidez são os que representam a maior variabilidade dos parâmetros analisados.

A realização do monitoramento possibilitou conhecer a qualidade da água utilizada pela população rural do município de Toledo-PR, proveniente do aquífero Serra Geral. Os resultados mostraram que, em alguns pontos, os elementos ferro e chumbo apresentaram valores de concentrações acima do permitido pela legislação brasileira para água potável (Portaria nº 2914 de 2011 do Ministério da Saúde). Os quais podem ser originários da composição geoquímica do solo/rocha local. Dessa forma, é necessário que seja feito um tratamento prévio da água para a sua utilização. Assim, a próxima etapa desta pesquisa focou na realização do estudo do processo de adsorção dos íons ferro e chumbo.

5.2 Resultados e discussão do estudo da adsorção dos íons Fe^{3+} e Pb^{2+}

5.2.1 Efeito do pH da solução

A capacidade de remoção dos íons metálicos foi avaliada com temperatura e velocidade de agitação controladas em 30°C e 100 rpm, respectivamente. A faixa de pH avaliada foi de 1 a 4, pHs mais elevados não foram testados devido à precipitação dos íons Fe^{3+} a partir do pH 5. Os adsorventes testados foram carvão ativado animal puro (CA), carvão ativado vegetal impregnado com Ag 0,08 % e Cu 0,08% em massa (CV) e a resina catiônica Supergel™ SGC 650H (SGC650H). Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 Capacidade de adsorção dos íons Fe^{3+} e Pb^{2+} em função do pH.

pH	Capacidade de adsorção (meq g^{-1})					
	CA		CV		SGC650H	
	Fe^{3+}	Pb^{2+}	Fe^{3+}	Pb^{2+}	Fe^{3+}	Pb^{2+}
1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,1 ± 0,1	1,3 ± 0,2	0,4 ± 0,1
2	1,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,6 ± 0,1	2,4 ± 0,1	3,4 ± 0,1
3	2,1 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,0 ± 0,0	5,0 ± 0,1	3,8 ± 0,1
4	1,7 ± 0,2	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,3	0,0 ± 0,0	3,3 ± 0,4	4,0 ± 0,03

Ao variar o pH da solução, a superfície do adsorvente pode ficar positiva ou negativamente carregada, favorecendo a remoção de Fe^{3+} e Pb^{2+} numa faixa estreita de pH (GARG *et al.*, 2008). Em pH igual a 1 observou-se a menor capacidade de remoção tanto de Fe^{3+} como de Pb^{2+} (Tabela 5.15), isso pode ter ocorrido devido à competição dos íons H^+ com os íons metálicos pelos sítios ativos do adsorvente (MOHAN; SINGH, 2002; SOLIMAN; AHMED; FADL, 2011).

Pela análise da Tabela 5.15, verificou-se que o adsorvente SGC650H foi o que apresentou as maiores capacidades de remoção dos íons metálicos em toda faixa de pH estudado. Por isso, optou-se em trabalhar com este adsorvente.

Para a escolha do pH, com o auxílio do *software* Statistica[®] 7 (StatSoft[®]), verificou-se a significância dos efeitos pela análise de variância (ANOVA One Way) e pelo teste de comparação de médias, teste Tukey, com 95% de confiança, sendo significativo um p-valor < 0,05.

Com o resultado da ANOVA para o Fe^{3+} obteve-se um p-valor igual a 0,00059 e para o Pb^{2+} obteve-se um p-valor igual a 0,00001, indicando que há diferença significativa na capacidade de adsorção dos íons metálicos em função do pH da solução. A Tabela 5.16 mostra os resultados do teste Tukey para o Fe^{3+} e para o Pb^{2+} .

Tabela 5.16 Teste Tukey para o efeito do pH a um nível de confiança de 95%.

pH	1	2	3	4
Fe^{3+}				
1		0,040394	0,000681	0,005378
2	0,040394		0,002086	0,088473
3	0,000681	0,002086		0,009178
4	0,005378	0,088473	0,009178	
Pb^{2+}				
1		0,000291	0,000291	0,000291
2	0,000291		0,038234	0,005548
3	0,000291	0,038234		0,100014
4	0,000291	0,005548	0,100014	

Parâmetros em negrito apresentaram diferença significativa a um nível de confiança de 95%.

Observa-se que apenas os pHs 2 e 4 não apresentaram diferença significativa

na capacidade de adsorção de Fe^{3+} e para o Pb^{2+} apenas os pHs 3 e 4 não apresentaram diferença significativa. Como para o Fe^{3+} a maior capacidade de adsorção foi obtida em pH 3 e para o Pb^{2+} as maiores capacidades de adsorção foram obtidas nos pHs 3 e 4 (Tabela 5.15), sendo que estas não apresentaram diferença significativa, optou-se em trabalhar com a solução em pH 3.

Outros trabalhos também obtiveram remoção elevada de Fe^{3+} e Pb^{2+} em pH igual a 3. Dasbasi *et al.* (2016) estudaram a remoção de Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn em resina quelante e observaram a maior capacidade de adsorção em pH 3. Soliman *et al.* (2011) obtiveram em pH 3 elevadas capacidades de adsorção de Fe, Cu, Pb, Zn, Cd e Co em bagaço de cana de açúcar, sendo que os íons Fe foi o elemento que apresentou maior remoção neste pH.

5.2.2 Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do adsorvente SGC650H

Por meio do teste do efeito do pH verificou-se que o adsorvente SGC650H apresentou as melhores capacidades de adsorção dos íons metálicos, dessa forma escolheu-se trabalhar com esse adsorvente. Para entender melhor as suas características foi realizado um teste para verificar o pH_{PCZ} do mesmo. A Figura 5.7 mostra o gráfico do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ versus pH_{final} , onde é possível visualizar que o pH_{PCZ} do adsorvente SCG650H é, aproximadamente, 2,71. Como o objetivo deste trabalho é remover cátions (Fe^{3+} e Pb^{2+}) para que a interação eletrostática entre os íons metálicos e o adsorvente seja favorecida o pH da solução deve estar acima do pH_{PCZ} do adsorvente, uma vez que para valores de pH acima do pH_{PCZ} o adsorvente terá carga superficial líquida negativa. Já para pHs abaixo do pH_{PCZ} a superfície do adsorvente ficará positivamente carregada o que pode acarretar na repulsão entre os íons metálicos e o adsorvente, por ambos possuírem carga positiva. Em pH igual ao pH_{PCZ} a carga residual do adsorvente será nula, não contribuindo para que haja interação eletrostática (PARK; REGALBUTO, 1995; SCHEUFELE *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2011).

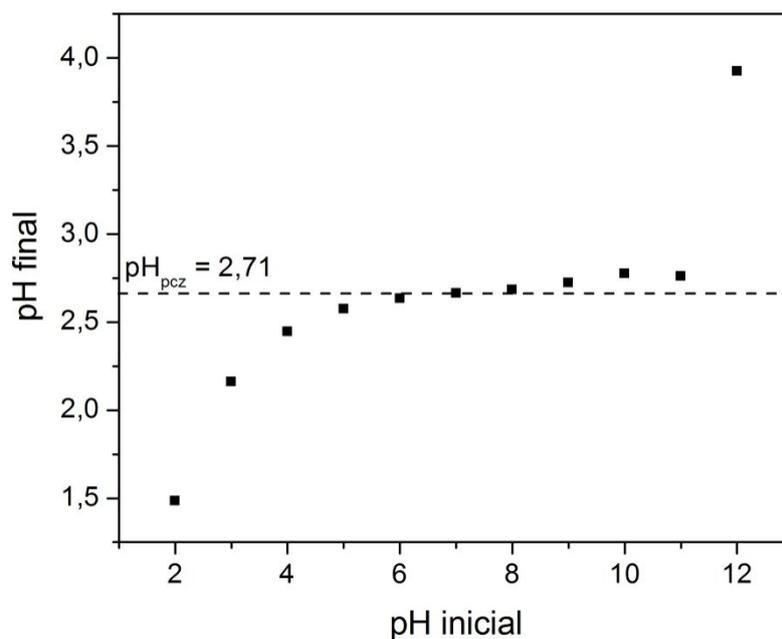


Figura 5.7 Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do adsorvente SGC650H.

Módenes *et al.* (2013) verificaram que o pH_{PCZ} da resina Amberlite® Ir 120 está compreendido na faixa de 4 - 10,5. Monte Blanco *et al.* (2017) observaram que o pH_{PCZ} da resina Dowex Optipore SD-2 está compreendido na faixa de 4 - 10. Os valores de pH_{PCZ} encontrados para essas resinas estão acima do valor obtido para a resina SGC650H. Isto pode ter ocorrido devido ao caráter fortemente ácido da resina SGC650H por estar carregada com íons H^+ , apesar da resina Amberlite® Ir 120 possuir o mesmo grupo funcional, esta apresenta a forma iônica Na^+ . A resina Dowex Optipore SD-2 tem como grupo funcional a amina terciária que apresenta caráter menos ácido que o grupamento ácido sulfônico presente no adsorvente SGC650H.

5.2.3 Efeito da temperatura de operação

Após selecionar o adsorvente SGC650H, foi avaliado o efeito da temperatura de adsorção na faixa de 20 - 50°C, com pH e velocidade de agitação fixos em 3 e 100 rpm, respectivamente, os resultados estão apresentados na Figura 5.8.

Para verificar se há diferença significativa na capacidade de adsorção em função da temperatura, com o auxílio do *software* Statística® 7 (StatSoft®), verificou-se a significância dos efeitos pela análise de variância (ANOVA One Way) e pelo teste de comparação de médias, teste Tukey, com 95% de confiança, sendo

significativo um p-valor < 0,05.

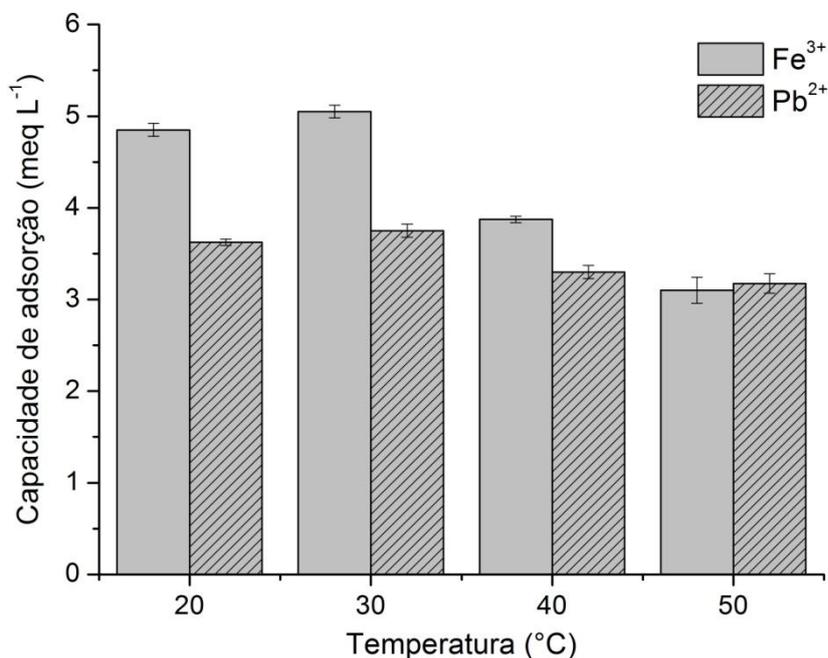


Figura 5.8 Capacidade de adsorção dos íons Fe³⁺ e Pb²⁺ em função da temperatura.

Com o resultado da ANOVA para o Fe³⁺ obteve-se um p-valor igual a 0,00007 e para o Pb²⁺ obteve-se um p-valor igual a 0,00444, indicando que há diferença significativa na capacidade de adsorção dos íons metálicos em função da temperatura. A Tabela 5.17 mostra os resultados do teste Tukey, onde é possível observar que, para o Fe³⁺, não houve diferença significativa nas capacidades de adsorção apenas entre as temperaturas de 20 e 30°C. Para o Pb²⁺ não houve diferença significativa nas capacidades de adsorção entre as temperaturas de 20 e 30°C e as temperaturas de 40 e 50°C. Aumentado a temperatura de 30 para 50°C observa-se uma diminuição na capacidade de adsorção dos íons metálicos (Figura 5.8), que ficou comprovada pelo teste Tukey que é uma diferença significativa, desta forma, pode-se dizer que, nesta faixa de temperatura, o processo de adsorção apresenta características exotérmicas. Outros autores também observaram comportamento exotérmico na remoção de metais pesados em diferentes adsorventes tais como: macrófita *Egeria densa*, óxido de grafeno funcionalizado com grupo ditiocarbamato e partículas de couro poroso (MÓDENES *et al.*, 2009; GAO *et al.*, 2016; YAN *et al.*, 2017).

Tabela 5.17 Teste Tukey, efeito da temperatura, a um nível de confiança de 95%.

T (°C)	20	30	40	50
Fe³⁺				
20		0,249875	0,001518	0,000371
30	0,249875		0,000852	0,000322
40	0,001518	0,000852		0,003402
50	0,000371	0,000322	0,003402	
Pb²⁺				
20		0,441471	0,040915	0,013397
30	0,441471		0,013397	0,005549
40	0,040915	0,013397		0,441471
50	0,013397	0,005549	0,441471	

Parâmetros em negrito apresentaram diferença significativa a um nível de confiança de 95%.

As temperaturas de 20 e 30°C foram as que favoreceram as maiores capacidades de adsorção, apresentando respostas estatisticamente iguais de acordo com o teste Tukey, optou-se em trabalhar a 30°C por ser aproximadamente a temperatura ambiente, evitando-se gastos energéticos.

5.2.4 Cinética de adsorção

5.2.4.1 Cinética de adsorção monocomponente

Os ensaios cinéticos monocomponente foram realizados com a solução em pH igual a 3, temperatura de 30° e velocidade de agitação de 100 rpm.

Aos dados cinéticos foram ajustados os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem. A estimativa dos parâmetros dos modelos, bem como os parâmetros estatísticos, foram obtidos por meio de regressão não linear utilizando o *software* OriginPro[®] 8. O coeficiente de correlação (r^2) e o chi-quadrado reduzido (χ^2) foram utilizados como fatores para validar os modelos cinéticos. Os parâmetros dos modelos cinéticos e os ajustes aos dados experimentais são apresentados na Tabela 5.18 e Figura 5.9 (a) e (b), respectivamente.

Foi investigada a influência dos efeitos difusivos na cinética de adsorção dos íons metálicos pelo adsorvente SGC650H, para tanto utilizou-se o modelo de difusão

intrapartícula (WEBER & MORRIS, 1963), descrito pela Equação 3.7 e o modelo cinético de Boyd, descrito pelas Equações 3.8 a 3.10. Os parâmetros dos modelos de difusão intrapartícula e os ajustes aos dados experimentais estão expostos na Tabela 5.19 e Figura 5.9 (c), (d), (e) e (f), respectivamente.

Tabela 5.18 Parâmetros ajustados pelos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem aos dados experimentais de adsorção monocomponente do Fe^{3+} e do Pb^{2+} .

Modelo	Parâmetro	Fe^{3+}	Pb^{2+}
Pseudoprimeira ordem	q_{eq} (meq g ⁻¹)	2,72 ± 0,07	0,44 ± 0,007
	k_1 (min ⁻¹)	0,04 ± 0,004	0,05 ± 0,003
	r^2	0,9639	0,9877
	χ^2	0,0364	3,28 10 ⁻⁴
Pseudossegunda ordem	q_{eq} (meq g ⁻¹)	3,08 ± 0,06	0,49 ± 0,005
	k_2 (g meq ⁻¹ min ⁻¹)	0,02 ± 0,002	0,12 ± 0,006
	r^2	0,9885	0,9968
	χ^2	0,0116	8,52 10 ⁻⁵

Tabela 5.19 Parâmetros ajustados pelos modelos de difusão intrapartícula aos dados experimentais da cinética de adsorção monocomponente dos íons metálicos.

Modelo de Weber & Morris			
Região	Parâmetros	Ferro	Chumbo
I	k_{dI} (meq g ⁻¹ min ^{-0,5})	0,67 ± 0,06	0,06 ± 0,005
	C_I (meq g ⁻¹)	-0,59 ± 0,10	-0,03 ± 0,008
	r^2	0,9716	0,9770
II	k_{dII} (meq g ⁻¹ min ^{-0,5})	0,27 ± 0,01	0,05 ± 0,005
	C_{II} (meq g ⁻¹)	0,29 ± 0,07	0,03 ± 0,02
	r^2	0,9833	0,9668
III	k_{dIII} (meq g ⁻¹ min ^{-0,5})	0,11 ± 0,006	0,02 ± 4,7 10 ⁻⁴
	C_{III} (meq g ⁻¹)	1,52 ± 0,06	0,26 ± 0,005
	r^2	0,9875	0,9962
Modelo de Boyd			
	Ferro	Chumbo	
B_t	-0,0702+0,02028 t	0,0031+0,0269 t	
r^2	0,9801	0,9489	

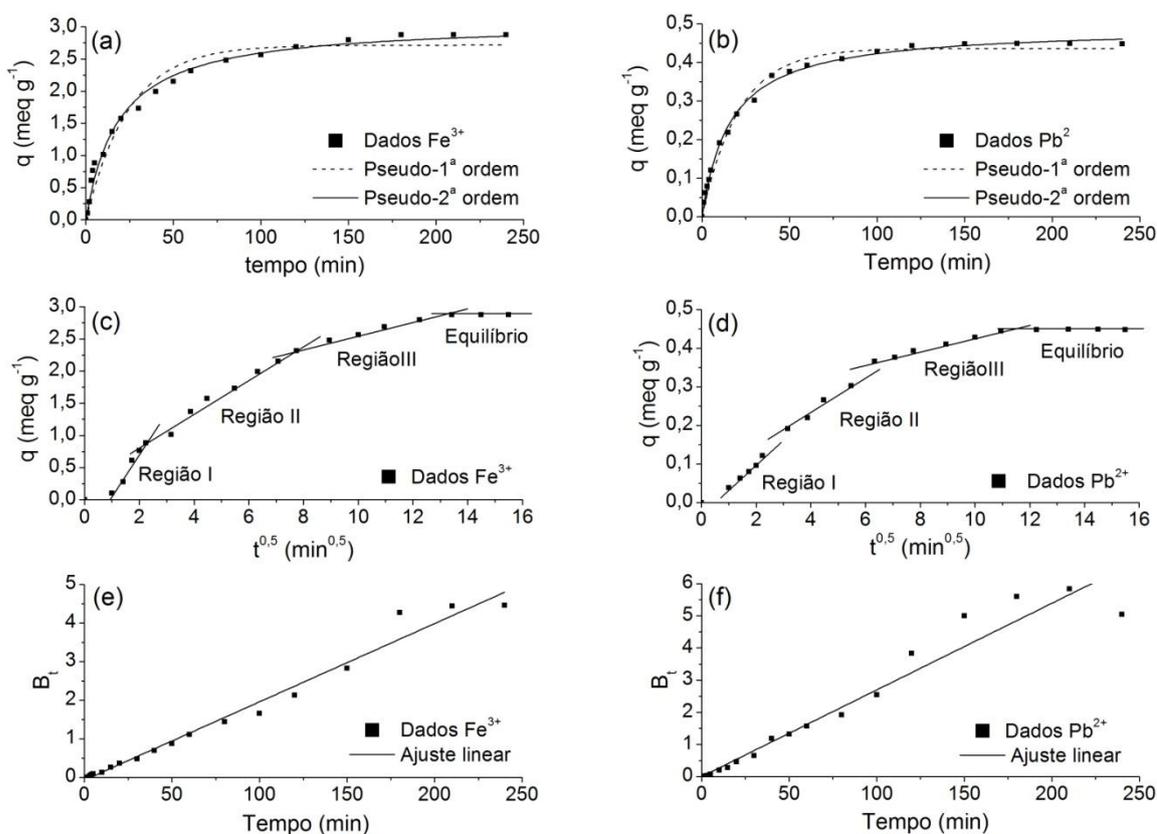


Figura 5.9 Cinética de adsorção monocomponente: (a) ajuste dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para o Fe^{3+} ; (b) ajuste dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para o Pb^{2+} ; (c) ajuste do modelo de Weber & Morris para o Fe^{3+} e (d) ajuste do modelo de Weber & Morris para o Pb^{2+} (e) ajuste do modelo de Boyd para o Fe^{3+} e (f) ajuste do modelo de Boyd para o Pb^{2+} .

Pela análise da Figura 5.9 (a) e (b) verificou-se uma elevada capacidade de adsorção do Fe^{3+} e do Pb^{2+} nos primeiros 30 min. A partir deste tempo a taxa de remoção passa a ser mais lenta, até que o equilíbrio entre as fases líquida e sólida é atingido em 150 e 120 min, respectivamente. No equilíbrio a concentração de Fe^{3+} e Pb^{2+} na fase sólida foi de 2,80 e 0,44 meq g^{-1} , respectivamente, o que corresponde a 96,46% de remoção do Fe^{3+} e 91,10% de remoção do Pb^{2+} . Este tipo de comportamento, em que em um curto intervalo de tempo há uma elevada taxa de adsorção e que gradualmente a remoção do íon metálico passa a ser mais lenta, indica que a adsorção do metal é governada por interação puramente físico-química entre o adsorvente e o metal e não caracteriza reação de troca de energia (MÓDENES *et al.*, 2011a).

Os valores de q_{eq} obtidos por meio dos ajustes dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem aos dados experimentais (Tabela 5.18)

estão próximos aos valores obtidos no equilíbrio experimentalmente para ambos os íons metálicos. Entretanto, os valores de r^2 e χ^2 indicaram que o modelo cinético de pseudossegunda ordem foi o que melhor representou os dados experimentais tanto para o Fe^{3+} como para o Pb^{2+} . De acordo com os valores das constantes cinéticas do modelo de pseudossegunda ordem, 0,02 e 0,12 $\text{g meq}^{-1} \text{min}^{-1}$ para o Fe^{3+} e para o Pb^{2+} , respectivamente, constatou-se que a taxa de remoção do Fe^{3+} é mais lenta que a taxa de remoção do Pb^{2+} , porém, o q_{eq} do Fe^{3+} (3,08 meq g^{-1}) é superior ao q_{eq} do Pb^{2+} (0,49 meq g^{-1}). Este fato do adsorvente apresentar menor taxa de adsorção para os íons Fe^{3+} , mas possuir maior capacidade de remoção desse íon sugere que o adsorvente SGC650H apresenta maior afinidade pelos íons Fe^{3+} do que pelos íons Pb^{2+} . Módenes *et al.* (2015) verificaram comportamento semelhante na adsorção dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} pelo biossorvente de casca de soja, onde o modelo de pseudossegunda ordem foi o que melhor representou a cinética de adsorção de ambos os metais e, de acordo com os parâmetros desse modelo cinético, o biossorvente apresentou maior afinidade aos íons Pb^{2+} .

O modelo de difusão intrapartícula de Weber & Morris (Figura 5.9 (c) e (d)) mostrou que no início do processo ($t < 1 \text{ min}^{0,5}$), para ambos os íons metálicos, houve uma resistência a transferência de massa na camada externa. Após esse intervalo de tempo deu-se início ao processo de adsorção e observou-se a formação de três regiões lineares, indicando que a adsorção do Fe^{3+} e Pb^{2+} aconteceu com mais de uma etapa cinética (MARIN *et al.*, 2016). A região I é atribuída a difusão dos íons metálicos no filme líquido externo. As regiões II e III compreendem a maior parte do processo e pode ser atribuída a difusão nos meso e microporos do adsorvente, respectivamente, esta afirmação se dá devido a classificação dos tamanhos de poros do adsorvente, apresentada na sessão 3.8.1.2. Após a formação da terceira região observou-se que o equilíbrio foi alcançado, indicando que, nas condições avaliadas, o adsorvente atingiu a sua capacidade máxima de adsorção.

Observa-se na Tabela 5.19 que as constantes C_i do modelo cinético de Weber & Morris apresentaram valores diferentes de zero, indicando que houve uma resistência à difusão no filme líquido, dessa forma a difusão intrapartícula não é a única etapa limitante do processo de adsorção. Os valores diferentes de zero dos coeficientes lineares do modelo cinético de Boyd confirmam que a difusão no filme líquido pode ser a etapa limitante do processo.

5.2.4.2 Cinética de adsorção multicomponente

O comportamento cinético do Fe^{3+} e do Pb^{2+} em solução multicomponente em sistema fechado e batelada foi avaliado em pH igual a 3, temperatura de 30°C e velocidade de agitação de 100 rpm. No total foram realizados 9 experimentos com diferentes combinações de concentrações iniciais de Fe^{3+} e Pb^{2+} (Tabela 5.20). Os gráficos cinéticos estão apresentados na Figura 5.10.

De acordo com Mohan & Chander (2001) o efeito da interação iônica no processo de adsorção pode ser representado pela razão entre a capacidade de adsorção de um íon metálico na presença de outros íons metálicos (q_{mix}) e a capacidade de adsorção desse metal sozinho em solução (q_0), da seguinte forma:

- $q_{\text{mix}}/q_0 > 1$, a adsorção é favorecida pela presença de outros íons metálicos;
- $q_{\text{mix}}/q_0 = 1$, não existe interação entre as espécies adsorvidas;
- $q_{\text{mix}}/q_0 < 1$, a adsorção é inibida na presença de outros íons metálicos.

Os valores da razão q_{mix}/q_0 estão apresentados na Tabela 5.20.

Tabela 5.20 Configurações experimentais das cinéticas multicomponente, valores das concentrações de equilíbrio na fase sólida e valores de q_{mix}/q_0 .

Experimento	C_0 (meq L^{-1})		q_{eq} (meq g^{-1})		q_{mix}/q_0	
	Fe^{3+}	Pb^{2+}	Fe^{3+}	Pb^{2+}	Fe^{3+}	Pb^{2+}
01	2,75	4,34	2,85	3,54	0,49	0,94
02	2,18	3,02	2,71	1,66	0,46	0,44
03	1,30	2,85	2,03	3,44	0,35	0,91
04	0,56	0,79	1,07	1,57	0,18	0,41
05	3,53	1,03	4,90	0,58	0,84	0,15
06	2,59	2,29	3,85	1,50	0,66	0,40
07	1,64	3,32	2,40	2,71	0,41	0,72
08	3,66	0,00	5,86	0,00	-	-
09	0,00	3,60	0,00	3,78	-	-

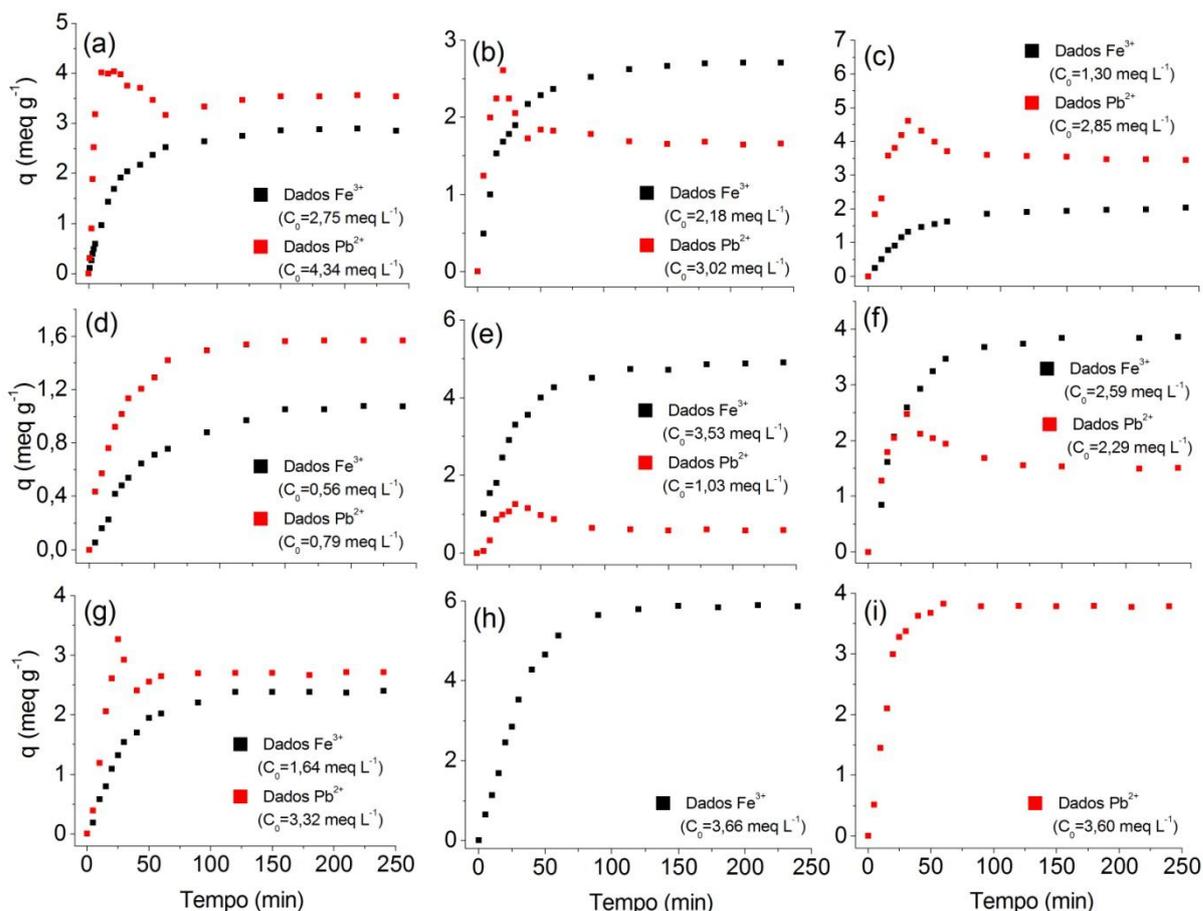


Figura 5.10 Cinéticas com diferentes combinações de concentrações iniciais de Fe^{3+} e Pb^{2+} : (a) experimento 01, (b) experimento 02, (c) experimento 03, (d) experimento 04, (e) experimento 05, (f) experimento 06, (g) experimento 07, (h) experimento 08 e (i) experimento 09.

Observa-se nas curvas cinéticas um pico na capacidade de adsorção do Pb^{2+} em todos os experimentos multicomponente, com exceção apenas do experimento 04 (Figura 5.10 (d)). Esse sobressalto na capacidade de adsorção de um elemento também é conhecido como *over shot*, que indica que em um determinado momento do processo de adsorção houve a dessorção desse elemento. Este comportamento foi observado apenas para os íons Pb^{2+} , enquanto que para os íons Fe^{3+} a capacidade de adsorção foi aumentando de forma mais lenta e progressiva até que o equilíbrio fosse atingido. A dessorção do Pb^{2+} aconteceu possivelmente devido a sua competição com os íons Fe^{3+} pelos sítios ativos do adsorvente SGC650H. Para concentração inicial baixa de Fe^{3+} e Pb^{2+} (experimento 04, ver Figura 5.10 (d)) e para o sistema monocomponente (experimento 09, ver Figura 5.10 (i)) não ocorreu a dessorção do Pb^{2+} , o que reforça a ideia de que a dessorção desse íon metálico aconteceu devido a sua competição com os íons Fe^{3+} e esse, por sua vez, causou a

inibição na adsorção do Pb^{2+} .

Pela análise q_{mix}/q_0 (Tabela 5.20) é possível observar que em todos os experimentos multicomponente esta razão apresentou valores menores que 1, sugerindo que a adsorção de ambos os íons metálicos foi inibida na presença do outro metal. Entretanto, a presença do Fe^{3+} teve maior influência na capacidade de adsorção do Pb^{2+} que ao contrário, este fenômeno fica evidente nos experimentos 02 e 06 em que a concentração inicial de Fe^{3+} é menor e aproximadamente igual a concentração de Pb^{2+} , respectivamente, e os valores de q_{mix}/q_0 para o Fe^{3+} são maiores do que para o Pb^{2+} . Isso ocorre, possivelmente, porque a força com que um cátion é atraído pelo sítio ativo do adsorvente é proporcional à sua carga (COVELO *et al.*, 2007). Sendo assim, como o Fe^{3+} possui carga superior ao Pb^{2+} ele apresenta uma força de atração mais elevada e, além disso, o Fe^{3+} possui raio iônico (69 pm) inferior ao Pb^{2+} (132 pm) o que poderia facilitar a sua entrada nos poros do adsorvente.

Para entender melhor os resultados cinéticos com a presença de *over shot* escolheu-se os resultados de um experimento (experimento 01, ver Tabela 5.20) para fazer o ajuste dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem. A estimativa dos parâmetros dos modelos bem como os parâmetros estatísticos foram obtidos por meio de regressão não linear utilizando o *software* OriginPro[®] 8. O coeficiente de correlação (r^2) e o chi-quadrado reduzido (χ^2) foram utilizados como fatores para validar os modelos cinéticos. Os parâmetros dos modelos cinéticos e os ajustes aos dados experimentais são apresentados na Tabela 5.21 e Figura 5.11 (a), respectivamente. Além disso, foi investigada a influência dos efeitos difusivos na cinética de adsorção do experimento 01, para tanto utilizou-se o modelo de difusão intrapartícula (WEBER & MORRIS, 1963) descrito pela Equação 3.7. Os parâmetros ajustados pelo modelo de difusão intrapartícula e os ajustes aos dados experimentais são apresentados na Tabela 5.22 e Figura 5.11 (b), respectivamente.

Tabela 5.21 Parâmetros ajustados pelos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem aos dados do experimento 01.

Modelo	Parâmetro	Fe ³⁺	Pb ²⁺
Pseudoprimeira ordem	q_{eq} (meq g ⁻¹)	2,80 ± 0,03	3,66 ± 0,10
	k_1 (min ⁻¹)	0,04 ± 0,002	0,26 ± 0,04
	r^2	0,9952	0,9194
	χ^2	0,0054	0,1233
Pseudossegunda ordem	q_{eq} (meq g ⁻¹)	3,19 ± 0,04	3,83 ± 0,17
	k_2 (g meq ⁻¹ min ⁻¹)	0,02 ± 9 10 ⁻⁴	0,11 ± 0,03
	r^2	0,9960	0,8342
	χ^2	0,0046	0,2536

Tabela 5.22 Parâmetros ajustados pelo modelo de difusão intrapartícula de Weber & Morris aos dados do experimento 01.

Região	Parâmetros	Ferro	Chumbo
I	k_{dI} (meq g ⁻¹ min ^{-0,5})	0,46 ± 0,01	2,38 ± 0,17
	C_I (meq g ⁻¹)	-0,41 ± 0,04	-2,24 ± 0,30
	r^2	0,9938	0,9792
II	k_{dII} (meq g ⁻¹ min ^{-0,5})	0,21 ± 0,01	0,89 ± 0,00
	C_{II} (meq g ⁻¹)	0,85 ± 0,06	1,18 ± 0,00
	r^2	0,9919	1,0000
III	k_{dIII} (meq g ⁻¹ min ^{-0,5})	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,004
	C_{III} (meq g ⁻¹)	1,92 ± 0,02	2,52 ± 0,05
	r^2	0,9982	0,9914

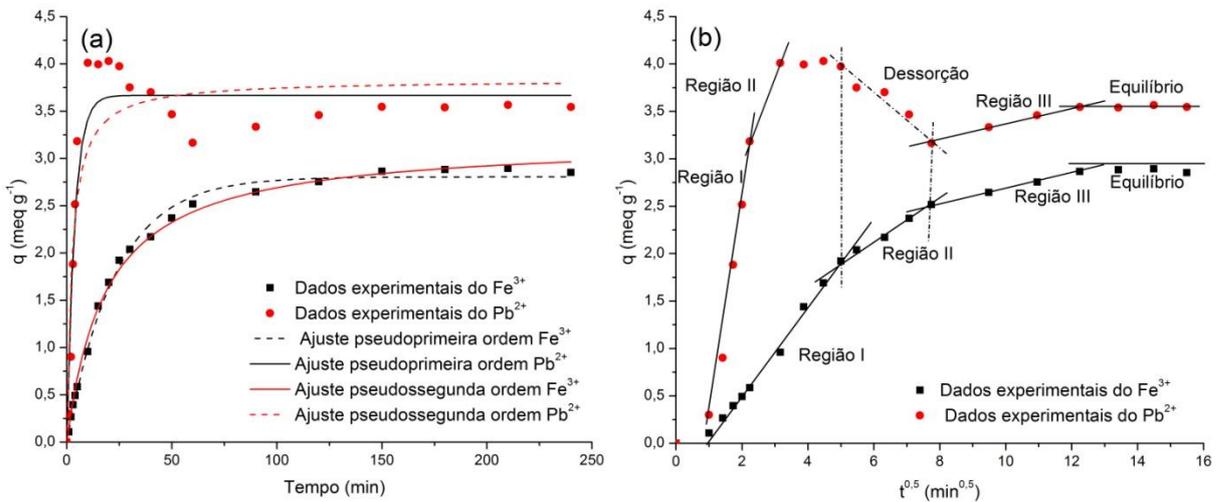


Figura 5.11 Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais multicomponente do experimento 01 ($C_{0Fe}=2,75 \text{ meq L}^{-1}$ e $C_{0Pb}=4,34 \text{ meq L}^{-1}$): (a) ajuste dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem e (b) ajuste do modelo de difusão intrapartícula de Weber & Morris.

Analisando a Figura 5.11 (a) nota-se que os modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem descreveram bem os dados cinéticos com o Fe^{3+} . Já com o Pb^{2+} , os modelos cinéticos se ajustaram bem aos dados experimentais iniciais (até 5 min) e aos dados experimentais no equilíbrio (a partir de 120 min) não prevendo o comportamento de *over shot*.

Pela análise dos parâmetros estatísticos r^2 e χ^2 (Tabela 5.21), verifica-se que, com os íons Fe^{3+} , tanto o modelo cinético de pseudoprimeira ordem como o de pseudossegunda ordem apresentaram um bom ajuste aos dados cinéticos experimentais. Entretanto, o valor de q_{eq} obtido por meio do ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem ($2,80 \text{ meq g}^{-1}$) ficou mais próximo ao valor de q_{eq} obtido experimentalmente ($2,85 \text{ meq g}^{-1}$), sugerindo que este modelo pode ser mais adequado para descrever os dados experimentais com os íons Fe^{3+} . Com os íons Pb^{2+} , os valores de r^2 e χ^2 indicaram que o modelo de pseudoprimeira ordem foi o que melhor representou os dados cinéticos experimentais e, além disso, o valor de q_{eq} deste modelo ($3,66 \text{ meq g}^{-1}$) ficou mais próximo ao valor de q_{eq} obtido experimentalmente ($3,54 \text{ meq g}^{-1}$). As constantes cinéticas dos modelos (k_1 e k_2) apresentaram valores menores para a cinética com o Fe^{3+} do que para a cinética com o Pb^{2+} . Isto significa que a taxa de remoção do Fe^{3+} é mais lenta do que a taxa de remoção do Pb^{2+} , conforme já havia sido verificado nas cinéticas

monocomponente destes íons metálicos.

Pela análise do modelo de difusão intrapartícula de Weber & Morris para o sistema multicomponente (Figura 5.11 (b)) observa-se que, da mesma maneira que aconteceu no sistema monocomponente, no início do processo ($t < 1 \text{ min}^{0,5}$), para ambos os íons metálicos, houve uma resistência a transferência de massa na camada externa. Após este intervalo de tempo deu-se início ao processo de adsorção, onde é possível visualizar a formação de três regiões lineares para ambos os íons metálicos. Além disto, para os íons Pb^{2+} verificou-se uma região onde houve a dessorção desse elemento.

A região I, que é atribuída à adsorção no filme líquido externo, foi mais longa para o Fe^{3+} ($1 < t^{0,5} < 5 \text{ min}^{0,5}$) do que para o Pb^{2+} ($1 < t^{0,5} < 2,2 \text{ min}^{0,5}$). Para o Pb^{2+} a região II, que indica a adsorção nos mesoporos, foi na faixa de 2,2 a 3,2 $\text{min}^{0,5}$, já para o Fe^{3+} essa região ficou na faixa de 5 a 7,7 $\text{min}^{0,5}$. Conforme pode ser visualizado na (Figura 5.11 (b)) exatamente enquanto acontecia a adsorção do Fe^{3+} nos mesoporos do adsorvente (região II) houve a dessorção do Pb^{2+} , o que leva a conclusão que, provavelmente, a saída dos íons Pb^{2+} do adsorvente novamente para a solução foi para ceder lugar aos íons Fe^{3+} . Este fato aconteceu possivelmente porque a força de atração do Fe^{3+} pelos sítios ativos do adsorvente é maior que a força de atração do Pb^{2+} , uma vez que o Fe^{3+} possui carga superior ao Pb^{2+} (COVELO *et al.*, 2007). A região III, que é referente à adsorção nos microporos, ficou na faixa de 7,7 a 12,2 $\text{min}^{0,5}$ para ambos os íons metálicos. Após a terceira região observa-se que o equilíbrio foi alcançado, indicando que, nas condições avaliadas, o adsorvente atingiu a sua capacidade máxima de adsorção.

5.2.5 Equilíbrio de adsorção

5.2.5.1 Equilíbrio de adsorção monocomponente

Os experimentos de equilíbrio monocomponente foram realizados com a solução em pH 3, temperatura de 30°C e velocidade de agitação de 100 rpm.

Aos resultados experimentais de equilíbrio do Fe^{3+} e do Pb^{2+} foram ajustadas as isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, Toth, Radke-

Praunsnitz e Redlich-Peterson. A estimativa dos parâmetros dos modelos bem como os parâmetros estatísticos foram obtidos por meio de regressão não linear utilizando o *software* OriginPro® 8. O coeficiente de correlação (r^2) e o chi-quadrado reduzido (χ^2) foram utilizados como fatores para validar os modelos de isotermas (Tabela 5.23).

De acordo com os valores do coeficiente de correlação (r^2) e do chi-quadrado reduzido (χ^2), verificou-se que a isoterma de Langmuir foi a que melhor representou os dados experimentais de equilíbrio para ambos os íons metálicos avaliados. Tanto para o Fe^{3+} como para o Pb^{2+} os parâmetros n_S , n_T , n_{RD} e n_{RP} das isotermas de Sips, Toth, Radke-Praunsnitz e Redlich-Peterson, respectivamente, apresentaram valores igual a uma unidade, o que reduz esses modelos ao modelo de Langmuir. Assim, sugere-se que as hipóteses assumidas pelo modelo de Langmuir podem ser aplicadas à remoção do Fe^{3+} e do Pb^{2+} pelo adsorvente SGC650H, ou seja, possivelmente a adsorção ocorre em monocamada.

Na Figura 5.12 são apresentados os dados de equilíbrio com os íons Fe^{3+} e Pb^{2+} , bem como o ajuste das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin, onde é possível visualizar que a isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais. As demais isotermas não foram representadas graficamente uma vez que se sobrepõem à isoterma de Langmuir.

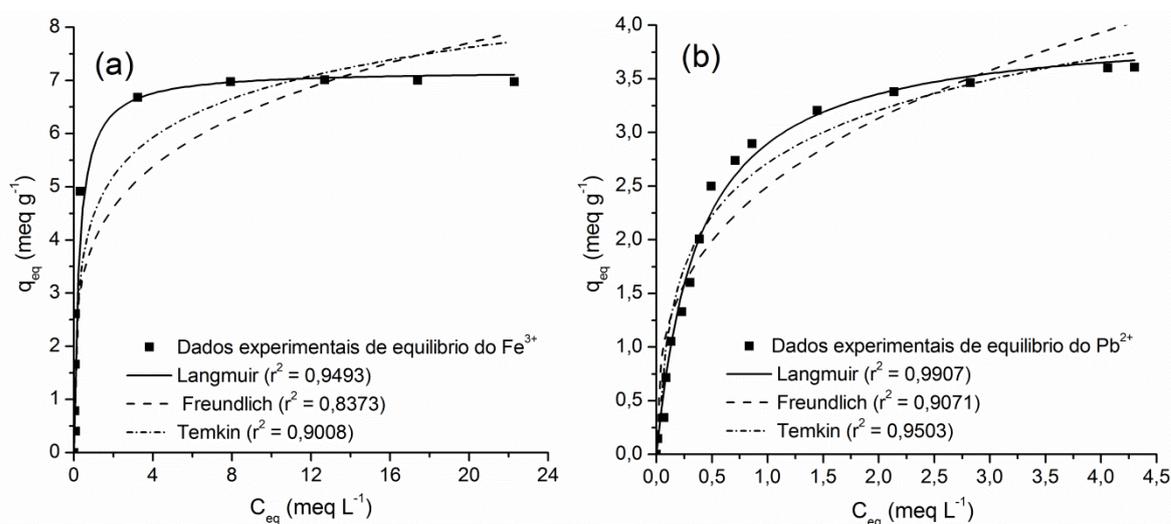


Figura 5.12 Dados experimentais do equilíbrio de adsorção monocomponente dos íons metálicos pelo adsorvente SGC650H e ajuste das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin: (a) Ferro; (b) Chumbo.

Tabela 5.23 Valores dos parâmetros estimados das isotermas de adsorção aos dados experimentais de equilíbrio.

Isoterma	Parâmetro	Valor	
		Fe ³⁺	Pb ²⁺
Langmuir $q_{eq} = \frac{q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}}$	q_{max} (meq g ⁻¹)	7,18 ± 0,33	4,00 ± 0,09
	b (L meq ⁻¹)	3,92 ± 0,93	2,63 ± 0,20
	r^2	0,9493	0,9907
	χ^2	0,4580	0,0158
Freundlich $q_{eq} = k_F C_{eq}^{n_F}$	k_F (L g ⁻¹)	3,95 ± 0,48	2,49 ± 0,11
	n_F	0,22 ± 0,05	3,05 ± 0,36
	r^2	0,8373	0,9071
	χ^2	1,4705	0,1583
Temkin $q_{eq} = B_T \ln(k_T C_{eq})$	k_T (L meq ⁻¹)	69,79 ± 4,68	46,53 ± 10,56
	B_T (meq g ⁻¹)	1,05 ± 0,12	0,71 ± 0,05
	r^2	0,9008	0,9503
	χ^2	0,8972	0,0845
Sips $q_{eq} = \frac{q_{max} (k_s C_{eq})^{n_s}}{1 + (k_s C_{eq})^{n_s}}$	q_{max} (meq g ⁻¹)	7,18 ± 0,33	4,00 ± 0,09
	k_s (L meq ⁻¹)	3,92 ± 0,93	2,63 ± 0,20
	n_s	1	1
	r^2	0,9493	0,9907
	χ^2	0,4580	0,0158
Toth $q_{eq} = \frac{q_{max} b_T C_{eq}}{(1 + b_T C_{eq}^{n_T})^{1/n_T}}$	q_{max} (meq g ⁻¹)	7,18 ± 0,33	4,00 ± 0,09
	b_T (L meq ⁻¹)	3,92 ± 0,93	2,63 ± 0,20
	n_T	1	1
	r^2	0,9493	0,9907
	χ^2	0,4580	0,0158
Radke-Praunsnitz $q_{eq} = \frac{q_{max} b_{RD} C_{eq}}{(1 + b_{RD} C_{eq})^{n_{RD}}}$	q_{max} (meq g ⁻¹)	7,18 ± 0,33	4,00 ± 0,09
	b_{RD} (L meq ⁻¹)	3,92 ± 0,93	2,63 ± 0,20
	n_{RD}	1	1
	r^2	0,9493	0,9907
	χ^2	0,4580	0,0158
Redlich-Peterson $q_{eq} = \frac{q_{max} b_{RP} C_{eq}}{1 + b_{RP} C_{eq}^{n_{RP}}}$	q_{max} (meq g ⁻¹)	7,18 ± 0,33	4,00 ± 0,09
	b_{RP} (L meq ⁻¹)	3,92 ± 0,93	2,63 ± 0,20
	n_{RP}	1	1
	r^2	0,9493	0,9907
	χ^2	0,4580	0,0158

O parâmetro b da isoterma de Langmuir traz informações importantes sobre o processo, uma vez que ele é a relação entre a taxa de adsorção e dessorção, portanto, valores elevados desse parâmetro indicam uma forte afinidade entre o íon metálico e o adsorvente. Outra característica importante da isoterma de Langmuir é o parâmetro adimensional de equilíbrio (R_L), definido pela Equação 3.12. Dependendo do valor de R_L é possível tirar conclusões sobre o processo de adsorção, uma vez que para $R_L > 1$, o processo é não favorável, para $R_L = 1$ é linear, para $0 < R_L < 1$ é favorável e para $R_L = 0$ é irreversível (LANGMUIR, 1918).

Os valores encontrados de R_L com os íons Fe^{3+} estão na faixa de 0,001 a 0,06 e com os íons Pb^{2+} estão na faixa de 0,3 a 0,7, o que significa que a adsorção de ambos os íons metálicos pelo adsorvente SGC650H pode ser considerada favorável. Os valores menores de R_L com os íons Fe^{3+} em comparação com os valores de R_L com os íons Pb^{2+} sugerem a maior afinidade do adsorvente pelos íons Fe^{3+} .

Os valores de q_{max} e b com o Fe^{3+} (7,18 meq g⁻¹ e 3,92 L meq⁻¹, respectivamente) foram superiores aos valores de q_{max} e b com o Pb^{2+} (4,00 meq g⁻¹ e 2,63 L meq⁻¹, respectivamente), o que demonstra que o adsorvente SGC650H apresenta maior afinidade aos íons Fe^{3+} do que aos íons Pb^{2+} , confirmando o que já havia sido constatado por meio dos parâmetros do modelo cinético de pseudosegunda ordem. Diversos fatores, tais como: potencial iônico, raio iônico e propriedades químicas podem afetar a ligação do íon metálico com a superfície do adsorvente (SHUKLA & SAKHARDANDE, 1992), uma maior quantidade de Fe^{3+} pode ter sido adsorvida devido ao seu raio iônico (69 pm) ser inferior ao raio iônico do Pb^{2+} (132 pm), além de apresentar maior carga que o Pb^{2+} . Dasbasi *et al.* (2016) também observaram maior afinidade do adsorvente pelo Fe^{3+} ($q_{max} = 4,15$ meq g⁻¹) do que pelo Pb^{2+} ($q_{max} = 0,25$ meq g⁻¹) quando estudaram a remoção destes íons em resina quelante.

Comparando-se a capacidade máxima de adsorção do adsorvente SGC650H com outros materiais encontrados na literatura, que foram testados para o mesmo fim e em condições experimentais semelhantes (Tabela 5.24), verifica-se que o adsorvente utilizado neste trabalho apresenta elevada capacidade de adsorção, demonstrando ter grande potencial para ser utilizado na remoção de metais pesados

presentes em soluções aquosas.

Tabela 5.24 Capacidades de adsorção do Fe³⁺ e do Pb²⁺ em diferentes tipos de adsorventes.

Adsorvente	Elemento	q_{max} (meq g ⁻¹)	Referência
Supergel™ SGC 650H	Fe ³⁺	7,18	Este trabalho
Supergel™ SGC 650H	Pb ²⁺	4,00	Este trabalho
Caolinita	Fe ³⁺	0,60	Bhattacharyya & Gupta, 2006
Caolinita ativada com ácido	Fe ³⁺	0,65	Bhattacharyya & Gupta, 2006
Montmorillonite	Fe ³⁺	1,55	Bhattacharyya & Gupta, 2006
Montmorillonite ativada com ácido	Fe ³⁺	1,61	Bhattacharyya & Gupta, 2006
Quitina	Fe ³⁺	0,07	Karthikeyan <i>et al.</i> , 2005
Resina quelante	Fe ³⁺	4,15	Dasbasi <i>et al.</i> , 2016
Bagaço de cana de açúcar	Fe ³⁺	6,16	Soliman <i>et al.</i> , 2011
Resina quelante	Pb ²⁺	0,25	Dasbasi <i>et al.</i> , 2016
Purolite® S930	Pb ²⁺	0,85	Stefan & Meghea, 2014
Aerogel de carbono	Pb ²⁺	0,007	Meena <i>et al.</i> , 2005
Ácido cítrico modificado	Pb ²⁺	0,94	Fadzil <i>et al.</i> , 2016
Glutamato monossódico modificado	Pb ²⁺	1,22	Fadzil <i>et al.</i> , 2016
Carvão ativado de semente de goiaba	Pb ²⁺	0,90	Largitte <i>et al.</i> , 2016

5.2.5.2 Equilíbrio de adsorção multicomponente

Os experimentos de equilíbrio multicomponente foram realizados com solução em pH igual a 3, temperatura de 30°C e velocidade de agitação de 100 rpm. Aos dados experimentais foi ajustada a isoterma de Langmuir estendida modificada

(Equação 3.19), os valores dos parâmetros da isoterma juntamente com os valores da função objetivo (FO) e do r^2 estão expostos na Tabela 5.25.

De acordo com os valores de r^2 (Tabela 5.25) o modelo de Langmuir estendido modificado representou bem os dados experimentais de equilíbrio do sistema multicomponente. Para melhor visualização dos dados experimentais de adsorção multicomponente foram construídas superfícies de adsorção tridimensionais, onde as capacidades de adsorção dos íons Fe^{3+} e Pb^{2+} foram plotadas no eixo z (Figura 5.13 (a) e (b), respectivamente) e as concentrações no equilíbrio na fase líquida desses íons foram plotadas nos eixos x e y, respectivamente.

Tabela 5.25 Valores dos parâmetros da isoterma de Langmuir estendida modificada.

Metal	Parâmetro	Valor
Ferro	q_{max} (meq g ⁻¹)	7,18
	b (L meq ⁻¹)	3,92
	n_L	0,9718
	FO	49,36
	r^2	0,9523
Chumbo	q_{max} (meq g ⁻¹)	4,00
	b (L meq ⁻¹)	2,63
	n_L	1,1683
	FO	49,36
	r^2	0,8034

Como um efeito competitivo entre os íons Fe^{3+} e Pb^{2+} foi observado na cinética de adsorção multicomponente, a presença do outro metal em solução afetou a forma da curva da isoterma devido à alterações aparentes na afinidade do metal pelos sítios ativos do adsorvente (MÓDENES *et al.*, 2012; MÓDENES *et al.*, 2015). Como é previsto pelo modelo de Langmuir estendido modificado, valores diferentes do parâmetro de correção n_L (Tabela 5.25) indicam diferentes afinidades dos metais pelo adsorvente. Sendo assim, fazendo a razão entre a constante de afinidade e o parâmetro de correção (b/n_L) tem-se 4,03 e 2,51 L meq⁻¹ para o Fe^{3+} e para o Pb^{2+} , respectivamente, nota-se que o valor da constante afinidade corrigida é maior para

os íons Fe^{3+} do que para os íons Pb^{2+} no sistema de adsorção multicomponente. Estes resultados confirmam os resultados cinéticos para o sistema binário, onde também foi observado a maior afinidade do adsorvente SGC650H pelos íons Fe^{3+} .

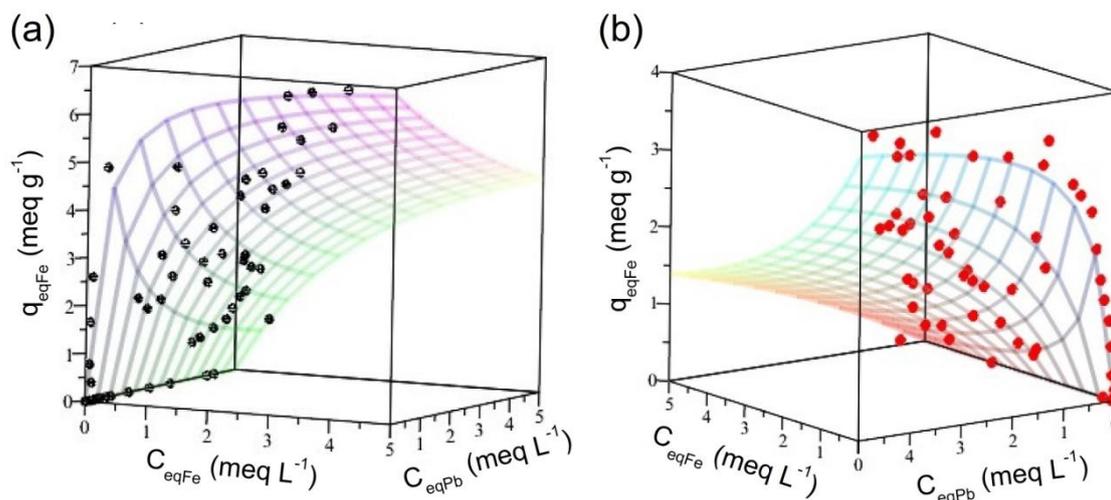


Figura 5.13 Superfície de adsorção da isoterma de Langmuir estendida modificada ajustada aos dados de equilíbrio dos íons (a) Ferro e (b) Chumbo para o sistema de adsorção multicomponente.

5.2.6 Considerações finais do estudo da adsorção dos íons Fe^{3+} e Pb^{2+}

Nesta etapa do trabalho foi realizado o estudo do processo de adsorção dos principais contaminantes encontrados nas águas subterrâneas monitoradas, sendo eles os íons ferro e chumbo.

Dentre os adsorventes testados, o SGC650H foi o que apresentou maior capacidade de adsorção dos íons Fe^{3+} e Pb^{2+} , em solução com pH 3, temperatura de 30°C e agitação de 100 rpm. Em sistema monocomponente o equilíbrio foi atingido em 150 e 120 min para os íons Fe^{3+} e Pb^{2+} , respectivamente. O modelo cinético de pseudossegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais monocomponente para ambos os íons metálicos. Em sistema multicomponente, o modelo cinético de pseudoprimeira pode ser utilizado para descrever a cinética de adsorção do Fe^{3+} . Com os íons Pb^{2+} os modelos cinéticos testados não conseguiram descrever o comportamento de *over shot*, mas o modelo de pseudoprimeira ordem foi o que melhor representou os dados experimentais antes e após o *over shot*.

Verificou-se pelo modelo de difusão intrapartícula a competição entre os íons Fe^{3+} e os íons Pb^{2+} , ocasionando na dessorção do Pb^{2+} a medida que o Fe^{3+} adsorve nos mesoporos do adsorvente. Além disto, em sistema monocomponente, o modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu os dados de equilíbrio de ambos os íons metálicos com capacidades de adsorção iguais a 7,18 e 4,00 meq g^{-1} para os íons Fe^{3+} e Pb^{2+} , respectivamente, sugerindo que o adsorvente tem a seguinte ordem de afinidade: $\text{Fe}^{3+} > \text{Pb}^{2+}$. Em sistema binário, os valores dos parâmetros da isoterma de Langmuir estendida modificada sugeriram que há competição, interação ou efeitos de deslocamento entre os íons Fe^{3+} e Pb^{2+} .

Com base nos resultados obtidos verificou-se que o adsorvente SGC650H apresenta características desejáveis para a remoção de íons metálicos, sobretudo uma elevada capacidade de adsorção, demonstrando ser uma boa alternativa para ser utilizado em tratamento de águas destinadas ao consumo humano contaminadas com metais pesados.

6 CONCLUSÕES

A realização deste trabalho permitiu investigar a qualidade da água utilizada pela população rural do município de Toledo-PR, proveniente do aquífero Serra Geral. Com os resultados do monitoramento físico-químico, microbiológico e elementar das águas subterrâneas verificou-se que, de modo geral, as águas encontram-se em conformidade com a legislação brasileira para água potável (Portaria 2914 de 2011 do Ministério da Saúde). No entanto, em alguns poços, durante alguns meses, o ferro e chumbo apresentaram concentrações superiores ao previsto pela legislação. Por meio do balanço hídrico climatológico, verificou-se que as concentrações mais elevadas de ferro e chumbo foram após períodos onde houve recarga hídrica. Pela análise dos sedimentos do solo foi constatado a presença de ferro e chumbo na composição do solo/rocha da região. Desta forma, conclui-se que a presença de ferro e chumbo nas águas subterrâneas pode ser originária da percolação das águas das chuvas, fazendo-se necessário um tratamento prévio das águas subterrâneas da região de estudo para a sua utilização. Assim, a segunda etapa deste trabalho focou na realização do estudo do processo de adsorção para a remoção dos principais contaminantes encontrados, sendo eles o ferro e o chumbo.

No estudo do processo de adsorção dos íons ferro e chumbo, utilizando soluções preparadas em laboratório, avaliou-se a capacidade de adsorção em sistema fechado e batelada de diferentes materiais adsorventes. Dentre eles, verificou-se que a resina catiônica Supergel™ SGC650H (SGC650H) foi a que apresentou as maiores capacidades de remoção dos íons metálicos, o que levou a sua escolha para a realização do estudo do processo de adsorção. Este adsorvente demonstrou alta afinidade por ambos os íons metálicos, entretanto, quando em solução multicomponente (Fe^{3+} e Pb^{2+}) verificou-se a competição entre os íons metálicos, acarretando na dessorção dos íons Pb^{2+} . Apesar disto, a capacidade de adsorção da resina SGC650H continuou elevada tanto para o Fe^{3+} como para o Pb^{2+} . Comparando-se a capacidade de adsorção da resina SGC650H com outros adsorventes, encontrados na literatura para a remoção de metais pesados, verifica-se que o adsorvente utilizado neste trabalho apresenta elevada capacidade de adsorção, além de elevada afinidade e uma cinética favorável, características que

demonstram o seu grande potencial para ser utilizado em módulos de tratamento de água em propriedades onde a água esteja contaminada com metais pesados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAS – Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. Disponível em: <http://www.abas.org/educacao.php#ind12>. Acesso em 22 de maio de 2014.
- ALABURDA, J.; NISHIHARA, L. Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços. *Revista Saúde Pública*; v. 32, n. 2, p. 531 - 537, 1998.
- ALBUQUERQUE, M.A. Estabilidade em análise de agrupamento (Cluster analysis). Universidade Federal Rural de Pernambuco. Departamento de física e matemática, Recife, 2005. Dissertação (Mestrado).
- AL-SALEH, I.; SHINWARI, N.; MASHHOUR, A.; MOHAMED, G.E.D.; RABAH, A.; Heavy metals (lead, cadmium and mercury) in maternal, cord blood and placenta of healthy women. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, v. 214, p. 79 - 101, 2011.
- ANDERBERG, M. R. Cluster analysis for applications. New York: Academic Press, 1973.
- ARAMI-NIYA, A.; DAUD, W.M.A.W.; MJ ALLI, F.S. Comparative study of the textural characteristics of oil palm shell activated carbon produced by chemical and physical activation for methane adsorption. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, p. 657 - 664, 2011.
- ARTIOLA, J.F.; PEPPER, I.L.; BRUSSEAU, M.L.; Environmental Monitoring and Characterization. Elsevier (USA), 2004.
- ATHAYDE, G.B.; ATHAYDE, C.M.V.; ROSA FILHO, E.F. Compartimentação hidroestrutural e aptidões químicas do Sistema Aquífero Serra Geral no estado do Paraná. *Revista Brasileira de Geociência*, v. 42, p. 167-18, 2012.
- BAIRD, C. Química Ambiental. Porto Alegre: Bockman. 2ª ed., 621p., 2002.
- BALTACI, F.; ONUR, A.K.; TAHMISCIOGLU, S. Water quality monitoring studies of Turkey with present and probable future constraints and opportunities. *Desalination*, v. 226, p. 321 - 327, 2008.
- BARAKAT, M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, In Press, 2010.

- BARTRAM, J.; BALLANCE, R. Water Quality Monitoring – A practical guide to the design and implementation of freshwater quality studies and monitoring programmes. United Nations Environment Programme. 1ª ed. New York – NY - USA. World Health Organization, 1996.
- BASSAB, W.O.; MIAZAKI, E.S.; ANDRADE, D.F. Introdução a análise de agrupamentos. Associação Brasileira de Estatística. ABE 9º Simpósio Nacional de Probabilidade e Estatística. São Paulo; 1990.
- BASU, R.; HAQUE, S.E.; TANG, J.; JI, J.; JOHANNESSON, K.H. Evolution of selenium concentrations and speciation in groundwater flow systems: Upper Floridan (Florida) and Carrizo Sand (Texas) aquifers. Chemical Geology, v. 246, p. 147 - 169, 2007.
- BERBENNI, P.; POLLICE, A.; CANZIANI, R.; STABILE, L.; NOBILI, F. Removal of iron and manganese from hydrocarbon-contaminated groundwaters, Bioresource Technology, v. 74, p. 109 - 114, 2000.
- BERTOL, G.A.; CAMARGOS, C.C.; VELÁSQUEZ, L.N.M.; BRANCO, O.E.A.; COTA, S.D.S. Aplicação do método do cálculo do balanço hídrico na avaliação da recarga do Aquífero Bauru em Araguari – MG. XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2006.
- BHATTACHARYYA, K.G.; GUPTA, S.S. Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. Adsorption, v. 12, p. 185 - 204, 2006.
- BISHAYEE, A.; WAGHRAY, A.; PATEL, M. A.; CHATTERJEE, M. Vanadium in the detection, prevention and treatment of cancer: The *in vivo* evidence. Cancer Letters, v. 294, p.1 - 12, 2010.
- BITAR, O.Y.; BRAGA, T.O. O meio físico na recuperação de áreas degradadas. Curso de geologia aplicada ao meio ambiente. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia (ABGE) e Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), cap. 4.2, p.165 - 179, 1995.
- BOHLEN, A.V. Total reflection X-ray fluorescence and grazing incidence X ray spectrometry - Tools for micro and surface analysis. A review. Spectrochimica Acta Part B, v. 64, p. 821 – 832, 2009.

- BOYD, G.E.; ADAMSON, A.W.; MEYERS JR., L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, v. 69(11), p. 2836 - 2848, 1947.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J.G.L.; BARROS, M.T.L.; VERAS JÚNIOR, M.S.; PORTO, M.F.A.; NUCCI, N.L.R.; JULIANO, N.M.A.; EIGER, S. *Introdução à engenharia ambiental*. 2ª ed. São Paulo - SP. Prentice Hall, 2003.
- BRASIL, Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Disponível em: http://www.saude.mg.gov.br/index.php?option=com_gmg&controller=document&id=8014. Acesso em 22 de maio de 2014.
- BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução CONAMA Nº 396, de 3 de Abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. *Diário Oficial da União, Brasília*, n. 66, p. 64 - 68, 2008.
- BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, 1938.
- CEROFOLINI, G. A Unified Theory for Freundlich, Dubinin-Radushkevich, and Temkin Behaviors. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 86, N. 1, p. 204 - 212, 1982.
- CHATURVEDI, S.; DAVE, P.N. Removal of iron for safe drinking water. *Desalination*, v. 303, p. 1 - 11, 2012.
- CORBI, J.J. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados. *Química Nova*, v. 29, n.1, p. 61 - 65, 2006.
- COSTA FILHO, U.A.; PASQUALETTO, A. Análise comparativa dos indicadores de impureza e de Qualidade da água nos períodos de seca e de cheia: estudo de caso Do Ribeirão João Leite e do rio Meia Ponte em Goiânia – Goiás. Departamento de Engenharia Ambiental - Universidade Católica de Goiás, 2006.
- COVELO, E.F.; VEGA, F.A.; ANDRADE, M.L. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils II. Soil ranking and influence of soil characteristics. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 862 - 870, 2007.

- CRUZ, C. D.; CARNEIRO, P. C. S. Modelos Biométricos aplicados ao melhoramento genético. Viçosa: UFV, 2006. 585 p.
- CUI, Y.; GE, Q.; LIU, X. Y.; CHUNG, T. S. Novel forward osmosis process to effectively remove heavy metal ions. *Journal of Membrane Science*, v. 467 p. 188 - 194, 2014.
- DABROWSKI, A. Adsorption: from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, v. 93, p. 135 - 224, 2001.
- DANELON, J. R. B.; NETTO, F. M. L.; RODRIGUES, S. C. Análise do nível de fósforo total, nitrogênio amoniacal e cloretos nas águas do córrego terra branca no município de Uberlândia (MG). *Revista Geonorte, Ed. Especial*, v.1, n. 4, p. 412 - 421, 2012.
- DASBASI, T.; SAÇMACI, S.; ÇANKAYA, N.; CENGİZ, S. Synthesis, characterization and application of a new chelating resin for solid phase extraction, preconcentration and determination of trace metals in some dairy samples by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, v. 211, n. 1873 - 3573 (Electronic), p. 68 - 73, 2016.
- DE LA CALLE, I.; CABALEIRO, N.; ROMERO, V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: A tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 90, p. 23 - 54, 2013.
- DE PAULI, A. R. Avaliação da qualidade da água subterrânea utilizada para consumo humano na região rural do município de Toledo-PR. Toledo-PR, Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2014. Dissertação (Mestrado).
- EBRAHIMPOUR, M.; MUSHRIFAH, I. Heavy metal concentrations (Cd, Cu and Pb) in five aquatic plant species in Tasik Chini, Malaysia. *Environmental Geology*, v. 54, p. 689 - 698, 2008.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; PALÁCIO, S. M.; LORENZ, E. K.; OLIVEIRA, A. P. Analysis of metal concentration levels in water, sediment and fish tissues from Toledo municipal lake by applying SR-TXRF technique. *Water Science and Technology*, v. 63.7, p. 1506 - 1512, 2011(a).

- ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A.N.; THEODORO, P.S.; TRIGUEIROS, D.E.G.; PALÁCIO, S.M.; BORBA, C.E.; ABUGDERAH, M.M.; KROUMOV, A. Optimization of the iron electro-coagulation process of Cr, Ni, Cu and Zn. *Separation Science and Technology*, v. 47, p. 688 - 699, 2011(b).
- ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A.N.; DE PAULI, A.R.; PALÁCIO, S.M. Analysis of Trace Elements in Groundwater Using ICP-OES and TXRF Techniques and Its Compliance with Brazilian Protection Standards. *Water Air Soil Pollut*, v. 32, n. 226, p. 1 - 12, 2015.
- ESTEVEVES, F.A. *Ecologia das Lagoas Costeiras do Parque Nacional da Restinga de Jurubatiba e do Município de Macaé (RJ)*, Rio de Janeiro, 1998.
- EVERITT, B.S. *Cluster analysis*. London: Heinemann Educational Books, 1993. 122p.
- FADZIL, F.; IBRAHIM, S.; HANAFIAH, M.A.K.M. Adsorption of lead(II) onto organic acid modified rubber leaf powder: Batch and column studies. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 100, p. 1- 8, 2016.
- FAROOQ, U; KOZINSKI, J.A.; KHAN, M.A.; ATHAR, M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 5043 - 5053, 2010.
- FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A.N; SUNARSO, J.; JU, Y.H., INDRASWATI, N.; ISMADJI, S.. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 616 - 645, 2009.
- FERNÁNDEZ, M.I.; LÓPEZ, J.F.; VIVALDI, B.; COZ, F. Long-term impact of arsenic in drinking water on bladder cancer health care and mortality rates 20 years after end of exposure. *The Journal of Urology*; v. 187; p. 856 – 861, 2012.
- FITTS, C.R. *Groundwaterscience*. Elsevier Science Ltd.; 2002.
- FOGLER, H.S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 3ª ed., Prentice Hall, 1999.
- FOUST, S.A.; WENZEL, A.; CLUMP, W.C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B.L. *Princípios das Operações Unitárias*, 2ª ed. Rio de Janeiro-RJ: Editora AS, 1982.

- FRANCA, R.M.; FRISCHKORN, H.; SANTOS, M.R.P.; MENDONÇA, L.A.R.; BESERRA, M.C. Contaminação de poços tubulares em Juazeiro do Norte - Ceará. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 11, p. 92 - 102, 2006.
- FRAZÃO, A. Tua Saúde. Disponível em: <http://www.tuasaude.com/sintomas-do-excesso-de-ferro/>. Acesso em 27 de junho de 2014.
- FREUNDLICH, H. The theory of adsorption. Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide, v. 3, p. 212-220, 1909.
- FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. Journal of Environmental Management, v. 92, p. 407 - 418, 2011.
- GAO, T.; YU, J.; ZHOU, Y.; JIANG, X. The synthesis of graphene oxide functionalized with dithiocarbamate group and its prominent performance on adsorption of lead ions. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 0, p. 1 - 7, 2016.
- GARG, U.; KAUR, M.P.; JAWA, G.K.; SUD, D.; GARG, V.K. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass. Journal of Hazardous Materials, v. 154, n. 1 - 3, p. 1149 - 1157, 2008.
- GELDREICH, E.E. Microbial water quality concerns for supply use. Environ Toxicol Water, v. 6, p. 209 - 223, 1991.
- GEANKOPLIS, C.J.; Transport process and unit operations. Prentice Hall International, 3ª ed., Nova Jersey, 1993.
- GOLBAZ, S.; JAFARI, A.J.; RAFIEE, M.; KALANTARY, R.R. Separate and simultaneous removal of phenol, chromium, and cyanide from aqueous solution by coagulation/precipitation: Mechanisms and theory. Chemical Engineering Journal, v. 253, p. 251 – 257, 2014.
- GONÇALVES, C.; CRUZ, L.T.M.; SILVÉRIO, P.F. Soluções rastreáveis e estáveis para determinação de oxigênio dissolvido em águas subterrâneas: Melhoria da qualidade técnica dos resultados de campo. I Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo, 2009.
- HAIR, JR., J. F.; BLACK, W. C.; BABIN, B. J.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L. Multivariate Data Analysis. 6 ed., New Jersey. Pearson Education, 2006. 899p.

- HAMEED, B.H. Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, n. 1 - 3, p. 204 - 212, 2008.
- HEATH, R.C. Hidrologia básica de água subterrânea. United States Geological Survey Water Supply Paper 2220. Tradução: Mario Wrege & Paul Potter. Associação Brasileira de Águas Subterrâneas Núcleo Sul – ABAS. 1983.
- HO, Y.S, WASE, D.A.J., FORSTER, C.F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environmental Technology*, v.17, p. 71-77, 1996.
- HOPENHAYN-RICH, C.; BIGGS, M.L.; FUCHS, A.; BERGOGLIO, R.; TELLO, E.E.; NICOLLI, H.; SMITH, A.H. Bladder cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Argentina. *Epidemiology*, v. 7, p. 117 – 124, 1996.
- IAPAR – Instituto Agrônomo do Paraná. Disponível em: <http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=863>. Acesso em 09 de agosto de 2014.
- IBGE - Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <http://cidades.ibge.gov.br/painel/painel.php?codmun=412770>. Acesso em 08 de agosto de 2014.
- IKEM, A.; ODUEYUNGBO, S.; EGIEBOR, N.O.; NYAVOR, K. Chemical quality of bottled waters from three cities in eastern. Alabama. *The Science of the Total Environment*, v. 285, p. 165 - 175, 2002.
- ITYEL, D. Ground water: Dealing with iron contamination. *Feature*, p. 26 - 28, 2011.
- IUPAC. SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W; MOECOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMINEIEWEKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603 - 619, 1985.
- JENA, P.R., BASU, J.K., DE, S. A generalized shrinking core model for multicomponent batch adsorption processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 102, p. 267 - 275, 2004.
- JUSTEN, G.C.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A.N.; BERGAMASCO, R. Elements concentration analysis in groundwater from the North Serra Geral

- aquifer in Santa Helena-Brazil using SR-TXRF spectrometer. *Water Science and Technology*, v. 66.5, p. 1029 - 1035, 2012.
- KANEKO, K. Determination of pore size and pore distribution adsorbents and catalysis. *Journal of Membrane Science*, v. 96, p. 59 - 89, 1994.
- KARTHIKEYAN, G.; ANDAL, N.M.; ANBALAGAN, K. Adsorption studies of iron(III) on chitin. *Journal of Chemical Sciences*, v. 117, No. 6, p. 663 - 672, 2005.
- KERBAUY, G.B. *Fisiologia Vegetal*. Editora Guanabara-Koogan. Rio de Janeiro-RJ, 2004.
- KIMURA, C. B.; REIS, C. R.; FERNANDES, L. C. Efeito do consume de água rica em sais de vanádio sobre a glicemia de ratos diabéticos. *Estudos de Biologia*, v. 28, n. 65, p. 87 - 96, 2006.
- LAGERGREN, S. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. *Handlingar Band*, v. 24, p. 1-39, 1898.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, p. 1361-1402, 1918.
- LARGITTE, L.; BRUDEY, T.; TANT, T.; COUESPEL DUMESNIL, P.; LODEWYCKX P. Comparison of the adsorption of lead by activated carbons from three lignocellulosic precursors. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 219, p. 265 - 275, 2016.
- LILLO-RÓDENAS, M.A.; MARCO-LOZAR, J.P; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 80, p. 166 - 174, 2007.
- MARCOLAN, L.; BOUROTTE, C.; BERTOLO, R. Estratificação das concentrações de cromo hexavalente nas águas subterrâneas do Aquífero Adamantina, município de Urânia, SP, Brasil. XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2008.
- MARIN, P.; MÓDENES, A.N.; BERGAMASCO, R.; PARAÍSO, P.R.; HAMOUDI; S. Synthesis, Characterization and Application of ZrCl₄-Graphene Composite

- Supported on Activated Carbon for Efficient Removal of Fluoride to Obtain Drinking Water. *Water Air Soil Pollut*, v. 227, p. 479 (1 - 15), 2016.
- MARIN, P.; BORBA, C.E.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; OLIVEIRA, S.P.D.; KROUMOV, A.D. Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models. *Environmental Technology*, v. 35, p. 2356 - 2364, 2014.
- McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. 7ª ed. Chemical engineering Series. McGraw-Hill's Science. P. 836-841, 2005.
- MEDEIROS FILHO, C.F. de M. Abastecimento de água. Campina Grande-PB, Universidade Federal de Campina Grande, 2014. Disponível em: <http://www.dec.ufcg.edu.br/saneamento/Abastece.pdf>. Acesso em: 04 de junho de 2014.
- MEENA, A. K.; MISHRA, G. K.; RAI, P.K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P. N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, B122, p. 161–170, 2005.
- MEIRER, F.; SINGH, A.; PEPPONI, G.; STRELI, C.; HOMMA, T.; PIANETTA, P. Synchrotron radiation-induced total reflection X-ray fluorescence. *Analysis*. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 29, N° 6, 2010.
- MELIKER, J.R.; WAHL, R.L.; CAMERON, L.L.; NRIAGU, J. O. Arsenic in drinking water and cerebrovascular disease, diabetes mellitus, and kidney disease in Michigan: a standardized mortality ratio analysis. *Environmental Health*, v. 6, p. 4 – 15, 2007.
- MINEROPAR – Minerais do Paraná S. A. Geoquímica de solo – Horizonte B: Relatório final de projeto; v. 2. Curitiba, 2005.
- MINGOTI, S. A. Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2013. 297p.
- MINGOTI, S. A. Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: Uma abordagem aplicada. 1ª reimpressão, Belo Horizonte. Editora UFMG, 2007. 295 p.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Águas Subterrâneas - Um Recurso a Ser Conhecido e Protegido. Secretaria de Recursos Hídricos e Ambiente Urbano. Brasília, 2007. Disponível em:

http://www.mma.gov.br/estruturas/167/_publicacao/167_publicacao28012009044356.pdf. Acesso em 22 de maio de 2014.

MIRLEAN, N.; BAISCH, P.; DINIZ, D. Arsenic in groundwater of the Paraíba do Sul delta, Brazil: An atmospheric source? *Science of the Total Environment*, v. 482 - 483, p. 148 - 156, 2014.

MOCELLIN, R.C.; FERREIRA, F.J.F. Conectividade e compartimentação dos sistemas aquíferos Serra Geral e Guarani no sudoeste do estado do Paraná, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 39, n.3, 2009.

MÓDENES, A.N.; OLIVEIRA, A.P.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; TRIGUEROS, D.E.G.; KROUMOV, A.D.; BERGAMASCO, R. Study of the involved sorption mechanisms of Cr(VI) and Cr(III) species onto dried *Salvinia auriculata* biomass. *Chemosphere (Oxford)*, v. 172, p. 373 - 383, 2017.

MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; COLOMBO, A.; GERALDI, C.L.; TRIGUEROS, D.E.G. Inhibitory effect on the uptake and diffusion of Cd²⁺ onto soybean hull sorbent in Cd-Pb binary sorption systems. *Journal of Environmental Management*, v. 154, p. 22 - 32, 2015.

MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; SANTOS, G.H.F.; BORBA, C.E.; RIZZUTTO, M.A. Assessment of metal sorption mechanisms by aquatic macrophytes using PIXE analysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 261, p. 148 - 154, 2013.

MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; TRIGUEROS, D.E.G.; PIETROBELLI, J.M.T.A.; LAVARDA, F.L.; RAVAGNANI, M.A.S.S.; BERGAMASCO, R. Binary Adsorption of a Zn(II)- Cu(II) Mixture onto *Egeria densa* and *Eichhornia crassipes*: Kinetic and Equilibrium Data Modeling by PSO. *Separation Science and Technology*, v. 47, p. 875 - 885, 2012.

MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; TRIGUEROS, D.E.G.; LAVARDA, F.L.; COLOMBO, A.; MORA, N.D. Kinetic and equilibrium adsorption of Cu(II)

- and Cd(II) ions on *Eichhornia crassipes* in single and binary systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, p. 44 - 51, 2011a.
- MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; BORBA, C.E.; TRIGUEROS, D.E.G.; LAVARDA, F.L.; ABUGDERAH, M.M.; KROUMOV, A.D. Adsorption of Zn(II) and Cd(II) ions in batch system by using the *Eichhornia crassipes*. *Water Science & Technology*, v. 64.9, p.1857 – 1863, 2011b.
- MÓDENES, A.N.; PIETROBELLI, J.M.T.A.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R. Cadmium biosorption by non-living aquatic macrophytes *Egeria densa*. *Water Science & Technology*, v. 60, n. 2, p. 293 - 300, 2009.
- MOHAN, D.; CHANDER, S. Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 177, p. 183 - 196, 2001.
- MOHAN, D.; SINGH, K.P. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse - an agricultural waste. *Water Research*, v. 36, p. 2304 - 2318, 2002.
- MONTE BLANCO, S.P.D.; SCHEUFELE, F.B.; MÓDENES, A.N.; F.R.; ESPINOZA-QUIÑONES, MARIN, P.; KROUMOV, A.D.; BORBA, C.E. Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, v. 307, p. 466 - 475, 2017.
- MOREIRA, F.R.; MOREIRA, J.C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. *Revista Panamericana de Salud Pública*, v. 15, p. 119 – 129, 2004.
- NELDER J. A., MEAD R. A simplex method for function minimization, *The Computer Journal*, v.7, p. 308 - 315, 1965.
- OBREGÓN, P.L.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A.N. Water Quality Monitoring of the Bezerra River (Cascavel, Brazil) Using SR-TXRF Technique. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, v. 8, p. 587 - 595, 2014.
- PARK, S.; CHOI, J.H.; WANG, S.; PARK, S.S. Design of a water quality monitoring network in a large river system using the genetic algorithm. *Ecological modeling*, v. 199, p. 289 - 297, 2006.

- PARK, J.; REGALBUTO, J. R. A simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 175, p. 239–252, 1995.
- PEARSON, K. On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *Philosophical Magazine, Philadelphia. Series 6*, n. 2, p. 559 - 572, 1901.
- PEREIRA, M.O.; CALZA, C.; ANJOS, M.J.; LOPES, R.T.; ARAÚJO, F.G. Metal concentrations in surface sediments of Paraíba do Sul River (Brazil). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* , v. 269, n. 3, p. 707 - 709, 2006.
- PIETROBELLI, J.M.T.A.; MÓDENES, A.N.; FAGUNDES-KLEN, M.R.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R. Cadmium, copper and zinc biosorption study by non-living *Egeria densa* biomass. *Water Air Soil Pollut*, v. 202, p. 385 - 392. 2009.
- PREFEITURA MUNICIPAL DE TOLEDO. Plano municipal de educação, 2009.
- PUROLITE[®], Typical Physical and Chemical Characteristics. 2015. Disponível em:http://www.purolite.com/relid/619234/isvars/default/strong_acid_cation_gel.htm. Acesso em 21 de maio de 2015.
- RADKE, C.J.; PRAUSNITZ, J.M., Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution on activated carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 11, n. 4, p. 445 - 451, 1972.
- RAVEN, P.H.; EVERT, R.F.; EICHHORN, S.E. *Biologia vegetal*. 7^a ed., Editora Guanabara-Koogan. Rio de Janeiro, 2007.
- REBOUÇAS, A.C. Diagnóstico do setor de hidrologia. *Caderno Técnico*, v.2, p.42 - 46, 1996.
- REBOUÇAS, A.C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J.G. *Água Doce no Mundo e no Brasil. Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação*. 2^a edição, São Paulo: Escrituras Editora, 2002.
- REDLICH, O.; PETERSON, D.L. A useful adsorption isotherm, *Journal of Physical Chemistry*, v. 63, p. 1024 - 1026, 1959.
- REICHENBERG, D. Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange. *Journal of the American Chemical Society*, v. 75 (3), p. 589 - 597, 1953.

- RIBEIRO, C.; SCHEUFELE, F.B; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A.N.; SILVA, M.G.C., VIEIRA, M.G.A.; BORBA, C.E. Characterization of reochromis niloticus fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 482, p. 693-701, 2015.
- RINCON, G.J.; LA-MOTTA; E.J. Simultaneous removal of oil and grease, and heavy metals from artificial bilge water using electro-coagulation/flotation. *Journal of Environmental Management*, v. 144, p. 42 - 50, 2014.
- RIVERA, I.N.G.; MARTINS, M.T. Bactérias enteropatogênicas no ambiente aquático. *Revista Ciências Farmacêuticas, São Paulo*, v.17, p.115 - 136. 1996.
- ROMESBURG, H. C.; Cluster analysis for researchers. Lulu Press. Carolina do Norte, EUA; 2004. p. 334.
- ROSA FILHO, E.F.; HINDI, E.C.; MANTOVANI, L.E.; BITTENCOURT, A.V.L. A importância do Sistema Aquífero Serra Geral para a cultura da soja no estado do Paraná. *Águas Subterrâneas*, v. 20, n. 2, p. 49 - 56, 2006.
- ROSA FILHO E.F., HINDI E.C. Diagnóstico das águas subterrâneas no Estado do Paraná: quantidade e qualidade. Relatório técnico, 2006.
- RUST, J.A.; DONAT, G.L.; AFONSO, M.T.; NÓBREGA, J.A.; JONES, B.T. An overview of electrothermal excitation sources for atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 64, p. 191 - 198, 2009.
- RUTHVEN, D.M. Principles of adsorption and adsorption processes. University of New Brunswick, Fredericton. John Wiley & Sons, New York, 1984, 432 p.
- SÃO PAULO, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/Qualidade-da-?gua-Subterr?nea/12-Serra-Geral>. Acesso em 27 de junho de 2014.
- SAUSEN, M.G. Remoção de ciprofloxacina em coluna de leito fixo empacotada com resina de troca iônica. Toledo-PR, Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2017. Dissertação (Mestrado).
- SFERRIÊ - Blog água mineral Sferriê. Disponível em: <http://www.sferrie.com.br/noticia/12>. Acesso em 18 de julho de 2017.

- SILLIMAN, S.E.; BOUKARI, M.; CRANE, P.; AZONSI, F.; NEAL, C.R. Observations on elemental concentrations of groundwater in central Benin, *Journal of Hydrology*, v. 335, n. 3 - 4, p. 374 - 388, 2007.
- SILVA, A.T.A. Aspectos meteorológicos e balanço hídrico em um aterro de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro-RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008. Dissertação (Mestrado).
- SILVA, R.C.A.; ARAUJO, T.M. Qualidade da água do manancial subterrâneo em áreas urbanas de Feira de Santana (BA). *Ciência & Saúde Coletiva*, Rio de Janeiro, v. 8, n. 4, 2003.
- SILVEIRA, C. Avaliação de materiais adsorventes para remoção de íons fluoretos presentes em águas subterrâneas. Maringá-PR, Universidade Estadual de Maringá, 2014. Dissertação (Mestrado).
- SING, K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Applied Chemistry*, v. 54, p. 2201 - 2218, 1982.
- SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *The Journal of Chemical Physics*, v. 16, p. 490 - 495, 1948.
- SCHMIDT, M.J. Understanding and Using Statistics Basic Concepts. Massachusetts, USA, D. C. Heath and Company, p. 361, 1975.
- SCHEUFELE, F.B.; MÓDENES, A.N.; BORBA, C.E.; RIBEIRO, C.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; BERGAMASCO, R.; PEREIRA, N.C. Monolayer-multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 1328 - 1341, 2016.
- SHUKLA, S.R., SAKHARDANDE, V.D. Column studies on metal ion removal by dyed cellulosic materials. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 44, p. 903 - 910, 1992.
- SOLIMAN, E.M.; AHMED, S.A.; FADL, A.A. Reactivity of sugar cane bagasse as a natural solid phase extractor for selective removal of Fe(III) and heavy-metal ions from natural water samples. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 4, n. 1, p. 63 - 70, 2011.

- STEFAN, D. S.; MEGHEA, I. Mechanism of simultaneous removal of Ca^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and Al^{3+} ions from aqueous solutions using Purolite[®] S930 ion exchange resin. *Comptes Rendus Chimie*, v. 17, p. 496 - 502, 2014.
- SU, Y.; ADELEYE, A.S.; ZHOU, X.; DAI, C.; ZHANG, W.; KELLER, A.A.; ZHANG, Y. Effects of nitrate on the treatment of lead contaminated groundwater by nanoscale zerovalent iron. *Journal of Hazardous Materials*, v. 280, p. 504 - 513, 2014.
- SUZUKI, M. Adsorption Engineering. Kodansha Ltd, Tokyo and Elsevier Science Publishers B. V., v. 25. Amsterdam, 1990, 295p.
- SZOBOSZLAI, N.; POLGARI, Z.; MIHUCZ, V.G.; ZARAY, G. Recent trends in total reflection X-ray fluorescence spectrometry for biological applications. *Analytica Chimica Acta*; v. 633, p. 1 - 18, 2009.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de Divinilbenzeno. *Química Nova*. v. 24, No. 6, p. 808-818, 2001.
- TELCI, I.T.; NAM,K.; GUAN, J.; ARAL, M. Optimal water quality monitoring network design for river systems. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 2987 - 2998, 2009.
- TEMKIN, M.I; PYZHEV, V. Kinetics of the synthesis of ammonia on promoted iron catalysts. *Zhur. Fiz. Khim*, v. 13, p. 851 - 867, 1939.
- THOMPSON, K. H.; LICHTER, J.; LEBEL, C.; SCAIFE, M. C.; MCNEILL, J. H.; ORVIG, C. Vanadium treatment of type 2 diabetes: A view to the future. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 103, p.554 - 558, 2009.
- THORNTHWAITTE, C.W.; MATHER, J.R.The water balance. *Publications in Climatology*. New Jersey: Drexel Institute of Technology, 1955.
- TOTH, J. State Equations of the Solid-gas Interface Layers. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, v. 69, p. 311 - 328, 1971.
- TREYBAL, R. E. Mass transfer operations. McGraw Hill International Ed., 3^a ed., 1980.

- VAZ, A.J.; LIMA, I.V.D. *Imunotoxicologia dos metais*. São Paulo-SP. Editora Ateneu, 2003.
- WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, v. 89, n. 2, p. 31 - 60, 1963.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. *Guidelines for Drinking-Water Quality*, v.1: Recommendations, 2nd ed. Capítulo 2: Microbiological aspects, 1993.
- WRUBLACK, S.C.; MERCANTE, E.; VILAS BOAS, M.A.; PIANA, P.A. Influence of use and land occupation on the water quality with the application of multivariate statistical techniques. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, v.11 (3&4), p. 2131 - 2135, 2013.
- YAN, T.; LUOA, X.; LINA, X.; YANGA, J. Preparation, characterization and adsorption properties for lead (II) of alkali-activated porous leather particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 512, p. 7 - 16, 2017.
- YAO, C.; CHEN,T. A new simplified method for estimating film mass transfer and surface diffusion coefficients from batch adsorption kinetic data. *Chemical Engineering Journal*, v. 265, p. 93 - 99, 2015.
- ZHANG, Z.; MOGHADDAM, L.; O'HARA, I.M.; DOHERTY, W.O.S. Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse. *Chemical Engineering Journal*, v. 178, p. 122 - 128, 2011.
- ZIMBRES, E. Guia avançado sobre água subterrânea. Disponível em: <http://www.meioambiente.pro.br/agua/guia/aguasubterranea.htm>. Acesso em: 19 de junho de 2014.

APÊNDICE A

Metodologia das análises físico-químicas das águas monitoradas

Alcalinidade

Para a medida da alcalinidade, foram colocados 100 mL da amostra com a temperatura ambiente em um béquer, o pH foi medido e, em seguida titulou-se a amostra com ácido sulfúrico 0,02 N padronizado até se obter um pH predeterminado indicado na tabela abaixo. O limite de detecção deste método é de 0,5 mg L⁻¹ de CaCO₃ e os interferentes são sabões, materiais graxos, sólidos em suspensão e precipitados, pois causam respostas lentas do eletrodo de vidro.

Tabela A. 1 Valores de pH para a medida da alcalinidade.

pH final	Volume gasto (mL) até o referido pH
5,1	≤ 3,0
4,8	≤ 15
4,5	≤ 50

A alcalinidade das amostras foi calculada pela seguinte Equação:

$$mgL^{-1}CaCO_3 = \frac{V \cdot N \cdot 50000}{V_{AM}}$$

sendo V o volume de ácido gasto na titulação até o pH predeterminado (mL); N a normalidade do ácido empregado (0,02 N) e V_{AM} o volume da amostra (mL).

Nitrogênio amoniacal

Soluções para análise do nitrogênio amoniacal

1) Tartarato de sódio e potássio: 50 g de tartarato de sódio e potássio foram colocados em um balão volumétrico de 100 mL e o volume do balão foi completado com água destilada e deionizada.

2) Fenolftaleína: Pesou-se 1 g de fenolftaleína que foi colocado em balão volumétrico de 100 mL e o volume do balão foi completado com álcool etílico.

3) Hidróxido de sódio 6 N: Foram pesados 240 g de NaOH p.a. que foram dissolvidos com 500 mL de água destilada e deionizada. Essa solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e o volume do balão foi completado com água destilada e deionizada.

4) Fenato: Pesou-se 90 g de NaOH p.a. que foram dissolvidos com 400 mL de água destilada e deionizada. Em um béquer, pesou-se 100 g de fenol p.a. que foram dissolvidos com 400 mL de água destilada e deionizada. Em seguida, juntou-se as duas soluções e as transferiu para um balão volumétrico de 1000 mL, o volume do balão foi completado com água destilada e deionizada.

5) Hipoclorito de sódio 20%: Mediu-se 20 mL de hipoclorito de sódio p.a. com pipeta volumétrica que foram colocados em balão volumétrico de 100 mL, após, completou-se o volume do balão com água destilada e deionizada.

Procedimento analítico para o nitrogênio amoniacal

Para determinação do nitrogênio amoniacal, 50 mL da amostra foram colocados em erlenmeyer de 125 mL, em seguida, foram adicionados: 1 a 2 gotas de tartarato de sódio e potássio; 1 a 2 gotas de fenolftaleína; 1 mL de hidróxido de sódio 6 N; 3 mL de fenato e 1 mL de hipoclorito de sódio 20%. Após a adição dos reagentes, foram aguardados 45 minutos para ocorrência da reação. O mesmo procedimento foi realizado para o branco (água destilada e deionizada). A leitura foi realizada em espectrofotômetro a 635 nm, após preparo de curva padrão utilizando as seguintes concentrações: 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mg L⁻¹ N-NH₃. O limite mínimo de detecção para esta metodologia é de 0,02 mg L⁻¹ de N(NH₃). Foram feitas triplicatas das amostras.

Nitrogênio Kjeldahl e orgânico

Soluções para análise do nitrogênio Kjeldahl e orgânico

1) Ácido sulfúrico 6 N: 2,1 mL de ácido sulfúrico concentrado foram adicionados a 12,5 mL de água destilada e deionizada.

2) Solução digestora: Pesou-se 134 g de sulfato de potássio p.a. que foram dissolvidos com 600 mL de água destilada e deionizada. Com auxílio de uma proveta, foram adicionados aos poucos 200 mL de ácido sulfúrico p.a. Adicionou-se 2 g de óxido de mercúrio que foi dissolvido em ácido sulfúrico 6 N. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e o volume do balão foi completado com água destilada e deionizada.

3) NaOH+NaCl: 200 g de NaOH p.a. foram pesados em um béquer de 1000 mL, e então dissolvidos com 800 mL de água destilada e deionizada. Adicionou-se 80 g de NaCl p.a. e deixou-se sob agitação até total dissolução das substâncias. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e o volume do balão foi completado com água destilada e deionizada.

4) Nitroprussiato de sódio: Pesou-se 0,7 g de nitroprussiato de sódio p.a. em um béquer de 100 mL, dissolveu-se com 70 mL de água destilada e deionizada com auxílio de um agitador magnético. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e o volume do balão completado com água destilada e deionizada.

Procedimento analítico para o nitrogênio Kjeldahl e orgânico

Para determinação do nitrogênio Kjeldahl, 100 mL de amostra de água subterrânea foram colocados em béqueres de 250 mL e adicionados 10 mL da solução digestora. Os béqueres foram colocados sobre uma chapa elétrica para digestão da amostra até que, quando quase toda a amostra tivesse evaporado, fumos brancos subissem do fundo do béquer. Então, o aquecimento foi desligado deixando a amostra sobre o aquecedor até esfriar. Em seguida, adicionou-se água destilada para dissolução dos resíduos, essa solução foi, então, transferida para um balão volumétrico de 100 mL, lavando o béquer com água destilada até aferição do volume. Com pipeta volumétrica de 50 mL, uma alíquota da solução foi transferida

para o mesmo béquer de onde havia sido retirada. Em seguida, adicionou-se 1 a 2 gotas de soluço de tartarato de sódio e potássio e 1 a 2 gotas de fenolftaleína. Após, a soluço foi neutralizada com soluço de NaOH+NaCl até a virada do indicador para uma colora o rosa. Foram adicionados 3 mL de fenato, 1 mL de hipoclorito de sódio 20% e 0,5 mL de nitroprussiato de sódio. Aguardou-se 45 minutos para que a rea o ocorresse e realizou-se a leitura espectrofotométrica a 635 nm. O mesmo procedimento foi realizado com o branco ( gua destilada e deionizada). A concentra o foi calculada com base na curva padrão feita com uma soluço estoque de 1,0 mg L⁻¹ de N(NH₃) com as concentra es de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mg L⁻¹ N-NH₃. O valor mínimo de detec o para este método é de 0,02 mg L⁻¹ de nitrogênio. O nitrogênio orgânico é obtido pela diferença entre o nitrogênio Kjeldahl e o nitrogênio amoniacal.

Fosfato total

Solu es para análise de fosfato total

1)  cido forte: Em um balão volumétrico de 1000 mL, colocou-se 600 mL de água destilada e deionizada e com auxílio de uma proveta adicionou-se 300 mL de ácido sulfúrico concentrado. Esfriou-se a soluço em banho de gelo e, então, adicionou-se 4mL de ácido nítrico p.a. e completou-se o volume do balão com água destilada e deionizada.

2) Mistura combinada: Pesou-se 0,26 g de tartarato duplo de antim nio e potássio em papel alumínio que foram transferidos para um béquer de 1000 mL e dissolvidos em 700 mL de água destilada e deionizada. Adicionou-se 11,2 g de molibdato de amônio tetra hidratado. Em seguida, adicionou-se 140 mL de ácido sulfúrico p.a. A soluço foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e o balão foi aferido com água destilada e deionizada.

3) Reagente combinado: Pesou-se 0,5 g de ácido ascórbico em papel alumínio e transferiu-se para um erlenmeyer de 250 mL. Nesse erlenmeyer adicionou-se 100 mL da mistura combinada e agitou-se até dissolu o do ácido ascórbico. Essa soluço foi preparada no dia em que foi utilizada.

Procedimento analítico para o fosfato total

Para quantificação de fosfatos, os 50 mL restantes da digestão e dissolução da amostra para determinar o nitrogênio de Kjeldahl foram utilizados. Neste volume restante foram adicionadas 1 a 2 gotas de fenolftaleína, e a solução foi neutralizada com solução de NaOH+NaCl até a virada do indicador para coloração rosa. Foi adicionado 1 gota de ácido forte a solução tornou-se incolor. Em seguida, a solução foi transferida para uma proveta graduada de 100 mL e o volume foi completado para 60 mL com água destilada e deionizada. A solução foi transferida novamente para o mesmo béquer. Então, 10 mL de reagente combinado foram pipetados e colocados em tubos de ensaio. A solução foi agitada lentamente e aguardados no máximo 10 minutos para que a reação ocorresse. Realizou-se leitura espectrofotométrica em 880 nm. O mesmo procedimento foi realizado para o branco (água destilada e deionizada)

Para cálculo da concentração de fosfatos, foi preparada uma curva padrão através de uma solução de 1 mg L^{-1} de $\text{P}(\text{PO}_4)^{-3}$ diluída para concentrações de 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50 mg L^{-1} e de uma solução de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{P}(\text{PO}_4)^{-3}$ diluída para as concentrações de 0,01; 0,025; 0,050; 0,075 e $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. O limite de detecção é no mínimo de $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{P}(\text{PO}_4)^{-3}$.

Sulfato

Preparo da solução para análise de sulfato

1) Cloreto de Bário 5,0 %: Solubilizou-se 10,0 g de BaCl_2 em 200 mL de água destilada e deionizada.

Procedimento analítico para o sulfato

Em béqueres de 50 mL foram adicionados 20 mL da amostra e algumas gotas de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ que foram levados a chapa de aquecimento até a fervura. Posteriormente, adicionou-se 2mL de solução de cloreto de bário 5%, esperou-se o resfriamento até temperatura ambiente e, então, transferiu-se essas soluções para balões volumétricos de 25 mL, completou-se o volume do balão com água destilada. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro em 440 nm. O mesmo

procedimento foi realizado com o branco (água destilada e deionizada). Para cálculo da concentração foi feita uma curva padrão tomando como base uma solução padrão de 1000 mg L^{-1} de sulfato com diluições em 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 20,0 e 40,0 mgL^{-1} de sulfato.

Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

Soluções para análise da DBO₅

1) Amido: Pesou-se 10 g de amido solúvel num béquer de 100 mL, adicionou-se uma pequena porção de água destilada e mexeu-se com bastão de vidro até formação de uma pasta. Em um béquer de 1000 mL, adicionou-se 1000 mL de água destilada e deionizada que foi, então, fervida. Sob constante agitação, a pasta de amido foi adicionada ao béquer. Deixou-se esfriar e colocou-se a solução em repouso por aproximadamente 12 horas. Após, retirou-se o sobrenadante, em que foi adicionado 1 g de ácido salicílico e homogeneizou-se a solução.

2) Solução de azida sódica: Pesou-se 500 g de NaOH e 135 g de NaI, em seguida, as duas substâncias foram misturadas em banho de água fria de 800 mL. 10 g de azida sódica foram pesados e dissolvidos em 40 mL de água destilada e deionizada que foi adicionada na solução já preparada. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 1000 mL e completou-se o volume com água destilada e deionizada.

3) Tiosulfato de sódio 0,025 N: Pesou-se 62,05 g de tiosulfato de sódio pentahidratado p.a. que foi dissolvido com 800 mL de água destilada e deionizada. Adicionou-se 0,4 g de NaOH p.a. e transferiu-se a mistura para um balão volumétrico de 1000 mL. Completou-se o volume do balão com água destilada e deionizada. Essa solução tem concentração de 0,25 N. Para fazer a solução de concentração 0,025 N, mediu-se 100 mL da solução acima e os transferiu para um balão volumétrico de 1000 mL, e o volume do balão foi completado com água destilada e deionizada.

Procedimento analítico para a DBO₅

Para análise de DBO₅ foi necessária a aeração da amostra por no máximo 1 minuto com auxílio de um compressor de ar e então deixá-la em repouso por no mínimo 30 minutos, para posteriormente dar encaminhamento ao processo analítico. Após as amostras serem aeradas foi medida a quantidade de oxigênio dissolvida na amostra, para isso, as amostras foram colocadas em frascos Winkler de 300 mL e foram adicionados, com pipeta graduada, 1 mL de solução de sulfato manganoso e 1 mL de solução de azida sódica. Em seguida, tampou-se o frasco, lavou-o em água corrente e agitou-se até o precipitado marrom tornar-se homogêneo. Após, o frasco foi aberto e 1 mL de ácido sulfúrico p.a. foi adicionado. Novamente, lavou-se o frasco em água corrente e o agitou até que todo o precipitado desaparecesse e houvesse a predominância de uma coloração castanha na amostra. Mediu-se com pipeta volumétrica 100 mL dessa amostra e transferiu-a para um erlenmeyer de 250 mL. Titulou-se a amostra com solução 0,025N de tiosulfato de sódio. Nessa titulação a coloração iniciou-se alaranjada, quando a amostra começou a ficar transparente, 1 mL de solução de amido (indicador) foi adicionado e a solução tornou-se azul escuro, então, a titulação foi continuada até a amostra ficasse totalmente transparente.

Outro frasco Winkler com amostra foi mantido em uma incubadora durante 5 dias a uma temperatura de 20 °C. Após este período, o mesmo procedimento citado acima foi realizado com a amostra incubada.

O oxigênio dissolvido foi calculado por meio da seguinte Equação:

$$mgL^{-1}O_2 = \frac{V_1 \cdot N \cdot 8000}{V_2}$$

sendo V_1 o volume da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação (mL); V_2 o volume da amostra titulada (100 mL) e N a normalidade da solução de tiosulfato de sódio (0,025 N).

Para calcular a DBO foi utilizada a Equação abaixo.

$$mgL^{-1}O_2 = (OD_1 - OD_5) \cdot 2.100$$

sendo OD_1 a medida do oxigênio dissolvido no primeiro dia e OD_5 a medida do oxigênio dissolvido no quinto dia. O limite de detecção para este método é de $2,0 \text{ mgL}^{-1}$ de O_2 .

Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Soluções para análise de DQO

1) Dicromato de potássio: Dissolveu-se 1,226 g de dicromato de potássio p.a., previamente seco em estufa a 105°C por duas horas, em água destilada. A solução foi diluída a um volume de 1000 mL.

2) Indicador ferroin: Pesou-se 1,485 g de 1-10 fenantrolinamonohidratada em um béquer de 100 mL e 0,695 g de sulfato ferroso heptahidratado, que foram misturados e dissolvidos com auxílio de um agitador. Após, transferiu-se a solução para um balão volumétrico.

3) Ácido sulfúrico com sulfato de prata: Pesou-se 10 g de sulfato de prata p.a. que foram transferidos para um frasco de 1 L de ácido sulfúrico p.a.. A solução foi deixada em repouso por 48 horas para total dissolução do sal.

4) Sulfato ferroso amoniacal 0,025 N: 98 g de sulfato ferroso amoniacal p.a. foram dissolvidos com água destilada e deionizada em béquer de 100 mL. Essa solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e, então, foram adicionados 20 mL de ácido sulfúrico concentrado. A solução foi deixada esfriar e, após, completou-se o volume do balão com água destilada e deionizada. Essa solução tem concentração de 0,25 N. Em seguida, 100 mL da solução de sulfato ferroso amoniacal 0,25 N foram transferidos para um balão volumétrico de 1000 mL e o volume do balão foi completado com água destilada e deionizada. Para padronização, 10 mL da solução de dicromato de potássio 0,025 N foram transferidos para um erlenmeyer de 125 mL e adicionados 18 mL de ácido sulfúrico concentrado. Então, titulou-se com sulfato ferroso amoniacal 0,025 N usando 2 a 3 gotas do indicador ferroin

Procedimento analítico para a DQO

Em um balão de ebulição foram colocadas 4 pérolas de vidro e adicionados 20 mL da amostra e 10 mL da solução de dicromato de potássio 0,025N, que age como agente oxidante das matérias orgânicas e inorgânicas. Foi feita uma prova em branco com o mesmo volume de água destilada e deionizada correspondente volume da amostra. Em seguida, o balão de ebulição foi colocado em banho de gelo e, então, foram adicionados 30 mL de ácido sulfúrico com sulfato de prata. Posteriormente, o balão foi adaptado a um condensador e colocado sobre aquecimento. Após fervura da amostra, o sistema foi mantido em refluxo por duas horas. O excesso de dicromato de potássio foi titulado com sulfato ferroso amoniacal 0,025N, usando como indicador o ferroin. A quantidade de matéria oxidável foi expressa como equivalente em oxigênio, e proporcional à quantidade de dicromato de potássio consumido.

Para calcular a DQO, primeiramente deve-se calcular o fator de DQO pela seguinte Equação.

$$fator = \frac{10.0,025.8000}{V_F}$$

sendo V_F o volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na padronização.

A DQO foi calculada pela Equação a seguir:

$$DQO = \frac{(V_2 - V_1).fator}{V_A}$$

sendo V_2 o volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação do branco (mL); V_1 o volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra (mL) e V_A o volume de amostra (mL).

Nitrato

Soluções para análise de nitrato

1) Sulfanilamida: Em um balão volumétrico de 500 mL, foram colocados 300 mL de água destilada e deionizada e a seguir, adicionou-se 50mL de ácido clorídrico p.a. e 5 g de 4-aminobenzeno-1-sulfonamida. Após a solução esfriar, o volume foi completado com 50 mL de água destilada e deionizada.

2) Naftil: Em um balão volumétrico de 1000 mL, foram colocados 0,1 g de bicloridato N-1-naftiletilenodiamina, e completado o volume com água destilada e deionizada.

Procedimento analítico para o nitrato

Para fazer a medição de nitrato, é necessária a sua redução a nitrito. Para isso, a amostra foi colocada em contato com cádmio amalgamado.

Para preparação do cádmio, amálgamas de 0,6 g de cádmio foram colocadas em contato com 100 mL de solução de ácido clorídrico 5% até que atingisse coloração prata brilhante, em seguida, enxaguou-se o cádmio com água destilada e, após, o mesmo foi colocado em contato com 100 mL de uma solução de cloreto de mercúrio 1% e deixado sob agitação por 20 minutos. Posteriormente, as amálgamas foram enxaguadas novamente com água destilada e mantidas nesta até o seu uso.

Uma amostra de 10 mL de água subterrânea foi colocada em frasco plástico onde foram adicionados 0,1 mL de cloreto de amônio 3 M e 0,6 g de cádmio amalgamado. Deixou-se em agitação por 20 minutos. O sobrenadante foi utilizado como amostra e colocados 5 mL deste em tubo de ensaio com adição de 0,1 mL de sulfanilamida e 0,1 mL de naftil. O mesmo procedimento foi realizado para o branco (água destilada e deionizada). A leitura foi feita em espectrofotômetro no comprimento de onda de 540 nm, após preparação de curva padrão que foi feita seguindo os mesmos procedimentos acima com soluções de concentrações 0,014; 0,07; 0,14; 0,21; 0,49; 0,7; 1,05 e 1,4 mg L⁻¹ N-NO₃. As amostras foram preparadas em triplicata.

Nitrito

As soluções utilizadas são as mesmas já citadas para a determinação de nitrato.

Em tubos de ensaio, foram pipetados 5mL de amostra de água subterrânea. Em seguida, adicionou-se 0,1 mL de sulfanilamida e após alguns minutos, pipetou-se 0,1 mL de naftil. Agitou-se a amostra e a leitura foi realizada em

espectrofotômetro a 540 nm após 20 a 30 minutos da adição dos reagentes. O mesmo procedimento foi realizado para o branco (água destilada e deionizada).

Para cálculo da concentração, foi preparada uma curva padrão a partir de uma solução de nitrito de sódio com concentração conhecida. As concentrações utilizadas na curva foram 1,0; 3,5; 7,0; 14,0; 35,0 mg L⁻¹ N-NO₂. As amostras foram preparadas em triplicata.

Turbidez

Para análise de turbidez foi utilizado um Turbidímetro Tecnal modelo TB1000 com faixa de trabalho de 0 a 1000 NTU.

APÊNDICE B

Variação mensal dos parâmetros que ficaram acima do máximo permitido pela legislação brasileira para água potável durante o monitoramento das águas subterrâneas

As Figuras B. 1 e B. 2 mostram o valor mensal do pH das águas subterrâneas monitoradas e o valor máximo permitido pela legislação brasileira (Portaria 2914 de 2011 do Ministério da Saúde).

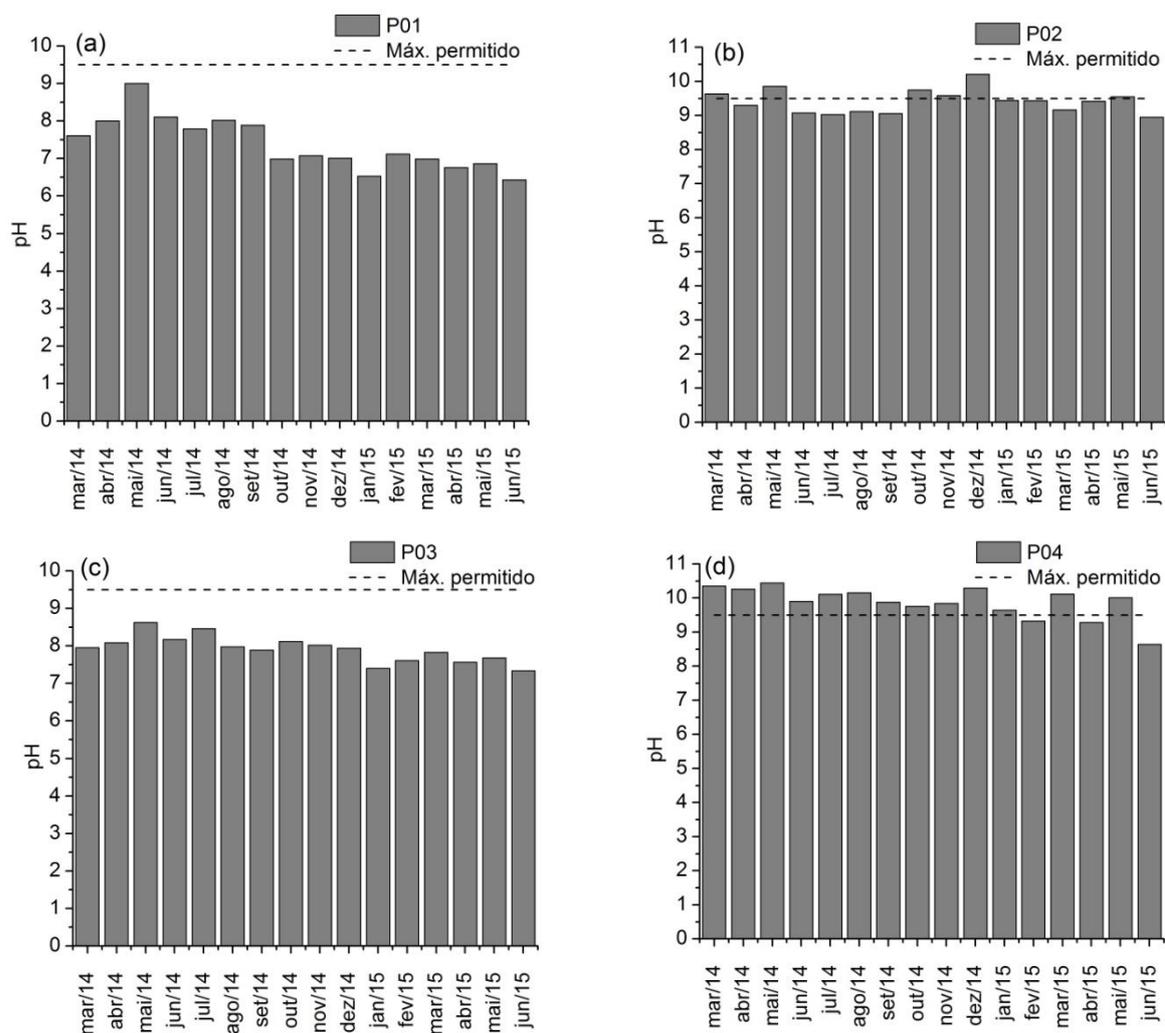


Figura B. 1 Valor mensal do pH das águas monitoradas e valor máximo permitido pela legislação brasileira: (a) ponto 01, (b) ponto 02, (c) ponto 03 e (d) ponto 04.

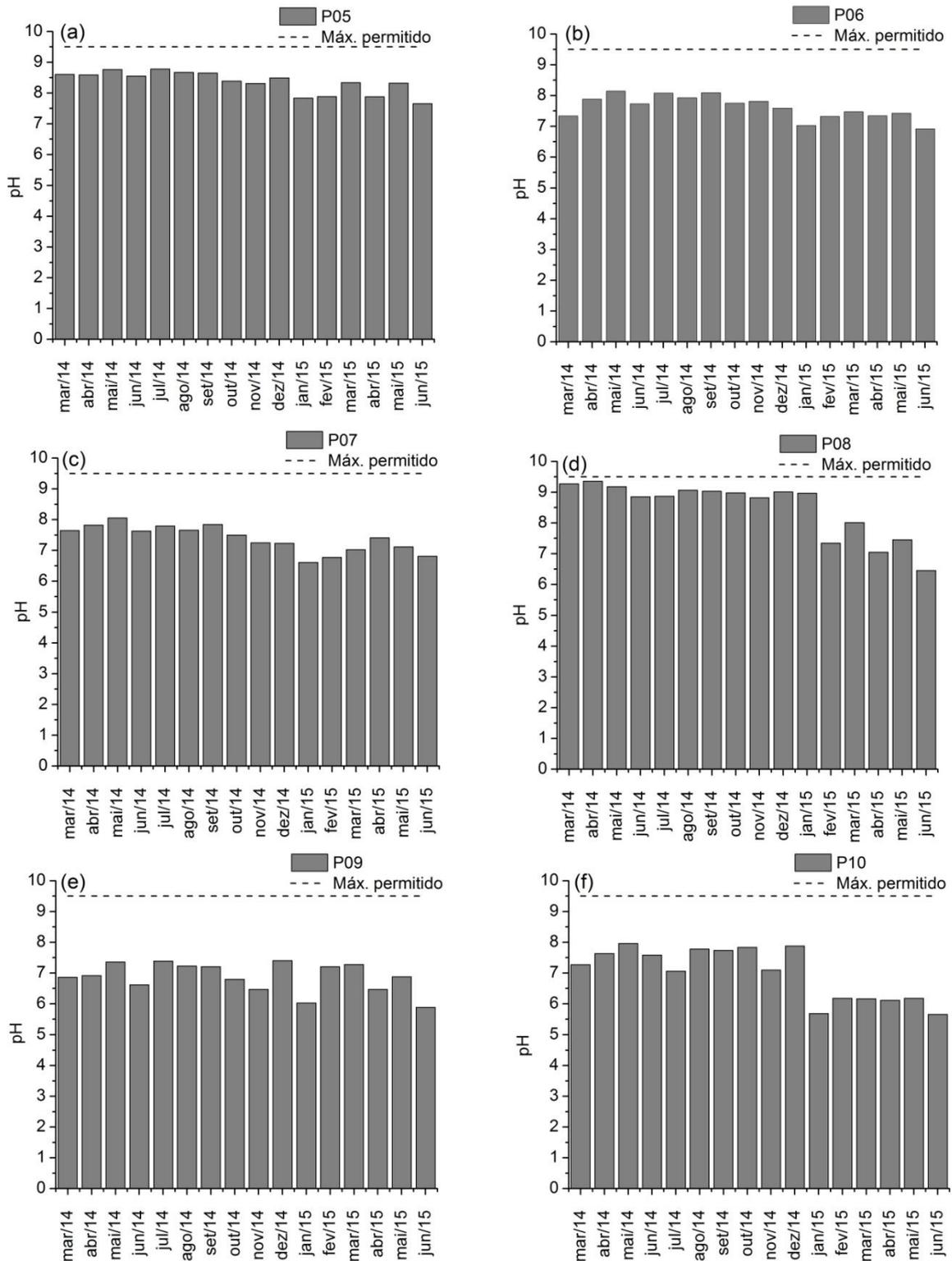


Figura B. 2 Valor mensal do pH das águas monitoradas e valor máximo permitido pela legislação brasileira: (a) ponto 05, (b) ponto 06, (c) ponto 07, (d) ponto 08, (e) ponto 09 e (f) ponto 10.

As Figuras B. 3 e B. 4 mostram a concentração mensal de Cr nas águas subterrâneas monitoradas e o valor máximo permitido pela legislação brasileira (Portaria 2914 de 2011 do Ministério da Saúde).

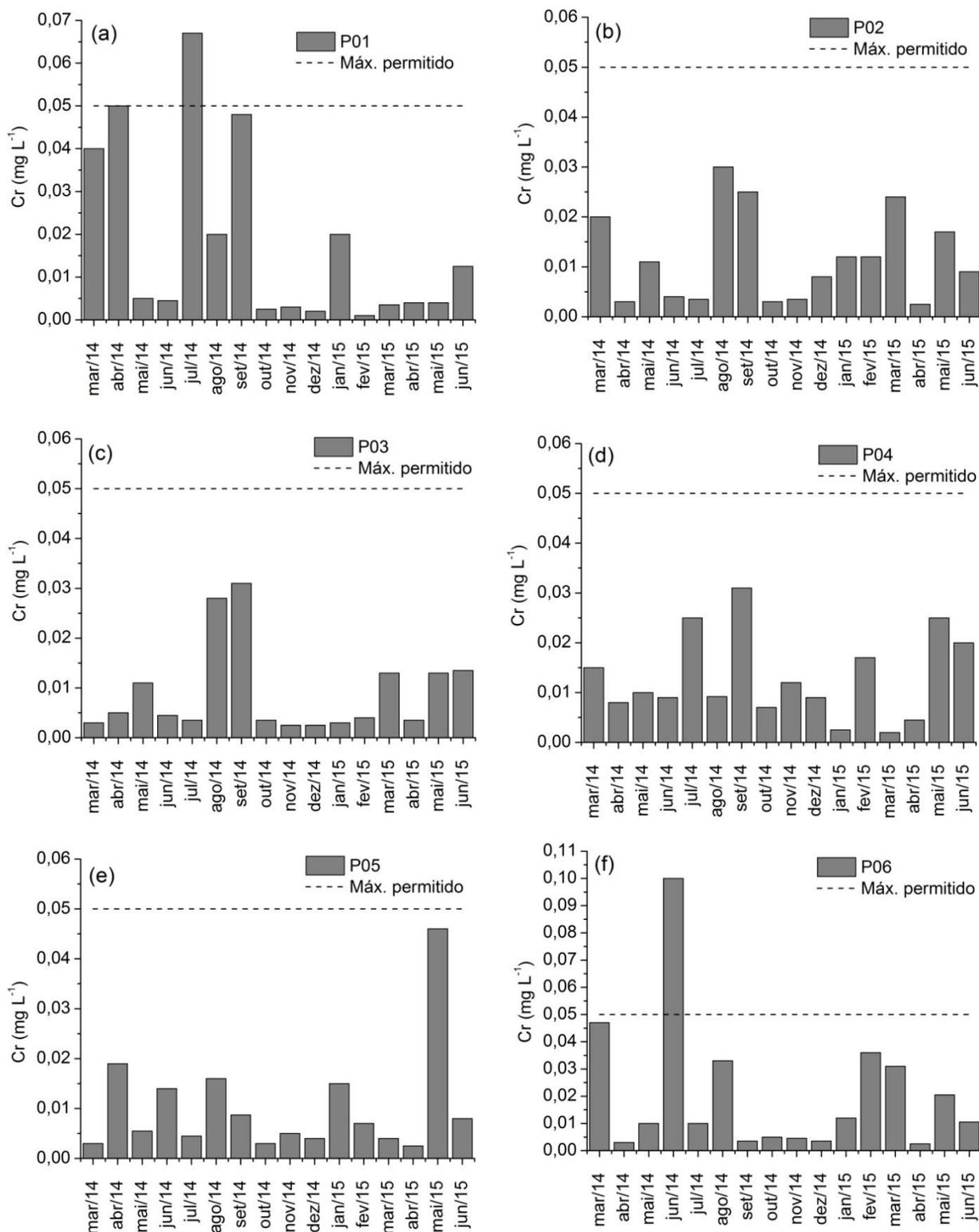


Figura B. 3 Concentração mensal de Cr nas águas monitoradas e valor máximo permitido pela legislação brasileira: (a) ponto 01, (b) ponto 02, (c) ponto 03, (d) ponto 04, (e) ponto 05 e (f) ponto 06.

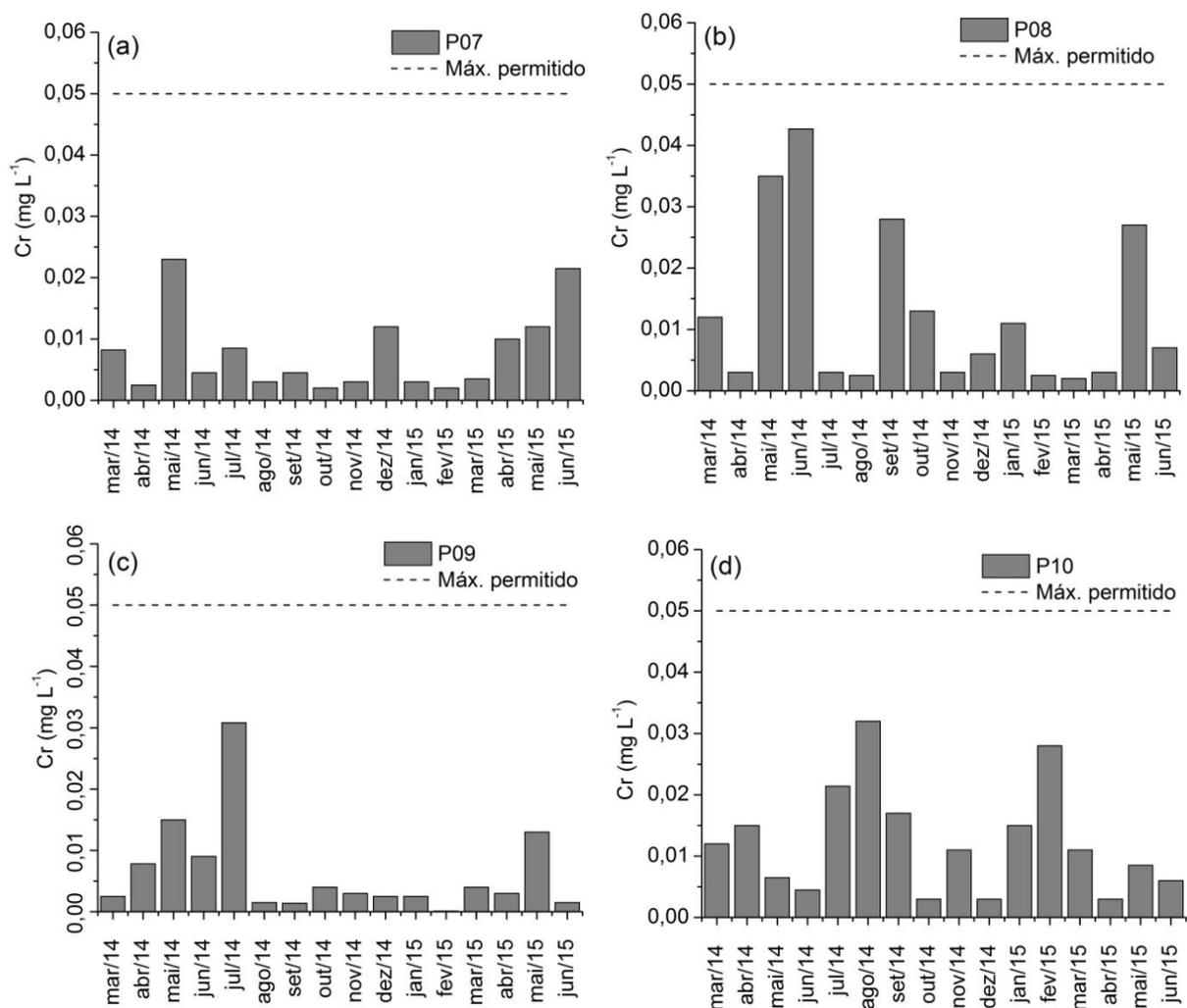


Figura B. 4 Concentração mensal de Cr nas águas monitoradas e valor máximo permitido pela legislação brasileira: (a) ponto 07, (b) ponto 08, (c) ponto 09 e (d) ponto 10.

As Figuras B. 5 e B. 6 mostram a concentração mensal de vanádio nas águas subterrâneas monitoradas e o valor máximo permitido pela resolução CONAMA 396 (BRASIL, 2008).

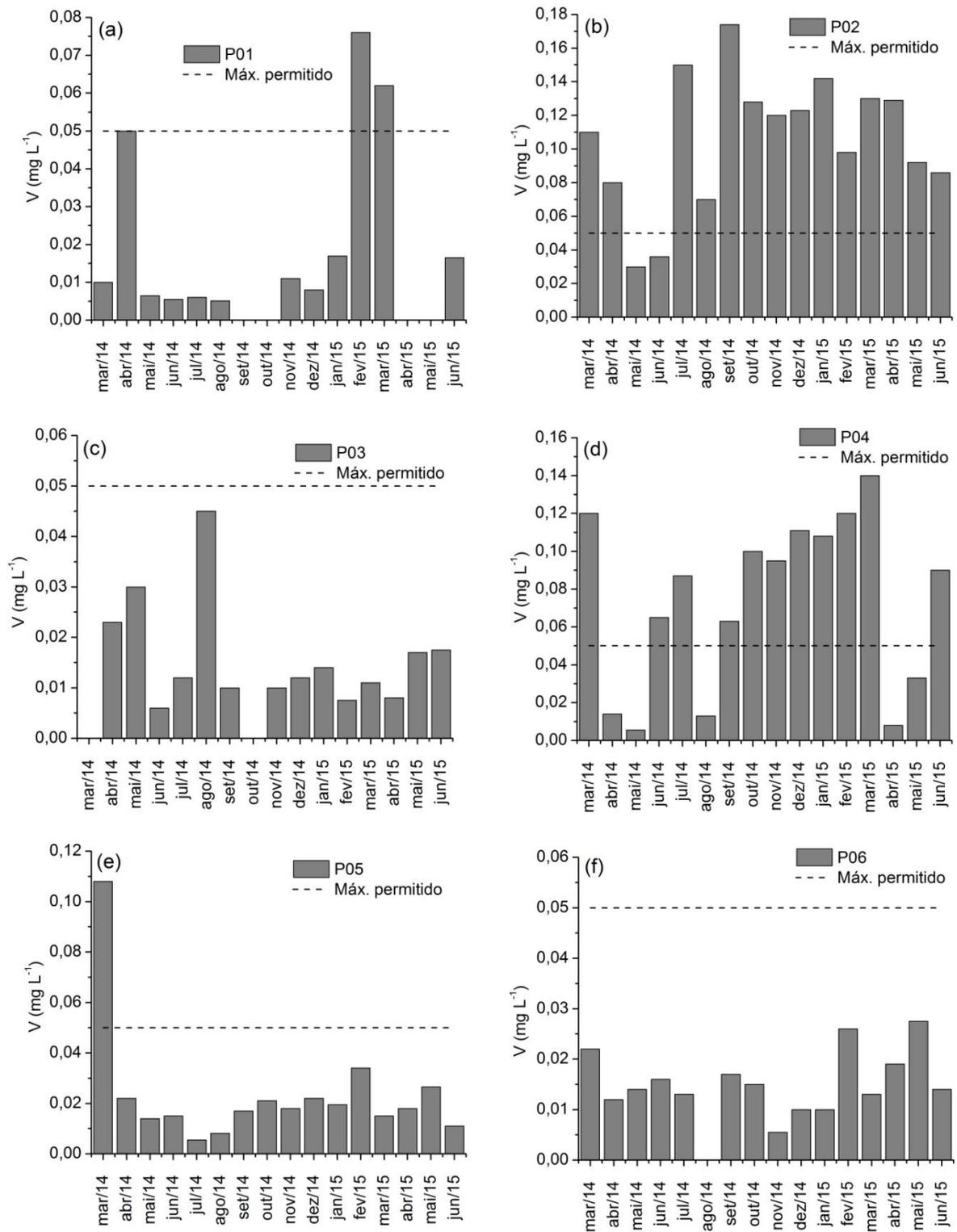


Figura B. 5 Concentração mensal de V nas águas monitoradas e valor máximo permitido CONAMA 396 (BRASIL, 2008): (a) ponto 01, (b) ponto 02, (c) ponto 03, (d) ponto 04, (e) ponto 05 e (f) ponto 06.

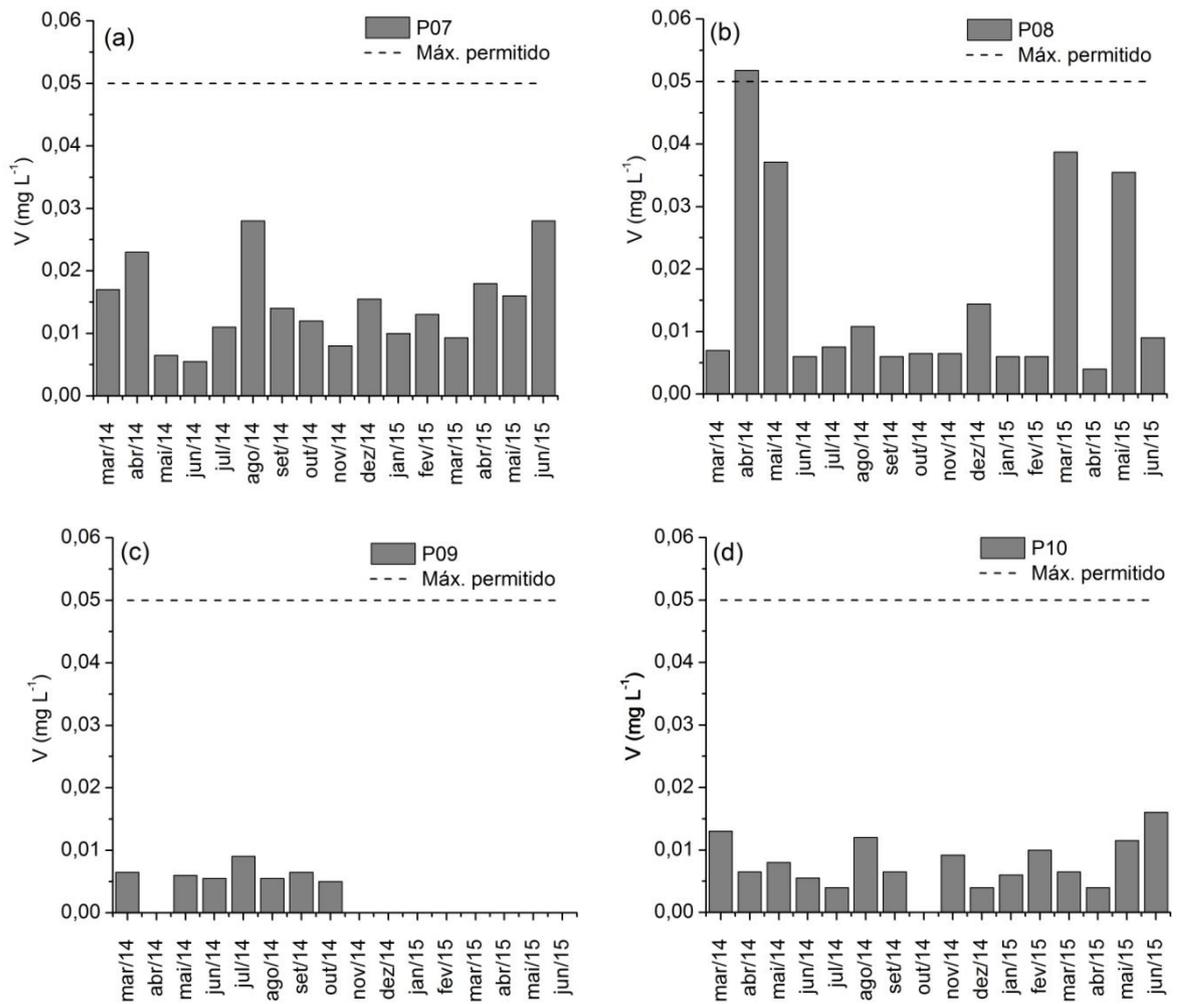


Figura B. 6 Concentração mensal de V nas águas monitoradas e valor máximo permitido CONAMA 396 (BRASIL, 2008): (a) ponto 07, (b) ponto 08, (c) ponto 09 e (d) ponto 10.

As Figuras B. 7 e B. 8 mostram a concentração mensal de Fe nas águas subterrâneas monitoradas e o valor máximo permitido pela legislação brasileira (Portaria 2914 de 2011 do Ministério da Saúde).

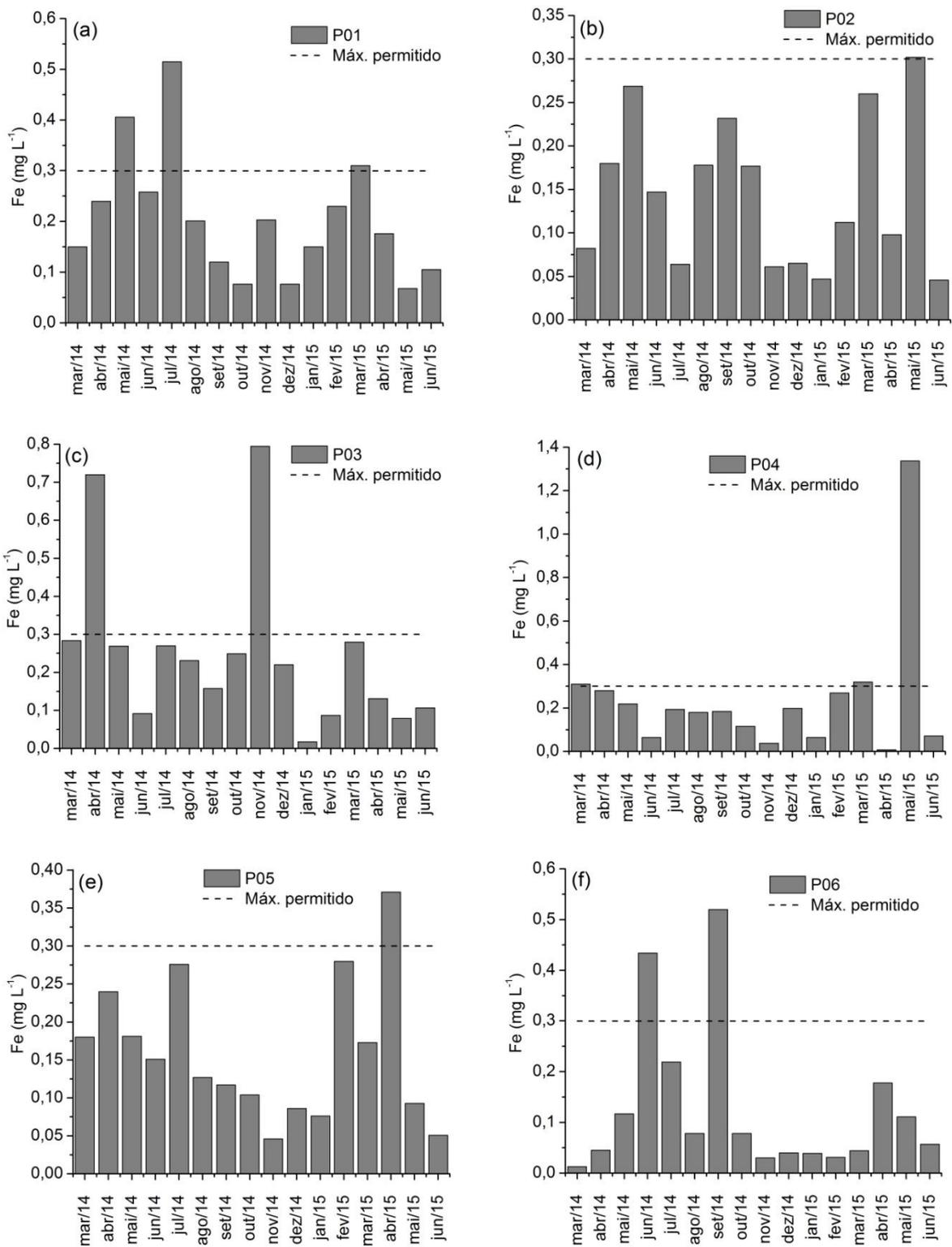


Figura B. 7 Concentração mensal de Fe nas águas monitoradas e valor máximo permitido pela legislação brasileira: (a) ponto 01, (b) ponto 02, (c) ponto 03, (d) ponto 04, (e) ponto 05 e (f) ponto 06.

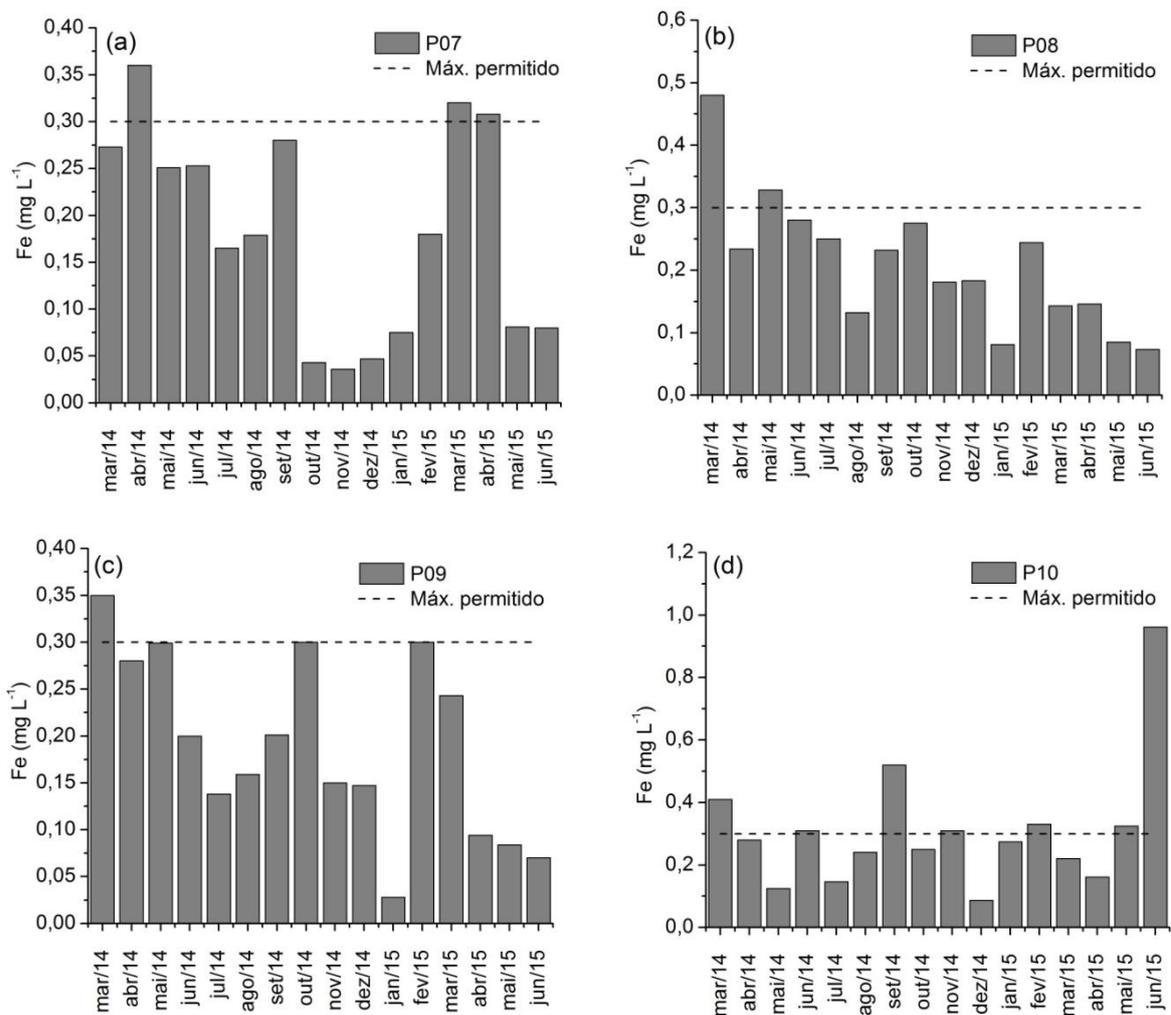


Figura B. 8 Concentração mensal de Fe nas águas monitoradas e valor máximo permitido pela legislação brasileira: (a) ponto 07, (b) ponto 08, (c) ponto 09 e (d) ponto 10.

As Figuras B. 9 e B. 10 mostram a concentração mensal de Pb nas águas subterrâneas monitoradas e o valor máximo permitido pela legislação brasileira (Portaria 2914 de 2011 do Ministério da Saúde).

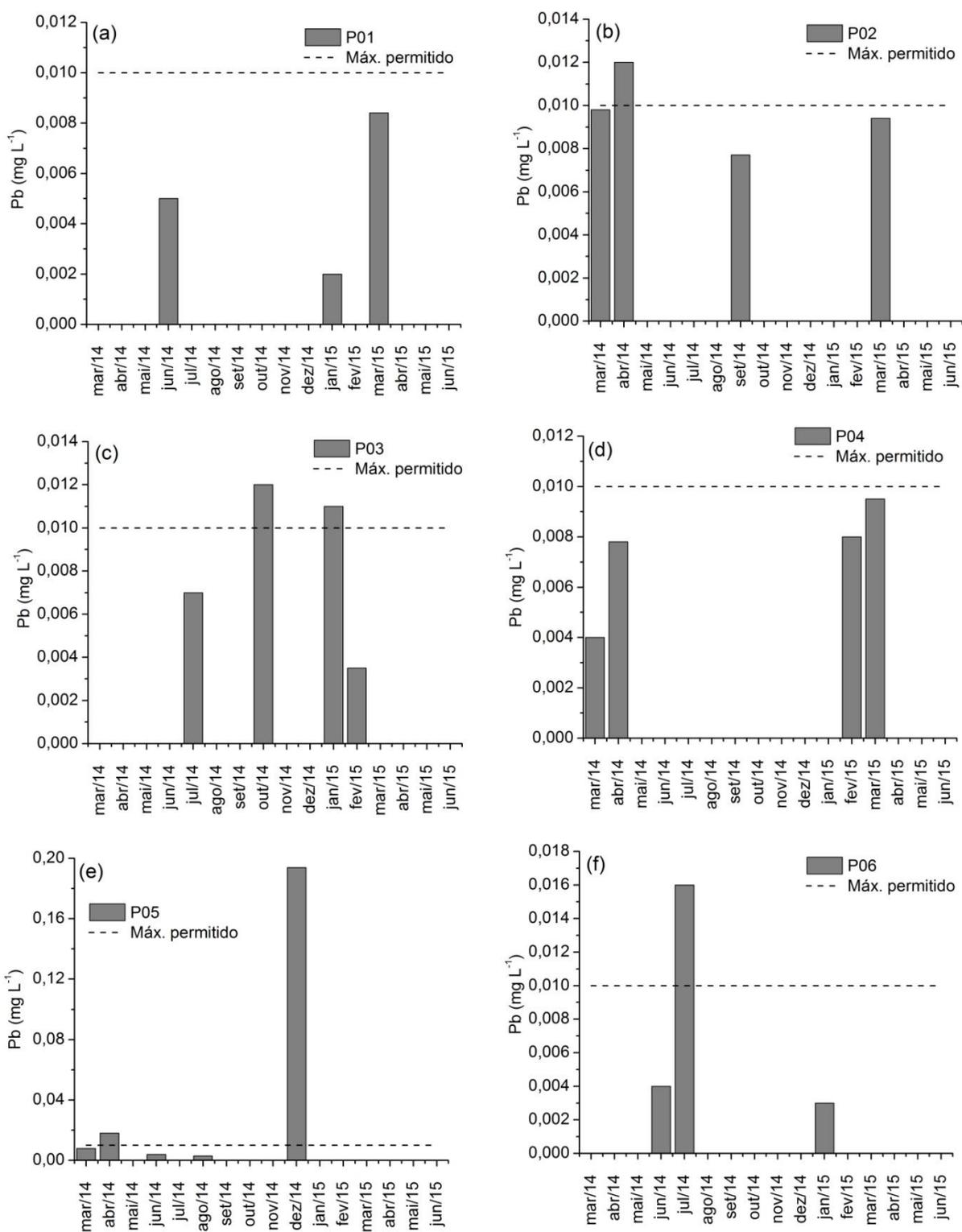


Figura B. 9 Concentração mensal de Pb nas águas monitoradas e valor máximo permitido pela legislação brasileira: (a) ponto 01, (b) ponto 02, (c) ponto 03, (d) ponto 04, (e) ponto 05 e (f) ponto 06.

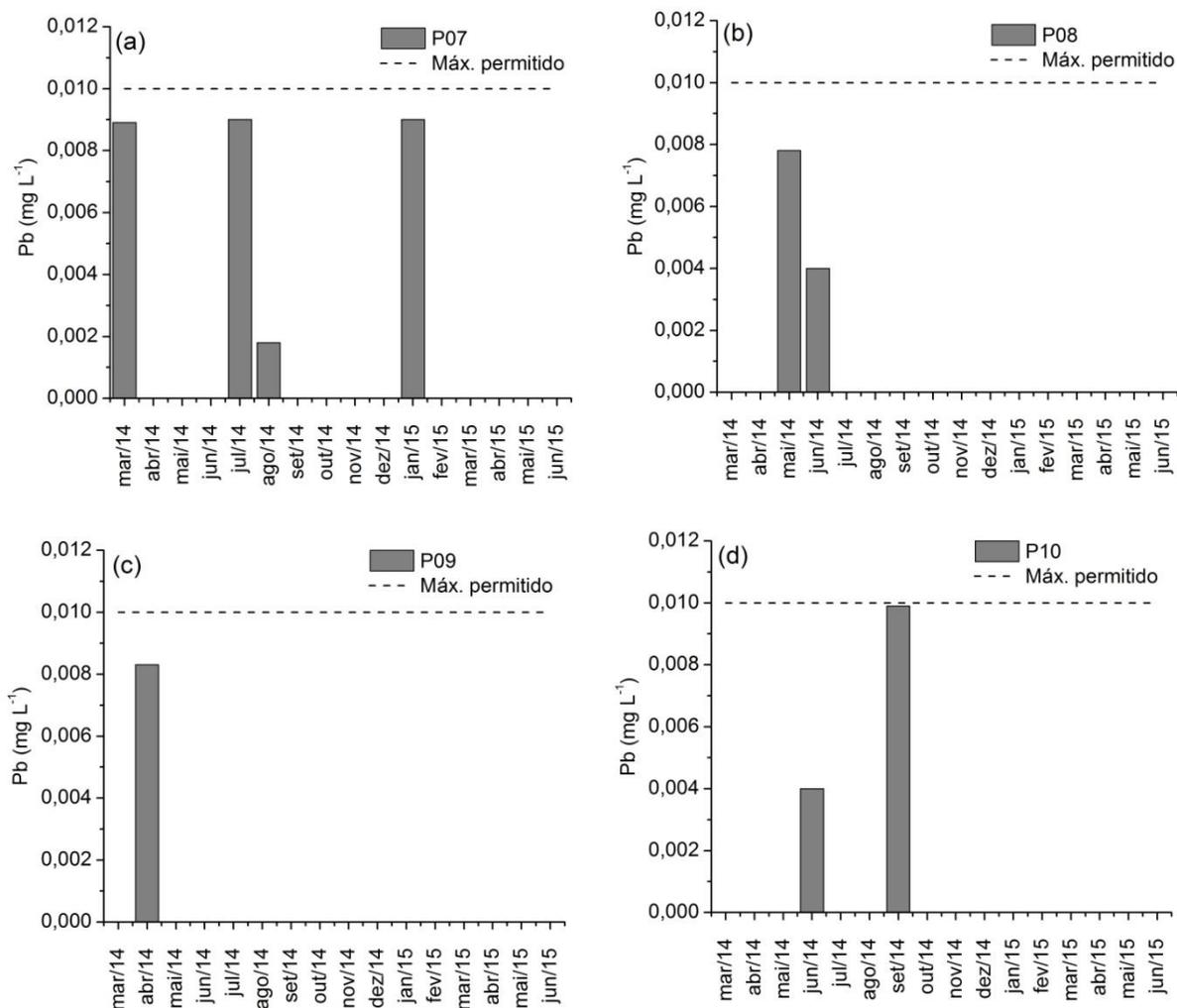


Figura B. 10 Concentração mensal de Pb nas águas monitoradas e valor máximo permitido pela legislação brasileira: (a) ponto 07, (b) ponto 08, (c) ponto 09 e (d) ponto 10.

A Figura B. 11 mostra o valor mensal de oxigênio dissolvido (OD), condutividade elétrica (CE) e alcalinidade para os pontos 02, 04, 06 e 07. Estes pontos, de acordo com a análise de *cluster*, possuem as características físico-químicas mais similares.

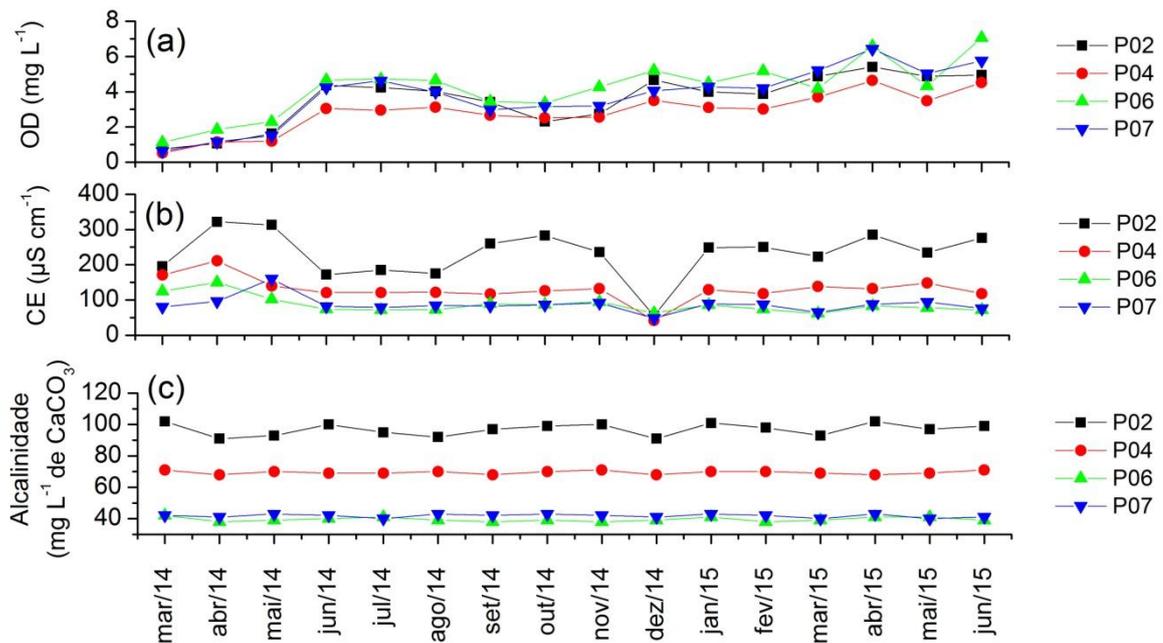


Figura B. 11 Valor mensal de (a) oxigênio dissolvido (mg L⁻¹), (b) condutividade elétrica (μS cm⁻¹) e (c) alcalinidade (mg L⁻¹ de CaCO₃) para os pontos 02, 04, 06 e 07 de monitoramento de água subterrânea.