



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ACOMPANHAMENTO DAS CONDIÇÕES REDOX EM
SISTEMA DE COLUNAS SIMULANDO A FILTRAÇÃO EM
MARGEM NA LAGOA DO PERI**

ESTELA MUCHIUTI ARANHA

Florianópolis
novembro/2010

Estela Muchiuti Aranha

**ACOMPANHAMENTO DAS CONDIÇÕES REDOX EM SISTEMA DE
COLUNAS SIMULANDO A FILTRAÇÃO EM MARGEM NA LAGOA DO
PERI**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Luiz Augusto S. Madureira
Co-orientador: Luis Romero Esqueviel

Florianópolis
12/2010

Estela Muchiuti Aranha

**ACOMPANHAMENTO DAS CONDIÇÕES REDOX EM SISTEMA DE COLUNAS
SIMULANDO A FILTRAÇÃO EM MARGEM NA LAGOA DO PERI**

Profa. Dra. Inês Maria Costa Brighente
Coordenadora de Estágios do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Augusto S. Madureira
Orientador

Prof. Luis Romero Esqueviel
Co-orientador

Prof. Dra. Iolanda da Cruz Vieira
Banca

Prof. Dr. Daniel Lázaro Gallindo Borges
Banca

Florianópolis
dezembro/2010

AGRADECIMENTOS:

Quero agradecer primeiramente a Deus pela vida, e pelas inúmeras oportunidades que me proporciona. E meus a meus pais.

Ao meu Irmão Renato, agradeço por nossas tantas diferenças, brigas, intrigas, brincadeiras, momentos de descontrações e pela grande amizade que construímos morando juntos neste período de faculdade.

Não posso deixar de agradecer a todos os amigos que fiz durante estes quatros anos e meio de faculdade, que de uma forma ou de outra fizeram com que, cada dia fosse um aprendizado e evolução. Não poderia me esquecer da Taisa Stumpf, Simone Malutta, Nadine Bortolotto, Giselle Bussi, Danilo Silva, Jonas Priebe e Welman Curi. Em especial as minhas amigas Mariah Zipf e Rafaela Souza, e a minha tia, amiga, afilhada e madrinha Cléomara Muchiuti, que mesmo de longe, elas nunca deixaram de me incentivar e apoiar.

SUMÁRIO

INDICE DE FIGURAS.....	v
LISTA DE EQUAÇÕES.....	vi
ÍNDICE DE TABELAS.....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	viii
RESUMO.....	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	2
2.1. Matéria Orgânica em Mananciais.....	2
2.2. Filtração em Margem.....	3
2.3. Condições Redox na Filtração em Margem	4
2.4. Regulamentações e Riscos a Saúde.....	5
2.5. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	7
2.6. Espectrofotometria	9
3. OBJETIVOS.....	10
3.1. Objetivo Geral	10
3.2. Objetivo Específico	10
4. METODOLOGIA.....	11
4.1. Área de Estudo.....	11
4.2. Simulação da FM em Coluna Filtrante.....	12
4.3. Amostragem nas Colunas e Preparo das Amostras.....	13
4.4. Determinação dos Ânions.....	14
4.5. Determinação dos Cátions.....	15
4.6. Determinação dos Principais Parâmetros Analíticos.....	16
4.6.1. <i>Tratamento de dados estatísticos</i>	16
4.6.1.1. <u>Linearidade</u>	16
4.6.1.2. <u>Precisão</u>	16
4.6.1.3. <u>Limite de detecção</u>	17
4.6.1.4. <u>Limite de quantificação</u>	17
4.7. Determinação dos Parâmetros Físicos da Qualidade da Água.....	18
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
5.1. Dados Estatísticos.....	19

5.2. Parâmetros Físicos	20
5.3. Parâmetros Químicos	23
6. CONCLUSÕES.....	28
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	29
8. ANEXOS.....	30

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Estrutura molecular do ácido húmico	2
FIGURA 2 - Esquema de processos ocorridos durante a Filtração em margem.....	4
FIGURA 3 - Esquema e foto do sistema de colunas utilizado.....	8
FIGURA 4 – Esquema da instrumentação básica da utilizada na CLAE.....	9
FIGURA 5 – Esquema da decomposição de um feixe de luz policromático.....	12
FIGURA 6 - Formas adquiridas pelo ligante 1-(2- piridilazo)-naftol dependendo do pH do meio.....	15
FIGURA 7 – Análise do comportamento da turbidez no sistema de simulação da FM a 25°C.....	20
FIGURA 8 – Análise do comportamento de cor aparente no sistema de simulação da FM a 25°C.....	21
FIGURA 9 – Análise do comportamento da cor aparente, no sistema de simulação da FM a 25°C em dias variados.....	22
FIGURA 10 – Análise do comportamento da concentração de oxigênio dissolvido em mg.L ⁻¹ no sistema de simulação da FM a 25°C.....	23
FIGURA 11 – Análise do comportamento da concentração de sulfato em mg.L ⁻¹ no sistema de simulação da FM a 25°C.....	24
FIGURA 12 – Análise do comportamento da concentração de nitrato em mg.L ⁻¹ no sistema de simulação da FM a 25°C.....	25
FIGURA 13 – Análise do comportamento da concentração de cloreto em mg.L ⁻¹ no sistema de simulação da FM a 25°C.....	26
FIGURA 14 – Análise do comportamento da concentração de brometo em mg.L ⁻¹ no sistema de simulação da FM a 25°C.....	26

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1 – Lei de Lambert-Beer.....	9
EQUAÇÃO 2 – Reação de formação do complexo 1-10 fenantrolina-ion ferro (II)....	14
EQUAÇÃO 3 – Reação de formação do complexo 1-(2- piridilazo)-naftol-ion manganês (II).....	15
EQUAÇÃO 3 – Cálculo do desvio padrão.....	16
EQUAÇÃO 4 – Cálculo desvio padrão relativo.....	16
EQUAÇÃO 5 – Cálculo do limite de detecção.....	17
EQUAÇÃO 6 – Cálculo do limite de quantificação.....	17
EQUAÇÃO 7 – Equação da redução do Manganês pela atividade microbiana.....	24
EQUAÇÃO 8 – Equação da redução do Ferro pela atividade microbiana.....	24

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1– Seqüência de reações redox e correspondente energia.....	5
TABELA 2 – Parâmetros e valores mínimos permitidos pela portaria Nº 518/2004 do Ministério da Saúde	6
TABELA 3 – Aparelhos utilizados na determinação de parâmetros físicos.....	17
TABELA 4 – Parâmetros das curvas de calibração.....	18
TABELA 5 – Determinação da precisão do método.....	19

LISTA DE ABREVIATURAS

MON – Matéria Orgânica Natural

FM – Filtração em Margem

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

CH₂O – Carboidrato Polimerizado

NOX – Número de Oxidação

MO – Matéria Orgânica

CO₂ – Dióxido de Carbono

NTU – Unidade Nefelométrica de Turbidez

uC – Unidade de Cor

VMP – Valor máximo permitido

LALP – Laboratório de Águas da Lagoa do Peri

LAPOA – Laboratório de Potabilização de Água

PVC – Policloreto de Vinila

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (em [inglês](#): *High Performance/Pressure Liquide Chromatography*)

A – Absorbância

c – Concentração do analito

b – caminho óptico

ϵ – Absorbtividade molar

S – Desvio Padrão

x_i – Valor Individual de Medição

\bar{x} – Sinal Médio de Medições

n – Número de Medições

CV – Coeficiente de Variação

RESUMO

A filtração em margem (FM) é uma tecnologia de tratamento de água para abastecimento, com alta capacidade de remoção das substâncias húmicas hidrofóbicas e hidrofílicas. A matéria orgânica natural (MON) é removida a partir das diferentes condições redox encontradas durante o processo de FM. Para simular o processo de FM foi instalado um sistema de colunas preenchidas com sedimentos da Lagoa do Peri, onde foi possível acompanhar e analisar os diferentes processos químicos ocorridos durante o percurso da água pelo sistema. Durante o acompanhamento deste processo, com o auxílio das técnicas de cromatografia iônica e de espectrofotometria, foi possível monitorar a seqüência com que os microorganismos utilizam os compostos presentes no solo, como os receptores de elétrons no processo de degradação da matéria orgânica (MO), sendo consumido primeiramente o oxigênio dissolvido e o nitrato, seguido do manganês (II), ferro (II) e por último o consumo do sulfato. Os resultados também comprovaram que a técnica de filtração em margem é um eficiente método para o tratamento de água para abastecimento, já que todos os parâmetros analisados se enquadram nos limites máximos da portaria do Ministério da Saúde, como é o caso das concentrações de cloreto e sulfato, em que ambas foram detectadas em valores abaixo dos valores máximos permitidos pela portaria, tendo respectivamente as concentrações médias de $14,46 \text{ mgL}^{-1}$ e $4,02 \text{ mgL}^{-1}$. Além disso, também foi comprovada a inertização dos íons cloreto e brometo durante o percurso pelas colunas filtrantes, servindo desta forma, como traçadores naturais em águas.

Palavras-chave: Filtração em Margem; Lagoa do Peri; Potabilização.

3. INTRODUÇÃO

A água é vital para a manutenção e o desenvolvimento dos seres vivos, sendo utilizada para inúmeras finalidades. Para que a água seja considerada potável, tem que atender aos padrões de potabilidade e não oferecer riscos à saúde em relação aos seus parâmetros físicos, químicos, microbiológicos e radioativos¹.

Reações redox observadas durante os processos de filtração em margem (FM) são resultado da atividade microbiana. Os microorganismos durante seus processos de armazenamento e consumo de energia dependem da existência de um receptor e um doador de elétrons disponível no meio².

Inúmeras são as técnicas de tratamento e potabilização de águas. Uma delas que vem ganhando destaque em relação aos seus benefícios é a filtração em margem, aplicada há mais de 100 anos com sucesso³. Nessa técnica se utiliza do próprio sedimento do leito e da margem do corpo de água, rio ou lago, como filtro natural durante o processo de infiltração de águas, sendo recolhidas por um poço de produção, instalado próximo ao manancial. Desta forma, são removidos os contaminantes através de processos químicos, físicos e biológicos. Ao longo do percurso, a matéria orgânica natural sofre a biodegradação, sendo utilizadas por microorganismos durante os processos redox⁴.

O objetivo deste trabalho foi acompanhar as condições redox e analisar a eficiência do processo, como uma alternativa para tratamento de água para abastecimento, em um sistema de colunas simulando o processo de FM na Lagoa do Peri, Florianópolis, SC.

4. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Matéria Orgânica em Mananciais

A expressão matéria orgânica natural (MON) tem sido utilizada para designar toda matéria orgânica existente nos diferentes reservatórios da biosfera, a qual difere da matéria orgânica viva e dos compostos com origem antrópica. A matéria orgânica presente no ambiente, água e solo, apresenta composições químicas diferenciadas e com níveis de complexidade variáveis⁵.

A matéria orgânica natural está dividida entre substâncias húmicas (hidrofóbicas) e substâncias não húmicas (hidrofílicas). Os compostos orgânicos que apresentam altos teores de nitrogênio são representados pela fração hidrofílica da matéria orgânica, enquanto que nas frações hidrofóbicas, uma menor quantidade de compostos nitrogenados podem ser encontrados⁶.

As substâncias húmicas são formadas por ácidos húmicos (Figura 1) e fúlvicos, resultado da degradação biológica principalmente de vegetação e resíduos de animais no solo ao redor do manancial, denominando-se de alotóctone. Já as substâncias não húmicas abrangem os ácidos hidrofílicos, composta basicamente pelas macrófitas aquáticas e algas, oriundas do próprio manancial, e recebem a denominação de autóctone. Os compostos orgânicos de origem autóctones são mais facilmente degradáveis pelos microorganismos do que os compostos alotóctones⁷.

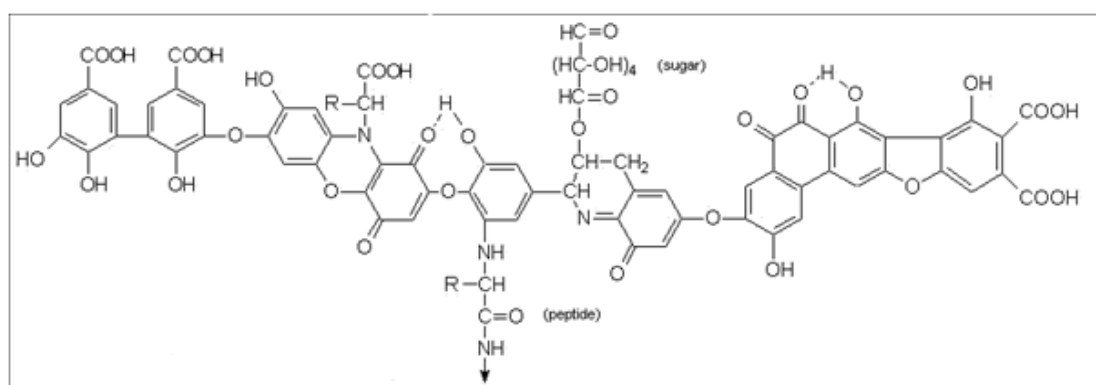


Figura 1: Estrutura de ácido húmico adaptada de Stevenson, 1994.

Os mananciais utilizados para captação de água para abastecimento, que apresentam certas concentrações de matéria orgânica natural, podem ser tratados e terem estes contaminantes removidos através de várias técnicas. A filtração em margem (FM) tem se demonstrando um eficiente método para a remoção de

materiais em suspensão, microorganismos e a uma variedade de contaminantes químicos⁸.

2.2. Filtração em Margem

Técnicas de filtração em margem vêm sendo aplicadas há mais de cem anos com sucesso, principalmente no continente europeu, em países como Alemanha e França. Durante a FM, os sedimentos do leito e da margem do corpo de água, rio ou lago, são utilizados como filtros naturais durante o processo de filtração. A água infiltrada é recolhida por um ou mais poços (poços de produção), perfurados próximos ao manancial superficial, e ao realizar um bombeamento no poço de produção, cria-se um gradiente hidráulico, induzindo a direção do fluxo de água para o poço de produção, como ilustra a Figura 2^{4,5}.

As águas subterrâneas podem ser monitoradas através de determinados íons, como o brometo e o cloreto. O cloreto é a espécie iônica mais abundante em águas subterrâneas; em contrapartida, o brometo não é encontrado naturalmente em concentrações significativas nestas águas. Estas espécies são altamente móveis no meio, além de não participarem de reações durante os caminhos percorridos na FM. Desta forma, o monitoramento destes dois íons pode ser útil na indicação da direção do fluxo da água subterrânea, no processo de FM⁹.

Sistemas piloto têm sido utilizados na tentativa de simular este processo. Estes sistemas têm como intuito o estudo da degradação e adsorção de compostos orgânicos. Os sistemas pilotos podem ser colunas, de comprimento variado, preenchidas com solo e sedimentos retirados do próprio local de estudo.

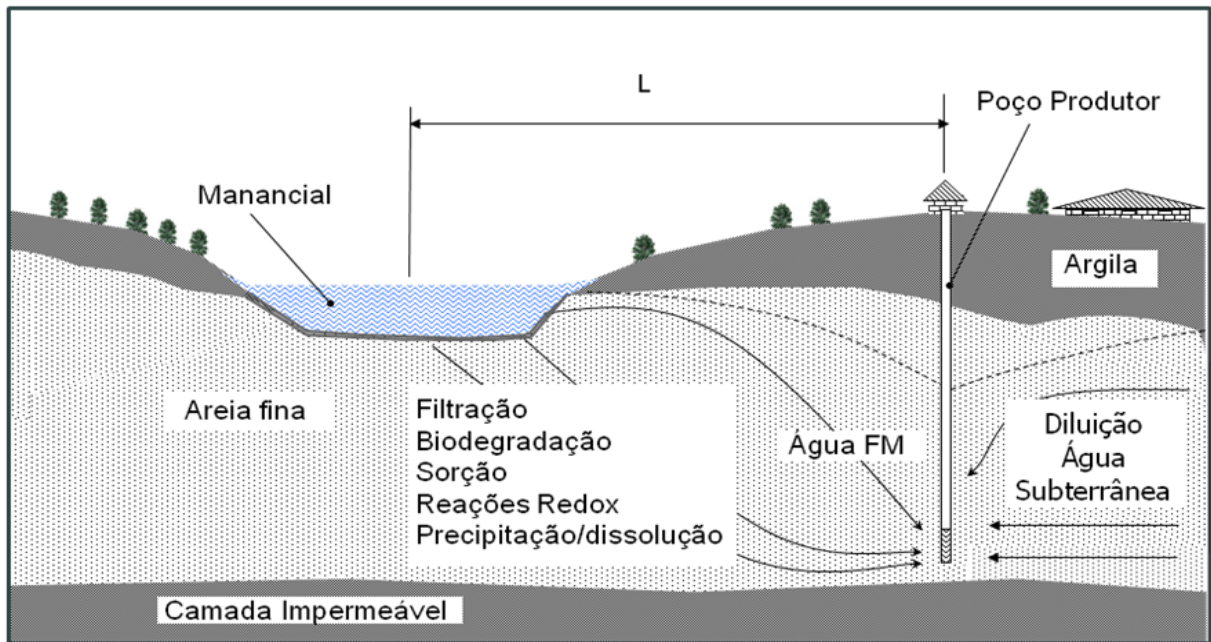


Figura 2: Esquema de processos ocorridos durante a filtração em margem.
(Adaptado Prosab 4, 2005¹⁰)

2.3. Condições Redox na Filtração em Margem

Durante a infiltração nos sedimentos do manancial, a água sofre processos físicos, químicos e biológicos, podendo ser removidos da fase aquosa, os microorganismos, bactérias, vírus, parasitas e sólidos em suspensão, através dos processos de filtração, biodegradação (caracterizando o processo como biológico), inativação, adsorção, sedimentação e da diluição por meio das águas subterrâneas¹¹.

As condições redox durante a FM influenciam diretamente na remoção da MON. Os estudos realizados por Gruenheid, Amy e Jekel¹², no Lago Tegel em Berlim, reportam a importância das condições redox na remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) e outros contaminantes.

Reações redox observadas durante os processos de FM são resultados da atividade microbiana. Os microorganismos durante seus processos de armazenamento e consumo de energia dependem do estado de oxidação do carbono. A matéria orgânica, representada por CH_2O (considerada um carboidrato polimerizado), pode ser oxidada pelo oxigênio dissolvido na água, resultando desta forma na liberação de energia e na oxidação do carbono de nox zero (CH_2O), para

nox 4+ (CO₂). Estas reações utilizam a MO como doadora de elétrons, já como receptores de elétrons são utilizados outros elementos disponíveis no aquífero³.

Na filtração em margem, os microorganismos utilizam o oxigênio como receptor de elétrons, estabelecendo a biodegradação aeróbica. Desta forma, os microorganismos irão degradar a MO até que todo o oxigênio dissolvido seja consumido. Quando o oxigênio está ausente no ambiente e ainda restam fontes de carbono orgânico, se estabelecem condições para que os microorganismos anaeróbicos comecem a atuar. Eles utilizam outros receptores de elétrons no processo, tendo a seguinte ordem preferencial: nitrato, manganês (IV), ferro (III), sulfato e CO₂. Na Tabela 1 observam-se as diferentes reações ocorridas num processo com diferentes condições redox³.

Tabela 1: Seqüência de reações redox e correspondente energia

<i>Processo</i>	<i>Reação</i>	<i>Entalpia (kJ/mol CH₂O)*</i>
Respiração aeróbica	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-475
Desnitrificação heterotrófica	$5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- \rightarrow 2\text{N}_2 + 4\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-448
Redução de manganês (IV)	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{HCO}_3^-$	-349
Redução de ferro (III)	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 7\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 1\text{HCO}_3^- + 10\text{H}_2\text{O}$	-114
Redução de sulfato	$8\text{CH}_2\text{O} + 4\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 4\text{H}_2\text{S} + 8\text{HCO}_3^-$	-77
Fermentação do metano	$2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-58

*(kJ/mol CH₂O) (CH₂O = MO) (carbono com valência zero)

2.4. Regulamentações e Riscos a Saúde

A portaria Nº 518/2004 do Ministério da Saúde estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para

consumo humano, e seus padrões de potabilidade. Considera-se potável a água que atenda aos padrões de potabilidade e que não ofereça riscos à saúde com relação aos parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e radioativos¹. Os valores máximos permitidos pela portaria 518/2004 em águas de abastecimento estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros e valores máximos permitidos (VMP) pela Portaria Nº 518/2004 do Ministério da Saúde¹.

Parâmetro	VMP	Unidade
Cloreto	250	mg L ⁻¹
Ferro	0,3	mg L ⁻¹
Nitrato	0,1	mg L ⁻¹
Sulfato	250	mg L ⁻¹
Manganês	0,1	mg L ⁻¹
Cor	15	uC
Turbidez	5	UNT

O cloreto é responsável por provocar o sabor “salgado” na água, sendo o cloreto de sódio o mais restritivo em concentrações da ordem de 250 mg L⁻¹, valor este que é tomado como padrão de potabilidade. Já o sulfato requer controle em águas para abastecimento público, devido ao seu efeito laxativo. O padrão de potabilidade também está na faixa dos 250 mg L⁻¹ para o sulfato. As concentrações de sulfato em águas naturais podem variar de forma geral em uma faixa de 2 a 80 mg L⁻¹.¹³

O ferro no organismo está associado a processos patológicos e ao envelhecimento precoce, devido ao acúmulo de ferro nos tecidos¹⁴.

Elevadas concentrações de nitrato contribuem para a formação endógena de N-nitrosaminas, compostos potencialmente cancerígenos, capazes de transformar a hemoglobina do sangue em ferriemoglobina (processo que impede o transporte de oxigênio para os tecidos humanos)¹⁵.

O manganês é um elemento essencial quando em pequenas quantidades, para o ser humano. No entanto, quando presente no organismo em elevadas quantidades pode causar efeitos tóxicos, sendo mais preocupante quando afeta o

sistema nervoso central. A sintomatologia provocada pelo excesso de manganês neste sistema apresenta alguns aspectos semelhantes à doença de Parkinson¹⁶.

Cor e turbidez são parâmetros que indicam a qualidade estética das águas para abastecimento público. Segundo a portaria nº 1.469 de 2000 do Ministério da Saúde, a turbidez tem o parâmetro medido em um turbidímetro, que mede a intensidade da luz dispersada a 90 graus quando um raio de luz passa através de uma amostra de água e o resultado é expresso em unidades nefelométricas de turbidez, NTU. A portaria estabelece desta forma o controle de turbidez a 5,0 unidades nefelométricas de turbidez (NTU) para estas águas. Já para a cor, adotou-se o padrão de soluções de cloroplatinato de potássio, que apresenta cor amarelo acastanhado, semelhante as águas naturais coradas. A cor de uma solução com 1 mg.L^{-1} de cloroplatinato de potássio (K_2PtCl_6) corresponde a uma unidade de cor, UC, conforme a definição de Hazen. Desta forma a cor aparente tem um valor máximo de aceitação de até 15 unidades de cor (UC)¹.

4.5 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

As técnicas cromatográficas vêm ocupando lugar de destaque nos últimos anos devido à eficiência e facilidade de separação, identificação e quantificação das espécies químicas presentes em amostras constituídas de misturas complexas, com o auxílio de soluções padrão.

A cromatografia líquida pode ser designada como um conjunto de técnicas separativas onde se utilizam duas fases, uma estacionária e outra movel, através das quais se distribuem os vários componentes da solução. A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) é o termo usado para descrever a cromatografia líquida na qual o eluente da fase líquida é mecanicamente bombeado através de altas pressões, através de uma coluna que contenha uma fase estacionária sólida¹⁷.

Dentro da cromatografia líquida de alta eficiência, está incluída a cromatografia iônica que permite separar de uma amostra os seus componentes iônicos por meio de uma coluna preenchida de resina trocadora. Após serem separados os íons podem ser identificados, detectados e quantificados. Este sistema é formado por um líquido eluente(solvente), bomba de alta pressão, injetor de amostra, coluna analítica, detector de condutividade com supressão química e um sistema computacional, como pode ser esquematizado na Figura 4. O eluente

utilizado pode ser uma solução de carbonato e bicarbonato ou então ácido tartárico e dipicolínico na tentativa de separar respectivamente os ânions e cátions¹⁷.

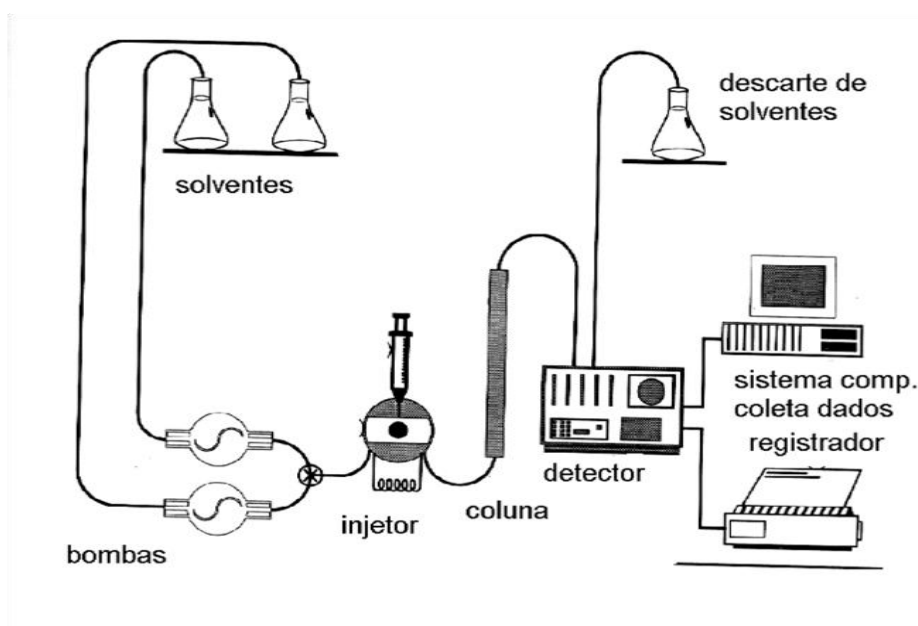


Figura 4: Esquema da instrumentação básica da CLAE

Durante o processo de análise, alguns softwares são utilizados na geração automática de cromatogramas, que transmitem dados na forma de picos. Estes picos reportam os íons presentes nas amostras analisadas, com tempos de retenção diferenciados, sendo utilizados qualitativamente na identificação e análises de cada pico e íon. As análises quantitativas são realizadas através das alturas e áreas dos picos, uma vez que são proporcionais às concentrações dos íons de interesses. As relações de comparações dos picos são realizadas a partir da calibração do sistema, antes das leituras, com soluções padrões. Desta forma a comparação entre os picos gerados pelos padrões e os gerados pelas amostras podem ser identificados e quantificados com exatidão¹⁷.

Devido à utilização de eluentes com elevada condutividade, se faz necessário a utilização de colunas supressoras de eluente, após a coluna trocadora iônica e antes da célula detectora de condutividade. Estas colunas supressoras têm a finalidade de converter os íons do eluente em espécies moleculares pouco ionizadas. O supressor reduz a condutividade das espécies desta forma a baixos valores¹⁷.

2.6 Espectrofotometria

A espectrofotometria é o método de análise óptico mais usado em determinações biológicas e físico químicas. Todas as substâncias podem absorver energia radiante. Quando a luz atravessa uma substância, parte da energia é absorvida, sendo denominada de absorvância. Ao se incidir um feixe de luz branca policromática sobre um prisma, observa-se sua decomposição em vários feixes de luz com diferentes cores (monocromáticas), correspondentes a denominados comprimentos de onda, como pode ser exemplificado na Figura 5. A porção do espectro eletromagnético correspondente entre 280 e 780 nm excita a retina humana denominando desta forma a região visível, e é usada na determinação de inúmeras substâncias que formam soluções coloridas. A espectrofotometria é um processo de medida que basicamente, emprega as propriedades dos átomos e moléculas de absorver ou emitir energia eletromagnética em uma região do espectro magnético¹⁸.

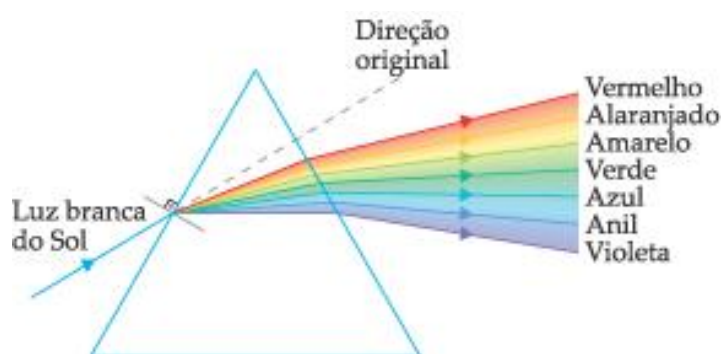


Figura 5: Esquema da decomposição de um feixe de luz policromático.

Para determinar a quantidade de luz que uma amostra irá absorver, usa-se a lei de Lambert-Beer (equação 1): a absorvância é proporcional a concentração da espécie química absorvente (c), sendo constante o comprimento de onda, a espessura que é atravessada pelo feixe de luz (b) e demais fatores. Pode se verificado uma relação linear entre a concentração e a absorvância, além de uma relação logarítmica entre concentração e transmitância¹⁸.

$$A = \varepsilon \times b \times c \quad (1)$$

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Analisar e acompanhar as diferentes condições redox do processo de filtração em margem mediante um sistema de coluna, na lagoa do Peri, na Ilha de Santa Catarina.

3.2. Objetivo Específico

- Analisar os parâmetros das condições redox no sistema de colunas durante a filtração em margem, mediante a determinação dos seguintes parâmetros: oxigênio dissolvido, nitrato, manganês (II), ferro (II) e sulfato.
- Verificar, mediante o monitoramento das concentrações dos íons cloreto e brometo, a utilização como traçadores naturais em águas subterrâneas.
- Comprovar a eficiência do processo de FM no tratamento de água para abastecimento.

4. METODOLOGIA

4.1. Área de Estudo

O manancial, Lagoa do Peri, tem uma área superficial de 5,2 km² e uma vazão de drenagem equivalente a 20,1 km², os rios Cachoeira Grande e Ribeirão Grande são as principais fontes de alimentação do manancial. Um canal sangradouro aproximadamente a 3 m acima do nível do mar impede a entrada de água salgada na lagoa, tornando-a a maior lagoa de água doce da costa catarinense¹⁹.

A Estação de Tratamento de Água da Companhia Catarinense de Águas e Saneamento - CASAN, localizada próximo à costa da lagoa, é a responsável pela utilização de suas águas para o abastecimento do sul da ilha de SC.

A vegetação que rodeia a lagoa é tipicamente de mata atlântica, formada por árvores de tamanho médio e arbustos. Estas são as responsáveis pelo material alóctone na MON, já o material formador da parte autóctone da MON é devido principalmente à presença das algas *Cylindrospermopsis raciborskii*²⁰.

Os estudos foram realizados em dois laboratórios diferentes. O sistema piloto de FM foi instalado no Laboratório de Águas da Lagoa do Peri – LALP, situado na Estação de Tratamento de Água da Companhia Catarinense de Águas e Saneamento – CASAN. As análises de turbidez, cor aparente, cor verdadeira, oxigênio dissolvido, manganês (II) e ferro (II) também foram realizadas nas dependências do LALP. Já análises de cloreto, brometo, nitrato e sulfato foram realizadas no Laboratório de Potabilização de Água – LAPOÁ, que se localiza no Centro Tecnológico – CTC da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS).

4.2. Simulação da FM em Coluna Filtrante

Para a simulação da filtração em margem em coluna, foi construído um sistema piloto contínuo composto por 18 colunas ligadas em série de tubos de policloreto de vinila (PVC), com diâmetro interno de 0,1 m, cuja altura era de 2,5 m cada, exceto a primeira, que apresentava 5 m de altura, responsável pela carga hidráulica do sistema, garantindo desta forma a filtração. As colunas foram preenchidas com sedimentos do fundo da Lagoa do Peri. Esse sistema já foi utilizado anteriormente por Mondardo (2009) no ano de 2008, no estudo de remoção

de saxitoxinas por FM²⁰. As colunas filtrantes eram similares ao esquema da figura 3.

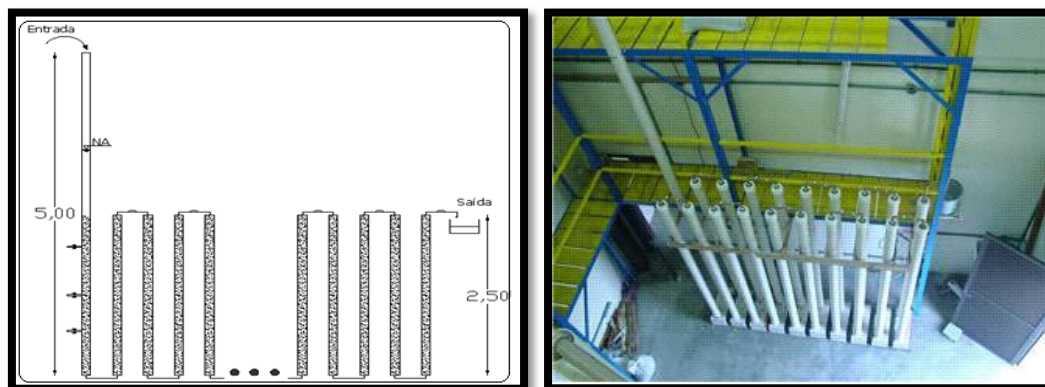


Figura 3: Esquema e foto do sistema de colunas utilizado.

Os pontos de amostragem foram instalados nos primeiros 0,5 m, 1,25 m, 1,80 m ao longo da primeira coluna, e posteriormente a cada 5 m até que se completassem os 45 m do sistema. Os pontos de amostragem foram instalados sempre no topo nas colunas, exceto na primeira coluna, onde os três pontos de amostragem foram instaladas ao longo do comprimento.

As colunas foram alimentadas com água da Lagoa do Peri, com uma vazão média de 1,37 L dia⁻¹ com o auxílio de uma bomba dosadora, a fim de se manter uma velocidade de infiltração média de 1 m dia⁻¹. Durante o período de análises o sistema foi operado com água da própria lagoa armazenada em uma bomba de armazenamento na entrada e outra na saída do sistema.

4.3. Amostragem nas Colunas e Preparo das Amostras

As amostragens foram realizadas em 11 diferentes pontos do sistema de colunas, na tentativa de monitorar as condições redox ao longo da coluna filtrante. Os pontos de amostragem foram nomeados com relação às suas distâncias do ponto inicial da coluna; as respectivas distâncias de cada ponto estão descritas no Anexo A. Todas as amostras foram recolhidas e armazenadas em garrafas de vidro ambar, com volume suficiente para realização das análises determinadas. As análises de turbidez, cor aparente, cor verdadeira, ferro (II), manganês (II) e oxigênio dissolvido, foram realizadas na estação da CASAN, dentro das dependências do LALP. Já para as demais análises, as amostras foram armazenadas, refrigeradas e analisadas posteriormente no LAPOÁ.

Todas as amostras destinadas às análises de cloreto, brometo, nitrato, sulfeto, manganês (II), ferro (II) e cor verdadeira foram filtradas em membranas de acetato de celulose de 0,45 μm , na tentativa de remover qualquer sólido ou partícula em suspensão que pudesse estar presente.

4.4. Determinação dos Ânions

A determinação dos ânions foi realizada com o auxílio de um sistema cromatográfico, composto por um cromatógrafo Dionex (modelo DX-120), equipado com detector de condutividade iônica, pré-coluna e coluna analítica AS4A.SC, interfaceado com uma sistema de computação. O aparelho operou a uma vazão de 2,00 mL \pm 0,02 min⁻¹ sob uma pressão de aproximadamente 1500 psi.

Todas as soluções-padrão, soluções-estoque e eluentes foram preparados com água desionizada (ultra-pura com condutividade específica < 1,0 $\mu\text{S cm}^{-1}$), obtida de um sistema de purificação Milli-Q, adquirido da Millipore.

Na preparação das soluções-padrão utilizou-se nitrato de sódio ACS Mallinckrodt, cloreto de sódio ACS Sigma Aldrich, sulfato de potássio anidro ACS Merck e brometo de sódio Sigma Aldrich. Antes de serem realizadas as dissoluções dos sais, o nitrato de sódio, foi seco em dessecador por 24 horas; já os padrões de cloreto de sódio, brometo de sódio, e o sulfeto de sódio, foram secos por 24 horas em estufa a 105 °C.

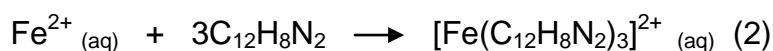
O método empregado nas determinações seguiu o Standard Methods: Cromatografia com supressão química da condutividade do eluente²¹.

Duas curvas de calibração externas foram inseridas no aparelho. A curva A incluiu os íons brometo e nitrato. Já a curva B incluiu os íons: cloreto e sulfato. Os valores de concentração dos padrões com os quais foram geradas as curvas de calibração estão demonstrados no anexo A.

O eluente utilizado foi preparado com uma mistura de bicarbonato de sódio e carbonato de sódio. Foram dissolvidos 0,5712 g de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) e 0,7632 g de carbonato de sódio (Na₂CO₃) em água ultra pura em um balão de 1000 mL e diluído a 4 L. O eluente, assim como todas as amostras, foi filtrado em filtro de acetato de celulose 0,45 μm na tentativa de remoção de possíveis partículas.

4.5 Determinação dos Cátions

A determinação dos metais Fe (II) e Mn (II) foi realizada seguindo os métodos da Hach (kits compostos pelos reagentes e indicadores necessários para análises específicas). Na determinação espectrofotométrica do ferro II, utiliza-se a reação do íon ferroso com a 1,10-fenantrolina, um dos melhores indicadores redox que existem, combinando-se facilmente, em solução, com sais de ferro na razão molar 3 da base para 1 do íon ferro, formando o complexo 1-10 fenantrolina-ion ferro (II) de cor laranja avermelhado devido a transição $d \rightarrow d$ existente no centro metálico do composto, como demonstrado na equação 2. A cor da solução obedece a Lei de Lambert-Beer em 510 nm, na faixa de pH entre 2-9²².



Já o manganês foi determinado através do indicador ácido-base 1-(2-piridilazo)-2-naftol, que apresenta coloração vermelha alaranjada a temperatura ambiente. As reações de formação de compostos de coordenação entre o íon metálico e o ligante são extremamente dependentes da variação da concentração hidrogeniônica do meio reacional. Isto se deve à protonação em meio ácido do átomo de nitrogênio do grupo piridina, e a ionização do hidrogênio do grupo hidroxila em meio básico. Dependendo do pH o qual se forma o quelato, o composto apresenta cores diferenciadas como demonstrado na figura 4. O reagente é pouco solúvel em água e em soluções ácidas, porém solúvel em soluções fortemente alcalinas e em solventes orgânicos²³.

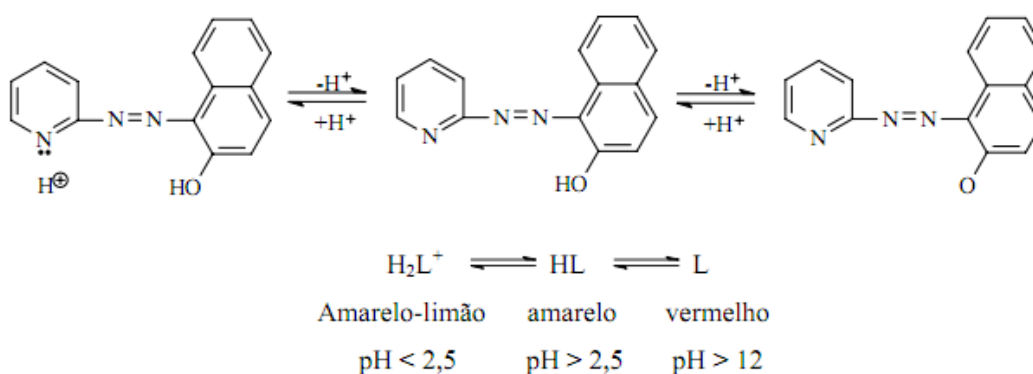


Figura 6: Formas adquiridas pelo ligante 1-(2-piridilazo)-naftol dependendo do pH do meio. (*L- representa o ligante).

Em águas naturais os cátions manganês (II) quando reagem com os ligantes 1-(2- piridilazo)-naftol (PAN) a uma razão de 1:2, formam complexos de cor laranja possível de detectar em um comprimento de onda de 560 nm, como demonstra a Equação 3. Porém a cor do complexo formado não é devido ao centro metálico, uma vez que tal elemento não apresenta transição d-d, a cor apresentada é referente ao indicador que já apresenta esta cor normalmente em solução.



4.6. Determinação dos Principais Parâmetros Analíticos

4.6.1. Tratamento de dados estatísticos

A quantificação dos analitos brometo, cloreto, nitrato e sulfato foram obtidas através de uma curva de calibração com padrão externo, o qual consiste na construção de uma curva de calibração, a partir das soluções-padrão de concentrações conhecidas.

Os parâmetros analíticos avaliados foram: linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e limite de quantificação.,

4.6.1.1. Linearidade

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados que expressem uma relação de proporcionalidade entre um sinal físico medido e a concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa analítica. A correlação entre o sinal medido (área ou altura do pico) e a massa ou concentração da espécie a ser quantificada gera a curva de calibração, a qual pode ser matematicamente expressa pela equação da reta, cuja resolução permite a quantificação do analito.

Além dos coeficientes de regressão a e b, também é possível calcular, a partir dos pontos experimentais, o coeficiente de correlação r. Este parâmetro permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados²⁴.

A curva de calibração foi construída plotando-se os valores médios das áreas dos picos cromatográficos em função das concentrações das soluções de calibração.

4.6.1.2. Precisão

A precisão reflete a concordância entre os resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra. Pode ser expressa como desvio padrão ou desvio padrão relativo (coeficiente de variação) de uma série de medidas. São calculadas através das seguintes equações 3 e 4 respectivamente:

$$s = \sqrt{\sum \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4)$$

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (5)$$

A precisão do método cromatográfico foi avaliada pela repetibilidade (precisão intra-corrída), injetando-se repetitivamente um padrão de 0,1 mgL⁻¹ do ânion brometo, desta forma foi registrado os valores das áreas dos picos cromatográficos e calculando o desvio padrão da determinação²⁴.

4.6.1.3. Limite de detecção

De acordo com a IUPAC, o limite de detecção corresponde ao valor inicial que se é possível distinguir com uma dada confiança estatística (normalmente 95%), o sinal do branco da amostra, e como tal indicar se o analito em questão está ausente ou presente; a faixa entre o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) deve ser entendida como uma zona de detecção qualitativa, e não quantitativa, pelo que não se devem reportar valores numéricos nesta gama; o valor do limite de detecção situa-se acima do sinal médio do branco (\bar{x}), a cerca de 3 vezes o desvio-padrão do branco (s).

$$LD = (\bar{x})3,3(s) \quad (6)$$

4.6.1.4. Limite de quantificação

O limite de quantificação corresponde ao início da gama em que o coeficiente de variação (incerteza relativa) do sinal se reduziu a valores razoáveis (normalmente 10%) para se poder efetuar uma detecção quantitativa; deste modo, na prática deve usar-se o LQ como início da zona em que se reportam valores numéricos. O LD representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. A magnitude do sinal físico medido deve ser dez vezes a magnitude do sinal do ruído.

$$LQ = (x)10(s) \quad (7)$$

4.7. Determinação dos Parâmetros Físicos da Qualidade da Água

Na determinação de alguns parâmetros físicos da qualidade da água foram efetuadas as análises conforme métodos e equipamentos da tabela 3:

Tabela 3: Aparelhos utilizados na determinação dos parâmetros físicos.

Parâmetros	Métodos e Equipamentos de Medidas
Turbidez	Neofelométrico -Turbidímetro HACH 2100P
Cor aparente	Espectrofotometria-Espectrofotômetro HACH DR/2010 $\lambda = 455 \text{ nm}$
Cor verdadeira	Filtração em membrana de acetato de celulose de $0,45\mu\text{m}$ e leitura em espectrofotômetro HACH DR/2010 $\lambda = 455 \text{ nm}$

Todos os dados obtidos foram tratados em planilhas eletrônicas do Microsoft Excel 2007 e no Software Origin Pro 7.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Dados Estatísticos

Para uma determinação quantitativa dos analitos e verificar a validade do método, primeiramente foi construída uma curva de calibração externa com os padrões.

As relações das áreas do analito/padrão “*versus*” a concentração de cada analito foi avaliada e são representadas no anexo B. Na Tabela 4 estão mostrados alguns parâmetros de mérito das curvas A e B, dos ânions brometo, nitrato, cloreto e sulfato.

Tabela 4: Parâmetros das curvas de calibração. ($y=ax+b$).

Analito	Curva de calibração (mg.L ⁻¹)	a ^a	b ^a	r ²	LD (mg/L)	LQ (mg/L)
Brometo	0,1 – 1,0	26327	1742	0,999	0,02	0,05
Nitrato	0,1 – 1,0	55687	894,6	0,998	0,03	0,1
Cloreto	5 – 25	11724	49640	0,991	1,4	4,24
Sulfato	5- 25	86815	13892	0,999	0,5	1,6

Os resultados obtidos foram satisfatórios tanto para as curvas dos padrões A, brometo ($R^2 = 0,999$) quanto o nitrato ($R^2 = 0,998$), e para as curvas dos padrões B, cloreto ($R^2 = 0,991$) e sulfato ($R^2 = 0,999$).

Os resultados dos estudos da precisão do método analítico, comprovaram um alto grau de concordância entre resultados de medidas independentes em torno do valor central, apesar do coeficiente de variação ter dado 14%, como reportado na Tabela 5.

Tabela 5: Determinação da precisão do método

Repetibilidade	Área(uA)	Concentração (mg.L ⁻¹)
1	25697	0,103
2	21344	0,128
3	25041	0,150
4	16770	0,101
5	24807	0,149
6	21983	0,132
7	21298	0,128
Média		0,127
Desvio padrão		0,018
CV		14,328

5.2. Parâmetros Físicos

As amostras de água apresentaram certa turbidez, devido às partículas em suspensão, matéria orgânica e inorgânica finamente dividida, microorganismos e argilas encontrados no meio de estudo. A turbidez é definida como a medida de interferências à passagem da luz, provocada pela matéria em suspensão. Durante a infiltração da água da lagoa no sistema de colunas, os resultados, demonstrados na Figura 7, expõem a eficiência média na remoção da turbidez de até 64,2%. Uma diminuição de 1,5405 UNT, fez com que o valor, quando comparado com o valor de turbidez (5 UNT) da Tabela 2, estabelecido pela Portaria 518/2004, estivesse dentro dos limites de potabilidade.

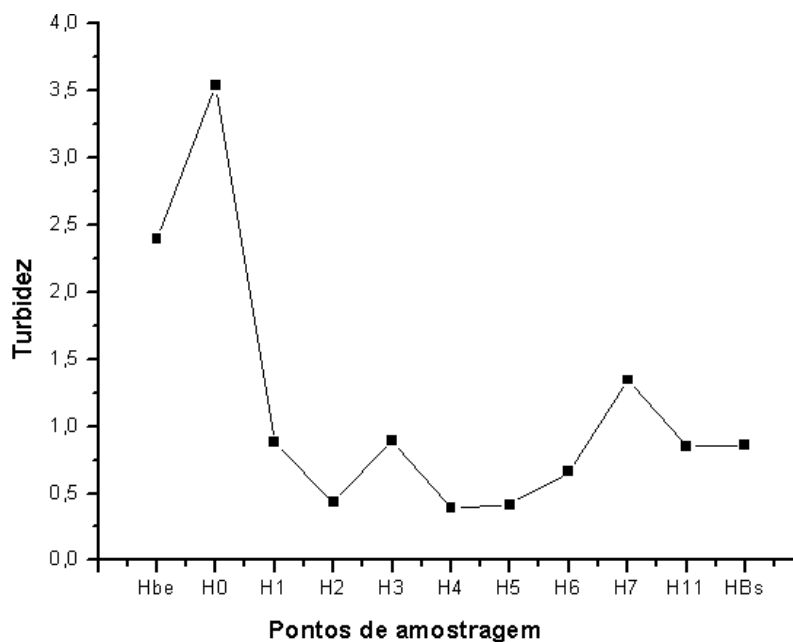


Figura 7: Análise do comportamento da turbidez no sistema de simulação da FM a 25°C.

A cor apresentada pelas amostras é oriunda de substâncias coloridas dissolvidas na água da lagoa, em grande maioria, matéria orgânica, algas e plantas em decomposição e/ou da presença de partículas inorgânicas (ferro e manganês), finamente divididas e dispersas na água. A água que apresenta certa quantidade de ferro em sua composição tem uma cor “arroxeadada”, quando rica em manganês se diferencia pelo seu caráter negro e em quantidades significativas de ácidos húmicos se tornam amareladas. A cor é um parâmetro estético de aceitação ou rejeição do produto. Existem dois tipos diferenciados de cor, a cor verdadeira e a cor aparente. Cor verdadeira é devida à presença de matéria orgânica dissolvida ou coloidal. Ela é determinada através da eliminação dos materiais em suspensão por meio de filtros de acetato de celulose. Já a cor aparente é devida à existência de materiais em suspensão, e sua determinação é realizada sem qualquer remoção dos sólidos suspensos ali contidos. Durante a simulação da FM em colunas, notou-se que os valores da cor verdadeira estavam relativamente baixos, porém no fim do processo ocorreu um aumento significativo, apresentando no último ponto de amostragem (HBs) um valor similar ao da cor aparente no mesmo ponto de amostragem. A Figura 8 demonstra o comportamento da leitura de cor aparente realizada na simulação da FM, reporta algo similar que ocorreu no final do processo de análise da cor verdadeira, onde os resultados dos dois últimos pontos, foram relativamente

elevados. Ambos os fatos podem ser explicados devido pela análise do comportamento da cor aparente em diferentes dias como demonstra a Figura 9, onde esta ocorrendo uma baixa da cor aparente significativa, tendendo cada vez mais a baixar, porém ainda não apresenta um comportamento constante, que reflete na não estabilização completa das colunas filtrantes, devido a presença de MO, oriunda dos sedimentos retirados do fundo da lagoa que foram utilizados no processo de preenchimento do sistema; esta MO não foi totalmente degradada pelos microorganismos durante o período estabelecido de estabilização, uma vez que foram constatados vazamentos em alguns pontos das junções conectoras das colunas durante um determinado tempo na etapa de acompanhamento da estabilização.

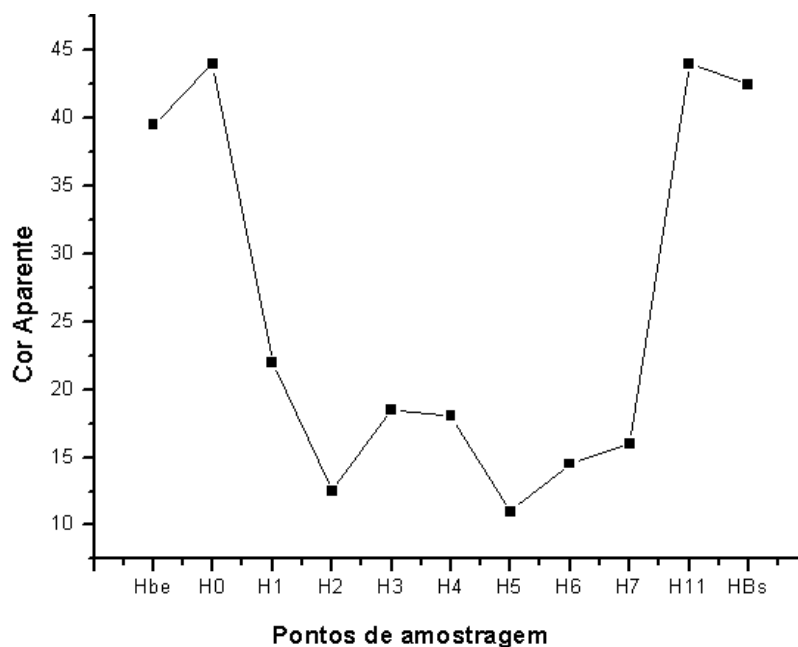


Figura 8: Análise do comportamento de cor aparente no sistema de simulação da FM a 25°C.

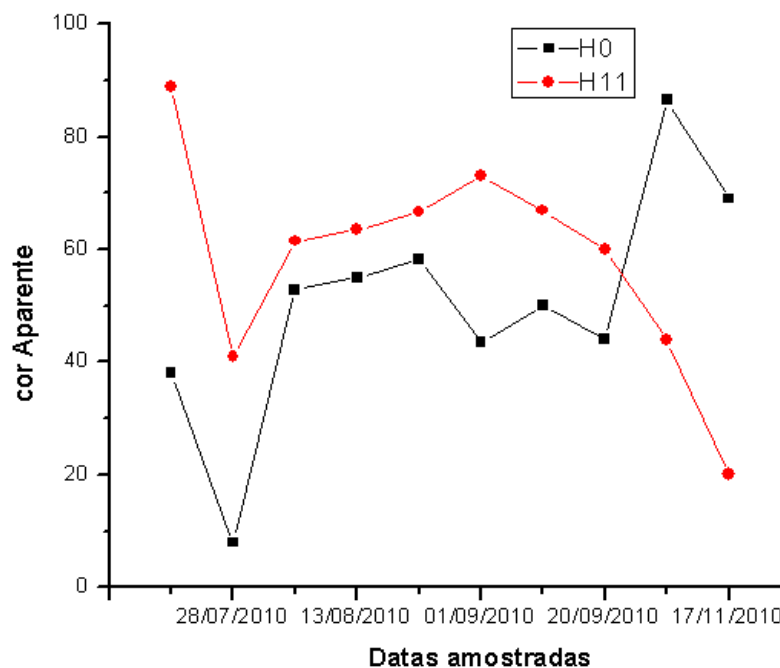


Figura 9: Análise do comportamento da cor aparente, no sistema de simulação da FM a 25°C em dias variados nos locais H10 e H11.

5.3. Parâmetros Químicos

O agente oxidante mais importante em águas naturais é o oxigênio molecular dissolvido²⁵. A solubilidade dos gases em água diminui com a elevação da temperatura e as perdas de oxigênio dissolvido no meio são causadas pela decomposição de matéria orgânica, causada por microorganismos aeróbicos. O comportamento da concentração do oxigênio dissolvido presente no sistema de coluna pode ser assim explicado, tomando que após alguns metros da coluna, o oxigênio dissolvido foi utilizado nas reações de degradação pelos microorganismos, servindo desta forma como um receptor de elétron. Já no final do processo de filtração, no ponto de amostragem HBs, por ser o último ponto, e ser uma bomba de saída da água filtrada, permanecia em contato direto com o oxigênio do ar, desta forma a concentração de oxigênio dissolvido voltou a aumentar devido à solubilização de oxigênio novamente na água filtrada. Isto pode ser visualizado na Figura 10.

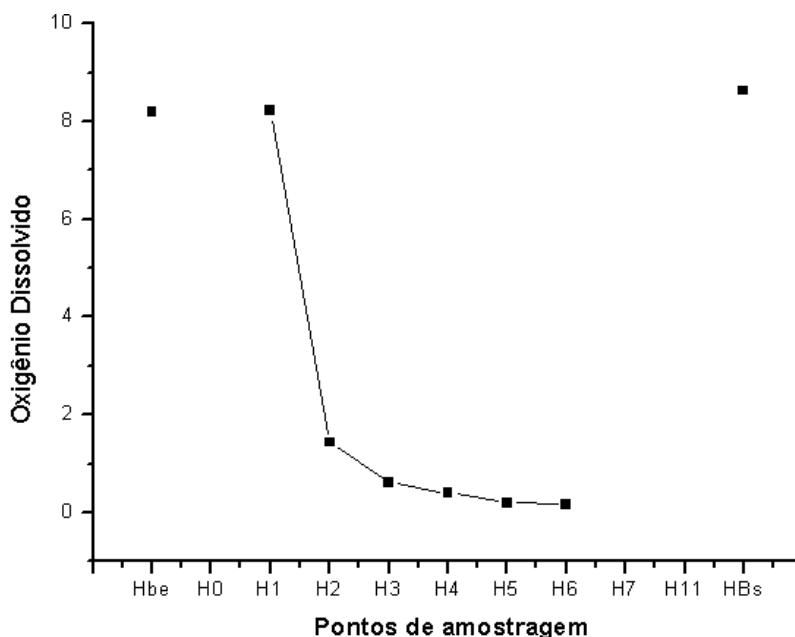
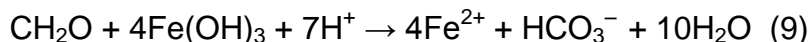
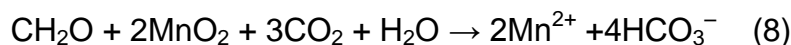


Figura 10: Análise do comportamento da concentração de oxigênio dissolvido em mgL^{-1} no sistema de simulação da FM a 25°C .

Nestas camadas aeróbicas, os elementos presentes ferro e manganês estão sob a forma oxidada, como o Fe (III) e o Mn (IV). O ferro e o manganês possuem comportamentos semelhantes em águas superficiais e subterrâneas, raramente ultrapassando a concentração de 1 mgL^{-1} . Eles podem existir nas formas oxidadas, sendo pouco solúveis ao meio, ou então na forma reduzida solúvel, como Fe (II) e Mn (II). Durante o processo de filtração detectou-se nos pontos de amostragem H5, H6 e H7 concentrações de ferro II na faixa de $0,012 \text{ mgL}^{-1}$ a $0,106 \text{ mgL}^{-1}$ e de manganês II foi detectado nos pontos H5, H6, H7 e H11 concentrações na faixa de $0,01 \text{ mgL}^{-1}$ a $1,54 \text{ mgL}^{-1}$. Porém não foi possível a detecção nos últimos pontos de amostragem, possivelmente devido a criação de condições de um ambiente aeróbico terem sido estabelecidas novamente. O fato do aparecimento de ferro II e manganês II pode ser justificado pela ausência de oxigênio dissolvido no sistema, fazendo com que os microorganismos utilizassem o ferro (III) e manganês (IV) no processo de oxidação da MO. Já nos dois pontos finais de amostragem, a presença de oxigênio dissolvido novamente, fez com que os cátions se oxidassem para Fe (III) e Mn (IV), e precipitassem. Desta forma, elevadas concentrações de ferro II e manganês II podem ser correlacionados a baixas concentrações de oxigênio e nitrato. Este fato indica que o óxido de manganês, juntamente com o hidróxido de

ferro (III), são utilizados como receptores de elétrons na atividade bacteriana, como pode ser demonstrado nas equações (8) e (9).



A fonte mais provável de ferro presente em águas subterrâneas é pela dissolução redutiva de óxidos de ferro, presentes em grande quantidade nestes ambientes.

E a utilização dos sulfatos (processo anaeróbico), realizando uma redução dos sulfatos para sulfetos, gerando o odor característico de ovo podre²⁶. Este odor característico foi observado a partir do ponto H6 de amostragem no sistema de colunas. A Figura 11 mostra uma diminuição na concentração de sulfato, dando desta forma através da redução origem ao ácido sulfídrico.

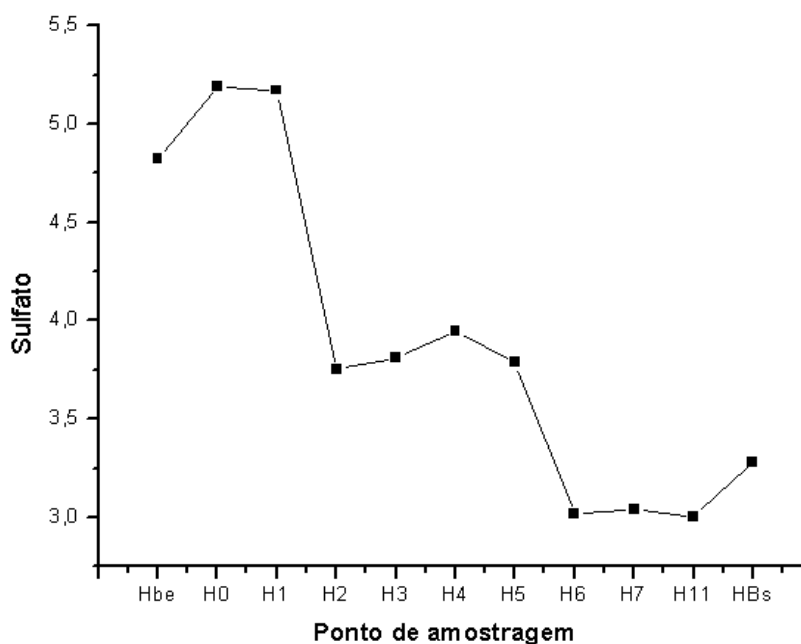


Figura11: Análise do comportamento da concentração de sulfato em mg.L⁻¹ no sistema de simulação da FM a 25°C.

Quando as condições de anaerobiose começam a se desenvolver, ou seja, a presença de oxigênio dissolvido está entre 0,1 e 1,0 mgL⁻¹, essas bactérias passam a utilizar o oxigênio presente nos compostos nitrogenados (processo anóxico). Mais tarde, quando estas reservas se esgotam, se utilizam do manganês IV, seguido do ferro III. Os caminhos aeróbicos e anóxicos da degradação da matéria orgânica são idênticos e com isso as condições anóxicas não criam problemas com odores

específicos²⁵. Durante os primeiros metros da coluna, as concentrações de nitrato ainda eram significativas, porém após o ponto H4, não foi mais possível se detectar, sendo possível visualizar o comportamento do nitrato na Figura 12.

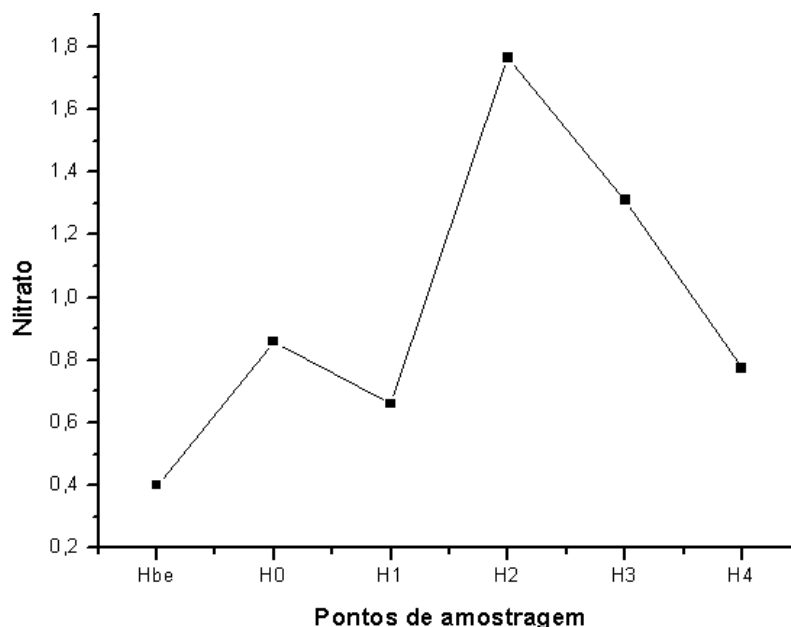


Figura 12: Análise do comportamento da concentração de nitrato em mg.L⁻¹ no sistema de simulação da FM a 25°C.

Cloreto e o brometo podem ser utilizados como traçadores naturais, uma vez que não sofrem reações químicas com o meio. Servem desta forma no monitoramento das águas utilizadas no processo de filtração em margem. As concentrações encontradas do íon cloreto e brometo respectivamente foram de aproximadamente 14,4 mgL⁻¹ e 0,2 mgL⁻¹, não apresentaram variações de concentração, como evidenciam as Figuras 13 e 14, indicando a inertização durante o processo de filtração.

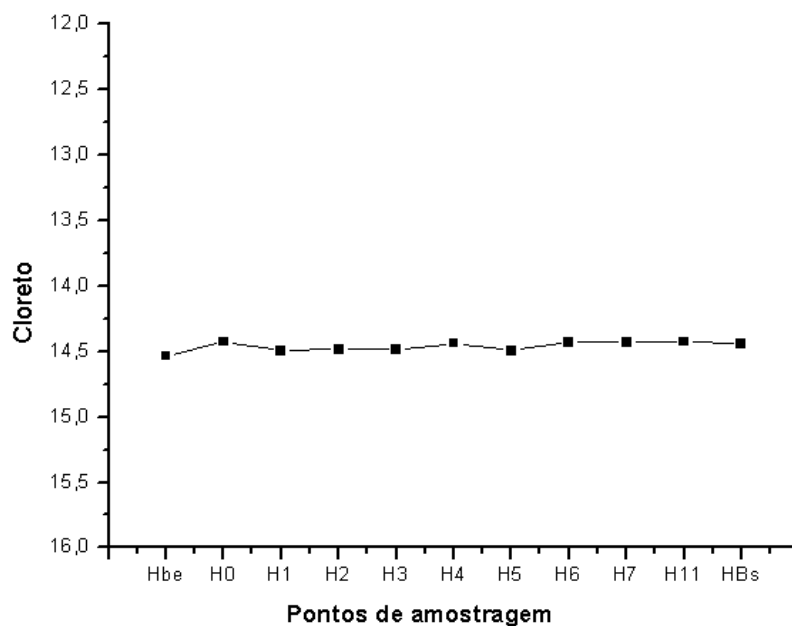


Figura 13: Análise do comportamento da concentração de cloro em mgL^{-1} no sistema de simulação da FM a 25°C .

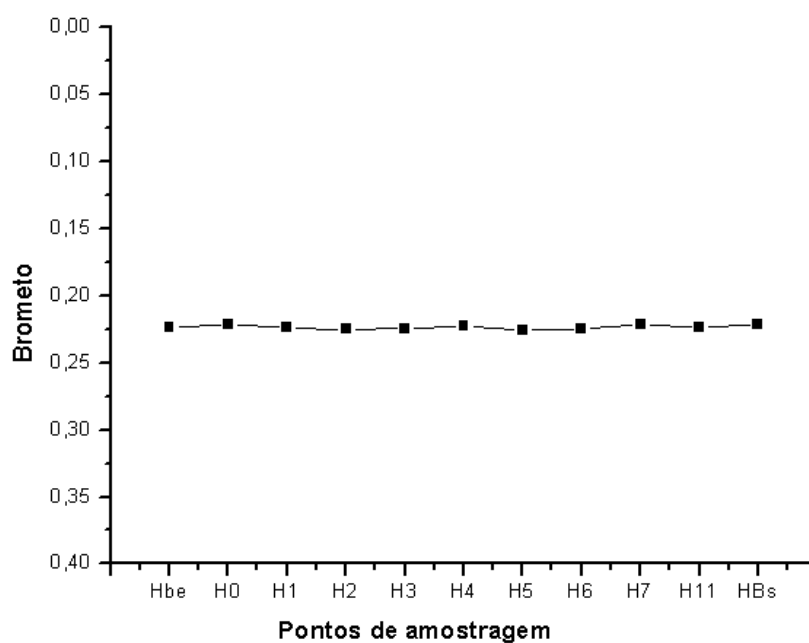


Figura 14: Análise do comportamento da concentração de Brometo em mgL^{-1} no sistema de simulação da FM a 25°C .

6. CONCLUSÕES

Através do sistema de colunas simulando o processo de FM, foi possível o acompanhamento e a determinação dos diferentes processos químicos, decorrentes das condições redox existentes. O acompanhamento realizado com o auxílio das técnicas de cromatografia iônica e de espectrofotometria tornou possível o monitoramento dos processos onde os microorganismos utilizam os compostos presentes no solo, como receptores de elétrons no processo de degradação da MO, sendo consumido primeiramente o oxigênio dissolvido e o nitrato, seguido do manganês II, ferro II e por último há um maior consumo do sulfato.

O monitoramento dos íons traçadores, cloreto e brometo, foi importantes para se comprovar as suas inertizações, e desta forma serem utilizados no processo de FM como parâmetros para se localizar e descobrir possíveis diluições e contaminações em determinado aquífero.

Os resultados também comprovaram que a técnica de filtração em margem é um eficiente método para o tratamento de água para abastecimento, uma vez que no término do processo todos os parâmetros analisados exceto o de cor aparente no final do sistema de coluna se enquadraram nos limites máximos da portaria do Ministério da Saúde sendo desta forma caracterizada como uma água potável.

Uma constatação que pode ser observa é referente a não estabilização completa do sistema piloto, devido aos vazamentos, necessitando assim um maior tempo de estabilização para a obtenção de resultados mais claros da realidade do processo de FM simulado em colunas filtrantes além de se estabilizadas as colunas podem trazer resultados da cor aparente que se enquadrem no valor estabelecido pela portaria 518/2004 tornando esta água filtrada no processo de FM seja considerada potável.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n. 518 de 25 de março de 2004. Disponível em <http://189.28.128.179:8080/518/legislacoes/portaria-ms-no.-518> Acesso em: 16/05/2010
2. SCHLEGEL, H. G. 1992. General microbiology. Cambridge University Press, Cambridge. 587p.
3. DILLON, P.J.; MILLER, M.; FALLOWFIELD, H.; HUTSON J. The potential of riverbank filtration for drinking water supplies in relation to microcystin removal in brackish aquifers. *Journal of Hydrology* 266, p. 209-221. Elsevier Science B.V. 2002.
4. SOARES, M.;2009. Estudo da implantação em escala real da filtração em margem em lago de piscicultura extensiva para dessedentação animal. Dissertação 5. Allison, G.B., and M.W. Hughes. 1978. The use of environmental chloride and tritium to estimate total recharge to na unconfined aquifer. *Australian Journal of Soil Research* 16, no. 2: 181–195.
5. THURMAN, E.M. 1985. Organic Geochemistry of Natural Waters. Nijhoff/Junk Po., Netherlands. 497p.
6. STEVENSON, F.J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. 2. ed. New York: Wiley,1994. 496p.
7. SHAPIRO, J. Chemical and biological studies of the yellow organic acids of lake waters. *Limnol. Oceanogr.*,2: 161-169, 1957.
8. SENS, M.L;DALSASSO, R. L; MONDARDO, R.I.; MELO FILHO, L. C.; Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnica de tratamento de água para consumo humano. Cap. 5. pp 182.Rio de Janeiro, 2006.
9. BERNER, R.A.: A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sed. Petrol.*, v. 51, n. 2, pp. 359 – 365, 1981
10. PROSAB 4, 2005. <http://www.finep.gov.br/prosab/prosab4.pd>. Site acessado 28/09/2010.
11. HISCOCK, K.M., RIVETT, M.O., DAVISON, R.M. (Eds.), 2002. Sustainable Groundwater Development, vol. 193. Geological Society, London, 352, pp. Special publications.
12. GRUENHEID ET AL., 2005 S. Gruenheid, G. Amy and M. Jekel, Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge, *Water Res.* 39 (2005), pp. 3219–3228.
13. KELLEY, T. R., O. Pancorbo, W. Merka, S. Thompson, M. Cabrera, and H. Barnhart, 1994. Fate of selected bacterial pathogens and indicators in fractionated poultry litter during storage. *J. Appl. Poult. Res.* 3:279–288.

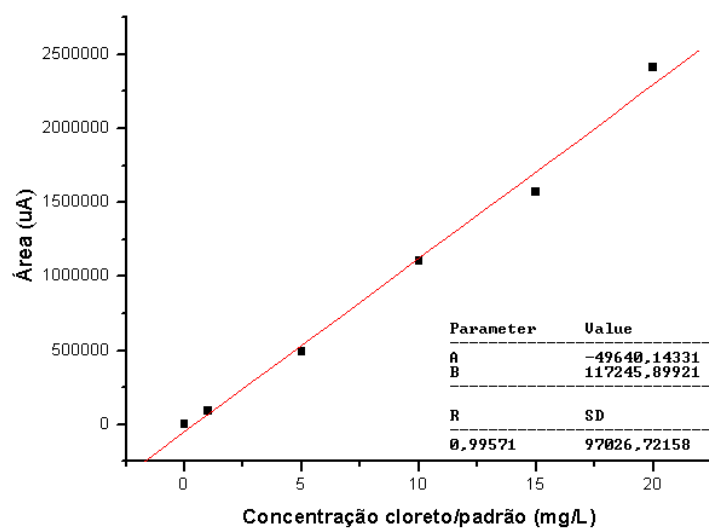
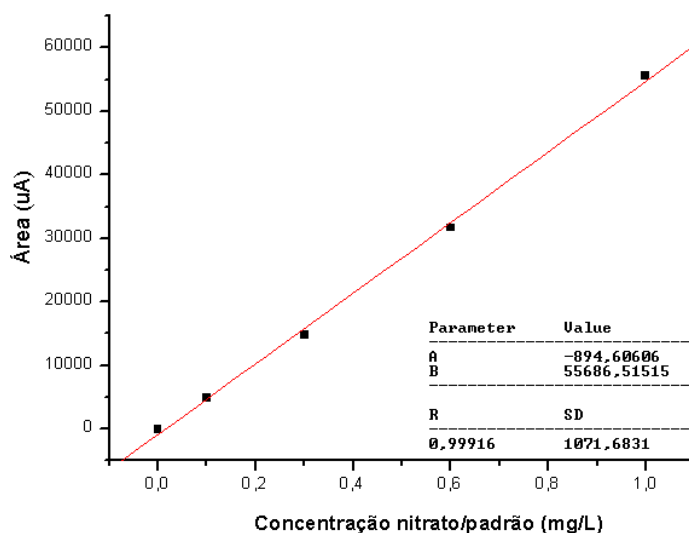
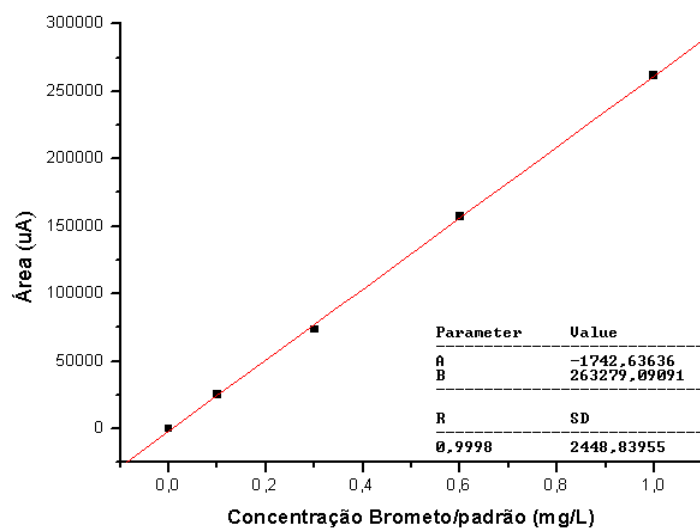
14. BAUMGARTEN, M.G. e POZZA, S.A. Qualidade de águas: descrição de parâmetros químicos referidos na legislação ambiental. Rio Grande: FURG, 2001. 166p.
15. RATH, S.; XIMENES, M.I.N.; REYES, F.G.R. Teores de nitrato e nitrito em vegetais cultivados no Distrito Federal: um estudo preliminar. *Revista Instituto Adolfo Lutz*, v. 54, n. 2, p. 126-130, 1994.
16. In Vitro Toxicological Studies and Real Time Analysis of Residues in Food. FLAIR-Concerted Action N^o8. Contract N^o AGRF 0042. Lay-out: I. Lamers (RIKILT-DLO), ISBN 90-5601-008-5, 1995.
17. LOUGH, W.J. e WAINER, I.W. *High Performance liquid chromatography: fundamental principles and practice*. Blackie Academic and Professional, 1995.
18. SKOOG, D. A.; WEST, M.D.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. Fundamentos de Química Analítica, Ed. PioneiraThomson Learning, São Paulo, 2006.
19. CASAN,2008. diagnóstico: abastecimento de água. <http://www.casan.com.br/docs/Diagnostico%20Agua%202008.pdf>. Site acessado 21/05/2010.
20. MONDARDO, Renata Iza. Avaliação da filtração em margem como pré-tratamento à filtração direta descendente na remoção de células de cianobactérias e saxitoxinas. 2009. 208 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) , Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
21. APHA, 1992. Standard methods for examination of water and wastewater. 18a edition, American Public Association, Washington, pp 5.1- 5.15.
22. Furman, N. H.; Standard Methods of Chemical Analysis, 6th ed., D. van Nostrand Company: New Jersey, 1961.
23. NBR 14342 - água - Determinação de manganês - Método colorimétrico do indicador PAN 1-(2-piridilazo)-2-naftol. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT.
24. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO); Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008, 2003.
25. CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Variáveis de qualidade das águas. São Paulo, 2007. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variáveis.asp>>. Acesso em: 26 set. 2010.
26. HVITVED-JACOBSEN, T.; VOLLERTSEN, J.; TANAKA,, N. An integrated aerobic/anaerobic approach for prediction of sulfide formation in sewers. *Water Science and Technology* Vol. 41 No 6 pp 107-115, 2000.

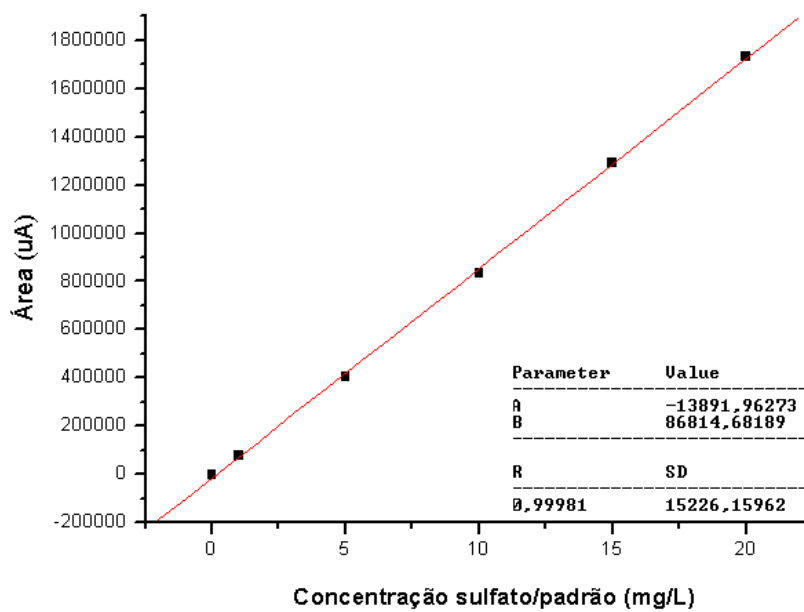
8. ANEXOS

ANEXO A - Tabelas de valores dos parâmetros analisados

Ponto de amostragem	Distância (m)	Oxigênio dissolvido (mg L⁻¹)	Turbidez (uT)	Cor verdadeira (uC)	Cor aparente (uC)
Hbe	0	8,2	2,40	8,65	39,5
H0	0	-	3,54	8,65	44,0
H1	0,5	8,2	0,88	7,83	22,0
H2	1,25	1,4	0,43	-	12,5
H3	1,8	0,6	0,89	-	18,5
H4	5	0,4	0,39	-	18,0
H5	15	0,2	0,42	-	11,0
H6	25	0,2	0,66	-	14,5
H7	35	-	1,34	-	16,0
H11	45	-	0,85	-	44,0
HBs	0	8,6	0,86	52,5	42,5

ANEXO B – Relação das áreas do analito/padrão “versus” a concentração de cada analito.





ANEXO C – Tabelas das Leituras de cromatografia iônica, com suas respectivas áreas e concentrações calculadas a partir das curvas de calibração de padrões externas.

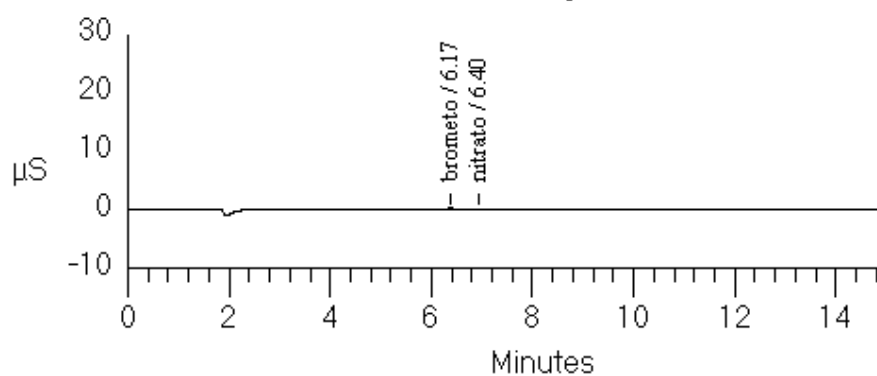
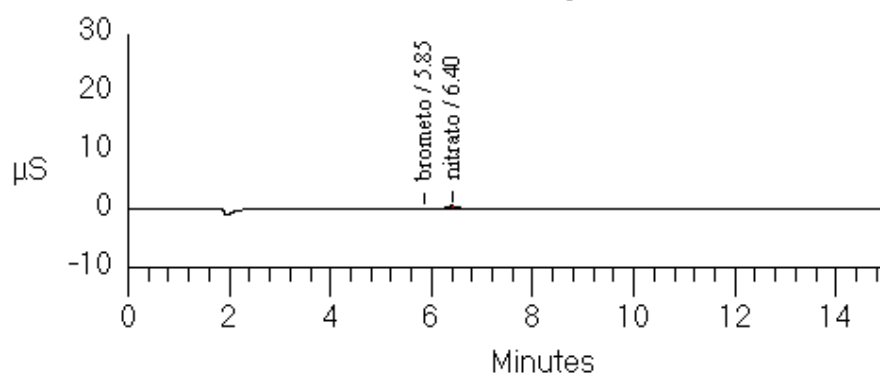
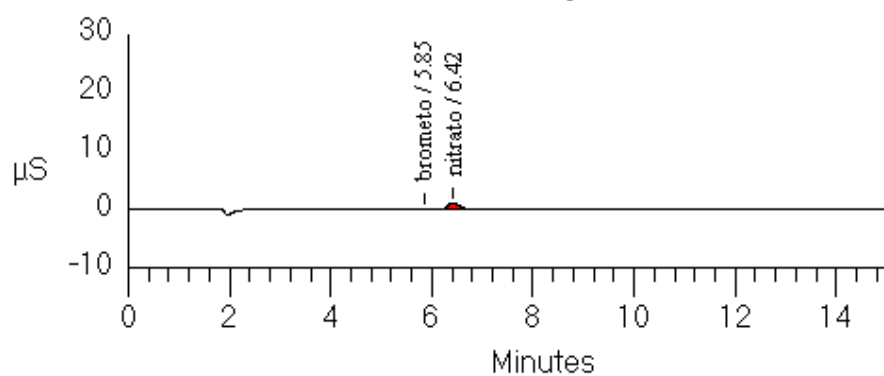
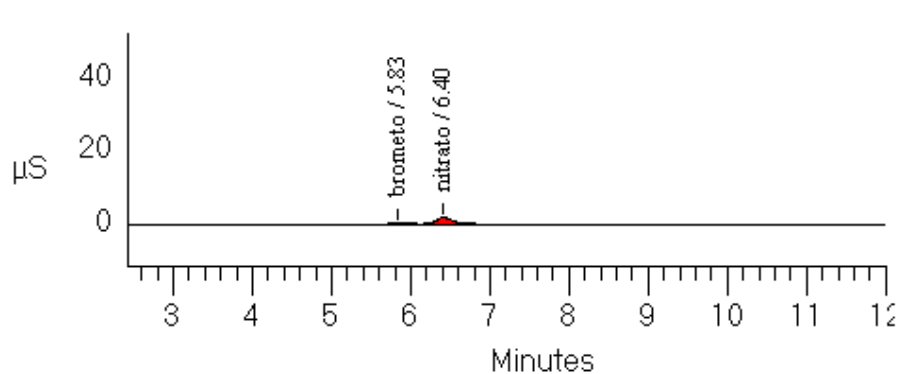
Ponto de amostragem	Cloreto (mg/L)	Brometo (mg/L)	Nitrato (mg/L)	Sulfato (mg/L)
Hbe	1654673	4562	24544	405010
H0	1641876	4512	54238	436832
H1	1649873	4569	41345	435052
H2	1648656	4607	112836	312145
H3	1648557	4396	83456	317018
H4	1643283	4547	48670	328857
H5	1650015	4619	ND	315264
H6	1642458	4395	ND	248144
H7	1642173	4516	ND	370374
H11	1641987	4574	ND	246964
HBs	1643785	4522	ND	270939

Ponto de amostragem	Cloreto (mg/L)	Brometo (mg/L)	Nitrato (mg/L)	Sulfato (mg/L)
Hbe	14,54	0,22	0,40	4,82
H0	14,43	0,22	0,86	5,19
H1	14,50	0,22	0,66	5,17
H2	14,48	0,23	1,76	3,75
H3	14,48	0,22	1,31	3,81
H4	14,44	0,22	0,77	3,95
H5	14,50	0,23	ND	3,79
H6	14,43	0,22	ND	3,01
H7	14,43	0,22	ND	4,42
H11	14,43	0,22	ND	3
HBs	14,44	0,22	ND	3,28

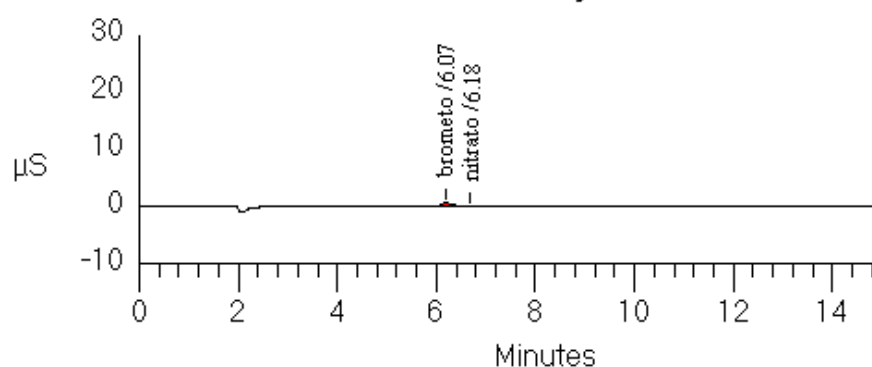
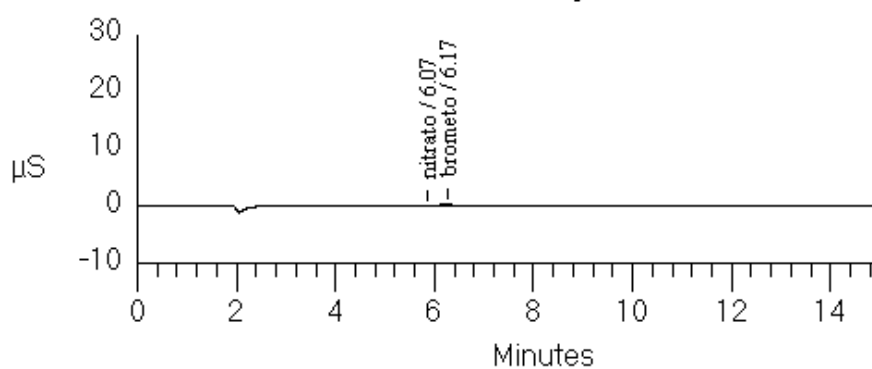
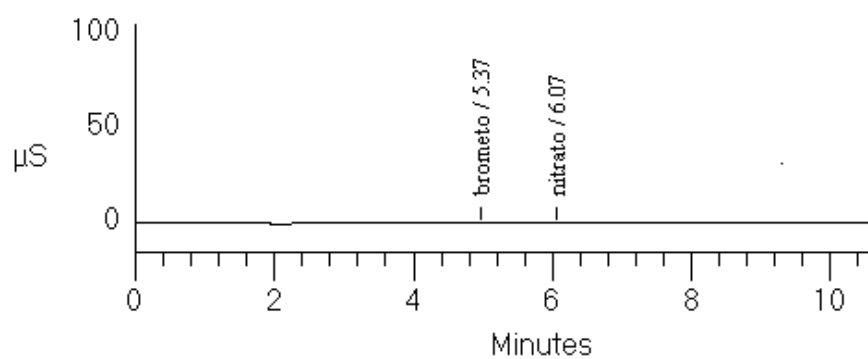
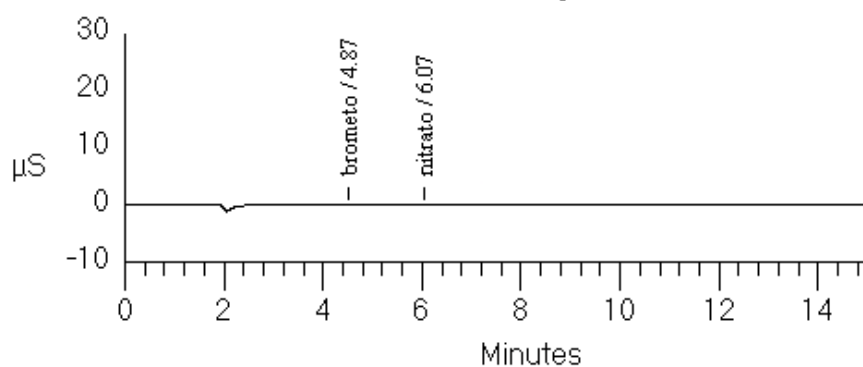
ANEXO D – Leitura dos Cátions por métodos de complexação

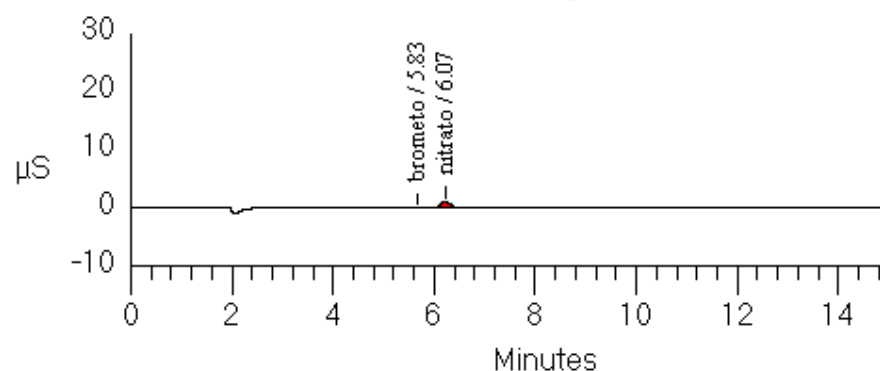
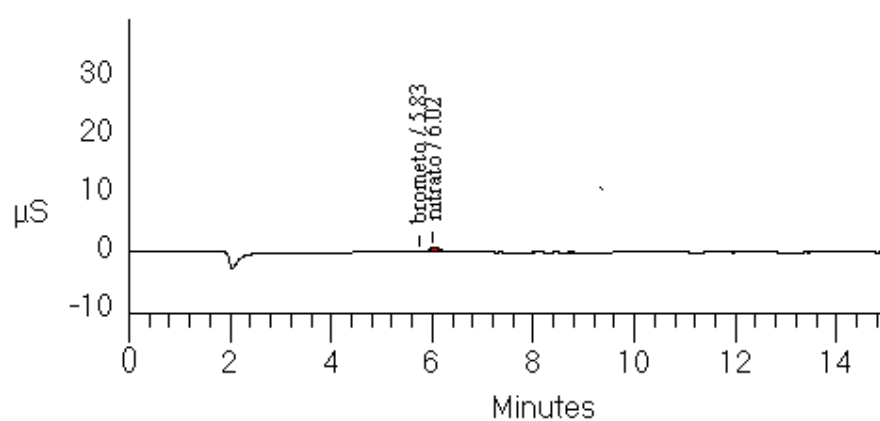
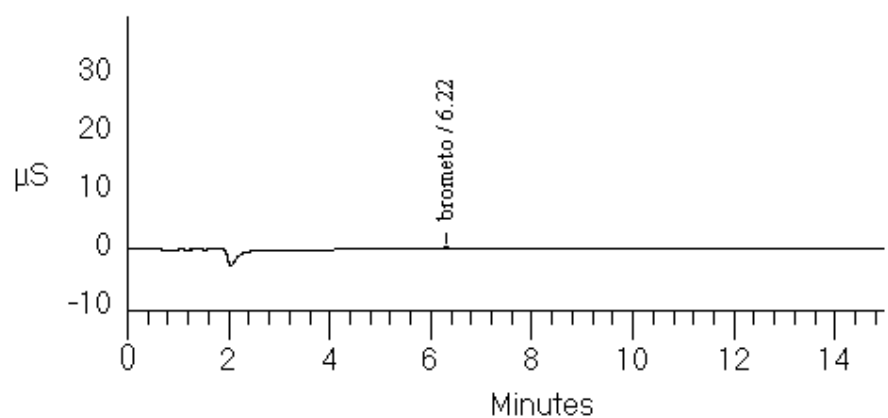
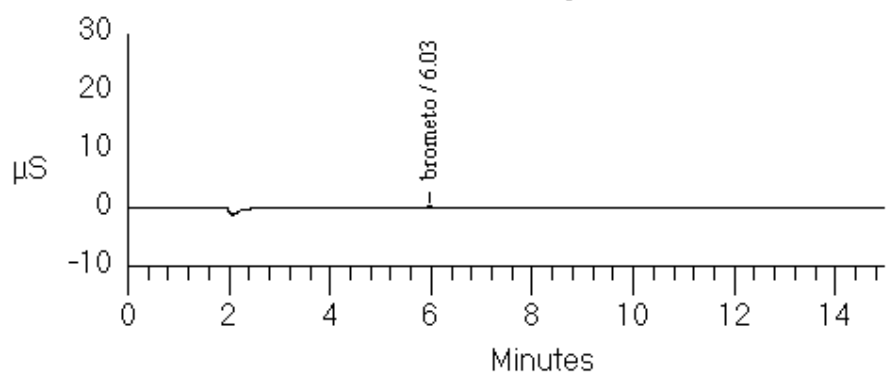
Ponto de amostragem	Ferro II (mg/L)	Manganês II (mg/L)
HBe	ND	ND
H0	ND	ND
H1	ND	ND
H2	ND	ND
H3	ND	ND
H4	ND	ND
H5	0,012	0,32
H6	0,031	0,48
H7	0,106	1,54
H11	ND	0,01
HbS	ND	ND

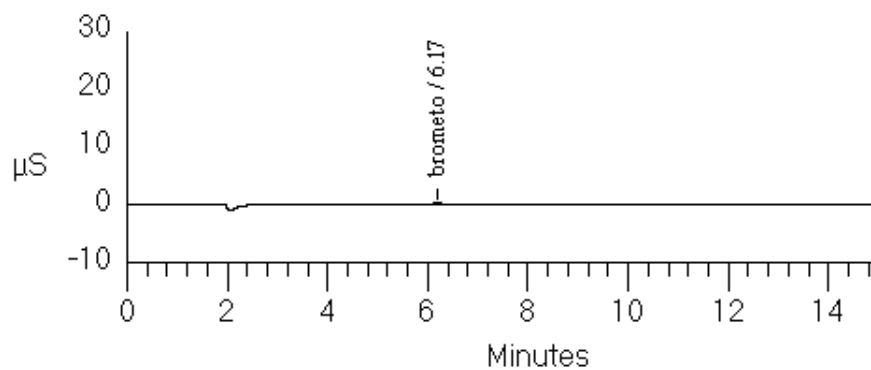
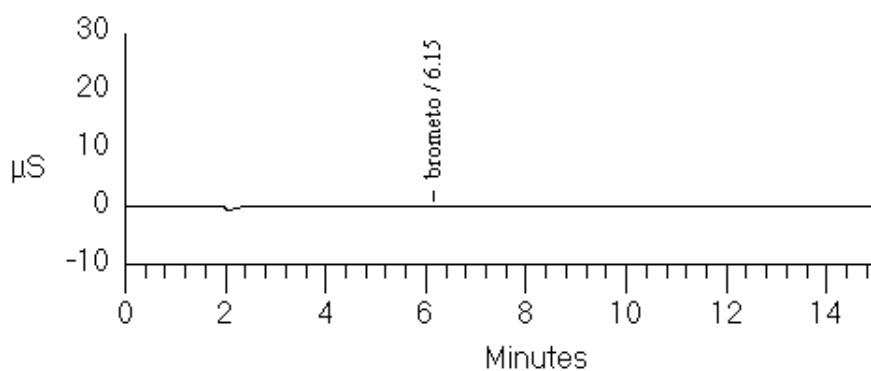
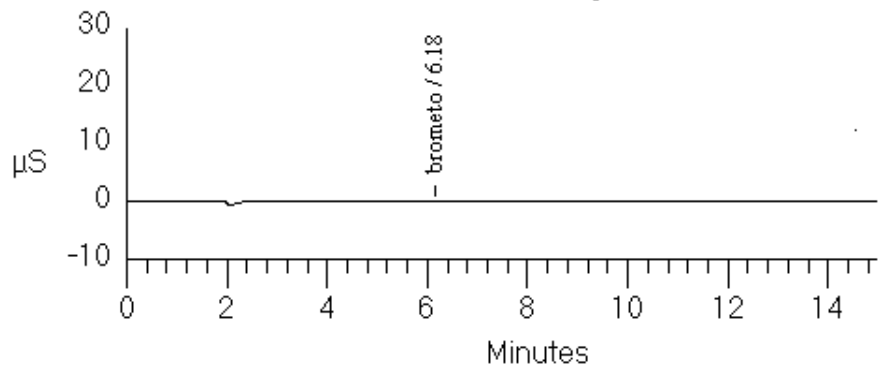
ANEXO E - Cromatogramas das curva A de calibrações externas.

File: ANI05007.DXD Sample autocal1r**File: ANI05008.DXD Sample autocal2r****File: ANI03009.DXD Sample autocal3r****File: ANI01010.DXD Sample autocal4r**

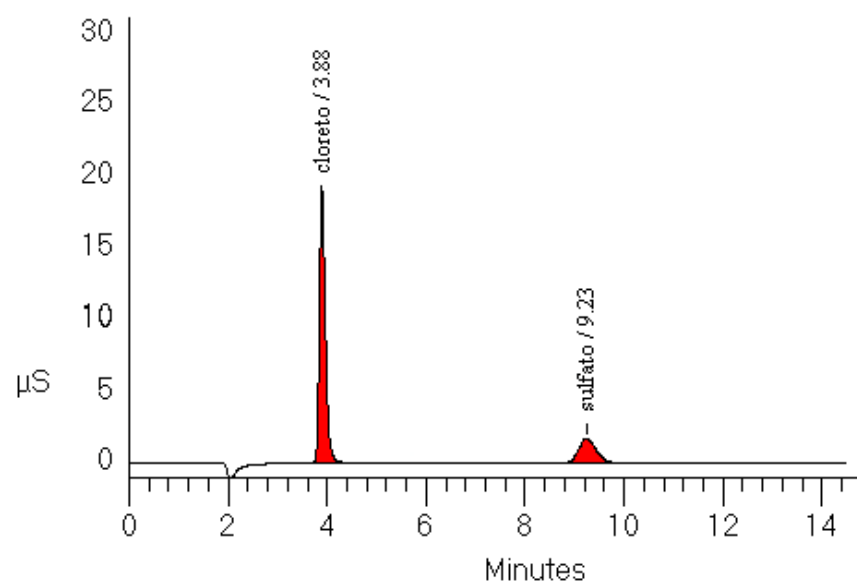
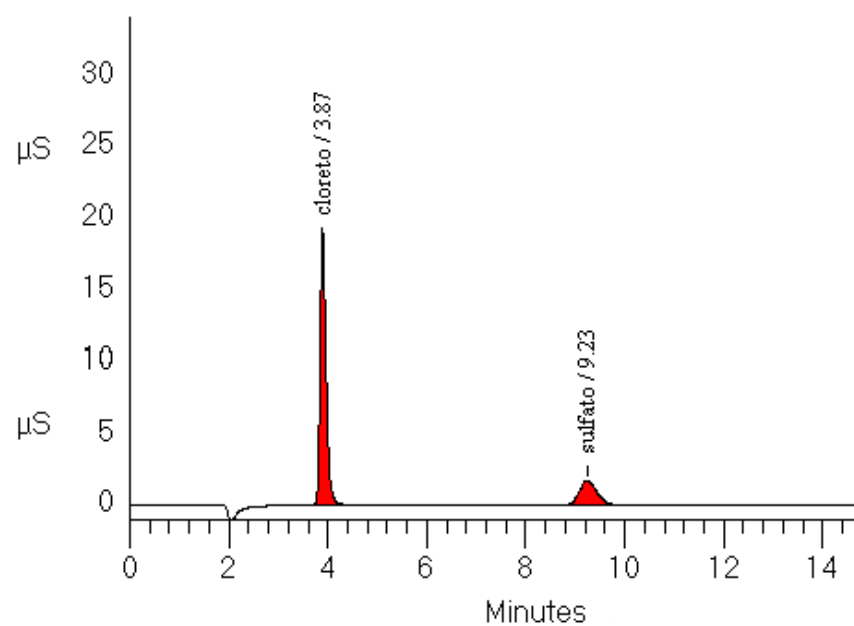
ANEXO F - Cromatogramas das leituras na curva A.

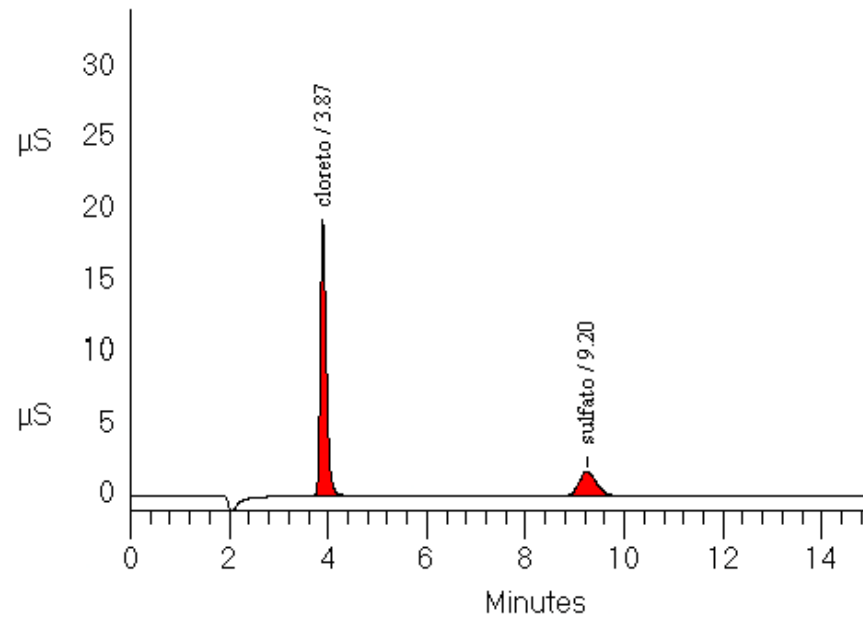
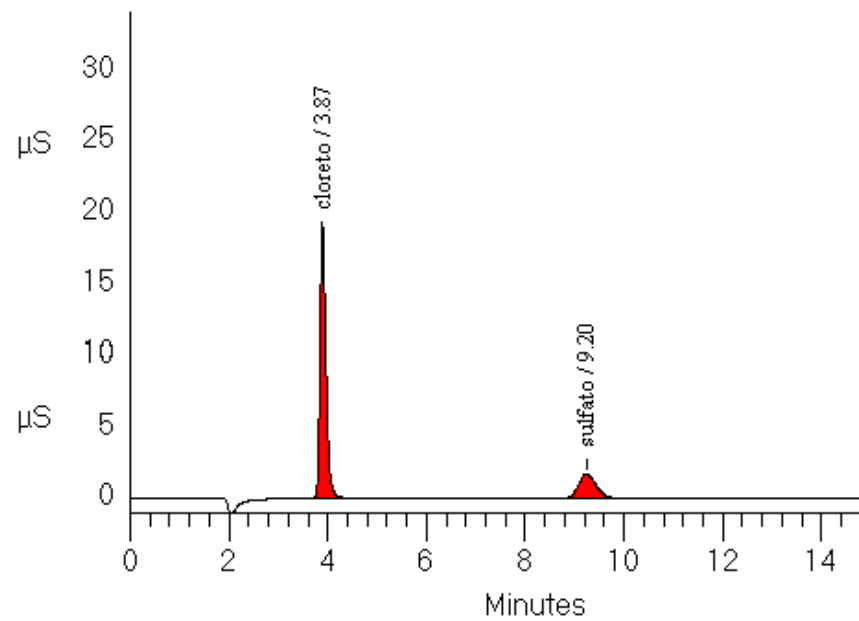
File: ANI0G005.DXD Sample HBE**File: ANI0G006.DXD Sample H0****File: ANI0A006.DXD Sample H1****File: ANI0D008.DXD Sample H2**

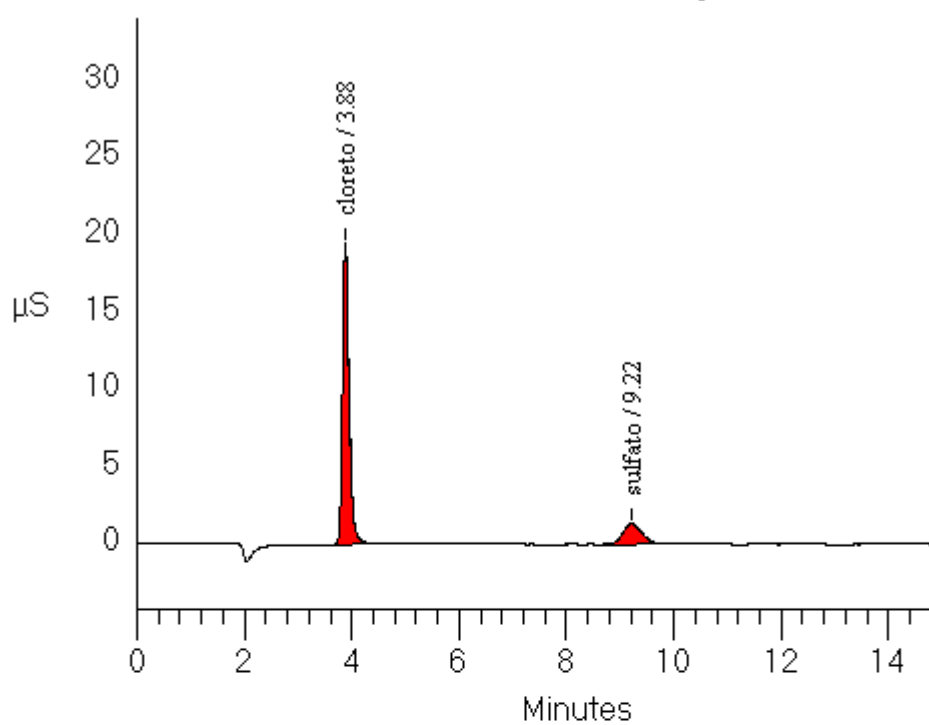
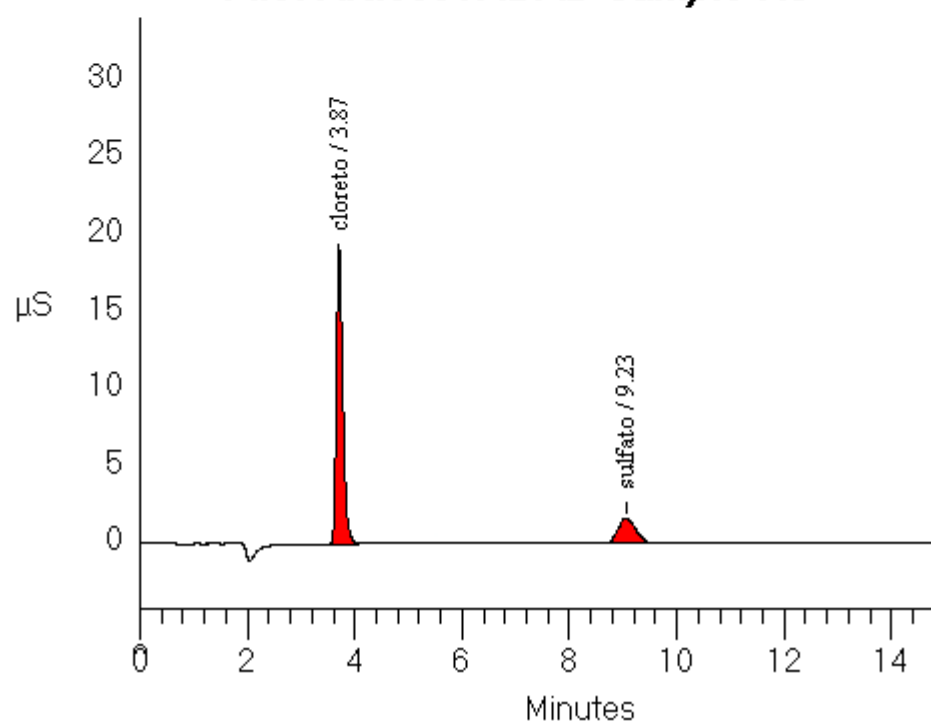
File: ANI09009.DXD Sample H3**File: ANI06010.DXD Sample H4****File: ANI04011.DXD Sample H5****File: ANI03012.DXD Sample H6**

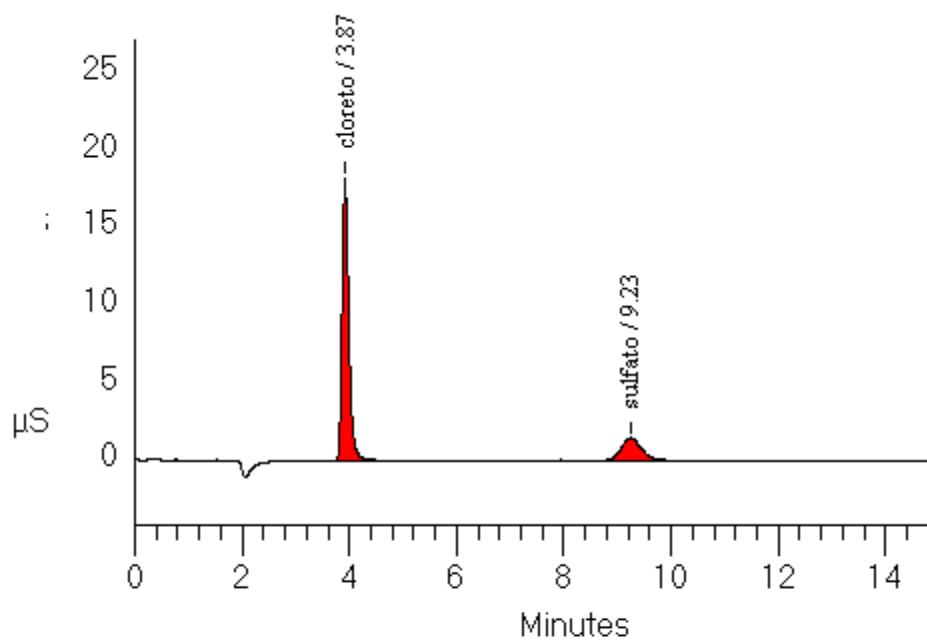
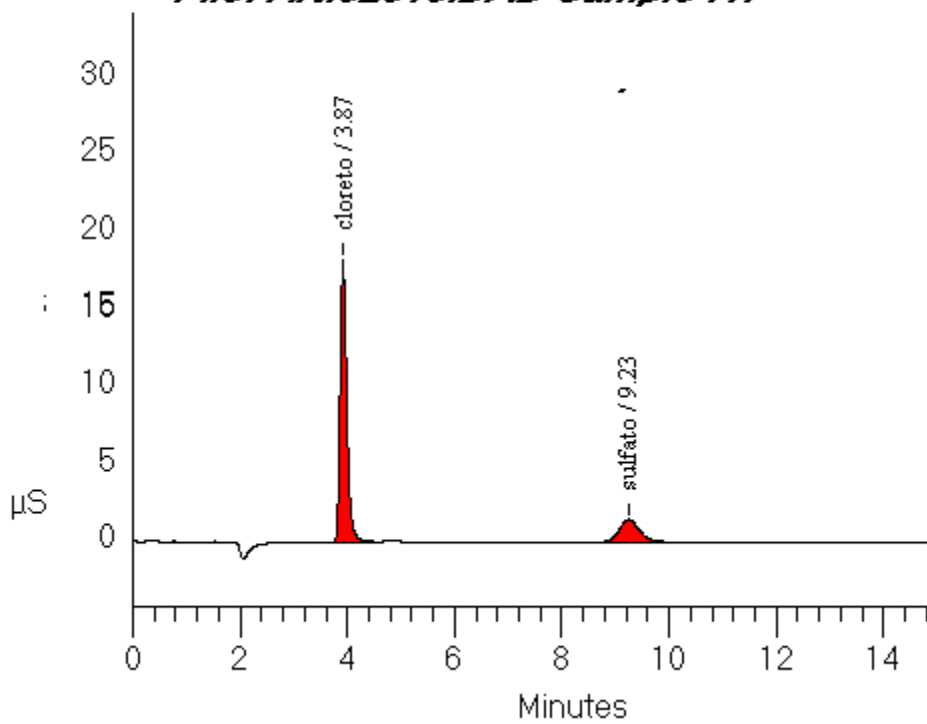
File: ANI03013.DXD Sample H7**File: ANI03014.DXD Sample H11****File: ANI03015.DXD Sample HBS**

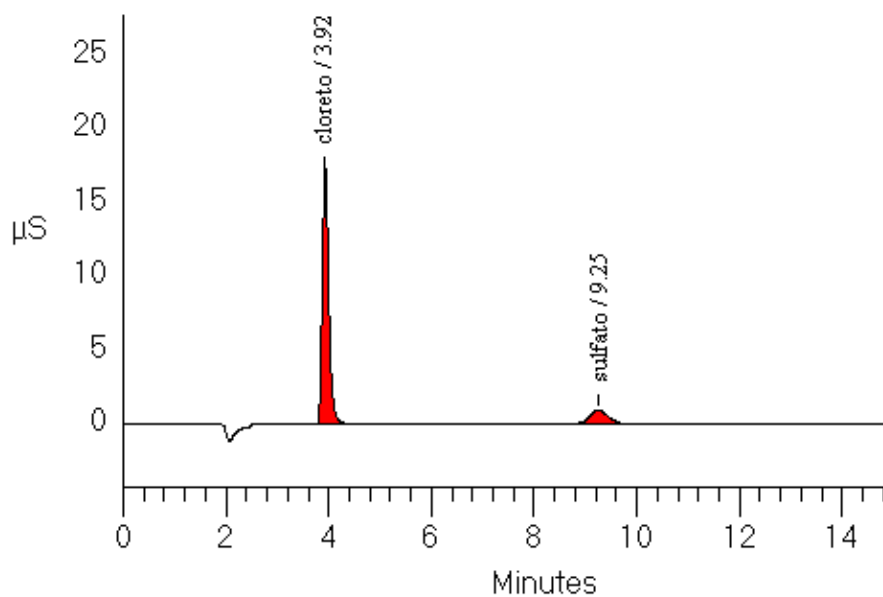
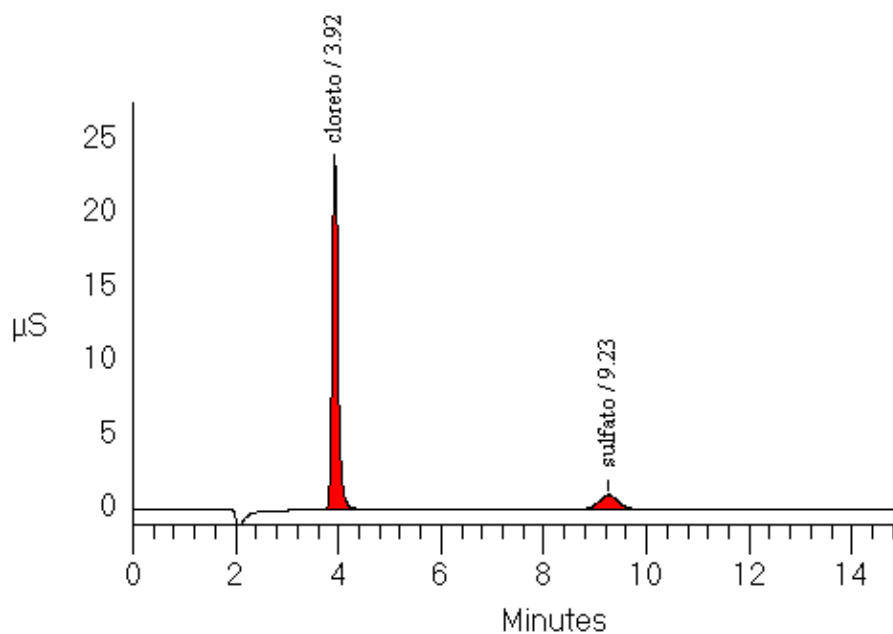
Anexo G - Cromatogramas das leituras na curva B .

File: ANI0E005.DXD Sample HBe**File: ANI0E006.DXD Sample H0**

File: AN10A006.DXD Sample H2***File: AN10A006.DXD Sample H3***

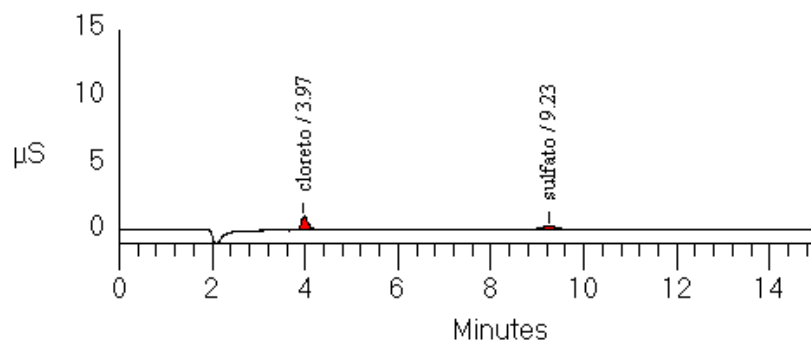
File: ANI06010.DXD Sample H4**File: ANI06011.DXD Sample H5**

File: ANI02012.DXD Sample H6**File: ANI02013.DXD Sample H7**

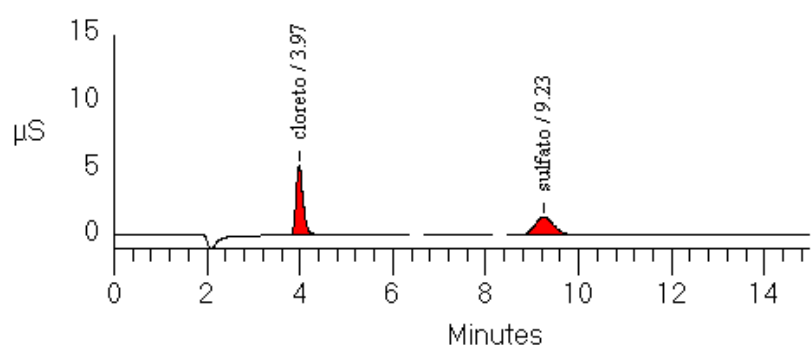
File: ANI02014.DXD Sample H11**File: ANI02015.DXD Sample HBS**

Anexo H: Cromatogramas das curva B de calibrações externas.

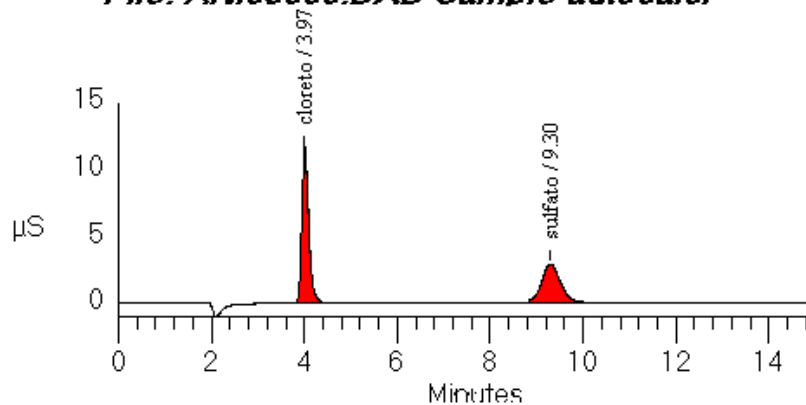
File: ANI07004.DXD Sample autocal1r



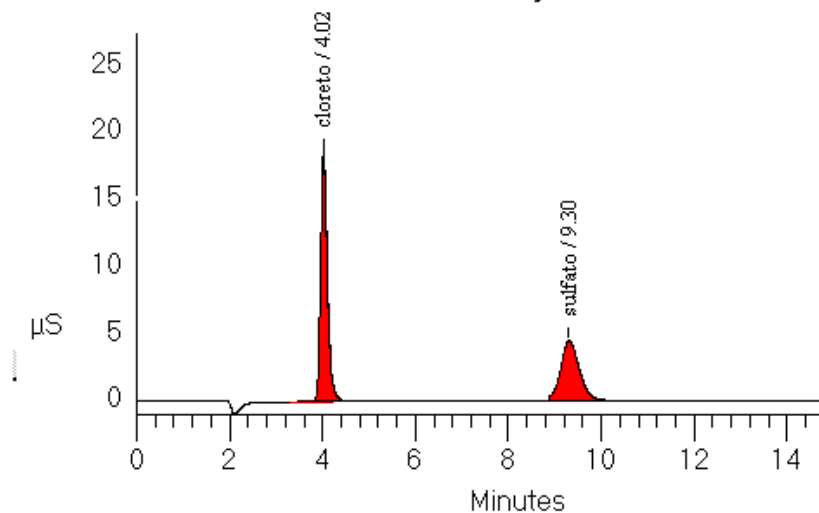
File: ANI07005.DXD Sample autocal2r



File: ANI05006.DXD Sample autocal3r



File: ANI04007.DXD Sample autocal4r



File: ANI03008.DXD Sample autocal5r

