

HELOISE GARCIA KNAPIK

**REFLEXÕES SOBRE MONITORAMENTO, MODELAGEM E CALIBRAÇÃO NA
GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS: ESTUDO DE CASO DA QUALIDADE DA
ÁGUA DA BACIA DO ALTO IGUAÇU**

CURITIBA

2009

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

HELOISE GARCIA KNAPIK

**REFLEXÕES SOBRE MONITORAMENTO, MODELAGEM E CALIBRAÇÃO NA
GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS: ESTUDO DE CASO DA QUALIDADE DA
ÁGUA DA BACIA DO ALTO IGUAÇU**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Cristovão V. S. Fernandes, Ph.D.
Co-Orientador: Júlio César R. de Azevedo, Dr.

CURITIBA

2009

Knapik, Heloise Garcia

Reflexões sobre Monitoramento, Modelagem e Calibração na
Gestão de Recursos Hídricos: Estudo de caso da Qualidade da Água
da Bacia do Alto Iguaçu / Heloise Garcia Knapik. – Curitiba, 2009.
197 f. : il., tabs.

Orientador: Cristovão V. S. Fernandes, Ph.D.

Co-orientador: Júlio César R. de Azevedo, Dr.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de
Tecnologia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos
Hídricos e Ambiental.

Inclui Bibliografia.

1. Água – controle de qualidade. 2. Recursos Hídricos. I. Fernandes,
Cristovão V. S. II. Título. III Universidade Federal do Paraná.

CDD 628



TERMO DE APROVAÇÃO

HELOISE GARCIA KNAPIK

“REFLEXÕES SOBRE MONITORAMENTO, MODELAGEM E CALIBRAÇÃO NA GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS: ESTUDO DE CASO DA QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO ALTO IGUAÇU”.

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, pela comissão formada pelos professores:

PRESIDENTE:

Cristovão Vicente Scapulatempo Fernandes
Universidade Federal do Paraná
Orientador

Júlio César Rodrigues de Azevedo
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Co-orientador

MEMBROS:

Monica Ferreira do Amaral Porto
Universidade de São Paulo

Sandro Froehner
Universidade Federal do Paraná

Maria Cristina Borba Braga
Universidade Federal do Paraná

Curitiba, 13 de maio de 2009

*Ao Rio Iguaçu,
na esperança de vê-lo recuperado...*

*E aos meus pais,
Terezinha e Bernardo,
por dividirem este sonho comigo...*

Agradecimentos

“Cada um que passa em nossa vida, passa sozinho, pois cada pessoa é única e nenhuma substitui a outra.

Cada um que passa em nossa vida, passa sozinho, mas não vai só nem nos deixa só.

Leva um pouco de nós mesmos, deixa um pouco de si mesmo.

Há os que levam muito, mas há os que não levam nada.

Essa é a maior responsabilidade de nossa vida,

e a prova de que duas almas não se encontram ao acaso.”

- Antoine de Saint-Exupéry – Escritor francês - 1900/1944

Momentos alegres, momentos de inspiração, momentos únicos. Alguns difíceis, mas construtivos, e que sem dúvida merecem ser lembrados. E lembranças, de tempos passados, de vitórias, de perdas, de motivação, de sonhos ainda a serem realizados.

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, pela oportunidade de viver.

Mãe, pai, obrigada por terem se encontrado e decidido que a vida vale a pena, que amar vale a pena, amar o companheiro, a companheira, as filhas, a família. Obrigada pelo exemplo de dedicação e pelos ótimos professores que vocês foram. Desculpa pelos momentos de ausência, de preguiça, de birra. Ju e Élviz, desejo-lhes muita paz e alegria nesse novo caminho que vocês decidiram percorrer juntos. Obrigada pelo carinho, e desculpa pelas vezes que fui além dos meus limites. Sei o quanto acreditaram e ainda acreditam em mim, e podem ficar tranquilos que sei até onde quero chegar. Espero contar com vocês nas próximas caminhadas!!!

Na realização deste sonho, muitos amigos fizeram parte. Todos, de uma forma ou de outra, tornaram meus dias mais alegres, mais objetivos, mais ambiciosos. Me ajudaram, cada um da sua maneira. E me confortaram, em cada um que abracei, da saudade da minha família.

Clarissa Scuiasiato fez parte desse trabalho. Aventurou-se nas atividades de laboratório, aprendeu os ensaios, se dedicou. Amiga para todas as horas, para todas as conversas, para passear no shopping, se perder em São José dos Pinhais, e se encantar com um doce da Lancaster. Obrigada!

Marianne e Priscila, amigas, companheiras indispensáveis. Para conversar, fofocar, trocar idéias sobre roupas, perfumes, comidas, etc, etc, etc. Sempre dispostas, encaram qualquer um que tente passar pelo caminho uma da outra. Obrigada por tudo!

No trabalho de campo é preciso muita ajuda, carregar frascos, coletar amostras, anotar resultados, contar e ouvir histórias nas intermináveis viagens com a Kombi. Alguém se arrisca? Vanessa arriscou. Chegou no susto, achou seu caminho, e ajudou muito. Com chuva ou com sol, lá estava ela, sempre pontual. Obrigada, e boa sorte na sua pesquisa, saiba que estou sempre disposta a ajudar.

Bárbara, amiga, irmã... Obrigada pela amizade, dedicação e disposição em sempre ajudar!!!

Amigos eu ganhei. Saudades vou sentir. Carla Cristina, Clarissa Sékula, Luiz, João Paulo, Karine, Artur. Palavras, conselhos, almoços, chocolates. Muito obrigada.

Amigos de sempre, Josete, Márcia, Cris Marin, Fernando, Luiz Carlos, Carminha. Obrigada.

Um amigo em especial. Simples, gentil, com uma tranqüilidade invejável. Jovem cientista, Jonas, pai da pequena Jamile. Você e a Raquel formam um casal perfeito, e tenho a certeza de que serão pais maravilhosos. Vocês têm nos braços uma responsabilidade muito grande. Parabéns pela coragem!

Agradeço também a oportunidade de ter estudado na Universidade Federal do Paraná e aos professores que muito contribuíram para minha formação acadêmica. Durante esse período, participei e aproveitei de cada etapa do Projeto Bacias Críticas, base de desenvolvimento desta pesquisa. Ainda, agradeço ao CNPq/CT-Hidro, pela concessão da bolsa de estudos.

Aventurar-se é necessário, e por que não conhecer um país diferente. Ana Paula e Joaquim fizeram parte dessa aventura, e me receberam de braços abertos em seu lar em Fort Collins, Colorado – EUA. Me encantaram com suas palavras de conforto, e me motivaram para querer ir além. Com Ana Carolina e Allan uma nova amizade. Muito obrigada.

Mas horas difíceis também fazem parte. Fortalecem, mesmo que na hora não percebemos o valor. Alain e William estavam presentes. Alain foi um médico para todas as horas. Tenho a certeza que você escolheu a profissão certa! William, cozinheiro internacional, me mostrou que o segredo de conquistar seu espaço está na simplicidade de se aceitar como você é. Aventurou-se comigo em Washington-DC, foi às compras, cafés (muitos!!), jogo de basquete, aeroportos, frio... Muito obrigada.

Uma amizade pode nascer com a delicadeza de uma flor de maracujá! Com bom gosto por chocolates, e sempre disposto a ajudar (e a receber ajuda!), Enéas, um apaixonado por Nova York, muito obrigada! Quem sabe um dia combinamos um passeio pelo Central Park.

Em alguns momentos, as palavras são difíceis de serem pronunciadas. Para Rita, não existem momentos como esse. Obrigada pela paciência, compreensão, amizade, e por ter sempre uma palavra (ou mais!) para tornar os dias mais empolgantes. Ah, cafés maravilhosos na Família Farinha!!!

Leane, mãe curitibana, amiga. Sempre presente, sempre disposta, sempre chiquérrima, poderosíssima. Perfeita nos conselhos, nas idéias, na motivação. Sérgio, Daniel, Jéssica, Camila e Leonilda, muito obrigada por permitirem fazer parte da família.

Também me deixaram fazer parte de sua família Sérgio e Cristina. Sempre atenciosos, presentes, às vezes bastante exigentes. Companheiros de inúmeros cafés. Obrigada pela amizade e dedicação.

Didática, calma, simpatia, bom humor, profissionalismo. Professor Júlio, adorei trabalhar contigo, nas aulas, no laboratório, e até na campanha da Karine! Conversas animadas, quem o conhece se surpreende pela simplicidade e alegria contagiantes. Muito obrigada.

Às vezes, palavras e ações não se entendem. Olhares procuram por respostas complicadas, talvez ainda inexistentes. Teve uma pessoa nesses últimos anos que me mostrou que devemos querer ser melhores do que somos. Mas não perfeitos. Que chorar não é motivo de vergonha, e sim de ajuda. Exemplo de persistência, caráter e otimismo. Exemplo de que sempre podemos começar a aprender novamente. Capaz de transformar uma campanha de campo num verdadeiro “rali” com a Kombi. Professor, amigo, Cristovão, obrigada. Você mais do que todos sempre acreditou, confiou, foi sincero. Muitas vezes me disse palavras que eu não queria ouvir, mas que com certeza estão ajudando no meu crescimento profissional e pessoal. Espero não o ter decepcionado. Obrigada por dividir seu tempo comigo, por ler (e reler) meu trabalhos, meus e-mails. Obrigada por me ajudar a realizar um sonho, aproveitei cada minuto da minha aventura pelos Estados Unidos. Foi ótima, surpreendente... E Vic, obrigada por permitir que seu pai fosse também meu pai em alguns momentos.

...
Tanto que choveu
Tanto que molhou
Coração se encheu de amor e transbordou
Água que correu ribeirão levou
Foi pro oceano e lá se evaporou
...

- Água que Correu -
Almir Sater e Renato Teixeira

SUMÁRIO

| | |
|--------------------------------|-----|
| LISTA DE FIGURAS | x |
| LISTA DE TABELAS | xiv |
| LISTA DE SÍMBOLOS | xv |
| RESUMO | xix |
| ABSTRACT | xx |

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

| | |
|---|----------|
| 1.1 OBJETIVOS | 3 |
| 1.1.1. OBJETIVO GERAL | 3 |
| 1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 3 |
| 1.2 EVIDÊNCIAS DE INTERESSE | 3 |
| 1.3 METODOLOGIA DE ESTUDO | 5 |
| 1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO | 7 |

CAPÍTULO 2 - DINÂMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA E DE NUTRIENTES EM ÁGUAS NATURAIS

| | |
|--|-----------|
| 2.1 ASPECTOS CONCEITUAIS SOBRE POLUIÇÃO ORGÂNICA | 10 |
| 2.2 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA | 11 |
| 2.2.1. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO) | 12 |
| 2.2.2. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) | 13 |
| 2.2.3. CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC) | 14 |
| 2.3 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA | 15 |
| 2.3.1. ESPECTROSCOPIA DA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL | 16 |
| 2.3.2. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA | 19 |
| 2.4 NUTRIENTES E QUALIDADE DA ÁGUA | 22 |
| 2.4.1. DINÂMICA DO NITROGÊNIO EM ÁGUAS NATURAIS | 22 |
| 2.4.2. DINÂMICA DO FÓSFORO EM ÁGUAS NATURAIS | 25 |
| 2.5 SÍNTESE DO CAPÍTULO | 26 |

CAPÍTULO 3 - MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA NA BACIA DO ALTO IGUAÇU

| | |
|---|-----------|
| 3.1 ÁREA DE ESTUDO: A BACIA DO ALTO IGUAÇU | 31 |
| 3.2 INTEGRAÇÃO COM O PROJETO ‘BACIAS CRÍTICAS’ | 33 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3 PLANO DE EXPERIMENTO | 34 |
| 3.3.1. COLETA DOS DADOS EM CAMPO | 36 |
| 3.3.2. ANÁLISES LABORATORIAIS | 38 |
| 3.3.3. TRATAMENTO DOS DADOS – ANÁLISE ESTATÍSTICA | 40 |
| 3.3.4. TRATAMENTO DOS DADOS – ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA E DE ABSORVÂNCIA | 40 |
| 3.3.5. CÁLCULO DO COEFICIENTE DE DESOXIGENAÇÃO CARBONÁCEA – K_1 | 41 |
| 3.3.6. CÁLCULO DO COEFICIENTE DE REAERAÇÃO – K_2 | 41 |
| 3.4 RESULTADOS E ANÁLISE DOS DADOS DE MONITORAMENTO | 42 |
| 3.4.1. TRANSPARÊNCIA DA COLUNA D'ÁGUA..... | 43 |
| 3.4.2. SÓLIDOS SUSPENSOS E DISSOLVIDOS | 45 |
| 3.4.3. CONDUTIVIDADE..... | 47 |
| 3.4.4. POTENCIAL HIDROGENIÔNICO | 49 |
| 3.4.5. TEMPERATURA..... | 50 |
| 3.4.6. SÉRIE DE NITROGÊNIO..... | 51 |
| 3.4.7. FÓSFORO TOTAL..... | 55 |
| 3.4.8. CLOROFILA-A..... | 56 |
| 3.4.9. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO..... | 58 |
| 3.4.10. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO | 59 |
| 3.4.11. OXIGÊNIO DISSOLVIDO..... | 60 |
| 3.4.12. COEFICIENTE DE DESOXIGENAÇÃO CARBONÁCEA – K_1 | 62 |
| 3.4.13. COEFICIENTE DE REAERAÇÃO – K_2 | 64 |
| 3.4.14. CARBONO ORGÂNICO..... | 66 |
| 3.4.15. ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA VISÍVEL E DE FLUORESCÊNCIA | 66 |
| 3.5 SÍNTESE DO CAPÍTULO..... | 77 |

CAPÍTULO 4 - MODELAGEM DA QUALIDADE DA ÁGUA: UMA ANÁLISE CRÍTICA

| | |
|--|------------|
| 4.1 O MODELO DE QUALIDADE DE ÁGUA QUAL2E | 82 |
| 4.1.1. CARACTERÍSTICAS DO MODELO..... | 83 |
| 4.1.2. EQUAÇÕES DE TRANSPORTE..... | 85 |
| 4.2 MODELAGEM DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO..... | 87 |
| 4.2.1. CINÉTICA DA DESOXIGENAÇÃO..... | 90 |
| 4.2.2. CINÉTICA DA REAERAÇÃO..... | 93 |
| 4.2.3. DEMANDA DE OXIGÊNIO PELO SEDIMENTO..... | 95 |
| 4.2.4. DEMANDA DE OXIGÊNIO PELA NITRIFICAÇÃO..... | 97 |
| 4.2.5. FOTOSÍNTESE E RESPIRAÇÃO | 98 |
| 4.2.6. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA | 99 |
| 4.3 MODELAGEM DO NITROGÊNIO | 100 |
| 4.3.1. NITROGÊNIO ORGÂNICO | 101 |
| 4.3.2. NITROGÊNIO AMONÍACAL | 102 |
| 4.3.3. NITRITO | 103 |
| 4.3.4. NITRATO | 103 |
| 4.4 MODELAGEM DO FÓSFORO | 103 |
| 4.5 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE | 105 |
| 4.6 CALIBRAÇÃO DE MODELOS DE QUALIDADE DE ÁGUA..... | 107 |
| 4.7 SÍNTESE DO CAPÍTULO..... | 108 |

CAPÍTULO 5 - CONSOLIDAÇÃO DO DIAGNÓSTICO DA QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO ALTO IGUAÇU

| | |
|--|------------|
| 5.1 PLANO DE SIMULAÇÃO | 112 |
| 5.2 IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO QUAL2E..... | 113 |
| 5.2.1. DISCRETIZAÇÃO ESPACIAL | 113 |
| 5.2.2. CARACTERIZAÇÃO HIDRÁULICA..... | 115 |
| 5.2.3. ESTIMATIVA DE CARGAS ORGÂNICAS E DE NUTRIENTES | 115 |
| 5.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE | 118 |
| 5.4 CALIBRAÇÃO DO MODELO QUAL2E | 121 |
| 5.4.1. CONFIGURAÇÃO DOS PERFIS DE VAZÃO..... | 121 |
| 5.4.2. ANÁLISE DA MODELAGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA | 122 |
| 5.4.3. ANÁLISE DA MODELAGEM DO NITROGÊNIO | 124 |
| 5.4.4. ANÁLISE DA MODELAGEM DE FÓSFORO TOTAL | 127 |
| 5.4.5. ANÁLISE DA MODELAGEM DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO | 129 |
| 5.4.6. ANÁLISE COMPARATIVA DA CALIBRAÇÃO PARA OD E DBO..... | 131 |
| 5.5 SIMULAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA: ESTUDO DE CASO | 134 |
| 5.5.1. DIAGNÓSTICO E PROGNÓSTICO DA QUALIDADE DA ÁGUA NA BACIA DO ALTO IGUAÇU..... | 134 |
| 5.5.2. IMPLEMENTAÇÃO E SIMULAÇÃO DE MEDIDAS DE DESPOLUIÇÃO HÍDRICA | 137 |
| 5.6 SÍNTESE DO CAPÍTULO..... | 144 |

CAPÍTULO 6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

| | |
|---|------------|
| 6.1 CONCLUSÕES | 147 |
| 6.2 IMPLICAÇÕES SOB O PONTO DE VISTA DA GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS..... | 150 |
| 6.3 RECOMENDAÇÕES PARA ESTUDOS FUTUROS..... | 151 |

CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

| | |
|------------------------|------------|
| APÊNDICES | 161 |
|------------------------|------------|

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1. 1 - ETAPAS ESSENCIAIS PARA A EFETIVAÇÃO DO ENQUADRAMENTO | 5 |
| FIGURA 3. 1 LOCALIZAÇÃO DO MUNICÍPIO DE CURITIBA E REGIÃO METROPOLITANA | 32 |
| FIGURA 3. 2 – (A) PONTO DE MONITORAMENTO DA ESTAÇÃO OLARIA; (B) PONTO DE VISITAÇÃO DO RIO PIRAQUARA | 35 |
| FIGURA 3. 3 - (A) PONTO DE MONITORAMENTO P1, INÍCIO DO CANAL DE ÁGUA LIMPA; (B) PONTO DE MONITORAMENTO P2, PONTE BR 277 | 35 |
| FIGURA 3. 4 - (A) PONTO DE MONITORAMENTO P3, PONTE DO UMBARAZINHO; (B) PONTO DE MONITORAMENTO P4, ETE CACHOEIRA | 35 |
| FIGURA 3. 5- (A) PONTO DE MONITORAMENTO P5, PONTE DO GUAJUVIRA; (B) PONTO DE MONITORAMENTO P6, Balsa Nova | 36 |
| FIGURA 3. 6– (A) FRASCOS UTILIZADOS E (B) SENSORES UTILIZADOS DURANTE A CAMPANHA 05, PONTO P2 | 37 |
| FIGURA 3. 7 – (A) LEITURA DE PROFUNDIDADE SECCHI E (B) COLETA DE ÁGUA DURANTE A CAMPANHA 05, PONTO P3 | 37 |
| FIGURA 3. 8- TURBIDEZ OBSERVADA NO PERÍODO DE 2005 A 2008 | 43 |
| FIGURA 3. 9 – TURBIDEZ: DISPERSÃO OBSERVADA NOS PONTOS DE MONITORAMENTO | 43 |
| FIGURA 3. 10 – PROFUNDIDADE SECCHI OBSERVADA NO PERÍODO DE 2005 A 2008 | 44 |
| FIGURA 3. 11 – PROFUNDIDADE SECCHI: DISPERSÃO OBSERVADA NOS PONTOS DE MONITORAMENTO | 44 |
| FIGURA 3. 12 – CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS DISSOLVIDOS TOTAIS OBSERVADA NO PERÍODO DE 2005 A 2008 | 46 |
| FIGURA 3. 13 - SÓLIDOS DISSOLVIDOS TOTAIS: DISPERSÃO OBSERVADA NOS PONTOS DE MONITORAMENTO | 46 |
| FIGURA 3. 14 - CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS OBSERVADA NO PERÍODO DE 2005 A 2008 | 47 |
| FIGURA 3. 15- SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS: DISPERSÃO OBSERVADA NOS PONTOS DE MONITORAMENTO | 47 |
| FIGURA 3. 16 - CONDUTIVIDADE OBSERVADA NO PERÍODO DE 2005 A 2008 | 48 |
| FIGURA 3. 17 - CONDUTIVIDADE: DISPERSÃO OBSERVADA NOS PONTOS DE MONITORAMENTO | 48 |
| FIGURA 3. 18 - pH OBSERVADO NO PERÍODO DE 2005 A 2008 | 49 |
| FIGURA 3. 19- pH: DISPERSÃO OBSERVADA NOS PONTOS DE MONITORAMENTO | 49 |
| FIGURA 3. 20 - TEMPERATURA OBSERVADA NO PERÍODO DE 2005 A 2008 | 50 |
| FIGURA 3. 21 - TEMPERATURA: DISPERSÃO OBSERVADA NOS PONTOS DE MONITORAMENTO | 50 |
| FIGURA 3. 22 - CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL OBSERVADO NO PERÍODO DE 2005 A 2008 | 51 |
| FIGURA 3. 23 - NITROGÊNIO AMONIACAL: DISPERSÃO OBSERVADA NOS PONTOS DE MONITORAMENTO ... | 51 |
| FIGURA 3. 24 - CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO ORGÂNICO OBSERVADO NO PERÍODO DE 2005 A 2008 .. | 52 |
| FIGURA 3. 25- NITROGÊNIO ORGÂNICO: DISPERSÃO OBSERVADA NOS PONTOS DE MONITORAMENTO | 52 |
| FIGURA 3. 26 - CONCENTRAÇÃO DE NITRITO OBSERVADO NO PERÍODO DE 2005 A 2008 | 53 |
| FIGURA 3. 27 - NITRITO: DISPERSÃO OBSERVADA NOS PONTOS DE MONITORAMENTO | 53 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 3. 28 - CONCENTRAÇÃO DE NITRATO OBSERVADO NO PERÍODO DE 2005 A 2008 | 54 |
| FIGURA 3. 29 - NITRATO: DISPERSÃO OBSERVADA NOS PONTOS DE MONITORAMENTO | 54 |
| FIGURA 3. 30 – COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR DE PEARSON ENTRE NITROGÊNIO AMONIACAL (A) E NITROGÊNIO ORGÂNICO (B) COM AS DEMAIS VARIÁVEIS MONITORADAS | 55 |
| FIGURA 3. 31 - CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL OBSERVADO NO PERÍODO DE 2005 A 2008 | 56 |
| FIGURA 3. 32 – FÓSFORO TOTAL: DISPERSÃO OBSERVADA NOS PONTOS DE MONITORAMENTO | 56 |
| FIGURA 3. 33 – CONCENTRAÇÃO DE DQO OBSERVADA NO PERÍODO DE 2005 A 2008 | 58 |
| FIGURA 3. 34 - DQO: DISPERSÃO OBSERVADA NOS PONTOS DE MONITORAMENTO | 58 |
| FIGURA 3. 35 – CONCENTRAÇÃO DE DBO OBSERVADA NO PERÍODO DE 2005 A 2008 | 59 |
| FIGURA 3. 36 - DBO: DISPERSÃO OBSERVADA NOS PONTOS DE MONITORAMENTO | 59 |
| FIGURA 3. 37 – CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE DBO E AS DEMAIS VARIÁVEIS MONITORADAS | 60 |
| FIGURA 3. 38 – CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO OBSERVADO NO PERÍODO DE 2005 A 2008 ... | 61 |
| FIGURA 3. 39 - OD: DISPERSÃO OBSERVADA NOS PONTOS DE MONITORAMENTO. | 61 |
| FIGURA 3. 40 – VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE REAERAÇÃO, K_2 , PERÍODO DE 2005 A 2008 | 65 |
| FIGURA 3. 41 - CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO OBSERVADO NO PERÍODO DE 2005 A 2008 | 66 |
| FIGURA 3. 42– ESPECTRO DE ABSORTIVIDADE PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO OLARIA (P0) E P1 | 67 |
| FIGURA 3. 43 – ESPECTRO DE ABSORTIVIDADE PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO P2 E P3 | 67 |
| FIGURA 3. 44– ESPECTRO DE ABSORTIVIDADE PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO P4 E P5 | 68 |
| FIGURA 3. 45– ESPECTRO DE ABSORTIVIDADE PARA O PONTO DE MONITORAMENTO P6 | 68 |
| FIGURA 3. 46 - ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA, 314 E 370 NM DE EXCITAÇÃO, ESTAÇÃO DE OLARIA | 72 |
| FIGURA 3. 47 - ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA, 314 E 370 NM DE EXCITAÇÃO, PONTO P1 | 72 |
| FIGURA 3. 48 - ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA, 314 E 370 NM DE EXCITAÇÃO, PONTO P2 | 73 |
| FIGURA 3. 49 - ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA, 314 E 370 NM DE EXCITAÇÃO, PONTO P3 | 73 |
| FIGURA 3. 50 - ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA, 314 E 370 NM DE EXCITAÇÃO, PONTO P4 | 73 |
| FIGURA 3. 51 - ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA, 314 E 370 NM DE EXCITAÇÃO, PONTO P5 | 74 |
| FIGURA 3. 52 - ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA, 314 E 370 NM DE EXCITAÇÃO, PONTO P6 | 74 |
| FIGURA 3. 53 – CORRELAÇÃO ENTRE COD E ABSORVÂNCIA (254 NM), E CORRELAÇÃO ENTRE COD E INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA (EXCITAÇÃO/EMIÇÃO = 370/450 NM), CONSIDERANDO TODOS OS PONTOS AMOSTRADOS NO PERÍODO DE MARÇO A AGOSTO DE 2008 | 75 |
| FIGURA 3. 54 – ESPECTRO SINCRONIZADO, ESTAÇÃO OLARIA E P1 | 76 |
| FIGURA 3. 55 - ESPECTRO SINCRONIZADO, PONTOS DE MONITORAMENTO P2 E P3 | 76 |
| FIGURA 3. 56 - ESPECTRO SINCRONIZADO, PONTOS DE MONITORAMENTO P4 E P5 | 76 |
| FIGURA 3. 57 - ESPECTRO SINCRONIZADO, PONTO DE MONITORAMENTO P6 | 77 |
| FIGURA 4. 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM TRECHO DE RIO. | 84 |
| FIGURA 4. 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO BALANÇO DE MASSA DO MODELO | 84 |
| FIGURA 4. 3 – ESQUEMA DAS INTER-RELAÇÕES ENTRE O CICLO DO NITROGÊNIO, FÓSFORO, CLOROFILA-A A MATÉRIA ORGÂNICA NA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO | 88 |
| FIGURA 4. 4 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DO CICLO DO NITROGÊNIO NO MEIO AQUÁTICO. | 101 |
| FIGURA 4. 5 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DO FÓSFORO MEIO AQUÁTICO | 104 |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 5. 1 DIAGRAMA TOPOLÓGICO DA BACIA DO ALTO IGUAÇU, COM LOCALIZAÇÃO DOS PRINCIPAIS AFLUENTES E PONTOS DE MONITORAMENTO..... | 114 |
| FIGURA 5. 2 CURVA DE CALIBRAÇÃO DA VAZÃO PARA OS RIOS IRAÍ E IGUAÇU, COM OS <i>BOX PLOTS</i> DOS DADOS MONITORAMENTO DE 2005 A 2008 DOS PONTOS P0 A P6..... | 122 |
| FIGURA 5. 3 CURVA CALIBRADA PARA A CONCENTRAÇÃO DE DBO NOS RIOS IRAÍ E IGUAÇU, COM OS <i>BOX PLOTS</i> DOS DADOS MONITORADOS DE 2005 A 2008 DOS PONTOS P0 A P6..... | 123 |
| FIGURA 5. 4 CURVA CALIBRADA PARA A CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO ORGÂNICO NOS RIOS IRAÍ E IGUAÇU, COM OS <i>BOX PLOTS</i> DOS DADOS MONITORADOS DE 2005 A 2008 DOS PONTOS P0 A P6 | 125 |
| FIGURA 5. 5 CURVA CALIBRADA PARA A CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONICAL NOS RIOS IRAÍ E IGUAÇU, COM OS <i>BOX PLOTS</i> DOS DADOS MONITORADOS DE 2005 A 2008 DOS PONTOS P0 A P6 | 125 |
| FIGURA 5. 6 CURVA CALIBRADA PARA A CONCENTRAÇÃO DE NITRITO NOS RIOS IRAÍ E IGUAÇU, COM OS <i>BOX PLOTS</i> DOS DADOS MONITORADOS DE 2005 A 2008 DOS PONTOS P0 A P6..... | 126 |
| FIGURA 5. 7 CURVA CALIBRADA PARA A CONCENTRAÇÃO DE NITRATO NOS RIOS IRAÍ E IGUAÇU, COM OS <i>BOX PLOTS</i> DOS DADOS MONITORADOS DE 2005 A 2008 DOS PONTOS P0 A P6..... | 126 |
| FIGURA 5. 8 CURVA CALIBRADA PARA A CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL NOS RIOS IRAÍ E IGUAÇU, COM OS <i>BOX PLOTS</i> DOS DADOS MONITORADOS DE 2005 A 2008 DOS PONTOS P1 A P6 | 127 |
| FIGURA 5. 9 CURVA CALIBRADA PARA A CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL NOS RIOS IRAÍ E IGUAÇU, COM OS <i>BOX PLOTS</i> DOS DADOS MONITORADOS DE 2005 A 2008 DOS PONTOS P0 A P6 | 128 |
| FIGURA 5. 10 CURVA CALIBRADA PARA A CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO NOS RIOS IRAÍ E IGUAÇU, COM OS <i>BOX PLOTS</i> DOS DADOS MONITORADOS DE 2005 A 2008 DOS PONTOS P0 A P6 | 130 |
| FIGURA 5. 11 COMPARAÇÃO PARA TRÊS CONJUNTOS DE COEFICIENTES DE CALIBRAÇÃO PARA CONCENTRAÇÃO DE DBO..... | 132 |
| FIGURA 5. 12 COMPARAÇÃO PARA TRÊS CONJUNTOS DE COEFICIENTES DE CALIBRAÇÃO PARA CONCENTRAÇÃO DE OD | 133 |
| FIGURA 5. 13 PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE DBO PARA OS RIOS IRAÍ E IGUAÇU, ANOS DE 2005 E 2025, PARA AS VAZÕES $Q_{95\%}$, $Q_{80\%}$ E Q_{MLP} | 135 |
| FIGURA 5. 14 PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL PARA OS RIOS IRAÍ E IGUAÇU, ANOS DE 2005 E 2025, PARA AS VAZÕES $Q_{95\%}$, $Q_{80\%}$ E Q_{MLP} | 135 |
| FIGURA 5. 15 PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL PARA OS RIOS IRAÍ E IGUAÇU, ANOS DE 2005 E 2025, PARA AS VAZÕES $Q_{95\%}$, $Q_{80\%}$ E Q_{MLP} | 136 |
| FIGURA 5. 16 PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE OD PARA OS RIOS IRAÍ E IGUAÇU, ANOS DE 2005 E 2025, PARA AS VAZÕES $Q_{95\%}$, $Q_{80\%}$ E Q_{MLP} | 136 |
| FIGURA 5. 17 PONTO DE MONITORAMENTO OLARIA: PERMANÊNCIA NAS CLASSES 2 E 3 DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/05, PARA CONCENTRAÇÃO DE DBO (A), NITROGÊNIO AMONICAL (B), FÓSFORO TOTAL (C) E OD (D)..... | 138 |
| FIGURA 5. 18 PONTO DE MONITORAMENTO P1: PERMANÊNCIA NAS CLASSES 2 E 3 DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/05, PARA CONCENTRAÇÃO DE DBO (A), NITROGÊNIO AMONICAL (B), FÓSFORO TOTAL (C) E OD (D) | 139 |
| FIGURA 5. 19 PONTO DE MONITORAMENTO P2: PERMANÊNCIA NAS CLASSES 2 E 3 DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/05, PARA CONCENTRAÇÃO DE DBO (A), NITROGÊNIO AMONICAL (B), FÓSFORO TOTAL (C) E OD (D) | 140 |
| FIGURA 5. 20 PONTO DE MONITORAMENTO P3: PERMANÊNCIA NAS CLASSES 2 E 3 DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/05, PARA CONCENTRAÇÃO DE DBO (A), NITROGÊNIO AMONICAL (B), FÓSFORO TOTAL (C) E OD (D) | 141 |

- FIGURA 5. 21 PONTO DE MONITORAMENTO P4: PERMANÊNCIA NAS CLASSES 2 E 3 DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/05, PARA CONCENTRAÇÃO DE DBO (A), NITROGÊNIO AMONÍACAL (B), FÓSFORO TOTAL (C) E OD (D) 142
- FIGURA 5. 22 PONTO DE MONITORAMENTO P5: PERMANÊNCIA NAS CLASSES 2 E 3 DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/05, PARA CONCENTRAÇÃO DE DBO (A), NITROGÊNIO AMONÍACAL (B), FÓSFORO TOTAL (C) E OD (D) 143
- FIGURA 5. 23 PONTO DE MONITORAMENTO P6: PERMANÊNCIA NAS CLASSES 2 E 3 DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/05, PARA CONCENTRAÇÃO DE DBO (A), NITROGÊNIO AMONÍACAL (B), FÓSFORO TOTAL (C) E OD (D) 144

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| TABELA 2. 1 RESUMO DOS COMPRIMENTOS DE ONDA UTILIZADOS | 19 |
| TABELA 2. 2 DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA DE EXCITAÇÃO..... | 20 |
| TABELA 2. 3 ESPECTROSCOPIA SINCRONIZADA DE FLUORESCÊNCIA - $\Delta\lambda$ | 21 |
| TABELA 3. 1 ESPECIFICAÇÃO DOS PONTOS DE MONITORAMENTO | 34 |
| TABELA 3. 2 VARIÁVEIS ANALISADAS EM CAMPO: SENSORES E FAIXA DE DETECÇÃO | 38 |
| TABELA 3. 3 MÉTODOS E FAIXA DE DETECÇÃO DAS VARIÁVEIS ANALISADAS. | 39 |
| TABELA 3. 4 EQUAÇÕES DE REAERAÇÃO E RESPECTIVAS FAIXAS DE APLICAÇÃO. | 42 |
| TABELA 3. 5 CONCENTRAÇÃO DE CLOROFILA-A E FÓSFORO TOTAL PARA 3 COLETAS EM 2008 | 57 |
| TABELA 3. 6 RESULTADOS DE OD E DBO PARA O PONTO DE MONITORAMENTO P2..... | 63 |
| TABELA 3. 7 RESULTADOS DE OD E DBO PARA O PONTO DE MONITORAMENTO P5..... | 63 |
| TABELA 3. 8 RESULTADOS DE K_1 PARA O PONTO DE MONITORAMENTO P2 | 64 |
| TABELA 3. 9 RESULTADOS DE K_1 PARA O PONTO DE MONITORAMENTO P5 | 64 |
| TABELA 3. 10 MÉDIA (EM NEGRITO) \pm DESVIO PADRÃO DAS RELAÇÕES ENTRE ABSORVÂNCIA, INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA E CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (COD)..... | 69 |
| TABELA 3. 11 MÉDIA (EM NEGRITO) \pm DESVIO PADRÃO DAS RELAÇÕES ENTRE ABSORVÂNCIA, INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA E CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (COD)..... | 71 |
| TABELA 4. 1 VALORES TÍPICOS DE K_1 (BASE E, 20°C)..... | 91 |
| TABELA 4. 2 VELOCIDADE DE SEDIMENTAÇÃO PARA DIFERENTES PARTÍCULAS ENCONTRADAS EM ÁGUAS NATURAIS | 93 |
| TABELA 4. 3 FÓRMULAS DE REAERAÇÃO E RESPECTIVAS FAIXAS DE APLICAÇÃO | 95 |
| TABELA 4. 4 VALORES ASSOCIADOS À DEMANDA DE OXIGÊNIO DA CAMADA BENTÔNICA..... | 96 |
| TABELA 4. 5 VALORES TÍPICOS DO FATOR DE CORREÇÃO DE TEMPERATURA USADOS EM MODELAGEM DA QUALIDADE DA ÁGUA. | 100 |
| TABELA 4. 6 CLASSE DE SENSIBILIDADE | 106 |
| TABELA 4. 7 COEFICIENTES DO MODELO QUAL2E UTILIZADOS NA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE | 106 |
| TABELA 5. 1 VAZÕES ESPECÍFICAS PARA CADA CENÁRIO DE PERMANÊNCIA SIMULADO | 115 |
| TABELA 5. 2 CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE DBO PARA FONTE DIFUSA | 116 |
| TABELA 5. 3 CONTRIBUIÇÃO TÍPICA DE FÓSFORO E NITROGÊNIO PARA FONTE DIFUSA | 116 |
| TABELA 5. 4 CONTRIBUIÇÕES PER CAPITA E CONCENTRAÇÕES DE DBO, NITROGÊNIO E FÓSFORO NO ESGOTO DOMÉSTICO BRUTO | 118 |
| TABELA 5. 5 SENSIBILIDADE DOS COEFICIENTES DO MODELO QUAL2E, PARA VAZÃO DE CALIBRAÇÃO..... | 119 |
| TABELA 5. 6 SENSIBILIDADE DOS COEFICIENTES DO MODELO QUAL2E, PARA VAZÃO $Q_{95\%}$ | 120 |
| TABELA 5. 7 COMBINAÇÃO DE EQUAÇÕES DE REAERAÇÃO UTILIZADA NA CALIBRAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OD | 130 |

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLOS

| | |
|------------|---|
| OD | Oxigênio Dissolvido |
| DBO | Demanda Bioquímica de Oxigênio |
| DQO | Demanda Química de Oxigênio |
| SOD | Demanda de Oxigênio pelo Sedimento (d^{-1}) |
| MON | Matéria Orgânica Natural |
| TOC | Carbono Orgânico Total |
| COD | Carbono Orgânico Dissolvido |
| IC | Carbono Inorgânico |
| TC | Carbono Total |
| SUVA | Absorvância específica ou absorvidade (L/mg.m) |
| <i>FR</i> | Razão de Fluorescência |
| <i>O</i> | Oxigênio |
| O_s | Concentração de Saturação de Oxigênio |
| <i>A</i> | Concentração de Biomassa de Algas (mg A/L) |
| <i>N</i> | Nitrogênio |
| <i>P</i> | Fósforo |
| N_{NH_3} | Nitrogênio Amoniacal |
| N_{Org} | Nitrogênio Orgânico |
| P_{Diss} | Fósforo Dissolvido |
| P_{Org} | Fósforo Orgânico |
| NO_2^- | Nitrito |
| NO_3^- | Nitrato |
| N_I | Concentração de nitrogênio amoniacal (mg/L) |

| | |
|-----------------|---|
| N_2 | Concentração de Nitrito (mg/L) |
| N_3 | Concentração de Nitrato (mg/L) |
| N_4 | Concentração de Nitrogênio Orgânico (mg/L) |
| P_1 | Concentração de Fósforo Orgânico (mg/L) |
| P_2 | Concentração de Fósforo Dissolvido (mg/L) |
| Chl_a | Concentração de clorofila-a |
| λ | Comprimento de onda (nm) |
| λ_{em} | Comprimento de onda de emissão (nm) |
| λ_{exc} | Comprimento de onda de excitação (nm) |
| I | Coefficiente de Sensibilidade |
| θ | Fator de Correção de Temperatura |
| T | Temperatura (°C) |
| V | Volume (m ³) |
| A_x | Área de seção transversal |
| D_L | Coefficiente de Dispersão Logitudinal (m ² /s) |
| \bar{U} | Velocidade Média de Escoamento (m/s) |
| F_e | Fontes Externas |
| H | Profundidade Média do Canal (m) |
| Q | Vazão (m ³ /s) |
| Q_{cab} | Vazão de cabeceira (m ³ /s) |
| $Q_{95\%}$ | Vazão de 95% de permanência (m ³ /s) |
| Q_{campo} | Vazão ajustada com dados de campo (m ³ /s) |
| Q_{dom} | vazão média de efluente doméstico (L/s) |

| | |
|---------------|--|
| R_h | Raio hidráulico |
| S_e | Declividade Longitudinal |
| n | Coefficiente de Rugosidade de <i>Manning</i> |
| F_C | Fluxo de Oxigênio Dissolvido através da Superfície da Água |
| Pop_{tramo} | População de cada tramo (hab) |
| W_{dom} | Carga relativa ao efluente doméstico (kg/d) |
| W_{capita} | Carga per capita (g/hab.d) |
| QPC | Quota per capita (L/hab.d) |
| R | Coefficiente de retorno esgoto/água |

COEFICIENTES DO MODELO QUAL2E

| | |
|------------|--|
| K_1 | Desoxigenação carbonácea (d^{-1}) |
| K_2 | Raeração atmosférica (d^{-1}) |
| K_3 | Sedimentação da matéria orgânica (d^{-1}) |
| K_4 | Demanda de oxigênio pelo sedimento (d^{-1}) |
| α_0 | Fator de conversão clorofila-a /alga ($\mu g \text{ Chl}_a / mg \text{ A.}$) |
| α_1 | Fração de nitrogênio na biomassa de algas (mg_N / mg_A) |
| α_2 | Fração de fósforo na biomassa de algas (mg_P / mg_A) |
| α_3 | Taxa de produção de oxigênio (fotossíntese) por unidade de alga (mg_O / mg_A) |
| α_4 | Taxa de consumo de oxigênio por unidade de alga (mg_O / mg_A) |
| α_5 | Taxa de consumo de oxigênio por unidade de N_NH_3 oxidado (mg_O / mg_N) |
| α_6 | Taxa de consumo de oxigênio por unidade de nitrito oxidado (mg_O / mg_N) |
| F | Fração de consumo de nitrogênio por algas (fração amoniacal) |

| | |
|------------|--|
| β_1 | Oxidação da amônia (d^{-1}) |
| β_2 | Oxidação do nitrito (d^{-1}) |
| β_3 | Taxa de conversão de N_{Org} para N_{NH_3} (d^{-1}) |
| β_4 | Taxa de conversão de P_{Org} para P_{Diss} (d^{-1}) |
| σ_1 | Taxa de sedimentação de alga (m/d) |
| σ_2 | Taxa de aporte de P_{Diss} por fauna bentônica ($g_P/m^2.d$) |
| σ_3 | Taxa de aporte de N_{NH_3} por fauna bentônica ($g_N/m^2.d$) |
| σ_4 | Taxa de sedimentação de N_{Org} (d^{-1}) |
| σ_5 | Taxa de sedimentação de P_{Org} (d^{-1}) |
| ρ | Taxa de respiração de algas (d^{-1}) |
| μ | Taxa de crescimento de algas (d^{-1}) |

RESUMO

Nesta pesquisa, o objetivo principal foi o de integrar o monitoramento de campo, a partir de um entendimento mais detalhado da dinâmica da matéria orgânica em um corpo d'água, na implementação e calibração de um modelo de qualidade de água, QUAL2E, para definição e simulação de metas progressivas de remoção de carga, tendo em vista o enquadramento de corpos hídricos. O estudo de caso foi a Bacia do Alto Iguaçu, englobando Curitiba e Região Metropolitana, numa área aproximada de 3.000 km². A caracterização ambiental da área de estudo foi realizada a partir de matrizes de fontes de poluição, com dados de ocupação do solo, populacionais e industriais para as 26 principais sub-bacias. Complementarmente, procurou-se avaliar a dinâmica da matéria orgânica através de ensaios convencionais, como DBO, DQO, TOC em conjunto com ensaios de espectroscopia de fluorescência e de ultravioleta visível e de desoxigenação carbonácea (K_1), identificando as prováveis fontes do carbono orgânico no ecossistema estudado. A estratégia utilizada para consolidar o diagnóstico da qualidade da água foi através da calibração e simulação das variáveis OD, DBO, nitrogênio e fósforo no modelo QUAL2E. Na calibração, 14 coeficientes foram analisados e ajustados por tentativa e erro de acordo com o intervalo de 25 a 75% de permanência dos dados de campo (*Box plots*). A implementação e simulação de medidas de despoluição hídrica, com remoção de carga orgânica e de nutrientes dos afluentes, avaliada para um horizonte de 20 anos, indicou uma significativa melhora do cenário atual de qualidade da água, mesmo com um risco de não enquadramento na Classe 2 da Resolução CONAMA 357/05 no trecho mais crítico de aporte de matéria orgânica. Cabe destacar que a aplicação das ferramentas aqui apresentadas são absolutamente gerais para uma bacia crítica, sejam quais forem suas características em termos de ocupação do solo e poluição.

Palavras-chave: Monitoramento da Qualidade da Água, Modelagem Matemática da Qualidade da Água, Gestão de Recursos Hídricos.

ABSTRACT

The main goal of this research is to understand the dynamic of the organic content in a river based upon a water quality model, QUAL2E, using field measurement to achieve strategies for water quality standards through progressive goals. The case study was the Iguaçu River at the Metropolitan Area of Curitiba, covering an area of 3.000 km². The methodology used relies on a consolidation of hydrological and water quality data base, organized in pollution sources matrix for 26 main sub-basins. Additionally, a complementary monitoring plan is proposed to better assess the dynamic of organic content for the river system in analysis, based upon conventional water quality parameters, BOD, COD and TOC, and considering new non-traditional water parameters like carbonaceous deoxygenation (K_1), fluorescence and UV-VIS techniques. This analysis is based upon BOD, DO, nitrogen and phosphorous modeling and calibration using the QUAL2E model. In the calibration procedure, 14 water quality parameters were tested and the results were compared with the field data. The main results of the implementation and simulation of the removal of organic and nutrients load indicates that, for the next projection horizon of 20 years, the probability of achieving water quality standards demanded by Brazilian regulation CONAMA 357/05 will not be achieved. As a final result the main technical instruments therein consolidated are general and can be applied to any critical basin in terms of soil occupation and water pollution.

Key-word: Surface Water Quality Monitoring, Surface Water Quality Modelling, Water Resources Management.

Capítulo 1

Introdução

“The difficulty lies, not in the new ideas, but in escaping the old ones.”

John Maynard Keynes

Economista britânico, 1883/ 1946

A gestão de recursos hídricos em bacias hidrográficas tem sido cada vez mais abordada pelas políticas nacionais e internacionais. Desde o início da década de 80, muito avanço houve em relação às discussões sobre temas referentes à sustentabilidade e à preservação econômica e ambiental. Neste contexto, surge a necessidade de fundamentos legais e institucionais que garantam a efetiva aplicação de conceitos ligados à gestão dos recursos hídricos. Na legislação brasileira, a Lei nº 9.433/97 consolida estes princípios e tem como objetivo assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos, tendo em vista o desenvolvimento sustentável, a utilização racional e integrada dos recursos hídricos, bem como a prevenção e a defesa contra eventos hidrológicos críticos de origem natural ou decorrente do uso inadequado dos recursos.

Para garantir que tais objetivos sejam cumpridos, a lei avança ao estabelecer instrumentos de gestão, dentre os quais estão os Planos de Recursos Hídricos, que visam, através de diagnóstico da situação atual e criação cenários futuros, fundamentar e orientar a implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos. A outorga, a cobrança pelo uso dos recursos hídricos e o enquadramento dos

corpos d'água, que visam assegurar às águas qualidade compatível com os usos mais exigentes a que foram destinadas, com diminuição de custos mediante ações preventivas permanentes e o sistema nacional de informações sobre recursos hídricos também são instrumentos da Lei nº 9.433/97.

Para uma adequada aplicação de programas de recuperação da qualidade de corpos hídricos, o instrumento relacionado à aplicação do enquadramento dos corpos d'água poder ser um conceito muito eficaz. Uma das estratégias é a de se estabelecer metas progressivas de implementação de medidas de despoluição hídrica, que levem em consideração tanto as restrições físicas e orçamentárias para o custeio das intervenções em recursos hídricos, como a disposição da sociedade a pagar por estas intervenções.

Em bacias cujo grau de comprometimento da qualidade dos recursos hídricos é elevado, a estratégia de implementação de medidas de despoluição deve ser analisada criteriosamente. Um exemplo é a bacia do Alto Iguaçu, na Região Metropolitana de Curitiba, uma região altamente urbanizada, com recentes processos de ocupação irregular de várzeas e áreas de mananciais. Como conseqüência, problemas de abastecimento público têm sido observados, além de problemas com o tratamento de esgotos sanitários e sistemas de drenagem urbana, os quais não acompanham o crescimento das cidades, o que afeta negativamente o meio ambiente e a qualidade de vida das pessoas.

Neste contexto, a utilização da modelagem da qualidade de água pode ser considerada como uma importante ferramenta a ser utilizada em estudos de enquadramento de rios, principalmente no que diz respeito ao atendimento às metas progressivas, de acordo com o estabelecido pela Resolução CONAMA nº 357/05.

Para a modelagem da qualidade de águas superficiais faz-se necessária a identificação das fontes de poluição e seus pontos de lançamento nos corpos d'água. Ainda, o conhecimento das formas de interação existentes entre os processos que acontecem na bacia, com os processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem nos rios, com a modelagem de determinadas variáveis de qualidade de água pode-se estimar o limite aceitável de autodepuração desses rios, a fim de se garantir qualidade condizente com o uso a que eles se destinam e, por conseguinte, sua real condição de enquadramento.

No que se refere à modelagem, a implementação de qualquer representação numérica demanda calibração, de forma a poder garantir a melhor caracterização da realidade física, química e biológica. Os coeficientes do modelo regulam o comportamento das equações que descrevem as variáveis ao longo do tempo e do espaço, bem como as suas interações. O processo de calibração pode ser longo e muito trabalhoso e requer uma compreensão clara dos efeitos dos parâmetros sobre as variáveis. Uma vez calibrado o modelo, este pode ser utilizado para diferentes simulações em função dos objetivos para os quais está sendo empregado.

Finalmente, é importante destacar que a metodologia de construção de processos de enquadramento dos corpos d'água deve ser realizada segundo as reais necessidades e anseios da sociedade atual. Desta maneira, a inserção da modelagem da qualidade da água no processo de gestão dos recursos hídricos é fundamental para atingir tal objetivo.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo principal desta pesquisa foi o de aperfeiçoar o entendimento das ferramentas necessárias para o diagnóstico da qualidade de água de uma bacia crítica, com ênfase na definição de metas progressivas de remoção de carga para o enquadramento de corpos hídricos na Bacia do Alto Iguaçu.

1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do estudo proposto foram:

- a. Estudar detalhadamente o comportamento do oxigênio dissolvido em águas naturais, com simulação e integração da matéria orgânica (DBO) e dos ciclos do nitrogênio e fósforo;
- b. Complementar os dados de monitoramento já consolidados em projetos anteriores, com ensaios de espectroscopia de fluorescência e de ultravioleta visível, através de campanhas de monitoramento de campo no Rio Iguaçu no ano de 2008;
- c. Estudar e determinar, experimentalmente, o parâmetro de desoxigenação carbonácea, K_1 ;
- d. Estudar o comportamento do parâmetro de reaeração, K_2 ;
- e. Calibrar o modelo de qualidade da água QUAL2E para o oxigênio dissolvido, com inclusão de DBO, nitrogênio, fósforo e clorofila-*a*;
- f. Analisar o impacto que as diferenças de simulação e calibração podem representar na questão da gestão dos recursos hídricos, face às novas considerações da modelagem e a caracterização da matéria orgânica na bacia em estudo.

1.2 EVIDÊNCIAS DE INTERESSE

Para a implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos, estão previstas pela Lei 9.433/97 diretrizes para a gestão dos recursos hídricos, sem dissociação dos aspectos de quantidade e qualidade, e considerando a significativa diversidade sócio-econômica-ambiental dominante no território brasileiro. Um dos pilares conceituais é a promoção da integração da gestão de recursos hídricos com a gestão ambiental e a articulação entre os planos de bacias hidrográficas, com planos de uso do solo, setores usuários e os planejamentos regional, estadual e nacional. Tais diretrizes fundamentam-se na implementação de cinco instrumentos: os Planos de Recursos Hídricos; o

enquadramento dos corpos d'água em classes, segundo os usos preponderantes da água; a outorga dos direitos de uso de recursos hídricos; a cobrança pelo uso de recursos hídricos; e o Sistema de Informações sobre recursos hídricos.

Entende-se que para a efetiva consolidação destes instrumentos, previstos na Lei nº 9.433/97, são necessários investimentos para treinar e capacitar os agentes, e tentar consolidar um banco de dados de fácil entendimento, didático e de domínio público. Adicionalmente, são necessárias: definição de estratégias de gestão e integração entre a pesquisa acadêmica e os órgãos competentes.

Desta maneira, a presente pesquisa tem como justificativa fornecer subsídios técnicos consistentes aos comitês de bacias hidrográficas e órgãos gestores de recursos hídricos para instituírem seus planos de bacias de forma realista e sustentável. Como ferramenta principal, a aplicação de um modelo de qualidade de água, nesta pesquisa, para a Bacia do Alto Iguaçu. E, complementarmente, avançar no entendimento da dinâmica da matéria orgânica, com análise de potenciais erros de modelagem quando da simplificação de seus processos físicos, químicos e biológicos.

Esta questão passa a ser relevante quando da implementação dos instrumentos de gestão de recursos hídricos. Embora conceitualmente o instrumento do Enquadramento esteja associado ao planejamento a ser consolidado pelo Comitê de Bacias Hidrográficas, a necessidade de bases técnicas que subsidiem este processo de construção de consenso visando uma estratégia sensata para a sua efetivação faz-se necessária. A Figura 1.1 relaciona as principais etapas ou estudos que deverão compor o processo de enquadramento de corpos de água, qualquer que seja a estratégia a ser adotada. Estas ferramentas estão inseridas dentro de um contexto construtivo que culmina com o plano de bacias hidrográficas, com o claro objetivo de se constituir metas para a garantia da melhoria da qualidade da água e sua importância no processo de escalonamento de investimentos (Porto *et al.*, 2007).

A atividade de monitoramento (1) deve sempre relacionar os dados de qualidade e quantidade, ou seja, deve permitir análise conjunta de remoção de carga e vazão de referência. A Matriz de Fontes de Poluição (2) demonstra os usos e usuários presentes na bacia, apontando o diagnóstico da situação atual e permitindo a organização de dados nas simulações da qualidade da água. Os estudos hidrológicos (3) são fundamentais para uma boa gestão de recursos hídricos e na avaliação dos riscos de não atendimento às metas estabelecidas para a qualidade da água. O conceito de metas progressivas pressupõe a determinação de metas intermediárias de diminuição da concentração de poluentes no rio ao longo do tempo até que se atinja a meta final de qualidade da água. Para cada meta progressiva é necessário um conjunto de medidas de despoluição (4) e, conseqüentemente, a necessidade de investimentos para a implementação de tais medidas. Complementarmente, a modelagem de qualidade da água (5) permite uma avaliação mais significativa dos processos de transporte e sua efetiva resposta no sistema do corpo receptor.

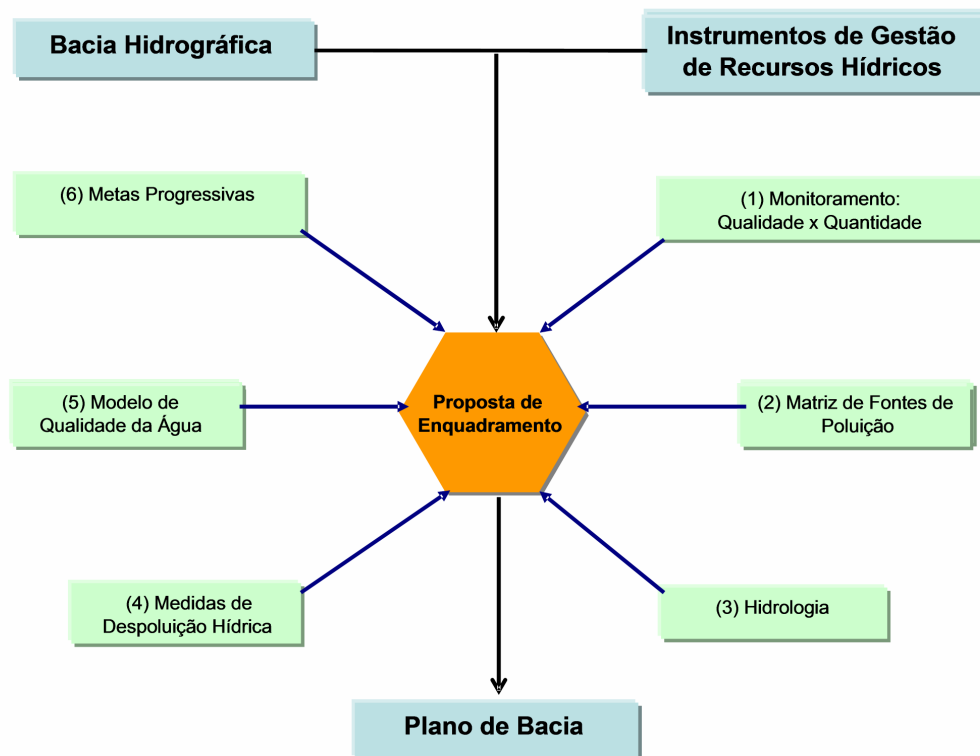


FIGURA 1. 1 - Etapas essenciais para a efetivação do Enquadramento

O estabelecimento das fundações para a aplicação do conceito de metas progressivas depende: (i) do entendimento que o Enquadramento é um instrumento de Gestão de Recursos Hídricos de consenso; (ii) consenso só se estabelece com regras de pacto baseadas em ferramentas técnicas; (iii) enquadramento em bacias críticas como a bacia do Alto Iguaçu na Região Metropolitana de Curitiba, só será factível se houver um plano de investimento e estratégias de remoção de cargas; (iv) da visão de se querer estabelecer regras para o conhecimento e o discernimento entre “o rio que queremos e o rio que podemos” (Porto *et al.*, 2007).

1.3 METODOLOGIA DE ESTUDO

A abordagem metodológica desta pesquisa é o de explorar, através do modelo matemático QUAL2E (Brown e Barnwell, 1987), possíveis erros de calibração devido à simplificação da dinâmica física, química e biológica das complexas interações de um rio. O desafio de buscar esta resposta está na estratégia de aproximar as interessantes questões da área de estudo, o Rio Iguaçu na Região Metropolitana de Curitiba, com a definição da matriz de fontes de poluição; com o entendimento do comportamento do oxigênio dissolvido e seus impactos sobre a dinâmica da matéria orgânica; da complementação com dados de monitoramento e da modelagem da qualidade da água.

A atividade de monitoramento em uma bacia hidrográfica é essencial para atualização e confiabilidade dos dados relacionados à qualidade e quantidade da água, bem como na formação de base de informações que permitam uma adequada gestão de recursos hídricos e seu processo de enquadramento. A integração com o Projeto Bacias Críticas (Porto *et al.*, 2007), desenvolvido em parceria entre USP e UFPR no período de 2005 a 2007, foi fundamental para a continuidade do monitoramento de campo na Bacia do Alto Iguaçu. A complementação das 20 campanhas de campo realizadas no âmbito do projeto focou não só no aspecto quantitativo, mas principalmente com um caráter investigativo da fragilidade dos procedimentos e na necessidade de avaliação de novos parâmetros de qualidade de água. Com este propósito, cinco campanhas foram realizadas em sete pontos de monitoramento ao longo do Rio Iguaçu. Espectroscopia de fluorescência e de ultravioleta visível, carbono orgânico dissolvido e clorofila-a complementaram o conjunto de 22 parâmetros analisados na primeira etapa.

A bacia contemplada no estudo é uma região altamente urbanizada, com baixos índices de tratamento de esgoto e rios com pouca capacidade de diluição. Conceitualmente, para a caracterização da matéria orgânica, ênfase foi dada ao estudo de parâmetros “**quantitativos**”, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico dissolvido (DOC), e “**qualitativos**”, espectroscopia de fluorescência e de ultravioleta visível. O entendimento da dinâmica da matéria orgânica requer uma análise complementar do potencial do ecossistema em assimilar tal conteúdo orgânico. A determinação do coeficiente de desoxigenação carbonácea, K_1 , foi a ferramenta para esse objetivo específico.

Além dos fatores químicos e biológicos, a interpretação da realidade física do local de estudo também é fundamental para integrar os conceitos apresentados, principalmente quanto ao entendimento do oxigênio dissolvido no ecossistema aquático. Seção transversal, velocidade de escoamento e profundidade do canal foram utilizados para o cálculo do coeficiente de reaeração, K_2 , aplicados nos métodos de O'Connor e Dobbins, Churchill, Owens, Thackston e Krenkel, Langbien e Durum, e Tsvoglou e Wallace, contemplados pelo modelo QUAL2E (Brown e Barnwell, 1987), para os sete pontos de monitoramento.

Knapik (2006), Porto *et al.* (2007) e Kondageski (2008) calibraram o modelo QUAL2E para os parâmetros oxigênio dissolvido e demanda bioquímica de oxigênio em estudo da qualidade da água do Rio Iguaçu. Na presente pesquisa, a modelagem e calibração do modelo QUAL2E avançaram para os ciclos do nitrogênio e fósforo. Juntamente com o monitoramento de campo e a matriz de fontes de poluição, a análise de sensibilidade dos coeficientes do modelo fez parte desta etapa da pesquisa.

Assim como Porto *et al.* (2007), foram simuladas medidas de despoluição hídrica a partir de cenários com diferentes intervenções nas bacias em estudo, mais especificamente medidas de despoluição hídrica em termos de remoção de matéria orgânica e de nutrientes, analisadas em função de curvas de permanência de concentração. Essas curvas permitem identificar a permanência ou não de determinada variável dentro das classes de enquadramento, para diferentes cenários de vazão, e o risco de não enquadramento associado a cada permanência.

Através do entendimento dos processos físicos, químicos e biológicos que interferem nos mecanismos de transporte de massa em rios, buscou-se uma estratégia mais consistente para a calibração de modelos matemáticos de qualidade da água, que represente as atividades que ocorrem na Bacia do alto Iguaçu. Desta forma, poder estabelecer uma metodologia segura e eficiente para dar suporte quando da implementação dos instrumentos de gestão de recursos hídricos, neste caso em especial, o enquadramento com metas progressivas.

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A integração entre os conceitos teóricos da dinâmica da matéria orgânica e de nutrientes no ecossistema aquático e o desenvolvimento de uma pesquisa prática, em campo, com o objetivo de analisar os possíveis erros de calibração de modelos de qualidade de água, quando da simplificação do sistema em estudo, é o tema principal da presente pesquisa. A motivação para tal abordagem, aplicada na Bacia do Alto Iguaçu, partiu do Projeto Bacias Críticas (Porto *et al.*, 2007), cujas ferramentas de estudo, fundamentadas no monitoramento de campo, modelagem da qualidade de água e em modelos de gestão de recursos hídricos, se mostraram absolutamente necessárias para a articulação dos instrumentos de gestão de recursos hídricos, conforme a Lei 9.433/97.

O entendimento da qualidade da água em termos da dinâmica da matéria orgânica e de nutrientes é desenvolvido no **Capítulo 2**, com a utilização de parâmetros como DBO, DQO, DOC, espectroscopia de fluorescência e de ultravioleta visível, nitrogênio e fósforo. O **Capítulo 3** complementa os conceitos apresentados, consolidando a integração com o Projeto Bacias críticas, através da caracterização ambiental da bacia em estudo fundamentada nos resultados do monitoramento de campo.

No **Capítulo 4** são apresentados os principais mecanismos interagentes no balanço do oxigênio dissolvido em águas naturais, com a abordagem da modelagem matemática do modelo QUAL2E (Brown e Barnwell, 1987). A metodologia de calibração e o plano de simulação complementam o capítulo.

A consolidação do diagnóstico da qualidade da água, com aplicação do modelo QUAL2E para a Bacia do Alto Iguaçu, em relação à simulação da concentração de oxigênio dissolvido, matéria orgânica, nitrogênio e fósforo, é apresentada no **Capítulo 5**. Os cenários de despoluição, bem como a análise comparativa da calibração (Knapik, 2006; Porto *et al.*, 2007; Kondageski, 2008), completam o estudo de caso.

No **Capítulo 6** são apresentadas conclusões e as implicações sob o ponto de vista da gestão de recursos hídricos, bem como recomendações para estudos futuros. E, sintetizando o material utilizado para o desenvolvimento da pesquisa, no **Capítulo 7** são apresentadas as referências bibliográficas.



Monitoramento de campo na Estação de Balsa Nova, rio Iguaçu. Primeiros passos na consolidação do diagnóstico da qualidade da água na Bacia do Alto Iguaçu. Julho/2005.

Capítulo 2

Dinâmica da Matéria Orgânica e de Nutrientes em Águas Naturais

“Where we cannot invent, we may at least improve.”

Charles Caleb Colton

Poeta inglês, 1780/ 1832

A qualidade da água de rios e lagos está relacionada com as características físicas, químicas e biológicas intrínsecas de cada bacia hidrográfica. A configuração do espaço físico e a forma de ocupação humana provocam alterações na dinâmica de nutrientes e matéria orgânica que atingem o corpo hídrico, fatores esses que influenciam diretamente em toda a cadeia de seres vivos presentes no ecossistema.

A concentração de oxigênio dissolvido é um dos principais indicadores da qualidade da água, visto que, em concentrações suficientes, possibilita o desenvolvimento de organismos aeróbios. Na sua forma molecular, é o principal oxidante em águas naturais, servindo de energia aos microorganismos capazes de estabilizar a matéria orgânica. Também está presente nos processos de conversão das formas nitrogenadas, através da oxidação da amônia a nitrito e este a nitrato.

A presença de matéria orgânica pode ser quantificada tanto em termos do consumo de oxigênio necessário para sua oxidação química e biológica, através de parâmetros como a DQO (demanda química de oxigênio) e a DBO (demanda bioquímica de oxigênio), bem como do teor de

carbono presente quantitativamente, através da determinação do carbono orgânico, como qualitativamente, com estudos dos espectros de emissão de fluorescência e de absorvância na região do ultravioleta visível.

Em termos de nutrientes, a quantificação de nitrogênio e fósforo, nas frações orgânica e inorgânica, permite investigar sobre a origem dos efluentes e o estágio de degradação em que se encontram. Juntamente com a determinação de clorofila-a, esses dois parâmetros também refletem a condição de trofia do corpo hídrico.

Neste capítulo, ênfase é dada em consolidar conceitualmente as fortes interações físicas, químicas e biológicas associadas à dinâmica da matéria orgânica, considerando a realidade da matriz de fontes de poluição em bacias críticas brasileiras, como é o caso, por exemplo, do Rio Iguaçu na Região Metropolitana de Curitiba.

2.1 ASPECTOS CONCEITUAIS SOBRE POLUIÇÃO ORGÂNICA

No ecossistema aquático, a matéria orgânica é encontrada sob a forma de carbono orgânico dissolvido, carbono inorgânico dissolvido e carbono orgânico particulado, nos sedimentos e na biota aquática. Diferentes processos químicos, físicos e biológicos determinam a dinâmica da matéria orgânica em águas naturais. Lançamentos de efluentes por fontes pontuais, e o escoamento superficial de áreas urbanas são as principais fontes antropogênicas de matéria orgânica. Decomposição de algas, peixes e invertebrados constituem fontes autóctones. A remoção da matéria orgânica da coluna d'água pode ocorrer através de decomposição microbiana, sedimentação, adsorção e absorção pela flora bentônica. Ainda, é de especial interesse as interações entre os compostos orgânicos presentes na água e outras substâncias, que podem influenciar todo o ecossistema aquático. A matéria orgânica pode sofrer alterações e originar diferentes compostos orgânicos e interferir na disponibilidade de nutrientes, na solubilidade e toxicidade de contaminantes, ou ainda, por meio de ácidos orgânicos, pode alterar a acidez de águas naturais (Bowie *et al.*, 1985).

A matéria orgânica biodegradável é consumida pelos decompositores aeróbios, que transformam os compostos orgânicos de cadeias mais complexas, como proteínas e gorduras, em compostos mais simples, como amônia, aminoácidos e dióxido de carbono. Durante a decomposição, há um decréscimo nas concentrações de oxigênio dissolvido na água devido à respiração dos decompositores, sendo esse oxigênio repostado por processos de reaeração atmosférica ou por fotossíntese, completando o processo de autodepuração. Normalmente, o consumo de oxigênio é maior que a reposição por ambas as fontes durante a decomposição, apenas aumentando a concentração de oxigênio dissolvido após cessar o processo de decomposição (Braga *et al.*, 2002).

A autodepuração em rios é o processo natural de recuperação pelo qual passa um corpo hídrico após ser poluído por lançamentos de matéria orgânica biodegradável. Esse processo se dá através de mecanismos físicos, como diluição e sedimentação, químicos, como oxidação e biológicos, como a decomposição da matéria orgânica por microrganismos. Braga *et al.* (2002) apresentam as seguintes regiões características do processo de autodepuração em rios, supondo um despejo em uma região não poluída:

- *Região anterior ao lançamento de matéria orgânica:* caracterizada por ser, em geral, uma região de águas limpas, com elevada concentração de oxigênio dissolvido e presença de vida aquática;
- *Zona de degradação:* localizada a jusante do ponto de lançamento do poluente, acarreta uma diminuição inicial da concentração de oxigênio dissolvido, sedimentação da parte mineral sólido e aspecto indesejável. Ainda há presença de peixes, elevada quantidade de bactérias e fungos, mas poucas algas.
- *Zona de decomposição ativa:* região onde a concentração de oxigênio dissolvido atinge o valor mínimo, há uma diminuição do número de bactérias e fungos, e presença somente de organismos resistentes, devido à carência de oxigênio;
- *Zona de recuperação:* há um predomínio dos processos de reaeração, aumentando a concentração de oxigênio dissolvido e de organismos aeróbios, com diminuição da quantidade de bactérias e fungos, ocorrendo também um aumento da quantidade de algas devido à disponibilidade de nutrientes resultantes da decomposição da matéria orgânica;
- *Zona de águas limpas:* é a zona na qual a água volta a apresentar as condições satisfatórias com relação às concentrações de oxigênio dissolvido e DBO e com relação à presença de organismos aeróbios.

Ainda segundo Braga *et al.* (2002), fatores como o potencial poluidor do esgoto, a concentração de oxigênio dissolvido disponível no corpo d'água, bem como a temperatura, que intensifica os processos bioquímicos, interferem no processo de autodepuração.

2.2 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica presente em ecossistemas aquáticos pode ser determinada quantitativamente através dos seguintes parâmetros de qualidade de água: demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico (TOC). Esses parâmetros são apresentados nos próximos itens.

2.2.1. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO)

A quantidade de oxigênio dissolvido na água necessária para a decomposição bioquímica da matéria orgânica, através do metabolismo de microrganismos aquáticos (geralmente bactérias), é chamada de demanda bioquímica de oxigênio. A **estimativa indireta** através do oxigênio consumido surgiu para contornar a complexidade da determinação da matéria orgânica presente nos efluentes líquidos e corpos d'água (Bowie *et al.*, 1985).

A oxidação da matéria orgânica se dá principalmente através de bactérias heterotróficas aeróbias, que utilizam o oxigênio em seus processos metabólicos. A parte biodegradável da matéria orgânica pode estar em suspensão ou dissolvida no corpo hídrico. A fração que permanece em suspensão e é biodegradável corresponde ao principal fator de consumo de oxigênio (Bowie *et al.*, 1985).

A DBO pode ser dividida em duas frações: a demanda decorrente da oxidação da matéria orgânica carbonácea e a demanda decorrente da oxidação da matéria orgânica nitrogenada. Em geral, a demanda carbonácea ocorre num estágio anterior à demanda nitrogenada. De acordo com Von Sperling (2006), a taxa de crescimento das bactérias responsáveis pela nitrificação é mais lenta que o crescimento das bactérias responsáveis pela oxidação da fração carbonácea. Essa diferença de consumo é importante na determinação da DBO, visto que inicialmente será medida a fração de oxidação referente à DBO carbonácea, e o restante será devido à DBO nitrogenada, surgindo então diferenças nos períodos de incubação exigidos para cada determinação.

Nos estudos de qualidade da água a DBO é um parâmetro comumente utilizado, e sua determinação experimental consiste em medir as concentrações de oxigênio dissolvido antes e após um período de incubação, durante o qual uma amostra selada de água é mantida no escuro à temperatura constante de 20 ± 1 °C. A demanda de oxigênio equivale à quantidade de oxigênio consumido como resultado da oxidação da matéria orgânica dissolvida na amostra. Convencionou-se um período de incubação de cinco dias (120 ± 2 h), visto que a estabilização completa da matéria orgânica, correspondente à demanda última de oxigênio, pode exigir um grande período de tempo em função de sua origem (APHA, 1998).

Os métodos de incubação dependem da amostra a ser analisada, com ou sem a necessidade de utilização de água de diluição. A concentração do oxigênio dissolvido pode ser determinada pelos métodos: iodométrico ou de *Winkler*; permanganato de potássio; eletrolítico; e respirométrico (APHA, 1998).

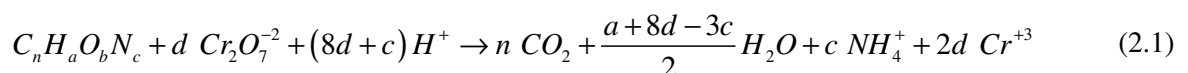
Fatores como a proporção entre materiais orgânicos solúveis e particulados, entre sólidos suspensos e sedimentáveis, oxidação de íons de ferro, de componentes sulfatados e de formas reduzidas de nitrogênio (orgânico e amoniacal), podem influenciar a precisão da determinação da DBO (APHA, 1998). A influência da demanda nitrogenada pode ser minimizada através de inibidores

de nitrificação, e seu uso irá depender da concentração e do tipo de microorganismos capazes de realizar esta oxidação.

Como o processo de oxidação é bioquímico, o teste da DBO limita-se a identificar apenas a fração biodegradável dos compostos orgânicos. Assim, a complementação com o ensaio de DQO, cuja oxidação da matéria orgânica é realizada com uso de um forte oxidante, pode ser bastante representativa dependendo da origem do material. Ainda, Von Sperling (2006) enfatiza que a interpretação dos dados da DBO deve estar sempre vinculada ao conceito do coeficiente de desoxigenação e, por conseguinte, da taxa de oxidação da matéria orgânica, visto que pode ocorrer variabilidade com relação à biodegradabilidade, ou à taxa de consumo de oxigênio, principalmente na presença de despejos industriais.

2.2.2. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio, DQO, é definida como a quantidade de um forte oxidante que reage com uma amostra sob condições específicas. A quantidade de oxidante consumido é expressa em termos de oxigênio equivalente. Devido ao seu forte potencial oxidativo, facilidade de manipulação e sua aplicabilidade para uma grande variedade de amostras, o íon dicromato ($Cr_2O_7^{-2}$) é geralmente utilizado como o agente oxidante nos métodos de determinação de DQO, tanto para os métodos de refluxo fechado (titulométrico e colorimétrico), como para de refluxo aberto (APHA, 1998; Baird, 2002). A principal reação resultante da utilização do dicromato como agente oxidante é apresentada na Equação 2.1.



A oxidação atinge tanto componentes orgânicos quanto inorgânicos. De acordo com Baird (2002), como a solução ácida de dicromato é um oxidante muito forte, ocorre a oxidação de substâncias que consumiriam o oxigênio muito lentamente em águas naturais, e que, portanto, não constituem uma ameaça real para seu conteúdo de oxigênio, dificultando o uso da DQO como medida da demanda de oxigênio. Segundo o autor, devido a esse excesso de oxidação, principalmente de matéria orgânica estável, como a celulose para o CO_2 , e de Cl para o Cl_2 , o valor da DQO de uma amostra de água é, em geral, ligeiramente superior que o valor da DBO.

Segundo APHA (1998), a amônia e seus derivados, encontrados em efluentes ou geradas a partir de matéria orgânica nitrogenada, não são oxidados. A interferência da presença de nitritos usualmente é desprezada quando em concentrações inferiores a 1 ou 2 mg NO_2^-/L . Para amostras contendo níveis significativos de íons de ferro, manganês e sulfetos, oxidados nas condições de

análise, é necessário corrigir estequiometricamente o valor da DQO a partir das concentrações iniciais conhecidas.

2.2.3. CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC)

O carbono orgânico total (TOC) é um dos parâmetros utilizados para a determinação global da poluição orgânica em água e efluentes, cuja determinação foi proposta na década de 70 em virtude das incertezas e dificuldades dos procedimentos dos ensaios de DBO e DQO (Thomas *et al.*, 1999). Esse ensaio surgiu da observação de que a matéria orgânica presente na água e em efluentes é composta de vários materiais em diferentes níveis de oxidação, e em determinados ensaios, como a DBO, não é possível mensurar todas as frações da matéria orgânica que contém carbono, no caso só a fração biodegradável. Adicionalmente, o ensaio de DBO é uma determinação indireta da matéria orgânica, visto que mede o consumo de oxigênio dissolvido devido à oxidação. De acordo com APHA (1998), o ensaio de TOC é mais conveniente que os ensaios de DBO e DQO, e apesar de não resultarem no mesmo tipo de informação, podem ser correlacionados empiricamente para uma dada condição, e o ensaio de TOC pode ser então utilizado para estimar os valores de DBO, DQO e a fração de carbono assimilável da amostra. O ensaio de TOC não substitui os ensaios de DBO e DQO, mas, diferentemente destes, não depende do estado de oxidação da matéria orgânica e não mede outros compostos orgânicos, como nitrogênio e hidrogênio, e compostos inorgânicos que podem contribuir para a demanda de oxigênio medido pela DBO e DQO (APHA, 1998).

De acordo com a resolução CONAMA 357/05, em substituição da resolução CONAMA 20/86, são estabelecidos limites de concentração de carbono orgânico total para águas salobras (águas com salinidade superior a 0,5 ‰ e inferior a 30 ‰) e para águas salinas (águas com salinidade igual ou superior a 30 ‰). Cabe destacar que a antiga resolução CONAMA 20/86 não estabelecia limites para TOC em nenhuma classificação, mesmo sendo este parâmetro já estudado a mais de uma década antes da publicação da referida resolução. A resolução CONAMA 20/86 estabelecia, dentre outros parâmetros, limites de DBO para águas salobras e salinas, limites esses substituídos por padrões de TOC nas novas classes definidas pela resolução CONAMA 357/05. Para águas doces não há o estabelecimento de padrões de TOC pela resolução CONAMA 357/05, apenas para o parâmetro DBO.

Apesar da legislação brasileira ainda não levar em consideração padrões específicos de TOC em classificação de águas doces, em referência à resolução CONAMA 357/05, há recomendações internacionais de limites de TOC. Segundo APHA (1998), o monitoramento de TOC é de vital importância em sistemas de tratamento de água e tratamento de efluentes, com valores encontrados de 100 µg/L a 25.000 µg/L para água potável, e valores superiores a 100 mg/L de TOC em efluentes domésticos, que contém quantidades muito elevadas de compostos orgânicos.

Os procedimentos analíticos para determinação do carbono orgânico total podem utilizar diversos meios para converter a matéria orgânica em CO₂, tais como queima à alta temperatura com o uso de catalisadores e presença de oxigênio, ou a oxidação à baixa temperatura (< 100°C) por meio da irradiação ultravioleta, de oxidantes químicos ou da combinação destes. O CO₂ é então removido da amostra, secado e transferido por um conduto de gás para um detector, geralmente um quantificador infravermelho não-dispersivo, ou ser separado da fase líquida por uma membrana seletiva entre a amostra e uma água “pura”, cujo incremento de condutividade se deve à passagem do CO₂ pela membrana (APHA, 1998).

Os métodos e instrumentos utilizados na determinação de TOC analisam as frações de carbono total, e dependendo do método, pode ser necessária mais de uma determinação de conteúdo destas frações a fim de se obter a concentração de TOC. O carbono total pode ser dividido em dois principais componentes: o carbono orgânico total (TOC) – inclui todos os átomos de carbono com ligação covalente em moléculas orgânicas - e o carbono inorgânico (IC) – representado pelos carbonatos, bicarbonatos e CO₂ dissolvido. O TOC pode ser ainda subdividido em quatro frações: carbono orgânico particulado (COP), carbono orgânico dissolvido (COD), carbono orgânico não volátil e carbono orgânico volátil (COV). Dependendo do método adotado no procedimento experimental, há diferentes formas de análise de cada fração de carbono. Em termos gerais, as concentrações de carbono orgânico total são determinadas indiretamente, diminuindo-se a concentração de carbono inorgânico da concentração de carbono total. Da mesma maneira, o carbono orgânico particulado é a diferença entre o carbono orgânico total e o carbono orgânico dissolvido, obtido a partir da filtração da amostra por uma membrana de porosidade de 0,45 μ m (APHA, 1998).

A análise de TOC fornece a concentração de carbono orgânico em uma amostra de água natural ou efluente líquido, mas existem situações que exigem um maior conhecimento sobre as fontes e as características da matéria orgânica. Um exemplo é que amostras com uma mesma concentração de matéria orgânica dada pelo TOC podem apresentar características completamente distintas umas das outras. Nesta situação, informações adicionais de outros parâmetros podem ser relevantes, como, por exemplo, a espectroscopia na região do ultravioleta visível e a espectroscopia de emissão de fluorescência (Thomas *et al.*, 1999).

2.3 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

As análises de DBO, DQO e TOC fornecem informações “**quantitativas**” a respeito da matéria orgânica presente nos ecossistemas aquáticos. No entanto, a matéria orgânica resulta de uma complexa mistura de substâncias de diferentes composições estruturais, indicando a necessidade de uma análise qualitativa que subsidie a identificação de suas fontes e mecanismos de transformação e degradação.

As fontes de matéria orgânica podem ser alóctones, ou seja, originadas de fora do sistema, através da contribuição difusa (escoamento superficial), e pela ação antrópica direta, através de despejos pontuais de poluentes. Além das fontes alóctones, a produção de matéria orgânica pela biota aquática pode contribuir internamente como fonte de matéria orgânica, neste caso autóctones. De acordo com Zumstein e Buffle (1989), a matéria orgânica natural (MON) pode ser dividida em duas grandes categorias:

- *Matéria Orgânica Lábil ou Ativa*: formada pela fração da matéria orgânica que pode ser ativamente utilizada e transformada por organismos vivos. Geralmente são compostos bem definidos quimicamente, como polissacarídeos, proteínas, peptídeos e lipídeos;
- *Matéria Orgânica Refratária*: formada por compostos já decompostos, ou seja, estáveis.

A matéria orgânica refratária pode ser dividida ainda em duas classes, diferenciando-se pela estrutura química:

- *Matéria Orgânica Refratária Pedogênica (MORP)*: caracteriza-se pela estrutura química com um grupo funcional aromático, com origem geralmente no solo;
- *Matéria Orgânica Refratária Aquogênica (MORA)*: caracteriza-se pela estrutura química com uma cadeia alifática, com origem da biota aquática.

De acordo com Frimmel (1998), a identificação da composição estrutural molecular da matéria orgânica ainda não é possível, mesmo com métodos analíticos avançados. No entanto, algumas propriedades da matéria orgânica, especialmente das substâncias húmicas, que compõem cerca de 70 a 80 % na matéria orgânica natural, tais como a cor amarela, a intensa capacidade de absorver a luz ultravioleta, polidispersão, alto peso molecular (10^3 a 10^5 g/mol) e polifuncionalidade, podem ser utilizadas para caracterizar a matéria orgânica. Essas características, analisadas através da espectroscopia na região do ultravioleta visível e de fluorescência, vêm sendo utilizadas para caracterizar a composição estrutural do carbono orgânico dissolvido e identificar suas possíveis fontes nos ecossistemas estudados, conforme apresentado a seguir.

2.3.1. ESPECTROSCOPIA DA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL

A espectroscopia na região do ultravioleta visível é utilizada por diversos pesquisadores para caracterizar a composição estrutural do carbono orgânico dissolvido e identificar suas possíveis fontes nos ecossistemas estudados (Senesi *et al.*, 1989; Peuravuori e Pihlaja, 1997; Artinger *et al.*, 2000; Chen *et al.*, 2002; Pons *et al.*, 2004; Villa, 2005, Azevedo *et al.*, 2006; Spencer *et al.*, 2007). Thomas *et al.* (1999) citam o ensaio de espectroscopia de ultravioleta visível como complemento à determinação

do conteúdo de carbono orgânico total (TOC), pois proporciona informações qualitativas a respeito da matéria orgânica.

Algumas substâncias comumente encontradas em águas naturais e efluentes, tais como taninos, ligninas, substâncias húmicas e vários outros compostos aromáticos têm alta capacidade de absorver luz ultravioleta (APHA, 1998). Segundo Korshin *et al.* (1997), a matéria orgânica natural absorve luz em uma extensa faixa do espectro, enquanto que substâncias inorgânicas, típicas de águas naturais, não absorvem luz de maneira significativa em $\lambda > \sim 230$ nm. Como resultado, a absorvância da luz por águas naturais pode ser um indicador semiquantitativo da concentração de matéria orgânica em um corpo d'água. De acordo com Beemster (2005), a radiação, tanto em comprimentos de onda na faixa do ultravioleta, como na faixa visível, sofrerá uma alteração da energia devido à absorção por determinadas moléculas. Segundo o autor, para determinadas condições, medições de absorvância e transmitância em certos comprimentos de onda na faixa do ultravioleta podem ser utilizados para medir carbono orgânico total ou demanda carbonácea de oxigênio.

Os ensaios de absorvância UV podem ser realizados com o uso de espectrofotômetros e filtros específicos. Constituintes orgânicos nas amostras a serem analisadas absorvem luz ultravioleta na proporção da concentração desses constituintes. Os principais interferentes nas medições de absorvância UV são a presença de partículas coloidais, compostos orgânicos além daqueles de interesse, e compostos inorgânicos capazes de absorver a radiação UV, em especial os íons ferro, nitrato e nitrito (Senesi *et al.*, 1989). Segundo APHA (1998), quando utilizado comprimento de onda de 253,7 nm, pode ocorrer interferências devido a agentes oxidantes e redutores, tais como ozônio, clorato, clorito, cloraminas e tiosulfato. Ainda, a absorvância UV pela matéria orgânica pode variar quando o pH for abaixo de 4 ou acima de 10

A escolha dos comprimentos de onda utilizados nas análises é arbitrária, e depende do material a ser analisado (APHA, 1998). Korshin *et al.* (1997) e APHA (1998) citam o estudo da absorvância num único comprimento de onda, principalmente para análises de correlação com outros parâmetros, como carbono orgânico dissolvido (COD). Para esses estudos, usualmente é utilizado o comprimento de onda de 254 nm. Villa (2005) encontrou correlação linear significativa entre a absorvância em $\lambda = 254$ nm e vazão, condutividade, DQO e razão de fluorescência (razão entre os comprimentos de onda de 450 e 500 nm). Pons *et al.* (2004) afirmam que a análise da absorvância nesse comprimento de onda pode ser eficaz no monitoramento da qualidade da água, visto o tempo reduzido de determinação quando comparado a análises tradicionais, como DQO, TOC e DOC.

Segundo Westerhoft e Anning (2000), o espectro de absorvância pode também ser normalizado em termos do COD e do caminho ótico da amostra, e ser avaliado em função da absorvância específica ou absortividade (SUVA). De acordo com os autores, os valores normalizados permitem uma estimativa da abundância relativa de absorção de luz ultravioleta e visível, e pode fornecer informações sobre a composição da matéria orgânica e indícios sobre suas fontes. Westerhoft e Anning (2000) utilizaram os valores de SUVA no comprimento de onda de 254 nm para caracterizar

a matéria orgânica, estabelecendo dois padrões: ~ 4,4 L/mg.m para ácidos fúlvicos e ~ 1,2 L/mg.m para matéria orgânica de fonte autóctone. Rostan e Cellot (1995) utilizaram a absorvidade no comprimento de 285 nm como indicativo da composição do carbono orgânico dissolvido. Valores de $SUVA_{285}$ próximos de 20 L/g foi considerado como COD essencialmente formado por ácidos fúlvicos, enquanto que valores inferiores a 10 L/g indicaram presença de carbono alifático (matéria orgânica lábil). Autores como Senesi *et al.* (1989), Peuravuori e Pihlaja (1997), Artinger *et al.* (2000), Ma *et al.* (2001), Chen *et al.* (2002), citam que a caracterização da matéria orgânica pode ser realizada tanto pela absorção específica em um único comprimento de onda, quanto pela razão de absorção entre dois comprimentos de onda. A razão entre a absorvância ou absorvidade entre dois comprimentos de onda permite uma descrição qualitativa da curvatura do espectro de absorção.

Senesi *et al.* (1989) e Chen *et al.* (2002), indicam a razão entre os comprimentos de onda 465 e 665 nm, denominada E4/E6. Segundo os autores, a magnitude E4/E6 é inversamente proporcional ao grau de aromaticidade dos compostos orgânicos, ao tamanho da partícula e à massa molecular. Para ácidos húmicos, E4/E6 é usualmente menor que 5,00, enquanto que para ácidos fúlvicos a razão situa-se entre 6,00 e 8,00. Outros autores, como Ma, Allen e Yin (2001) e Villa (2005) não conseguiram em seus estudos encontrar tais relações com a razão E4/E6. Peuravuori e Pihlaja (1997) justificam que a razão E4/E6 apresenta bons resultados como indicador do grau de humificação (decomposição da matéria orgânica) em estudos com solos, cujo aumento pode ser identificado pelo decréscimo da razão E4/E6. No entanto, essa razão não tem aplicação significativa em limnologia, apresentando baixa relação entre a aromaticidade e a razão E4/E6 para substâncias húmicas. Segundo Peuravuori e Pihlaja (1997), a razão entre os comprimentos de onda 250 e 365 nm, E2/E3, é mais eficiente para determinar o grau de aromaticidade dos compostos, sendo inversamente proporcional ao grau de aromaticidade e ao peso molecular das substâncias húmicas solúveis.

Artinger *et al.* (2000) utilizaram a razão entre os comprimentos de onda 300 e 400 nm, E3/E4 como indicativo da presença de ácidos húmicos e fúlvicos. Um aumento na absorvidade E3 ou E4 e um decréscimo da razão E3/E4 pode ser um indicativo de maior grau de humificação, aromaticidade e peso molecular das substâncias húmicas, diferença esta não observada em estudos com a razão E4/E6. Na Tabela 2.1 é apresentado um resumo dos principais comprimentos de onda utilizados.

TABELA 2. 1 - Resumo dos comprimentos de onda utilizados

| <i>Comprimento de onda (nm)</i> | <i>Correlacionado com</i> | <i>Referências</i> |
|---------------------------------|--|--|
| 254 | Composição da matéria orgânica/ possíveis fontes, carbono orgânico dissolvido (COD), condutividade, razão de fluorescência (FR) e DQO. | Korshin <i>et al.</i> (1997); APHA (1998); Westerhoff e Anning (2000); Pons <i>et al.</i> (2004); Villa (2005); Azevedo <i>et al.</i> (2006) |
| 285 | Composição do COD – ácidos fúlvicos ou carbono alifático (matéria orgânica lábil). | Rostan e Cellot (1995); Oliveira <i>et al.</i> (2006) |
| 250 e 465 | Interferência do pH da amostra | Hautala <i>et al.</i> (2000) |
| 250/ 365 (E3/E3) | Aromaticidade dos compostos orgânicos e peso molecular. | Peuravuori e Pihlaja (1997). |
| 300/ 400 (E3/E4) | Grau de humificação, aromaticidade e peso molecular das substâncias húmicas. | Artinger <i>et al.</i> (2000); Oliveira <i>et al.</i> (2006) |
| 465/ 665 (E4/E6) | Aromaticidade dos compostos orgânicos, tamanho da partícula e peso molecular. | Senesi <i>et al.</i> (1989); Chen <i>et al.</i> (2002); Oliveira <i>et al.</i> (2006) |

2.3.2. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

Para caracterizar, diferenciar e classificar a matéria orgânica natural, entre elas as substâncias húmicas, podem ser aplicadas diferentes técnicas de análises. Uma das técnicas utilizadas é a espectroscopia de emissão de fluorescência atômica, resultado da absorção de energia radiante e emissão de parte desta energia na forma de luz. Esta técnica de análise pode ser utilizada em função da capacidade de absorção da energia radiante em um comprimento de onda e da emissão da radiação em um comprimento de onda maior encontrada em diversos compostos orgânicos e inorgânicos (Sawyer *et al.*, 1994). Um dos objetivos de se utilizar o ensaio de emissão de fluorescência como complemento de outros parâmetros de qualidade de água é a possibilidade de identificar a origem da matéria orgânica, seja ela alóctone (fora do sistema), ou autóctone (dentro do sistema). Vários autores realizaram estudos para caracterizar e identificar a matéria orgânica natural de diferentes origens (Senesi *et al.*, 1989; Frimmel, 1998; Peuravuori *et al.*, 2002; Stedmon *et al.*, 2003), ou para diferenciar a matéria orgânica de origem natural da matéria orgânica dissolvida proveniente de efluentes domésticos (Ahmad e Reynolds, 1995; Galapate *et al.*, 1998; Chen *et al.*, 2002; Pons *et al.*, 2004).

Segundo Sawyer *et al.* (1994), a fluorescência pode ser determinada em fluorômetro, equipamento que possui uma seqüência de filtros para seleção do comprimento de onda, ou em um espectrofluorômetro, com aparato mais complexo. O princípio básico de funcionamento é a passagem de radiação ultravioleta ou visível através de um filtro, para excluir determinados comprimentos de onda, que, em seqüência, passa pela amostra. Os materiais fluorescentes, presentes na amostra, absorvem a radiação e emitem luz visível, que passa por um segundo filtro. Este filtro tem função de

selecionar apenas a radiação que não sofreu dispersão, o que possibilita a medição apenas dos comprimentos de onda emitidos pela amostra. Dependendo dos comprimentos de onda medidos, é possível identificar os compostos que estão presentes na amostra.

Em termos práticos, a espectroscopia de fluorescência pode ser aplicada nos modos de emissão, excitação e espectros sincronizados. O espectro de emissão é obtido através da medida da intensidade de radiação emitida em função da varredura do comprimento de onda de emissão, para um dado comprimento de onda de excitação fixo. O espectro de excitação é obtido através da medida da intensidade de emissão a um dado comprimento de onda fixo em função da varredura do comprimento de onda de excitação. Já a espectroscopia de fluorescência sincronizada é uma técnica de varredura simultânea dos comprimentos de onda de emissão e de excitação, realizada a uma diferença constante de comprimento de onda, $\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{exc}$ (Cabaniss e Shuman, 1987; Senesi, 1990).

Para a caracterização da matéria orgânica, diferentes comprimentos de onda de excitação podem ser utilizados. Na Tabela 2.2 é apresentado um resumo dos comprimentos de onda de excitação utilizados por alguns autores.

TABELA 2. 2 - Diferentes comprimentos de onda de excitação

| <i>Comprimento de onda de excitação (nm)</i> | <i>Utilizado em estudo de</i> | <i>Referências</i> |
|--|---|--|
| 220 | Fluoróforo tipo B (tirosina) – águas superficiais | Baker e Spencer (2004) |
| 248 | Identificação da MON em efluentes domésticos | Ahmad e Reynolds (1995) |
| 280 | Identificação da MON em efluentes domésticos e industriais | Pons <i>et al.</i> (2004). |
| 314 | Caracterização da MON e caracterização do COD | Frimmel (1998); Westerhoft e Anning (2000); Oliveira <i>et al.</i> (2006); Villa (2005); Azevedo <i>et al.</i> (2006). |
| 340 | Propriedades estruturais e funcionais da MON | Galapate <i>et al.</i> (1998); Chen <i>et al.</i> (2002); Pons <i>et al.</i> (2004). |
| 360 | Compostos húmicos e fúlvicos | Senesi <i>et al.</i> (1989); Mafra <i>et al.</i> (2007) |
| 370 | Caracterização do COD e de substâncias húmicas em água, solos e sedimentos. | Westerhoft e Anning (2000); Oliveira <i>et al.</i> (2006); Villa (2005); Azevedo <i>et al.</i> (2006). |

Peuravuori *et al.* (2002), em estudo de caracterização, diferenciação e classificação de substâncias húmicas aquáticas, conseguiu distinguir, por meio do espectro sincronizado, diferentes classes de cromóforos, tanto na matéria orgânica natural, como em frações isoladas de ácidos húmicos. Neste estudo, os autores analisaram a faixa de 250 a 600 nm para comprimento de onda de excitação, com $\Delta\lambda = 18$ nm, resultando numa divisão do espectro de emissão em classes relacionadas, principalmente, ao conteúdo aromático. Para o modo sincronizado de espectroscopia, a diferença entre

os espectros de emissão e excitação adotada por diferentes autores, obtidos empiricamente, é apresentada na Tabela 2.3.

TABELA 2. 3 - Espectroscopia sincronizada de fluorescência - $\Delta\lambda$

| $\Delta\lambda$ (nm) | Utilizado em estudo de | Referências |
|----------------------|---|--|
| 18 | Ácidos fúlvicos e húmicos em águas superficiais | Senesi (1990); Peuravuori <i>et al.</i> (2002); Villa (2005); Azevedo <i>et al.</i> (2006); Mafra <i>et al.</i> (2007) |
| 20 | Esgoto e efluente após tratamento | Ahmad e Reynolds (1995); Chen <i>et al.</i> (2002) |
| 25 | Águas superficiais e de extratos vegetais | Cabaniss e Shuman (1987) |
| 40 | Diferenciação entre a MON e a matéria orgânica dissolvida proveniente de efluentes domésticos | Galapate <i>et al.</i> (1998) |
| 60 | Efluentes domésticos e industriais | Pons <i>et al.</i> (2004) |

Westerhoft e Anning (2000) utilizaram os espectros de emissão, aplicando o comprimento de onda de excitação de 370 nm, para a caracterização do carbono orgânico dissolvido. A partir desse estudo, dois indicadores do espectro foram utilizados para evidenciar a fonte da matéria orgânica:

- O comprimento de onda do pico do espectro: picos localizados na região inferiores a 450 nm são indicativos de fonte autóctone, e picos na região superior a 450 nm indicam fonte alóctone;
- A razão de fluorescência entre dois comprimentos de onda de emissão (FR), ou inclinação do espectro de fluorescência, entre os comprimentos de onda de 450 e 500 nm: valores de FR maiores que 1,8 foram indicativos de fonte autóctone, enquanto valores de FR menores que 1,5 indicaram origem alóctone.

A fluorescência é sensível a diversos fatores ambientais, como o tipo de solução, o pH, a força iônica, a temperatura, o potencial redox do meio e as interações com íons metálicos e substâncias orgânicas. A relação entre a intensidade de fluorescência e esses fatores ambientais não é linear, e dependem da origem e da natureza química dos ácidos fúlvicos presentes na matéria orgânica (Hautala, 2000). A estrutura molecular, por exemplo, influencia de maneira particular a intensidade de fluorescência, que diminui, tanto nos modos de emissão, como excitação, com o aumento do tamanho molecular dos compostos húmicos (Senesi, 1990; Hautala, 2000). Ainda segundo Hautala *et al.* (2000), os estudos de fluorescência têm apresentados resultados contraditórios entre diferentes autores, principalmente quando da correlação com demais parâmetros de qualidade de água, como carbono orgânico total, carbono orgânico dissolvido e demanda bioquímica de oxigênio.

2.4 NUTRIENTES E QUALIDADE DA ÁGUA

A vida no ecossistema aquático depende diretamente da presença de macro e micronutrientes. Carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e fósforo são macronutrientes, necessários em grande quantidade, que participam em quantidades superiores a 1% do peso orgânico seco dos seres vivos. Os micronutrientes, como manganês, cobre e zinco também são necessários, mas em menor quantidade (Braga *et al.*, 2002).

Os nutrientes estão presentes em diferentes formas no ecossistema aquático: na forma de sedimentos, particulados orgânicos, dissolvidos na forma orgânica e inorgânica, e na biota aquática (algas, zooplâncton, peixes, etc.). Somente as formas inorgânicas dissolvidas estão disponíveis para o crescimento de algas, as quais incluem: CO₂ dissolvido, amônia, nitrito, nitrato, ortofosfato e sílica dissolvida. Em estudos de modelagem da qualidade da água, esses são os macronutrientes mais importantes (Bowie *et al.*, 1985; Chapra, 1997).

Cada nutriente se encontra num contínuo processo de reciclagem. No processo de fotossíntese, os nutrientes são removidos da coluna d'água pelas algas e plantas aquáticas. Pela cadeia alimentar, são repassados aos demais organismos aquáticos, e retornam à coluna d'água através de excreções e da decomposição de detritos orgânicos e sedimentos. Na interface ar água ocorrem trocas de CO₂ e N₂. Dependendo das condições do meio, pode ocorrer a hidrólise dos nutrientes nas suas formas dissolvidas. Além do processo interno de reciclagem, também há o aporte de nutrientes através da precipitação atmosférica, descarga de efluentes (pontuais e difusos), e contribuições de tributários (Bowie *et al.*, 1985).

Em recursos hídricos, fósforo e nitrogênio são parâmetros comumente utilizados para caracterizar a qualidade da água. Em excesso, esses nutrientes podem ocasionar um acelerado crescimento de algas e plantas aquáticas, no fenômeno de eutrofização, com conseqüente mortandade de peixes, ocorrência de zonas de aneroiose, entre outros problemas. A presença de amônia pode ocasionar a depleção na concentração do oxigênio dissolvido no processo de nitrificação, dando origem ao nitrito e nitrato. O nitrato, quando em altas concentrações, é tóxico para os seres vivos, e, dependendo da temperatura e do pH, a amônia, na sua forma não ionizada, também é tóxica para os organismos aquáticos (Baird, 2002).

A seguir é apresentado de forma resumida a dinâmica do nitrogênio e do fósforo em águas naturais, e suas implicações em termos de gestão de recursos hídricos.

2.4.1. DINÂMICA DO NITROGÊNIO EM ÁGUAS NATURAIS

O nitrogênio é um macro elemento vital para a vida, pois é um dos principais componentes dos aminoácidos formadores das proteínas. No meio aquático, o nitrogênio pode ser encontrado na

forma de nitrogênio molecular (N_2), nitrogênio orgânico (dissolvido e em suspensão), amônia (NH_3), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-). Além do consumo de oxigênio dissolvido, nos processos bioquímicos de conversão da amônia a nitrito e deste a nitrato, o nitrogênio tem papel fundamental no crescimento de algas e, quando em elevadas concentrações em lagos e represas, por exemplo, pode conduzir a um crescimento exagerado destes organismos, resultando em processo de eutrofização.

A identificação da forma predominante de nitrogênio no meio aquático pode fornecer informações sobre o estágio da poluição. Nitrogênio na forma orgânica e de amônia está associado à poluição recente, enquanto uma poluição mais antiga está associada ao nitrogênio na forma de nitrato (Metcalf e Eddy, 1991). Em ambientes aeróbios, como na superfície de lagos, o nitrogênio existe na forma mais oxidada, o nitrato (NO_3^-), ao passo que, em ambientes anaeróbios, como no fundo dos lagos estratificados, o nitrogênio existe em suas formas completamente reduzidas, amônia (NH_3) e íon amônio (NH_4^+). O íon nitrito (NO_2^-) ocorre em ambientes anaeróbios, como solos alagados, que não são redutores o suficiente para converter todo o nitrogênio em amônia (Baird, 2002).

Um processo de oxidação que ocorre em águas naturais, além da oxidação da fração carbonácea da matéria orgânica, é referente às formas nitrogenadas, responsável pela transformação da amônia em nitritos e estes em nitratos, no fenômeno denominado nitrificação (Chapra, 1997; Von Sperling, 2006). Este processo é realizado por microrganismos autótrofos quimiossintetizantes, que obtêm no dióxido de carbono a sua principal fonte de carbono e energia através da oxidação de um substrato inorgânico, como a amônia.

O ciclo do nitrogênio é em sua maior parte gasoso, tem extensa participação de microorganismos e pode ser dividido em quatro processos principais: fixação do nitrogênio atmosférico em nitratos, amonificação, nitrificação e desnitrificação (Esteves, 1988; Braga *et al.*, 2002). A fixação do nitrogênio atmosférico ocorre por meio de organismos simbióticos fixadores de nitrogênio, como bactérias do gênero *Rhizobium*, quem vivem em associação com raízes vegetais leguminosas, algas cianofíceas e outras espécies de bactérias. O nitrogênio fixado é rapidamente dissolvido na água do solo e fica disponível para as plantas na forma de nitrato. Essas plantas transformam os nitratos em grandes moléculas que contem nitrogênio e outras moléculas orgânicas nitrogenadas. Tem início então a amonificação, que é a formação da amônia durante o processo de decomposição anaeróbia e aeróbia da matéria orgânica dissolvida e particulada, e, juntamente com a excreção de amônia por animais aquáticos, é a principal fonte deste composto para o ambiente aquático. A oxidação biológica destes compostos seqüencialmente a nitrito e nitrato é a fase da nitrificação. O retorno à forma de nitrogênio gasoso (N_2) a partir do nitrato é realizado pela ação de bactérias do gênero *Pseudomonas*, processo esse chamado de desnitrificação (Braga *et al.*, 2002). Esteves (1988) afirma que a desnitrificação ocorre principalmente em condições anaeróbias, situação essa encontrada no meio aquático geralmente em sedimentos.

Tanto na transformação da amônia em nitrito, como de nitrito em nitrato, há consumo de oxigênio. Este consumo é denominado demanda nitrogenada ou demanda de segundo estágio, pois ocorre em uma fase posterior à das reações de desoxigenação carbonácea. Segundo Von Sperling (2006), isso ocorre devido ao fato de as bactérias nitrificantes terem uma taxa de crescimento mais lenta do que as bactérias heterotróficas, o que faz com que a nitrificação ocorra também mais lentamente. Ainda segundo o autor, na presença de esgoto bruto e efluentes de processos anaeróbios, é provável que a população de bactérias nitrificantes seja pequena, o que pode retardar o início da nitrificação no curso d'água. Essa diferença de consumo é importante nos testes de determinação da DBO, visto que ao ser realizado em longo prazo, inicialmente será medida a fração de oxidação referente à DBO carbonácea, e o restante será devido à DBO nitrogenada. Assim, devem ser consideradas as respectivas diferenças nos períodos de incubação exigidos para cada determinação.

De acordo com Esteves (1988), as principais fontes naturais de nitrogênio podem ser: chuva, material orgânico e inorgânico de origem alóctone e fixação de nitrogênio molecular dentro do próprio corpo hídrico. Braga *et al.* (2002) acrescentam que com o aumento da população humana e, principalmente, da taxa de crescimento populacional, houve uma necessidade do aumento da produtividade agrícola, aumento esse alcançado com o uso de fertilizantes a base de nitrogênio e fósforo. No entanto, o meio ambiente nem sempre está apto a assimilar o excesso do nitrogênio utilizado na composição dos fertilizantes sintéticos, sendo esse excesso carregado para os rios, lagos e lençóis de água subterrânea, intensificando processos de eutrofização, comprometendo assim a qualidade das águas.

O nitrogênio, assim como o fósforo, é um nutriente limitante do crescimento dos organismos. Em águas naturais, está disponível em concentrações mais elevadas que o fósforo. Segundo dados da USEPA (1997), altas concentrações de nitrato na água afetam as concentrações de oxigênio dissolvido, e podem ser consideradas tóxicas para animais de sangue quente em concentração superior a 10 mg/L. Usualmente, as concentrações de amônia e nitrato em águas superficiais são baixas, em torno de 1 mg/L, e atingem 30 mg/L em esgotos. De acordo com Chapra (1997), o aporte de nitrogênio em função do uso do solo é de cerca de 5, 3 e 5 kg/ha.ano, respectivamente para área agrícola, floresta e área urbana, contra 0,5, 0,4 e 1 kg/ha.ano para o fósforo. Para a contribuição per capita de nitrogênio (esgoto doméstico), o autor cita valores de cerca de 23 g/d, sendo 8,5 g/d de nitrogênio orgânico e 14,2 g/d de amônia. Já Von Sperling (2007) cita valores na faixa de 6,0 – 12,0 g/hab.d de nitrogênio total, respectivamente sendo: 2,5 – 5,0 g/hab.d de nitrogênio orgânico; 3,5 – 7,0 g/hab.d de amônia; e 0,0 – 0,5 g/hab.d de nitrato.

A Resolução CONAMA 357/05 estabelece, para nitrato, nitrito e nitrogênio amoniacal total, concentrações limite para sua presença na água doce, considerando as diferentes classes de uso de água. Para nitrato e nitrito, independente da classe, as concentrações máximas permitidas são, respectivamente, 10 mg/L e 1,0 mg/L. A concentração de nitrogênio amoniacal total está condicionada a diferentes faixas de pH. Em $\text{pH} \leq 7,5$ as concentrações variam de 3,7mg/L para as classes 1 e 2, e

13,3 mg/L para classe 3. Em pH superior a 8,5, as concentrações se alteram, respectivamente, para 0,5 e 1,0 mg/L.

2.4.2. DINÂMICA DO FÓSFORO EM ÁGUAS NATURAIS

O fósforo é um nutriente essencial para o crescimento dos microrganismos responsáveis pela estabilização da matéria orgânica. Sua importância está associada à cadeia alimentar, e é considerado um elemento limitante ao crescimento de organismos. É necessário em pequenas quantidades, e um pequeno aumento de sua concentração pode conduzir a um crescimento exagerado de plantas, floração de algas, entre outros, o que pode resultar em um processo de eutrofização (Metcalf e Eddy, 1991; Von Sperling, 2006).

Horne e Golgman (1994) afirmam que, apesar da necessidade de fósforo para o crescimento não ser tão elevada quanto a necessidade de carbono, oxigênio, hidrogênio ou nitrogênio, este elemento é limitante para o desenvolvimento das comunidades aquáticas, devido a quatro razões principais: (1) há pouca oferta de fósforo em rios e lagos na sua forma bio-disponível; (2) em solos, a maioria dos compostos solúveis de fósforo são retidos na zona de raízes; (3) não há fase gasosa no ciclo do fósforo, o que resulta em baixa concentração de fósforo na água da chuva; (4) na água, a disponibilidade de fósforo para as algas é baixa, pois as frações solúveis de fosfato são rapidamente absorvidas por partículas ou precipitadas com outros compostos. Esteves (1988) complementa que em lagos tropicais, devido à alta temperatura, o metabolismo dos organismos aumenta consideravelmente, o que faz com que os íons fosfato sejam mais rapidamente assimilados e incorporados à biomassa.

O ciclo simplificado do fósforo na natureza inicia-se com o desprendimento de fósforo inorgânico de rochas e solos, que são carregados até os cursos d'água. Em solução aquosa, é absorvido por plantas e convertido para fósforo orgânico. Este fósforo entra na cadeia alimentar, e pode voltar para a coluna d'água ou ficar no sedimento através de morte ou excreção. De acordo com Esteves (1988), o ciclo do fósforo no sedimento é diretamente influenciado pela concentração de oxigênio da água de contato. Em condições aeróbias, o fosfato é precipitado, enquanto em situações anaeróbias é liberado para a coluna d'água. Uma vez na água, pode sofrer decomposição bacteriana, em que o fósforo orgânico é transformado na sua forma inorgânica através de enzimas (fosfatases).

As maiores fontes deste constituinte têm origem antrópica, pois estão presentes nos despejos domésticos, industriais, detergentes, fertilizantes e excrementos de animais (atividades agropecuárias). Nos esgotos domésticos o fósforo pode estar na forma inorgânica (polifosfatos e ortofosfatos, origem principal nos detergentes e outros produtos químicos domésticos) e orgânica (ligada a compostos orgânicos, tem origem fisiológica). Sawyer *et al.* (1994) citam valores em torno de 1,5 g/d de fósforo orgânico liberado por uma pessoa nos Estados Unidos, em função da ingestão e digestão de proteínas. Chapra (1997) cita valores entre 1,7 e 2,8 g/capita.d, para fósforo orgânico e inorgânico (incluindo

detergentes), respectivamente. Em literatura nacional, Von Sperling (2007) indica valores na faixa de 0,7 – 2,5 g/capita.d de fósforo total, sendo 0,2 – 1,0 g/capita.d de fósforo orgânico e 0,5 – 1,5 g/capita.d de fósforo inorgânico.

A drenagem pluvial de áreas agricultáveis (fertilizantes) e de áreas urbanas, além das cargas veiculadas pelos esgotos (atividades fisiológicas e detergentes), podem contribuir significativamente para uma elevação dos teores de fósforo no meio aquático (Metcalf e Eddy, 1991; Baird, 2002; Braga *et al.*, 2002). Em excesso no ambiente aquático, o fósforo pode conduzir a fenômenos de eutrofização, na qual ocorre um aumento da produtividade biológica, com proliferação de algas e outros vegetais aquáticos. Em consequência, podem ocorrer condições de anaerobiose, mortandade de peixes, além de dificuldade e elevação nos custos de tratamento da água (Braga *et al.*, 2002; Von Sperling, 2006). Em virtude disto, a resolução CONAMA 357/05 estabelece limites de fósforo total, tanto para ambientes lênticos, quanto lóticos. No caso de ambientes lóticos e tributários de ambientes intermediários, os limites são de 0,1 mg/L de fósforo total, para classes 1 e 2, e de 0,15 mg/L para classe 3. Já em termos de clorofila – a, os valores máximos estabelecidos são: 10 µg/L para classe 1, 30 µg/L para classe 2, e 60 µg/L para classe 3.

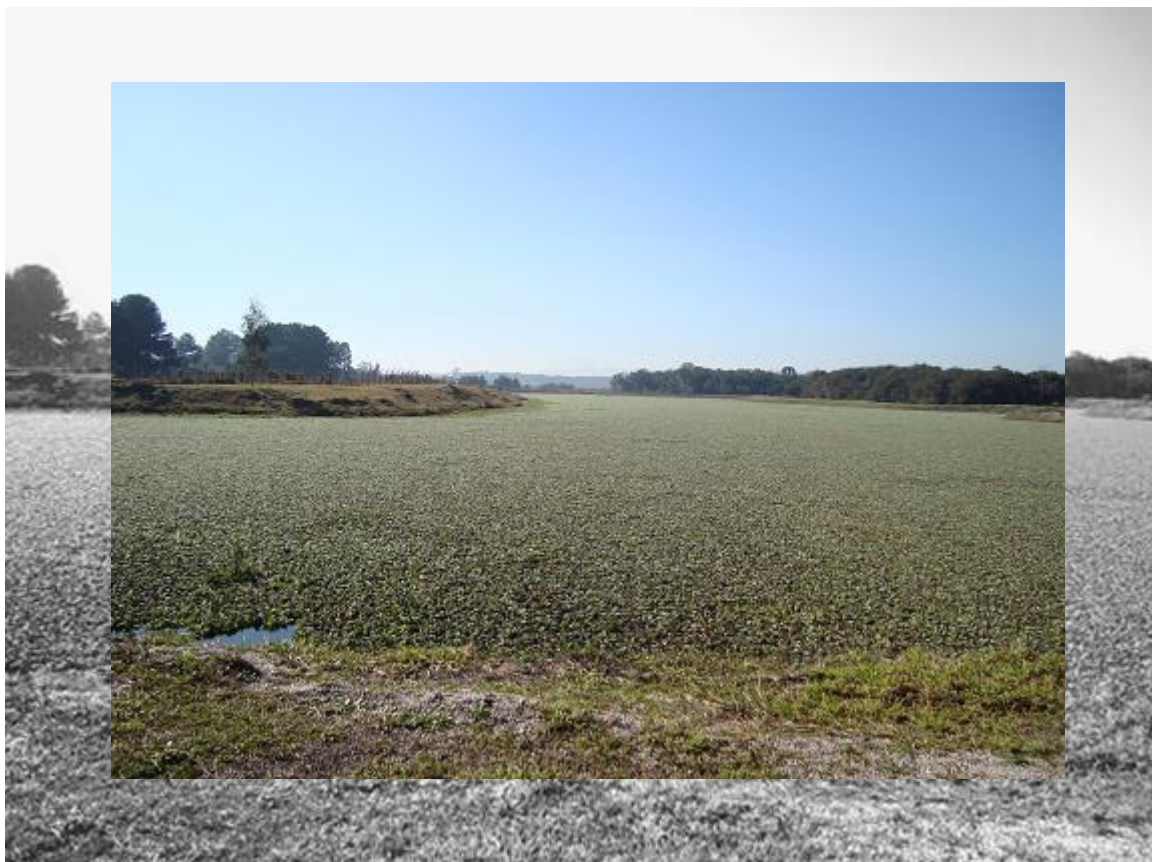
2.5 SÍNTESE DO CAPÍTULO

A análise dos parâmetros DBO e DQO, cujas informações sobre quantidade e biodegradabilidade da matéria orgânica em efluentes e corpos d'água são amplamente utilizadas, refletem, de uma maneira indireta, o efeito do carbono em termos de consumo de oxigênio. Essa abordagem, embora importante, pode não ser conclusiva sobre os reais efeitos da poluição orgânica e sua interferência no ecossistema aquático em bacias com significativa degradação da qualidade da água, como no caso da Bacia do Alto Iguaçu, cujos rios principais tem, na assimilação de esgotos, seu uso preponderante.

Ensaio de espectroscopia de fluorescência e de ultravioleta visível complementam os ensaios de DBO e DQO, com determinações mais específicas das características da matéria orgânica, como sua fonte no ambiente estudado (autóctone e alóctone). Apesar de não resultarem no mesmo tipo de informação, podem ser correlacionados empiricamente para uma dada condição, contribuindo para um diagnóstico mais detalhado da dinâmica da matéria orgânica no corpo hídrico.

Para a Bacia do Alto Iguaçu, com influência direta de atividade antrópica, este estudo propõe, com caráter investigativo, utilizar a espectroscopia para caracterizar a origem e as fontes de matéria orgânica no Rio Iguaçu. Comumente, conforme estudos relatados, a espectroscopia de fluorescência e de ultravioleta visível são utilizadas para águas naturais ou efluentes, implicando, possivelmente, numa maior subjetividade dos resultados para este caso.

No que concerne à presença de nitrogênio e fósforo no ambiente aquático, com a determinação das frações orgânica e inorgânica é possível inferir sobre o tipo principal de poluição e o estágio de degradação em que se encontra. Alta concentração de nitrogênio amoniacal, por exemplo, além de indicar a presença de esgotos, contribui para a degradação da qualidade da água, uma vez que induz ao consumo de oxigênio no processo de nitrificação. Ainda, mesmo que as condições hidráulicas não sejam favoráveis, a quantificação dos teores de nitrogênio e fósforo permite investigar sobre a condição de trofia dos rios, e, mais especificamente, em locais de afluência dos mesmos, como no caso de lagos e reservatórios.



Lago a montante da captação da ETA Iguaçu no rio Pequeno, afluente do Canal de Água Limpa, município de São José dos Pinhais, em processo de eutrofização. Julho/ 2009

Capítulo 3

Monitoramento da Qualidade da Água na Bacia do Alto Iguaçu

“Despite best efforts, no sample is completely representative of the environment from which it was collected.”

Arthur J. Horowitz
Pesquisador - USGS

O monitoramento da qualidade da água é uma etapa de especial interesse, e fundamental para formar bases sólidas de conhecimento da bacia em estudo. Mais importante, confere ao gestor uma visão ampla do grau de comprometimento do corpo hídrico, bem como possibilita a identificação das fontes e dos tipos de poluição.

No entanto, a rede de monitoramento atualmente vigente na maioria das principais bacias hidrográficas brasileiras está defasada, ora em amplitude espacial, com poucos pontos de amostragem, ora em amplitude temporal, com extensos períodos de falhas. O reflexo dessa inadimplência com o monitoramento, e da maneira como é realizado, acaba por refletir na gestão dos recursos hídricos, com ações tardias ou ineficientes em determinadas regiões.

Outra problemática está na falta de dados conjuntos de qualidade e quantidade de água. Sem um olhar quantitativo em termos de vazão disponível perde-se a visão conceitual para estimar a capacidade de autodepuração ou de assimilação do corpo hídrico, e também do real retrato da poluição hídrica. Essa carência, como pode ser observada nas extensas séries fluviométricas defasadas das

séries de dados qualitativos, impossibilita seu uso, por exemplo, na modelagem matemática da qualidade da água, que em determinados procedimentos, como é o caso da calibração, necessita de dados conjuntos para construção dos cenários de simulação.

Em termos qualitativos, a atual base de padrões estabelecidos, em acordo com a Resolução CONAMA 357/05, também não engloba de maneira eficaz os atuais indicadores de qualidade de água. Ensaios que possibilitam um entendimento mais aprofundado da dinâmica da matéria orgânica acabaram por não terem seu uso normalizado. Um exemplo é a determinação do carbono orgânico dissolvido, principal meio de transporte de metais e outros poluentes na coluna d'água. Seu estudo, complementarmente aos procedimentos laboratoriais clássicos, é de fundamental importância, pois abrange todos os componentes orgânicos de uma amostra de água, independente de seu estado de oxidação, além de não medir compostos inorgânicos que podem contribuir para a demanda de oxigênio nas análises de DBO e DQO (APHA, 1998; Thomas, 1999; Villa, 2005). No entanto, a determinação do carbono orgânico dissolvido não fornece dados sobre a natureza das substâncias orgânicas, pois a matéria orgânica natural é constituída tanto por compostos orgânicos autóctones (aquagênicos), como alóctones (pedogênicos) (Buffle *et al.*, 1987). Assim, além de dados quantitativos, faz-se necessária a utilização de ensaios qualitativos, que auxiliem num entendimento mais aprofundado da poluição, sua origem e estado de degradação.

Tanto a espectroscopia na região do ultravioleta visível, como a espectroscopia de emissão de fluorescência, vem sendo utilizada por diversos pesquisadores para caracterizar a composição estrutural do carbono orgânico dissolvido e identificar suas possíveis fontes nos ecossistemas estudados (Cabaniss e Shuman, 1987; Senesi *et al.*, 1989; Ahmad e Reynolds, 1995; Peuravuori *et al.*, 1997; Korshin *et al.*, 1997; Frimmel, 1998; Westerhoft e Anning, 2000; Artinger *et al.*, 2000; Chen *et al.*, 2002; Pons *et al.*, 2004; Villa, 2005, Azevedo *et al.*, 2006; Spencer *et al.* (2007). Thomas *et al.* (1999) citam o ensaio de espectroscopia de UV-vis como complemento à determinação do conteúdo de carbono orgânico total (TOC), pois proporciona informações qualitativas a respeito da matéria orgânica. Westerhoft e Anning (2000) indicam o ensaio de fluorescência para identificar fontes alóctones (fora do sistema) e fontes autóctones (dentro do sistema) da matéria orgânica. Autores como Ahmad e Reynolds (1995), Galapate *et al.* (1998), Chen *et al.* (2002) e Pons *et al.* (2004) utilizaram em seus estudos a determinação da fluorescência para diferenciar a matéria orgânica de origem natural da matéria orgânica dissolvida proveniente de efluentes domésticos.

Nesta pesquisa, defende-se o conceito de que o monitoramento da qualidade da água englobe tanto os ensaios convencionais, como DBO, DQO, OD e TOC, como ensaios de espectroscopia de UV-vis e de fluorescência, além de outros parâmetros, pois complementarmente possibilita ao gestor de recursos hídricos melhor caracterizar a matéria orgânica.

3.1 ÁREA DE ESTUDO: A BACIA DO ALTO IGUAÇU

O estudo de caso desenvolveu-se a partir da dinâmica da realidade de uso e ocupação do solo na bacia do Alto Iguaçu, na Região Metropolitana de Curitiba. A bacia do Alto Iguaçu tem suas nascentes junto a Serra do Mar, cujo rio principal estende-se por aproximadamente 90 km até o limite da Região Metropolitana de Curitiba, com uma área de drenagem de cerca de 2.800 km², conforme apresentado na Figura 3.1. Na presente pesquisa, 26 sub-bacias foram utilizadas para a caracterização da Bacia do Alto Iguaçu. Os tributários principais das respectivas bacias são: Atuba, Belém, Cambuí, Cotia, Despique, Divisa, Faxinal, Iraí, Iraizinho, Isabel Alves, Itaquí, Mascate, Maurício, Miringuava, Miringuava Mirim, Padilha, Palmital, Passaúna, Pequeno, Pianduva, Piraquara, Ressaca, Rio das Onças e Verde.

A população pertencente à bacia é de aproximadamente 3 milhões de habitantes distribuídos em 14 municípios. A bacia em estudo concentra cerca de 25% da população total e 30% da população urbana do estado, com baixos índices de atendimento e tratamento de esgoto. Por ser uma região altamente urbanizada, vem passando por um processo de ocupação irregular de várzeas e áreas de mananciais, em especial na margem direita do Rio Iguaçu. Como consequência deste processo, têm sido constatados problemas acerca dos sistemas de abastecimento de água, do tratamento de esgotos sanitários e dos sistemas de drenagem urbana, os quais não acompanham o crescimento das cidades, afetando negativamente o meio ambiente e a qualidade de vida das pessoas.

Em relação aos aspectos físicos, é uma região predominantemente plana, apresentando uma grande extensão de várzeas naturais em ambas as margens, configurando planícies de inundação bem definidas. Segundo Bizzoni (2000), estas várzeas são locais com solos permanentemente úmidos, com o nível do lençol freático próximo da superfície do terreno, em grande parte coberto por vegetação rasteira típica. Há também uma intensa atividade de extração de areia nas cavas existentes nas áreas mais planas dessas várzeas inundáveis.

A maior parte das indústrias está localizada nas bacias dos rios Barigüi, Belém, Padilha, Passaúna e Atuba. De acordo com SUDERHSA (2000), as cinco indústrias mais poluidoras em termos de DBO são: Cocelpa: 17 t/mês, localizada na bacia do Rio Barigüi; Companhia Estearina Paranaense: 7 t/mês, na bacia do Rio Barigüi; Iguaçu Celulose Papel: 3 t/mês, na bacia do Belém; Emílio Romani: 3 t/mês, na bacia do Rio Belém; Novo Nordisk Bioindustrial: 2 t/mês, localizada na bacia do Rio Barigüi. Em termos de proporcionalidade, a contribuição industrial de dois meses equivale ao esgoto doméstico bruto de um dia da população da bacia do Alto Iguaçu, cabendo, por conseguinte, à população, a grande parcela da poluição existente.

3.2 INTEGRAÇÃO COM O PROJETO ‘BACIAS CRÍTICAS’

A avaliação da qualidade da água apresentada na seguinte pesquisa está vinculada ao Projeto “Bacias Críticas: Bases Técnicas para a definição de Metas Progressivas para seu Enquadramento e a Integração com os demais Instrumentos de Gestão”, desenvolvido em parceria entre a UFPR e a USP, durante o período de 2005 a 2007. Este projeto avaliou o desenvolvimento de metodologias que permitam às bacias o estabelecimento de metas progressivas para despoluição e efetivação do plano de enquadramento, trabalhando seus aspectos conceituais, institucionais e técnicos, aplicados na Bacia do Alto Iguaçu.

O Projeto Bacias Críticas integrou conceitos como definição de vazões de referência, de parâmetros de qualidade de água, do entendimento das questões de calibração de ferramentas matemáticas e do estabelecimento de critérios de sustentabilidade para se avaliar a exequibilidade de medidas de despoluição hídrica e seu conseqüente efeito sobre as condições de enquadramento. Com este propósito, as atividades realizadas no Projeto foram segmentadas em metas físicas, direcionadas a permitir o entendimento do conceito de metas progressivas, apoiada em base de dados a ser consolidada para o Rio Iguaçu na Região Metropolitana de Curitiba. As fases do Projeto envolveram estudos hidrológicos, com definição de um modelo de regionalização hidrológica, estudos de qualidade de água, com monitoramento de campo, simulação e calibração do modelo QUAL2E (Brown e Barnwell, 1987), e aplicação dos conceitos em um modelo de análises de sustentabilidade de metas de despoluição hídrica.

Com relação aos parâmetros de qualidade de água, foram analisadas as concentrações de oxigênio dissolvido, DBO, DQO, fósforo total, nitrogênio orgânico, amônia, nitrito, nitrato, carbono orgânico total e as frações de sólidos, através do monitoramento de campo realizado no período de junho de 2005 a julho de 2006. Complementarmente, foram analisados outros parâmetros, como condutividade, turbidez, pH, temperatura e profundidade Secchi. A vazão para cada dia de coleta foi estimada com base em leitura de nível, quando disponível, e por telemetria.

Para o monitoramento de campo realizado no desenvolvimento do Projeto Bacias Críticas foram selecionados 7 estações ao longo dos rios Iraí e Iguaçu, cobrindo uma extensão de aproximadamente 107 km, em uma área aproximada de 3.000 km². Foram realizadas 20 campanhas no período de junho de 2005 a julho de 2006. Para a complementação dos dados de monitoramento, a presente pesquisa monitorou as mesmas estações, em 5 campanhas realizadas no período de março a agosto de 2008, conforme plano experimental apresentado a seguir.

3.3 PLANO DE EXPERIMENTO

As atividades de campo e laboratório tiveram como objetivo principal complementar a base de dados de monitoramento consolidados no Projeto Bacias Críticas, para 7 estações de qualidade de água localizadas nos rios Iraí e Iguçu. As estações utilizadas são apresentadas na Tabela 3.1. A estação do Rio Piraquara foi utilizada apenas para leitura de nível, e juntamente com as leituras de nível da Estação de Olaria, foram estimadas as vazões para o ponto P1, localizado no início do canal de água limpa, cuja estação não possui nenhum sistema de leitura de nível (régua ou telemetria).

TABELA 3. 1 - Especificação dos pontos de monitoramento

| <i>Nº</i> | <i>Identificação</i> | <i>Código (Pluv.)</i> | <i>Rio</i> | <i>Município</i> | <i>Área de drenagem (km²)</i> | <i>Latitude</i> | <i>Longitude</i> | <i>Altitude (m)</i> |
|-----------|----------------------|-----------------------|------------|----------------------|--|-----------------|------------------|---------------------|
| P0 | Olaria do Estado | 65003950 | Iraí | Pinhais | 182,00 | 25°26'27" | 49°07'06" | 876 |
| - | Ponte PR 415 | 65004995 | Piraquara | Piraquara | 113,26 | 25°07'02" | 49°07'16" | 875 |
| P1 | Canal de Água Limpa | - | Iraí | Piraquara | 282,88 | 25°26'36" | 49°08'26" | 875 |
| P2 | Ponte BR 277 | 65009000 | Iguçu | São José dos Pinhais | 625,53 | 25°29'00" | 49°11'21" | 869 |
| P3 | Ponte do Umbarazinho | 65017006 | Iguçu | São José dos Pinhais | 1283,65 | 25°35'56" | 49°15'39" | 865 |
| P4 | ETE Cachoeira | 65019980 | Iguçu | Araucária | 2122,22 | 25°36'01" | 49°23'52" | 860 |
| P5 | Ponte do Guajuvira | 65025000 | Iguçu | Araucária | 2577,76 | 25°36'01" | 49°30'48" | 858 |
| P6 | Balsa Nova | 65028000 | Iguçu | Balsa Nova | 3048,69 | 25°35'14" | 49°37'54" | 854 |

Fonte: Adaptado de Porto *et al.*, 2007

Dentre outros aspectos, a existência de estações fluviométricas (telemetria e/ou régua linimétrica), facilidade de acesso para coleta (proximidade de estradas e pontes), e distância entre pontos consecutivos (média de 20 km), foram os principais condicionantes à escolha dos pontos de monitoramento. Nas Figuras 3.2 a 3.5 são apresentadas imagens dos pontos de visitação e de monitoramento.

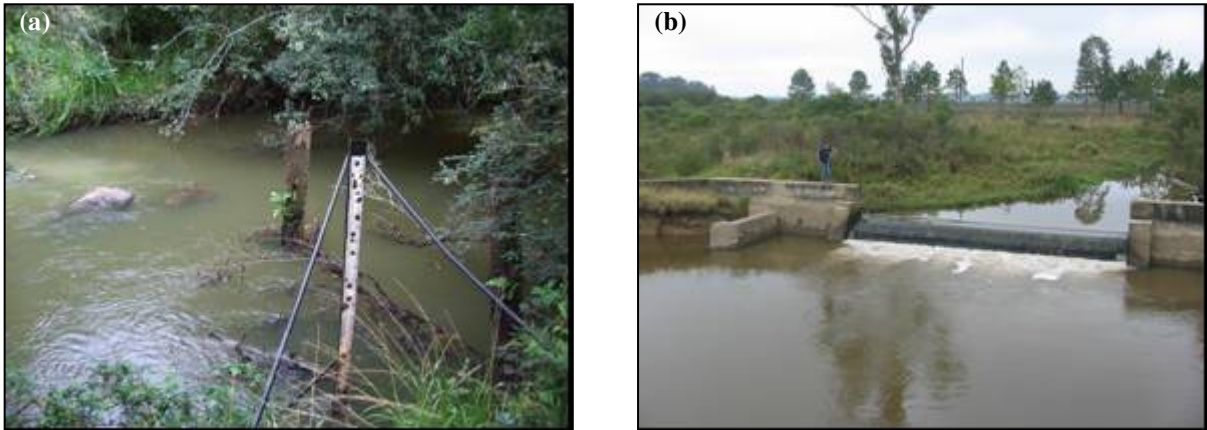


FIGURA 3. 2 – (a) Ponto de monitoramento da Estação Olaria; (b) Ponto de visitação do Rio Piraquara

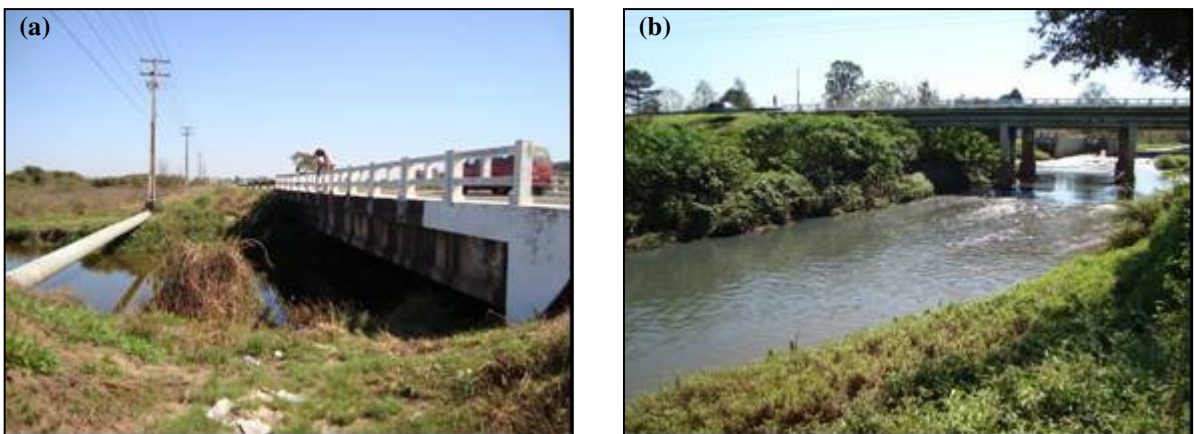


FIGURA 3. 3 - (a) Ponto de Monitoramento P1, Início do Canal de Água Limpa; (b) Ponto de Monitoramento P2, Ponte BR 277



FIGURA 3. 4 - (a) Ponto de Monitoramento P3, Ponte do Umbarzinho; (b) Ponto de Monitoramento P4, ETE Cachoeira



FIGURA 3. 5- (a) Ponto de Monitoramento P5, Ponte do Guajuvira; (b) Ponto de Monitoramento P6, Balsa Nova.

3.3.1. COLETA DOS DADOS EM CAMPO

Foram realizadas 5 coletas no período de março a agosto de 2008, nos dias: 13/03; 16/04; 7/05; 4/06 e 20/08. O acesso aos locais de coleta foi realizado com um veículo tipo Kombi (FUNPAR – UFPR). Para as variáveis oxigênio dissolvido, condutividade, temperatura, pH e turbidez, analisadas em campo por sensores automáticos, foi coletado um pequeno volume de água em um recipiente plástico, e efetuadas as leituras no próprio recipiente. A leitura de profundidade Secchi foi realizada próximo às margens.

Para as variáveis analisadas em laboratório, a coleta do material foi realizada em dois diferentes tipos de recipientes, dependendo das condições locais das estações. Nos pontos de monitoramento sem a presença de pontes (pontos Olaria, P2, P3, P4 e P6), a coleta foi realizada com um recipiente acoplado em um extensor de metal, facilitando a coleta a uma certa distância da margem.

Já nos pontos de monitoramento com presença de pontes (pontos P1 e P5), a coleta foi realizada com garrafa amostradora de profundidades (garrafa *Van Dorn*). Esse amostrador consiste em um cilindro aberto nas extremidades, um suporte pesado, duas rolhas de material inerte e um cabo mensageiro. A coleta foi realizada preferencialmente no ponto médio da ponte. Após a coleta, as amostras foram acondicionadas em recipientes numerados, e mantidas sob refrigeração.

Para as análises de nitrogênio orgânico, nitrogênio amoniacal e fósforo total, as amostras foram preservadas em ácido sulfúrico, acondicionadas em frascos de plástico e mantidas sob refrigeração. O volume de amostra coletado para essas análises foi de 2 L. Dentre as amostras não acidificadas, foram coletados: 1 L, em frasco de plástico, para as análises de sólidos (sedimentáveis, totais, dissolvidos, fixos e voláteis); 1 L, frasco de vidro, para as análises de clorofila-a (apenas

coletas 21, 22 e 25); 1 L, frasco de PVC, para análises de nitrato, nitrito, carbono orgânico dissolvido, espectroscopia de fluorescência e ultravioleta visível; 1 L, frasco de PVC, para as análises de DQO e DBO; 4 L, frascos de PVC, para análise do parâmetro de desoxigenação carbonácea K_1 , nas coletas 23, 24 e 25, exclusivamente para os pontos P2 e P5. Nas Figuras 3.6 e 3.7 são apresentadas algumas imagens das coletas. Para as variáveis analisadas em campo, foram utilizados os sensores apresentados na Tabela 3.2.

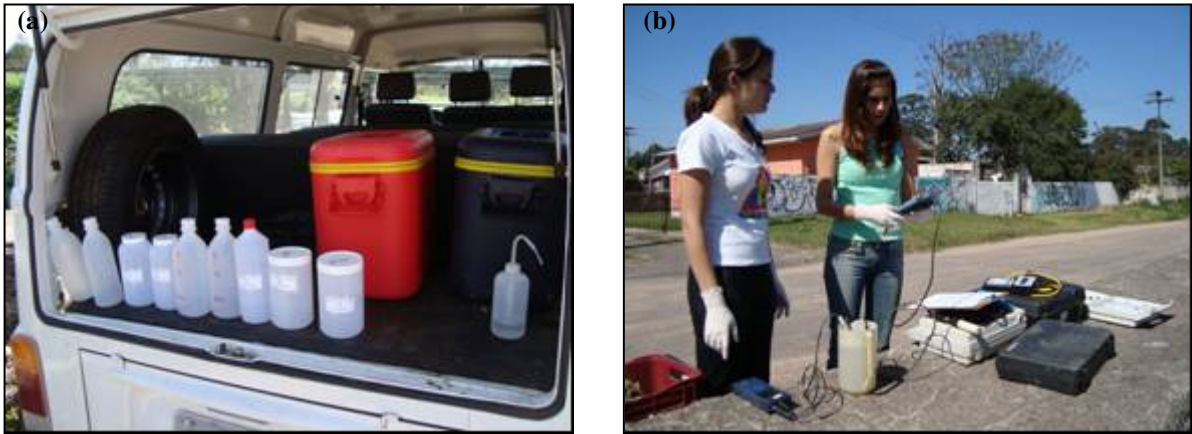


FIGURA 3. 6– (a) Frascos utilizados e (b) sensores utilizados durante a campanha 05, ponto P2.



FIGURA 3. 7 – (a) Leitura de profundidade Secchi e (b) coleta de água durante a campanha 05, ponto P3.

TABELA 3. 2 – Variáveis analisadas em campo: sensores e faixa de detecção

| Variável | Sensor | Marca | Faixa de Detecção |
|---------------|--|--------------|--|
| OD | Handylab OX 12/SET | SCHOTT | Escala 1: 0 A 19.99, com resolução de 0.01 Precisão: $\pm 0.5\%$ do valor medido (5° a 30°C) |
| pH | pH 330i/SET | WTW | Escala: -2.000 ... + 19.999, com resolução de 0.001 Precisão: ± 0.003 (15 a 35°C) |
| Condutividade | Handylab LF1 | SCHOTT | Escala: 0.0... 199.9 μ S, com resolução de 0.1 μ S Precisão: $\pm 1\%$ do valor medido com temperatura ambiente 15°C a 35°C |
| Temperatura | Medida a partir do condutivímetro e do pHmetro | | pHmetro: -5.0 ... 105.0°C, com resolução de 0.1 Precisão: ± 0.1 |
| | | | Condutivímetro: -5.0 ... 99.9°C, com resolução de 0.1 K; Precisão: ± 0.1 K |
| Turbidez | WQ770 Turbidimeter | Global Water | Escalas: 0 – 50 NTU ou 0 – 1000 NTU Precisão: $\pm 2\%$ |

3.3.2. ANÁLISES LABORATORIAIS

As análises de qualidade de água foram realizadas em três laboratórios: Laboratório de Engenharia Ambiental Francisco Borsari Netto – LABEAM, do departamento de Hidráulica e Saneamento da UFPR; Laboratório de Química ambiental, do departamento de Química da UFPR; e Centro de Pesquisa e Processamento de alimentos – CEPPA.

As amostras de DQO e DBO para as coletas 21, 23, 24 e 25 foram encaminhadas para análise pelo CEPPA, conforme metodologia presente no “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”, edição de 2005.

O ensaio para a determinação do coeficiente de desoxigenação carbonácea, K_1 , foi realizado para os pontos P2 e P5, nas campanhas 23, 24 e 25, em 2008. Para cada campanha, foram coletados 4 litros de amostra em cada um dos pontos. O procedimento experimental consistiu na leitura do oxigênio consumido, método de Winckler, a cada 24 horas, durante um período de 120 horas (5 dias), sob incubação de 20 °C, com exceção da 72ª hora. As amostras foram realizadas em duplicatas para duas diluições. Nas coletas 24 e 25 também foi realizado o ensaio sem diluição.

Para os ensaios de espectroscopia de fluorescência e de ultravioleta visível, e de carbono orgânico dissolvido, as amostras foram filtradas em filtro de membrana de ésteres de celulose com porosidade 0,45 μ m, previamente lavadas com 100 mL de água deionizada. As alíquotas foram mantidas congeladas, com realização dos ensaios em duas etapas. As análises de carbono orgânico dissolvido e de espectroscopia de ultravioleta visível foram realizadas no LABEAM, com uso, respectivamente, dos equipamentos: TOC-V_{CPH}, marca Shimadzu; e Espectrofotômetro UV-1601 PC,

marca Shimadzu, cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm e água deionizada como branco. As análises de fluorescência foram realizadas com a utilização do equipamento Fluorescence Spectrophotometer F-4500, marca Hitachi, do Laboratório de Química Ambiental, cubeta de quartzo de 1 cm e água Mili-Q como branco. As demais análises foram realizadas no LABEAM, de acordo com metodologia presente no “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (APHA, 1998). Um resumo dos métodos utilizados, bem como a faixa de detecção da cada um é apresentada na Tabela 3.3.

TABELA 3. 3 – Métodos e faixa de detecção das variáveis analisadas.

| Variável | Método | Referência | Faixa de Detecção |
|---------------------------------|---|---|---|
| DBO | Winkler, incubação por 5 dias a 20 °C; determinação do OD pelo método da azida de sódio | 4500 – O C e 5210 B Standard Methods (APHA, 1998) | > 2,0 mg O ₂ /L |
| DQO | Refluxo aberto | 5220 B. 4b Standard Methods (APHA, 1998) | 5 a 50 mg O ₂ /L |
| Nitrogênio Orgânico | Macro-Kjeldahl | 4500 – N _{org} B Standard Methods (APHA, 1998) | Aplicável tanto para baixas como altas concentrações. Bastante sensível para concentrações abaixo de 5mg/L |
| Nitrogênio Amoniacal | Macro-Kjeldahl (digestão seguido do método titulométrico) | 4500 – NH ₃ B e 4500 – NH ₃ C Standard Methods (APHA, 1998) | > 5mg/L |
| Nitrito | Colorimétrico | Adaptado de 4500 – NO ₂ ⁻ B Standard Methods (APHA, 1998) | 5 – 1000 μ gNO ₂ ⁻ /L |
| Nitrato | Redução pela coluna de cádmio/ Colorimétrico | Adaptado de 4500 - NO ₃ ⁻ E Standard Methods (APHA, 1998) | 0,01 a 1,0 mg NO ₃ ⁻ /L |
| Fósforo Total | Digestão pelo ácido sulfúrico e nítrico + método colorimétrico via cloreto estano | 4500-P B e 4500-P D Standard Methods (APHA, 1998) | 0,01 a 6 mg P/L |
| Sólidos Sedimentáveis | Método do tubo de Imhoff | 2540 F Standard Methods (APHA, 1998) | Mínimo detectável (depende da composição da amostra): 0,1 a 1,0 mL/L |
| Sólidos suspensos totais | Método de secagem a 103 – 105 °C | 2540 B Standard Methods (APHA, 1998) | < 200 mg de resíduo |
| Sólidos totais fixos e voláteis | Método da combustão a 550 °C para fixos e voláteis | 2540 E Standard Methods (APHA, 1998) | < 200 mg de resíduo |
| Carbono Orgânico Dissolvido | Combustão à alta temperatura, método de detecção infravermelho não dispersivo (NDIR) | TOC-V _{CPH} SHIMADZU CORPORATION, 2003 | Faixa de detecção: TC: < 25000 mg/L IC: < 30000 mg/L Limite de detecção: TC: 4 μ g/L IC: 4 μ g/L |

3.3.3. TRATAMENTO DOS DADOS – ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados monitorados foram avaliados estatisticamente em termos da distribuição de frequências, da correlação linear entre as variáveis e do coeficiente de variação. A correlação linear entre as variáveis foi calculada partir da determinação do coeficiente de correlação linear de Pearson, estimados a partir de matrizes de correlação linear. O coeficiente de correlação linear de Pearson (r) é um indicador que descreve a interdependência linear entre duas variáveis x e y , e pode ser calculado pela Equação 3.1, em que \bar{x} e \bar{y} são as médias das variáveis em estudo:

$$r = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}} \quad (3.1)$$

O valor unitário de r indica correlação linear perfeita entre as duas variáveis analisadas, enquanto que $r = 0$ indica correlação nula. As correlações, tanto positivas, como negativas, podem ter seu valor afetado pelo tamanho da amostra (especialmente pequenas amostras), pela existência de valores muito discrepantes, pela restrição da amplitude de uma das variáveis ou de ambas (amostras homogêneas), e por erros de medição (Costa Neto, 2002).

A dispersão dos dados em torno de uma tendência central é apresentada na forma de diagramas do tipo *Box plots*, com valores de máximo, mínimo, primeiro e terceiro quartis, mediana (segundo quartil) e valores extremos (*outliers*). Nos diagramas, foram considerados valores extremos aqueles cujo valor absoluto ultrapassou os limites dos percentis de 5% (inferior) e 95% (superior). Para a análise dos diagramas *Box plots*, as variáveis foram separadas em 3 grupos: para o primeiro período monitorado, coletas 01 a 20 (Porto *et al.*, 2007); para o período monitorado no ano de 2008, coletas 21 a 25, desenvolvido na presente pesquisa; e com ambos os períodos, coletas 01 a 25.

3.3.4. TRATAMENTO DOS DADOS – ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA E DE ABSORVÂNCIA

Os espectros de fluorescência (nos comprimentos de onda de excitação de 314 e 370 nm, e no espectro sincronizado) e de absorvância foram normalizados pela concentração de carbono orgânico dissolvido, COD (Werterhoff e Anning, 2000). Os espectros de fluorescência, para comprimento de onda de excitação de 370 nm, foram analisados em termos do pico do espectro (< ou > que 450 nm), e da razão das intensidades de fluorescência nos comprimentos de onda de emissão de 450 e 500 nm (Werterhoff e Anning, 2000). Com relação ao espectro sincronizado, foram analisadas as intensidades nos comprimentos de onda de 298 e 480 nm, conforme Ahmad e Reynolds (1995), Ma, Allen e Yin (2001) e Peuravuori *et al.* (2002).

Para o cálculo da absorvância $SUVA_{254}$ (L/mg.m), os valores de absorvância UV_{254} foram normalizados pelo COD (mg/L) e pelo caminho óptico (m). Para o cálculo da absorvância $SUVA_{285}$ (L/g), os valores de absorvância UV_{285} foram normalizados pelo COD (g/L). Os espectros de absorvância também foram analisados em função das razões E2/E3 (nos comprimentos de onda de 250 e 365 nm), E3/E4 (nos comprimentos de onda de 300 e 400 nm) e E4/E6 (comprimentos de onda de 465 e 665 nm), segundo Senesi (1989), Peuravuori e Pihlaja (1997), Artinger *et al.* (2000) e Chen *et al.* (2002).

3.3.5. CÁLCULO DO COEFICIENTE DE DESOXIGENAÇÃO CARBONÁCEA – K_1

Para o cálculo do coeficiente K_1 foram utilizados dois métodos: Método dos Mínimos Quadrados e Método de Fugimoto. O método dos mínimos quadrados consiste em encontrar um ajuste no qual soma dos quadrados dos resíduos (diferença entre os valores observados e os valores ajustados) seja mínima. Já no método de Fugimoto, a demanda última de oxigênio corresponde à intersecção entre a curva $DBO_{t+1} \times DBO_t$ e uma reta de incremento unitário (Metcalf e Eddy, 1991).

No cálculo de K_1 , dois conjuntos de dados de DBO foram utilizados: dados de DBO calculados com base nos valores da concentração de oxigênio dissolvido observados nas condições inicial, 1º, 2º, 4º e 5º dia, com estimativa da concentração de oxigênio dissolvido para o 3º dia através de ajuste exponencial; e dados de DBO calculados com correção horária dos valores de OD determinados experimentalmente, através de ajuste exponencial, visto que em algumas leituras, por questões operacionais, não foi respeitada a condição 24 ± 2 h, conforme sugerido por APHA (1998).

3.3.6. CÁLCULO DO COEFICIENTE DE REAERAÇÃO – K_2

O processo de reaeração no ambiente aquático, pelo qual ocorre a troca de oxigênio na interface ar-água, pode ser representado, quando na modelagem da qualidade da água, através de coeficiente dependente da velocidade do escoamento, profundidade e declividade do canal. O coeficiente K_2 pode ser obtido através de equações empíricas e semi-empíricas, vinculadas a dados hidráulicos do sistema, ou por técnicas de medição em campo. Na presente pesquisa, a determinação do coeficiente de reaeração foi realizada por meio de equações existentes na literatura, da mesma forma como procederam pesquisadores como McAvoy *et al.* (2001), na análise da poluição das águas do Rio Balatuin, nas Filipinas; Rodrigues (2005), na simulação de processos de outorga e cobrança pelo uso da água no rio Jundiaí, SP; Bárbara (2006), em estudo no Rio Araguari, Amazônia; Oppa (2007), na simulação de alternativas de enquadramento da água do Rio Vacacaí Mirim, no Rio Grande

do Sul; já que os procedimentos para determinação de K_2 em campo (como traçadores gasosos) demandam recursos e exaustivos trabalhos de campo.

Na tabela 3.4 são apresentadas algumas equações para o cálculo do coeficiente de reaeração, de acordo com Bowie *et al.* (1985) e Brown e Barnwell (1987). Essas equações podem ser utilizadas no modelo QUAL2E.

TABELA 3. 4 – Equações de reaeração e respectivas faixas de aplicação.

| <i>Autor</i> | <i>Equação K_2 (d^1, 20° C)</i> | <i>Faixa de aplicação</i> |
|----------------------------|---|--|
| Churchill et al. (1962) | $K_2 = 5,03 \frac{U^{0,969}}{H^{1,673}}$ | $0,65 \leq H \leq 3,48$ $0,56 \leq U \leq 1,52$ $1,26 \cdot 10^{-4} \leq S_e \leq 32,35 \cdot 10^{-3}$ |
| O'Connor e Dobbins (1958) | $K_2 = 3,95 \frac{U^{0,5}}{H^{1,53}}$ | $0,27 \leq H \leq 7,38$ $0,1 \leq U \leq 1,28$ $2,7 \cdot 10^{-5} \leq S_e \leq 3,36 \cdot 10^{-3}$ |
| Owens et al. (1964) | $K_2 = 5,34 \frac{U^{0,67}}{H^{1,85}}$ | $0,12 \leq H \leq 3,35$ $0,03 \leq U \leq 1,52$ |
| Langbien e Durum (1967) | $K_2 = 5,13 \frac{U}{H^{1,33}}$ | - |
| Thackston e Krenkel (1966) | $K_2 = 24,9 \cdot \frac{(1 + \sqrt{F}) \cdot u^*}{H}$ | $0,01 \leq H \leq 7,38$ $0,06 \leq U \leq 1,52$ $2,7 \cdot 10^{-5} \leq S_e \leq 2,04 \cdot 10^{-2}$ |

FONTE: Adaptado de Brown e Barnwell (1987)

U é a velocidade de escoamento (m/s); H é a profundidade média do canal (m); S_e é a declividade do fundo do canal (m/m); F é o número de Froude; u^* é a velocidade de atrito; c - coeficiente dependente da vazão (m^{-1}); ΔH - mudança no nível da água (m); e t_f - tempo de resistência da vazão no determinado elemento (d).

No cálculo de K_2 , foram utilizadas as seções transversais das estações fluviométricas localizadas nos pontos de monitoramento P0 (Estação Olaria), P2, P3, P4, P5 e P6 (Porto *et al.*, 2007). Das seções transversais e a leitura de nível e vazão de cada coleta, foi calculada a velocidade de escoamento e a profundidade da coluna d'água, com posterior cálculo do coeficiente de reaeração segundo equações apresentadas na Tabela 3.4.

3.4 RESULTADOS E ANÁLISE DOS DADOS DE MONITORAMENTO

Os resultados do monitoramento de campo são apresentados nos próximos itens. Nos gráficos temporais, os perfis das variáveis em estudo englobam o período de 2005 a 2008, com os resultados do Projeto Bacias Críticas (Porto *et al.*, 2007), totalizando 25 coletas. Um resumo com os valores dos resultados das 25 coletas realizadas são apresentados no Apêndice I.

3.4.1. TRANSPARÊNCIA DA COLUNA D'ÁGUA

A transparência da coluna d'água pode ser estimada com a determinação da turbidez e da profundidade do disco Secchi. A turbidez representa o grau de interferência com a passagem da luz através da água, conferindo uma aparência turva devido à presença de sólidos em suspensão. Os valores de turbidez para os pontos monitorados ao longo das campanhas e a respectiva dispersão dos dados são apresentados nas Figuras 3.8 e 3.9.

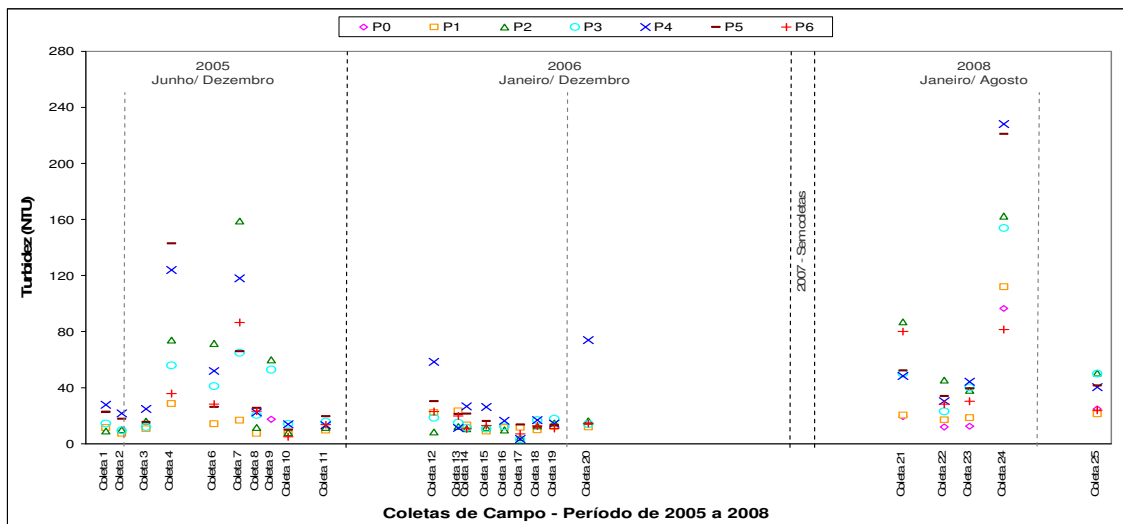


FIGURA 3. 8- Turbidez observada no período de 2005 a 2008

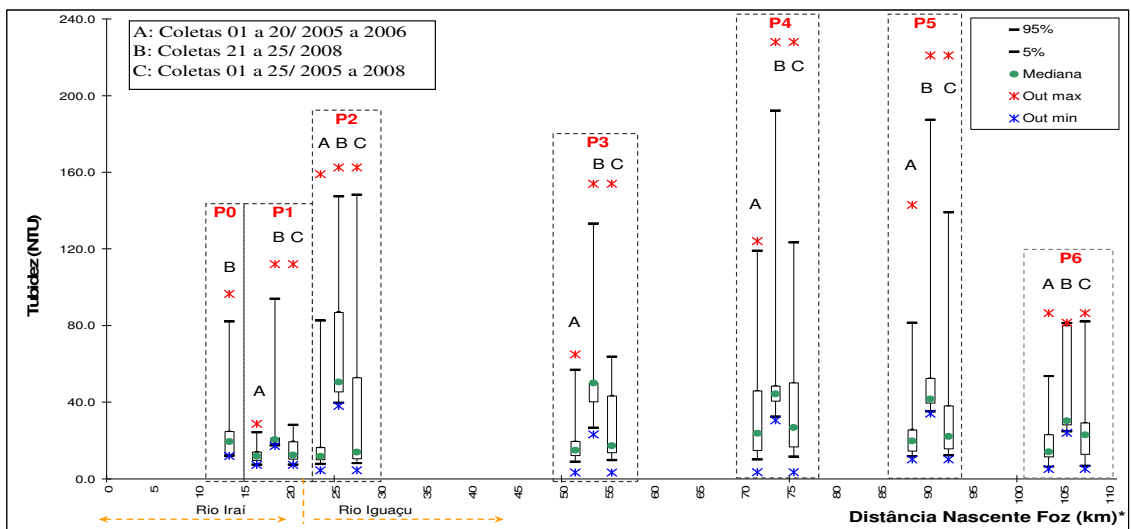


FIGURA 3. 9 – Turbidez: dispersão observada nos pontos de monitoramento

* obs: pontos localizados na mesma seção transversal

Em geral, os pontos de monitoramento da Estação Olaria (P0) e Início do canal de água limpa (P1) apresentaram os menores valores de turbidez. Os dados apresentaram elevados coeficientes de variação (123,9% para o P5 e 87,9% para o P6), com forte influência da coleta 24. Os dados de

turbidez apresentaram grande amplitude (máximo de 228 NTU e mínimo de 3,4 NTU no ponto P4) e assimetria positiva (Figura 3.9). A diferença na inclusão dos dados de monitoramento realizados em 2008 à base de dados do Projeto Bacias Críticas foi principalmente em relação ao aumento do intervalo interquartil, visto que nas coletas realizadas em 2008 os valores médios foram superiores ao período anterior de monitoramento.

A profundidade do disco Secchi observada no período de 2005 a 2008, e a respectiva dispersão em cada ponto de monitoramento são apresentadas nas Figuras 3.10 e 3.11.

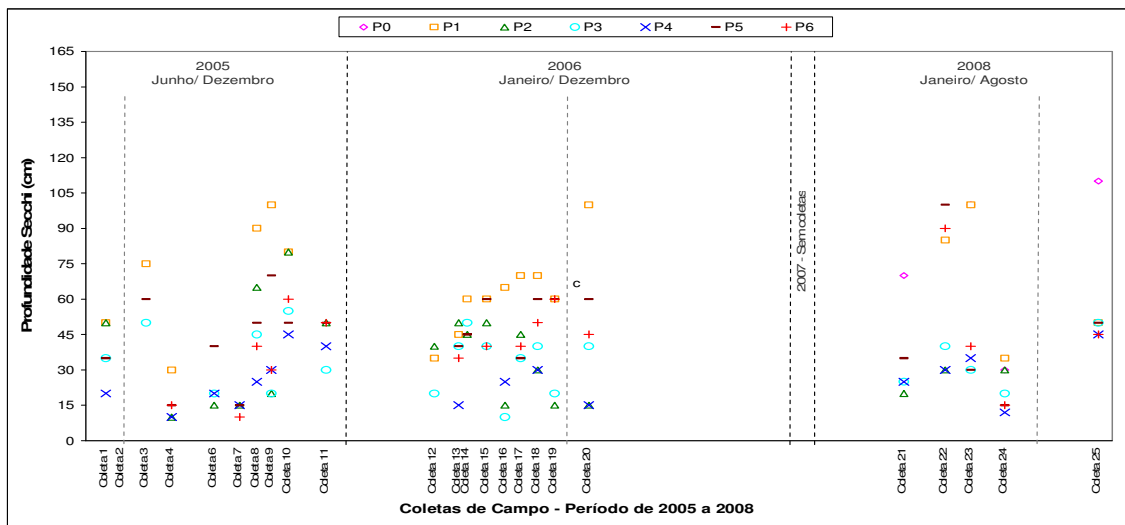


FIGURA 3. 10 – Profundidade Secchi observada no período de 2005 a 2008

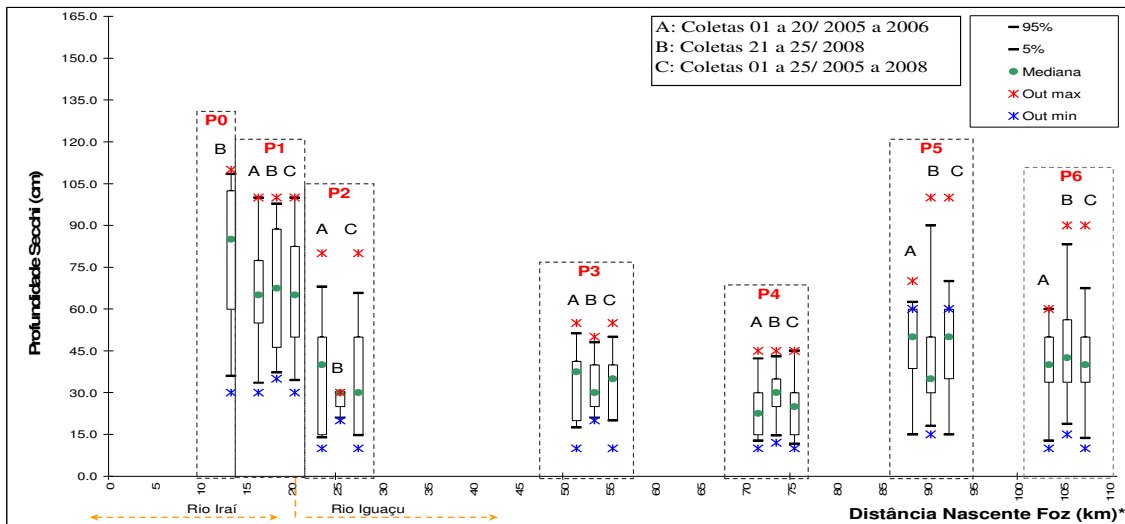


FIGURA 3. 11 – Profundidade Secchi: dispersão observada nos pontos de monitoramento

* obs: pontos localizados na mesma seção transversal

Os pontos de monitoramento P2, P3 e P4 apresentaram os valores mais baixos de profundidade do disco Secchi, respectivamente $34,5 \pm 19,5$ cm, $34,0 \pm 12,6$ cm e $25,7 \pm 11,0$ cm. Em relação à simetria dos dados (Figura 3.11), apenas o ponto P1 apresentou valores simétricos. Nos

demais pontos, não foi encontrado um padrão de assimetria. Os dados de profundidade do disco Secchi, apesar de alto coeficiente de variação (54%), apresentaram-se mais homogêneos que os dados de turbidez.

Foi encontrada correlação linear positiva entre turbidez, vazão e concentração de sólidos suspensos totais, e negativa com profundidade do disco Secchi. Entre turbidez e vazão, o coeficiente de correlação linear de Pearson nos pontos P2 e P3, foram, respectivamente $r = 0,84$ e $r = 0,64$. Esses dois pontos são influenciados diretamente por efluentes domésticos, recebendo despejos da área mais urbanizada da Bacia do Alto Iguaçu, como as bacias dos rios Palmital, Atuba e Belém. Esses pontos também apresentaram valores baixos de profundidade do disco Secchi, indicando que o tipo poluição encontrada nesse ambiente influencia diretamente na transparência da coluna d'água. No ponto de monitoramento P5, o coeficiente de correlação linear de Pearson entre turbidez e sólidos suspensos totais foi igual a 0,83. Entre turbidez e profundidade do disco Secchi, as correlações lineares foram maiores para os pontos P4, P5 e P6. Em termos de distribuição de frequência, a maior parte dos dados observados de turbidez concentrou-se na faixa de até 40 NTU (limite Classe I segundo a Resolução CONAMA 357/05). Apenas em duas coletas o limite para classe 2 de 100 NTU foi ultrapassado. Os coeficientes de correlação de Pearson entre turbidez, profundidade do disco Secchi e demais variáveis, bem como a distribuição de frequência para essas duas variáveis, são apresentados no Apêndice II.

3.4.2. SÓLIDOS SUSPENSOS E DISSOLVIDOS

Os sólidos totais podem ser diferenciados em dissolvidos, suspensos, fixos e voláteis, e são compostos por uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. A fração dissolvida foi, em média, superior a 75% em todos os pontos monitorados, chegando a 84% no P1. Dentre a concentração de sólidos dissolvidos, a maior proporção foi de sólidos dissolvidos fixos, com exceção no ponto P1, cuja fração volátil foi de 56%. Na Estação Olaria, a fração de sólidos dissolvidos fixos foi, em média, de 83%. Entre os sólidos suspensos, exceto para o P1, a fração fixa foi, em média, superior a 50%. Essa diferença entre as frações fixa e volátil pode ser um indicativo de que há um predomínio de matéria inorgânica, principalmente na parte dissolvida. Contudo, a caracterização das frações fixa e volátil não permite uma diferenciação precisa entre matéria orgânica e inorgânica, visto que a volatilização não ocorre exclusivamente com a matéria orgânica, podendo ocorrer também com alguns minerais (APHA, 1998). As concentrações observadas de sólidos dissolvidos totais, e sólidos suspensos totais, e as respectivas dispersões para os pontos monitorados, são apresentadas nas Figuras 3.12 a 3.15.

A concentração de sólidos dissolvidos e suspensos totais nos pontos P0 (Estação Olaria) e P1, foram inferiores aos demais pontos, confirmando a baixa influência de ocupação antrópica nas respectivas áreas de drenagem. Em termos de sólidos dissolvidos totais, a amplitude observada no

período de 2008 foi inferior que as amostras nos anos anteriores (Figura 3.13), e, em todo o período amostrado, 50% dos valores, em média, para os pontos P2 a P6, concentraram-se na faixa entre 100 a 170 mg/L, sendo que em nenhuma coleta os valores atingiram o limite de 500 mg/L na classificação da Resolução CONAMA 357/05. As amostras analisadas de sólidos suspensos totais apresentaram assimetria positiva (Figura 3.15), com 50% dos valores dos pontos P2 a P6 na faixa de 20 a 43 mg/L, em média.

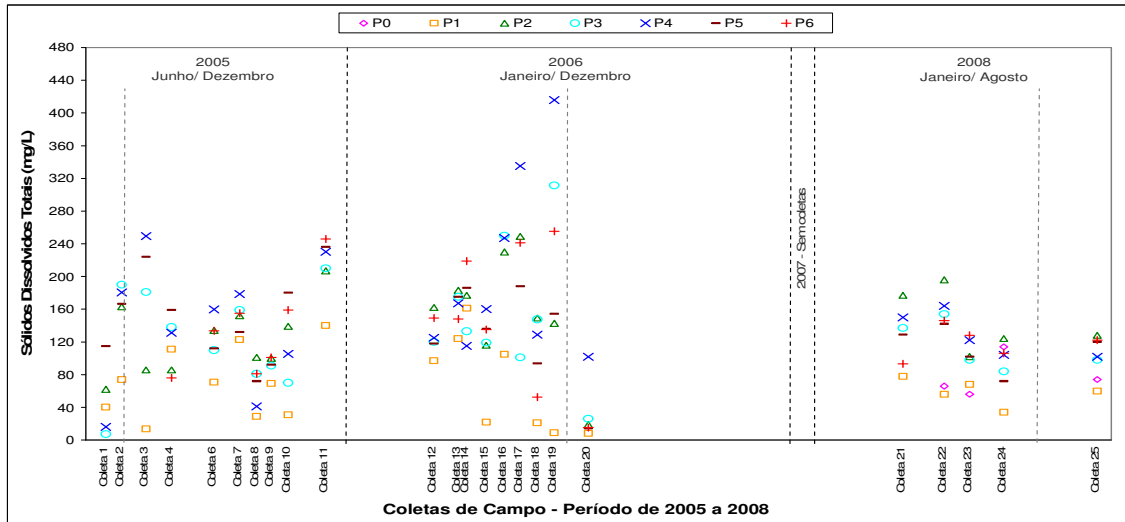


FIGURA 3. 12 – Concentração de sólidos dissolvidos totais observada no período de 2005 a 2008

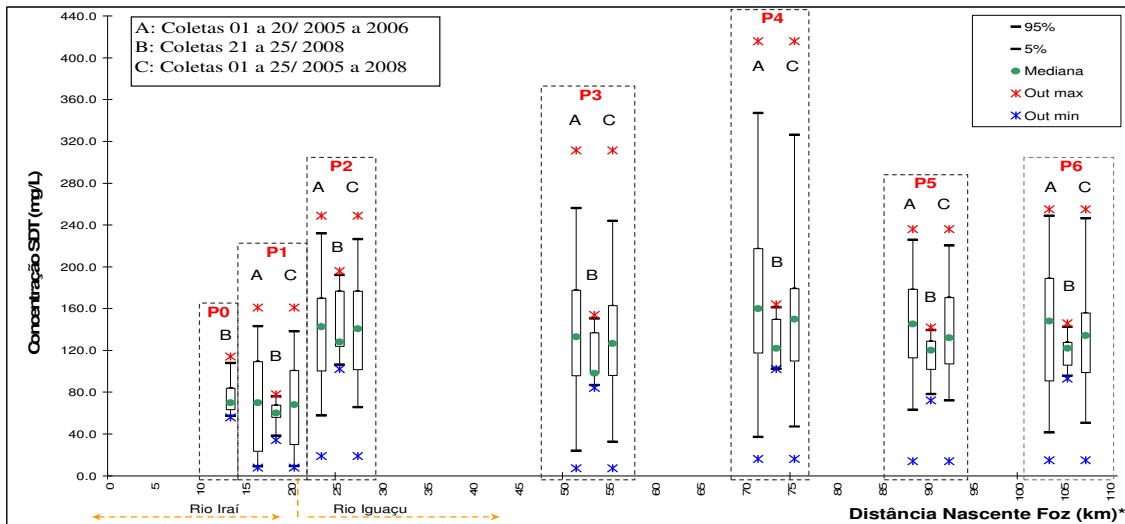


FIGURA 3. 13 - Sólidos dissolvidos totais: dispersão observada nos pontos de monitoramento

* obs: pontos localizados na mesma seção transversal

A concentração de sólidos suspensos totais apresentou correlação linear positiva com turbidez e negativa com profundidade do disco Secchi (pontos P4 e P5, principalmente). Já a concentração de sólidos dissolvidos totais apresentou correlação linear positiva entre a concentração de carbono

orgânico dissolvido (exceto para o P6, que apresentou correlação linear negativa). Os valores dos coeficientes de Pearson são apresentados no Apêndice II.

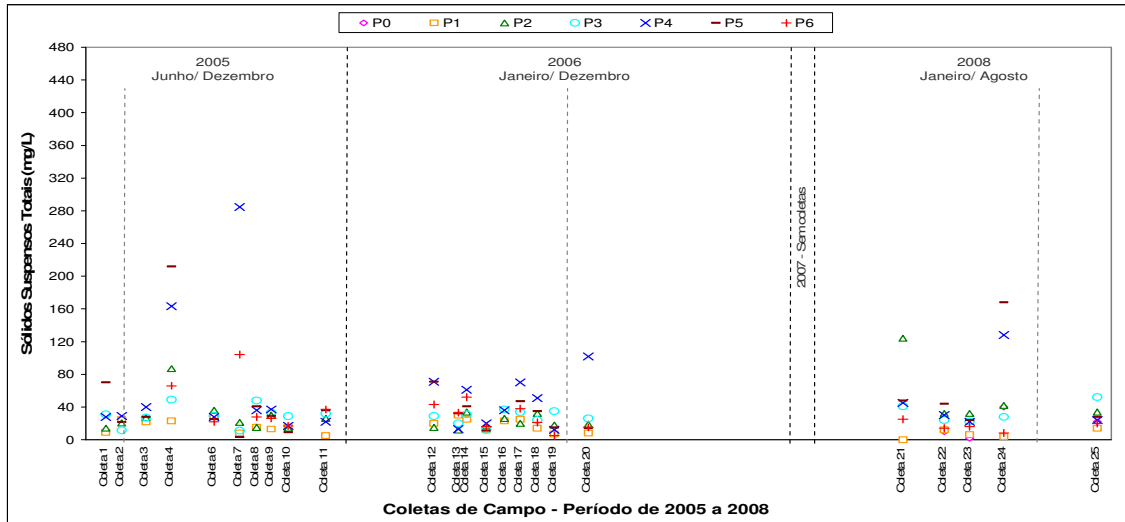


FIGURA 3. 14 - Concentração de sólidos suspensos totais observada no período de 2005 a 2008

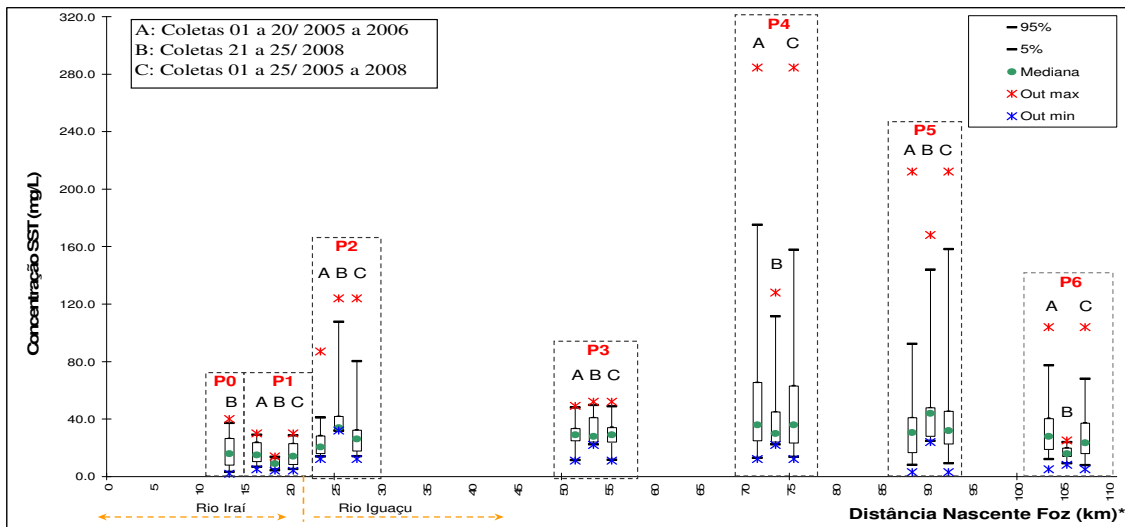


FIGURA 3. 15- Sólidos suspensos totais: dispersão observada nos pontos de monitoramento

* obs: pontos localizados na mesma seção transversal

3.4.3. CONDUTIVIDADE

A condutividade elétrica de uma solução é a capacidade desta em conduzir corrente elétrica, e está relacionada a fatores como a geologia da bacia e o regime de chuvas ou fontes poluidoras. Os pontos Olaria e P1, que se diferenciam dos demais principalmente pela baixa ocupação antrópica das áreas de drenagem, e, conseqüentemente, pouca influência de efluentes domésticos, apresentaram

valores 80% mais baixos que os demais pontos monitorados, com valores médios de $16,8 \pm 20,3$ e $19,2 \pm 9,3 \mu\text{S/cm}$, respectivamente, conforme apresentado nas Figuras 3.16 e 3.17, confirmando a relação entre condutividade e presença de fontes poluidoras. Exceto para esses dois pontos, nos demais foi observada correlação linear positiva com fósforo total e pH, e negativa com vazão. Nos pontos P2, P3 e P4, cuja influência de poluição por efluentes domésticos é superior aos demais pontos, houve correlação negativa com a concentração de oxigênio dissolvido. No período de 2008, as amostras apresentaram assimetria positiva, com 50% dos dados abaixo dos valores mínimos encontrados nos anos anteriores (Figura 3.17). Os valores dos coeficientes de correlação linear (Pearson) são apresentados Apêndice II.

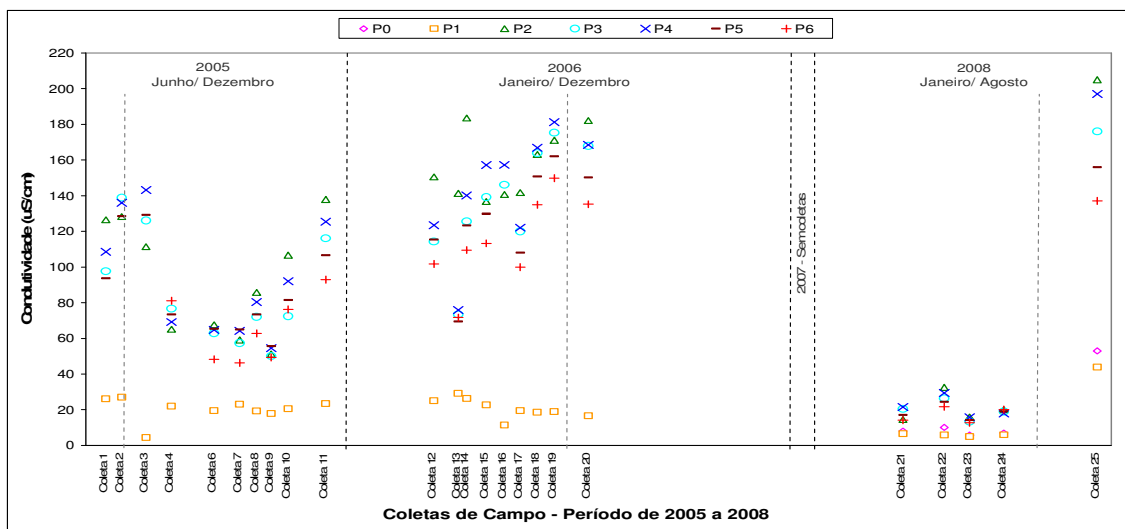


FIGURA 3. 16 - Condutividade observada no período de 2005 a 2008

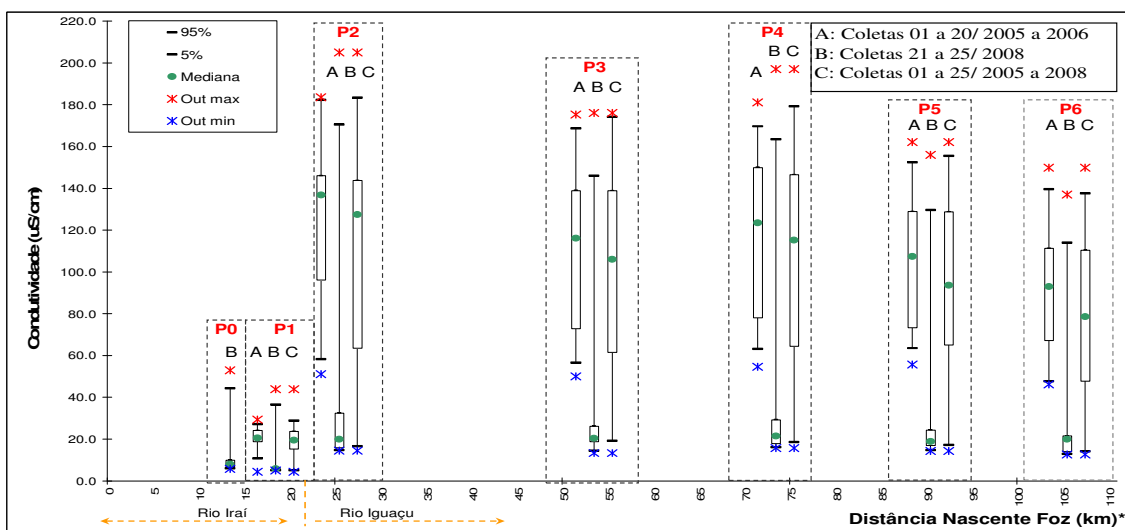


FIGURA 3. 17 - Condutividade: dispersão observada nos pontos de monitoramento

* obs: pontos localizados na mesma seção transversal

3.4.4. POTENCIAL HIDROGENIÔNICO

A análise do pH fornece uma indicação sobre a condição de acidez, neutralidade ou alcalinidade da água. O valor médio do pH variou de $6,20 \pm 0,61$ no ponto Olaria, a $6,89 \pm 0,39$ no ponto P2, permanecendo dentro dos limites da Resolução CONAMA 357/05 (entre 6,0 e 9,0). No ponto P6 foi observada a maior amplitude, com variação de 5,17 a 7,47. O desvio padrão das amostras, bem como o coeficiente de variação, foram baixos, indicando que os dados amostrados foram homogêneos, conforme apresentado nas Figuras 3.18 e 3.19. Nos pontos Olaria e P1, cuja influência de efluentes domésticos sem tratamento é baixa quando comparada aos demais pontos, foram observados, em média, valores menores de pH. Entre pH e condutividade a correlação linear foi positiva, e negativa entre pH e vazão, conforme valores apresentados no Apêndice II.

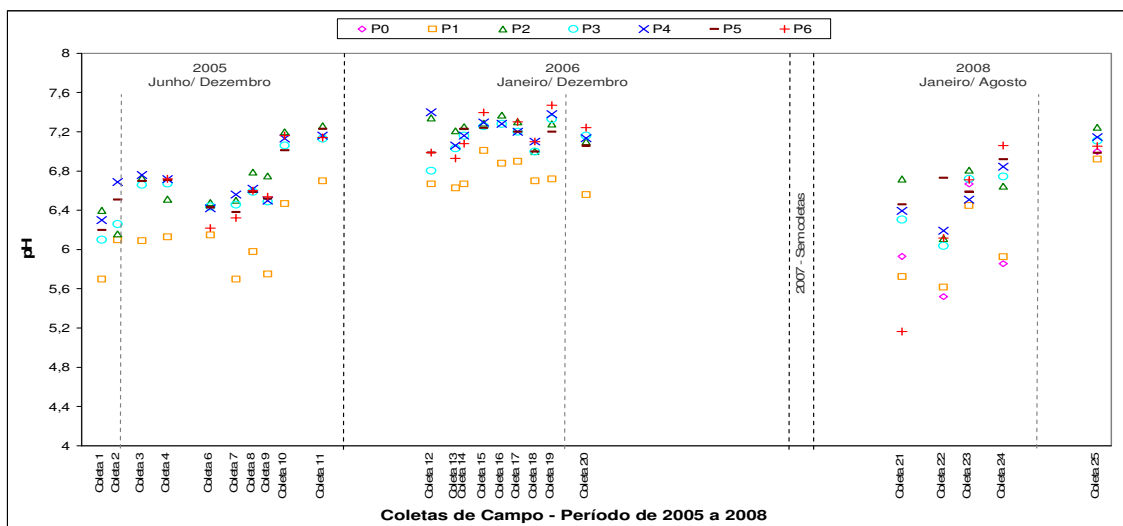


FIGURA 3. 18 - pH observado no período de 2005 a 2008

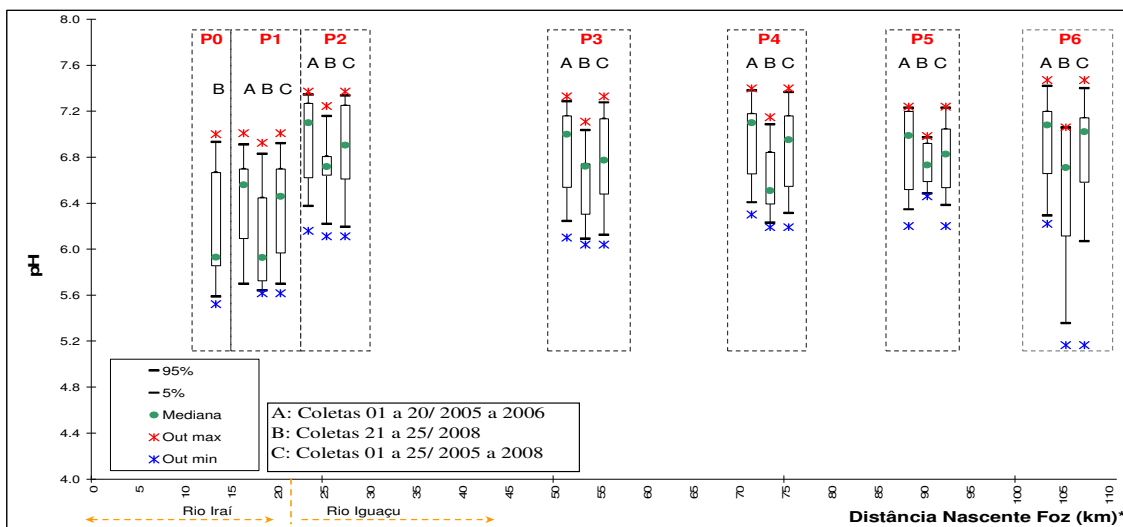


FIGURA 3. 19- pH: dispersão observada nos pontos de monitoramento

* obs: pontos localizados na mesma seção transversal

3.4.5. TEMPERATURA

A importância da determinação da temperatura está relacionada com as reações químicas e biológicas que ocorrem na coluna d'água. Seu aumento, por exemplo, diminui a solubilidade do oxigênio dissolvido, e conseqüentemente, a sua concentração no meio aquoso. O perfil de temperatura observado no período de monitoramento de 2005 a 2008 é apresentado nas Figuras 3.20 e 3.21.

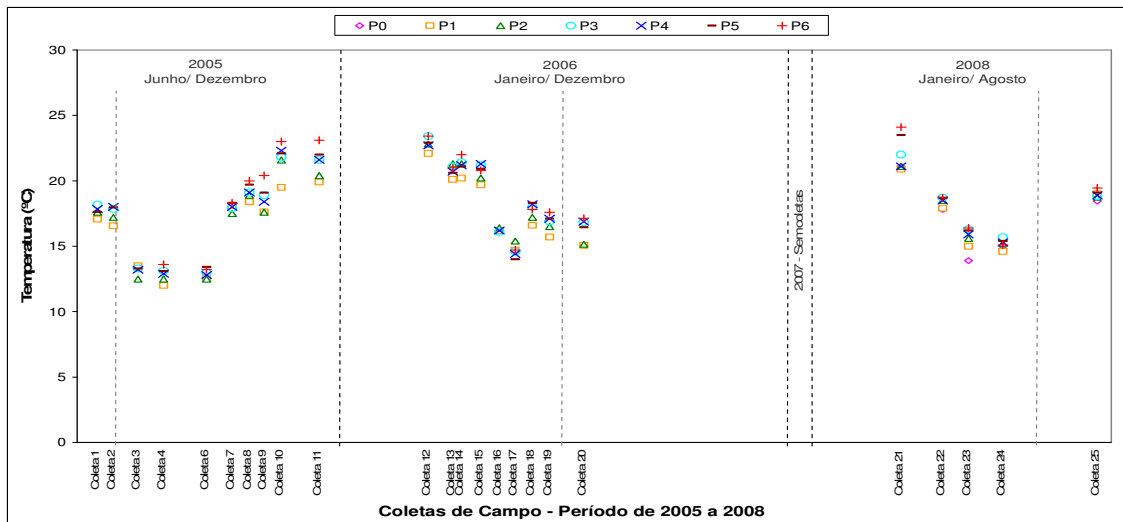


FIGURA 3. 20 - Temperatura observada no período de 2005 a 2008

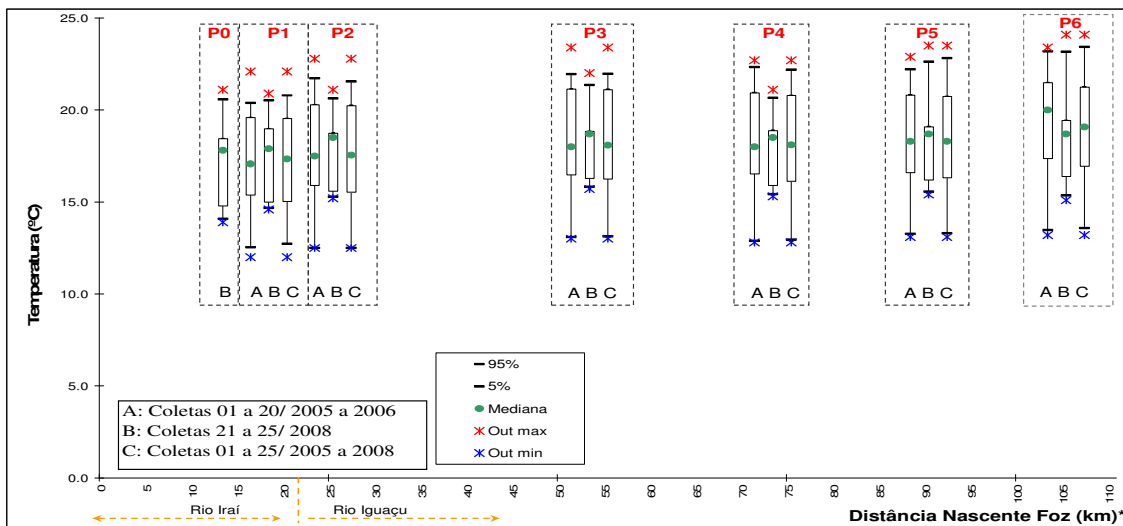


FIGURA 3. 21 - Temperatura: dispersão observada nos pontos de monitoramento

* obs: pontos localizados na mesma seção transversal

Os dados coletados foram homogêneos, com um coeficiente de variação médio de 16,6%. Nas primeiras 20 coletas, realizadas durante a execução do Projeto Bacias Críticas, a assimetria foi negativa, enquanto que nas coletas 21 a 25 a assimetria foi positiva. Essa diferença se deve ao período

amostrado, com maior número de coletas realizadas durante os meses mais quentes nos anos de 2005 e 2006, e nos meses mais frios no ano de 2008. A temperatura, cuja amplitude permaneceu entre 12 e 24 °C, não apresentou correlação linear com as demais variáveis de qualidade de água monitoradas (Apêndice II).

3.4.6. SÉRIE DE NITROGÊNIO

Com relação à série de nitrogênio, foram determinadas as frações de nitrogênio amoniacal, nitrogênio orgânico, nitrito e nitrato. Os perfis de concentração e a dispersão nos pontos de monitoramento são apresentados nas Figuras 3.22 a 3.29.

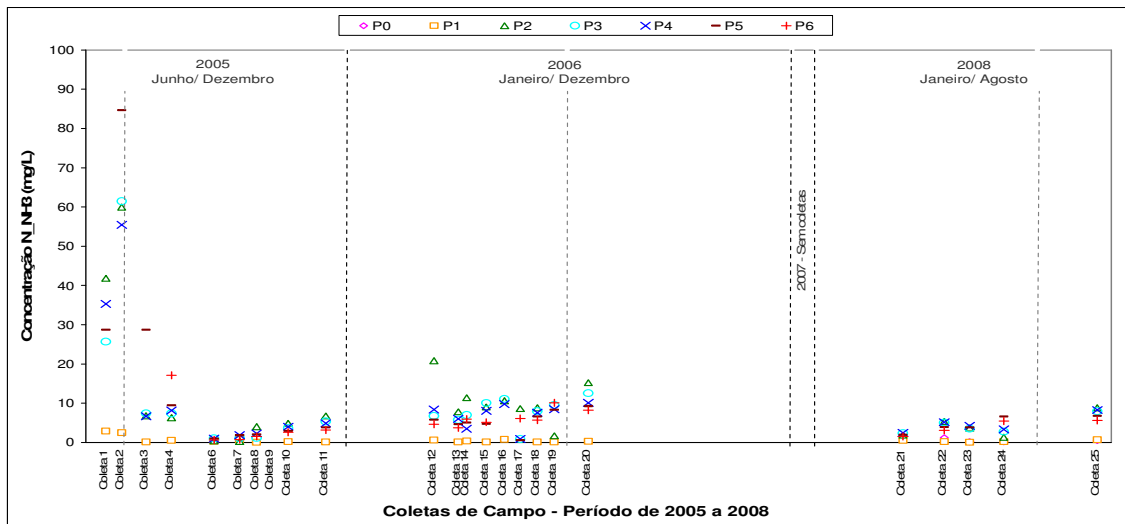


FIGURA 3. 22 - Concentração de nitrogênio amoniacal observado no período de 2005 a 2008

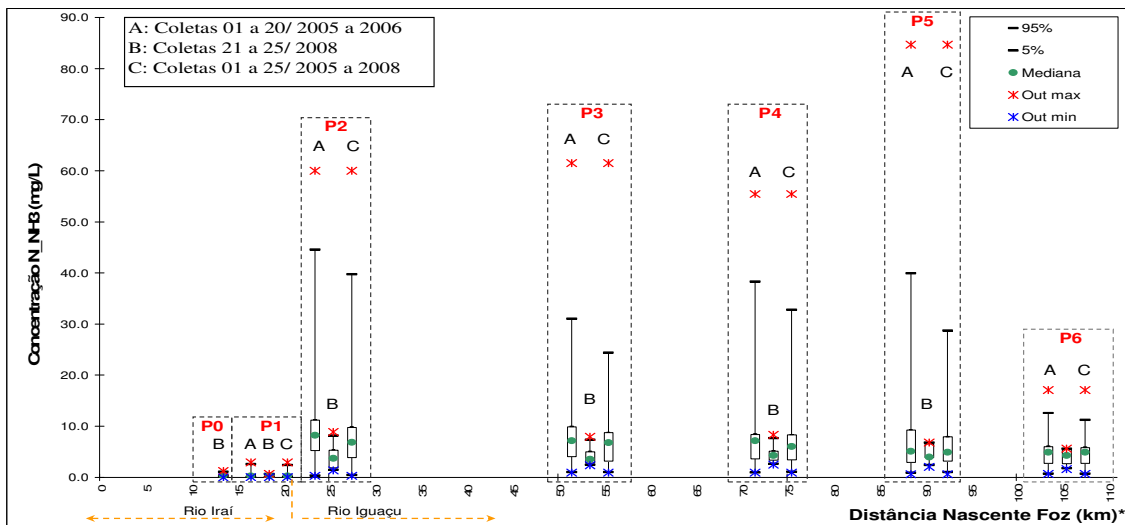


FIGURA 3. 23 - Nitrogênio amoniacal: dispersão observada nos pontos de monitoramento

* obs: pontos localizados na mesma seção transversal

Nos gráficos tipo *Box plots* é possível identificar uma tendência de assimetria positiva nos resultados (Figuras 3.23, 3.25, 3.27 e 3.29). Para os dados de nitrogênio amoniacal e orgânico, essa característica foi fortemente influenciada pelos resultados das primeiras 4 coletas, cujo método de análise estava ainda em fase de implementação no laboratório em cujas análises foram realizadas (método Macro Kjehdhal - APHA, 1998). Contudo, a exclusão dos dados das 4 coletas não interfere na amplitude e magnitude do intervalo entre o 1º e 3º quartis, bem como no valor da mediana. Nas coletas realizadas em 2008, os resultados foram inferiores e com menores amplitudes que nas coletas realizadas nos anos anteriores.

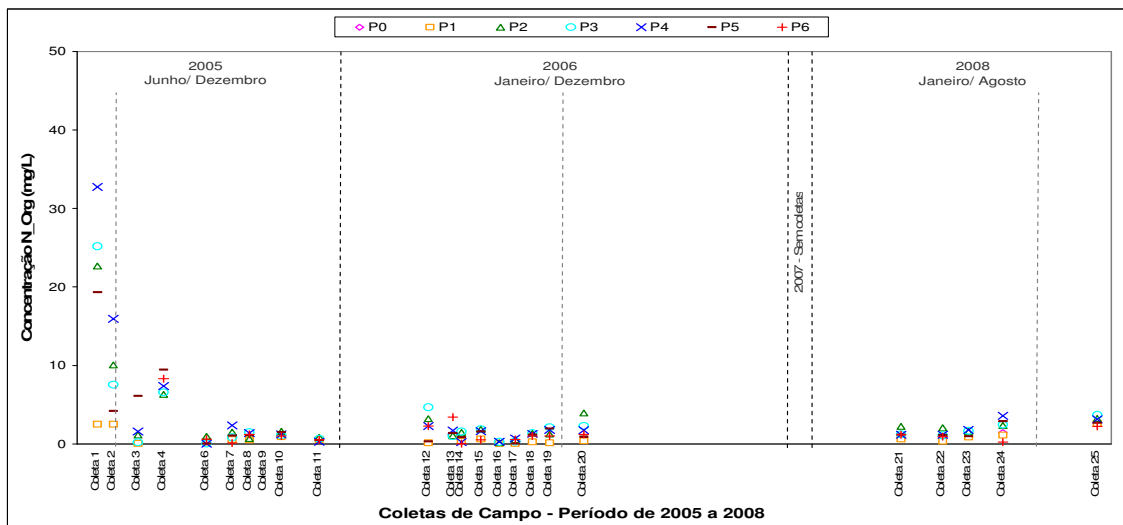


FIGURA 3. 24 - Concentração de nitrogênio orgânico observado no período de 2005 a 2008

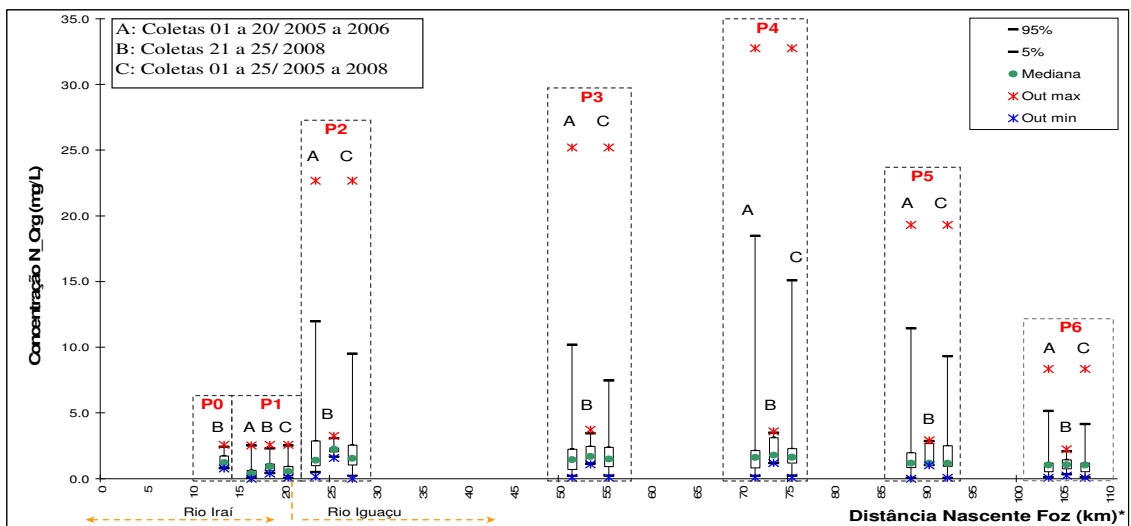


FIGURA 3. 25- Nitrogênio orgânico: dispersão observada nos pontos de monitoramento

* obs: pontos localizados na mesma seção transversal

Em termos de distribuição de frequência, mais de 70% dos dados de nitrogênio amoniacal foram inferiores a 10 mg/L, e em média permaneceram abaixo do limite da classe 3 da Resolução

CONAMA 357/05, de 13,5 mg/L. Nos pontos P0 e P1, o valor médio foi inferior a 3,7 mg/L, limite máximo para classe 1 e 2. Para a fração orgânica, mais de 86% dos dados foram inferiores a 5 mg/L, exceto para os pontos Olaria e P1, cuja concentração de nitrogênio orgânico foi superior, em média, à concentração de nitrogênio amoniacal. Essa diferença se deve principalmente às características físicas e de ocupação das áreas de drenagem dos respectivos pontos, em que há predomínio de áreas não urbanizadas. Mais de 90% dos valores observados de nitrato e de 87% para nitrito foram inferiores a 1,0 mg/L, concentração máxima permitida de nitrito para todas as classes da Resolução CONAMA 357/05. Essas diferenças nas concentrações de nitrogênio nas formas amoniacal e de nitrato evidenciam o predomínio de poluição recente, principalmente devido a despejos de efluentes domésticos sem tratamento.

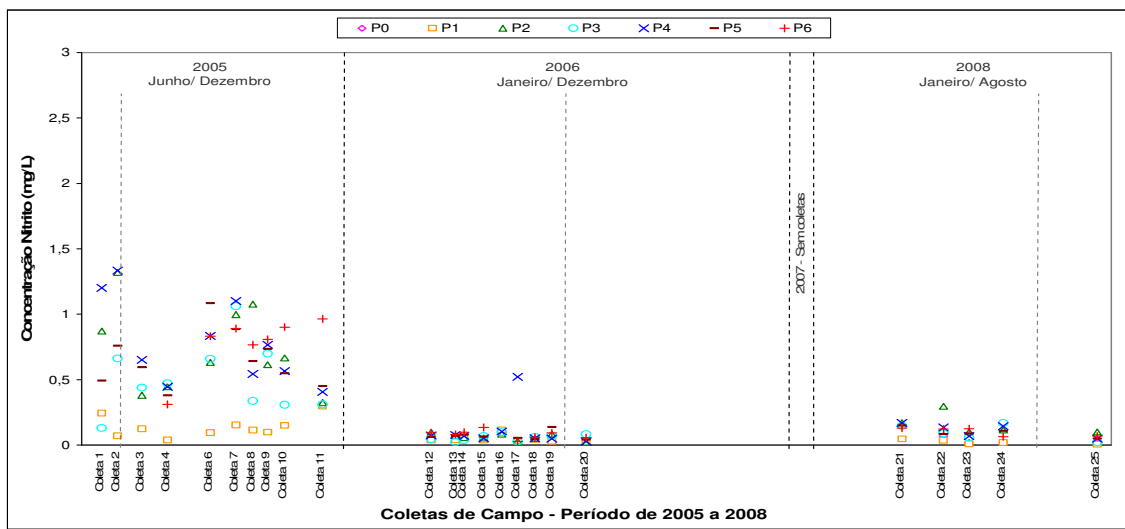


FIGURA 3. 26 - Concentração de nitrito observado no período de 2005 a 2008

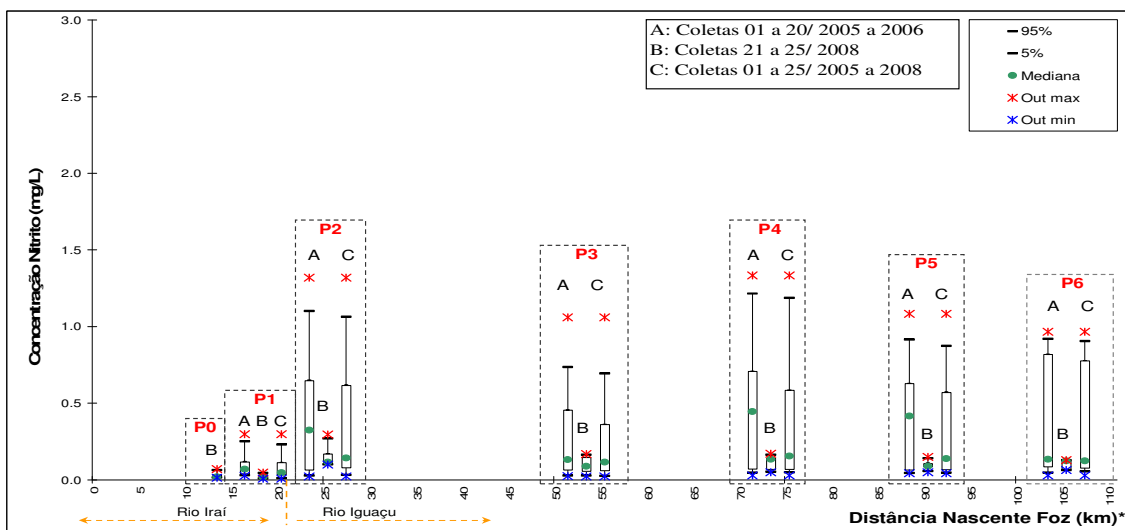


FIGURA 3. 27 - Nitrito: dispersão observada nos pontos de monitoramento

* obs: pontos localizados na mesma seção transversal

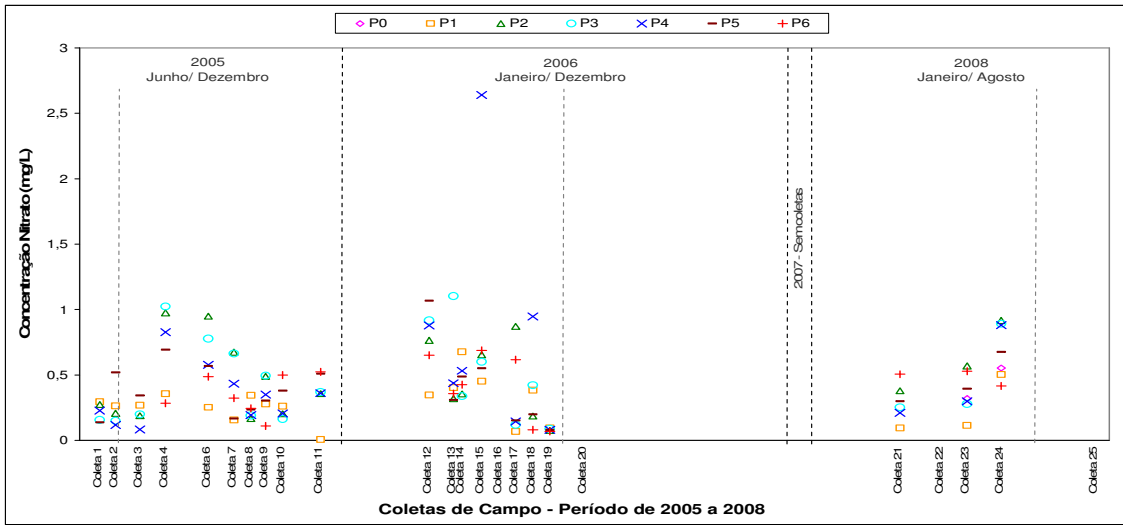


FIGURA 3. 28 - Concentração de nitrato observado no período de 2005 a 2008

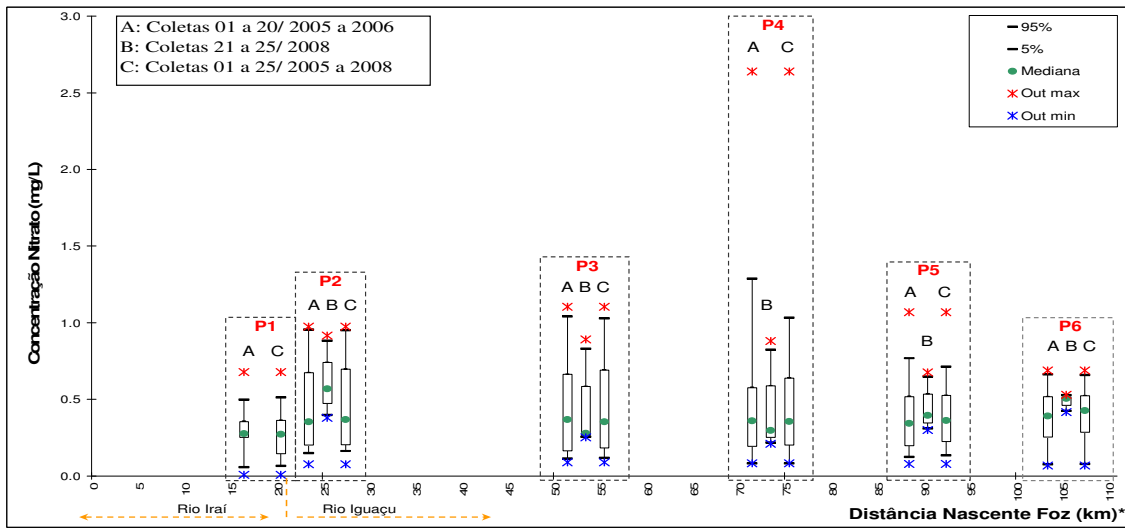


FIGURA 3. 29 - Nitrato: dispersão observada nos pontos de monitoramento

* obs: pontos localizados na mesma seção transversal

Os resultados para todas as formas de nitrogênio analisadas indicaram dados não homogêneos (alto coeficiente de variação). Nitrogênio nas formas amoniacal e orgânica apresentaram correlação linear positiva entre si, com DBO e com a intensidade do espectro sincronizado de fluorescência, S_{298} , conforme apresentado na Figura 3.30. As demais correlações são apresentadas no Apêndice II.

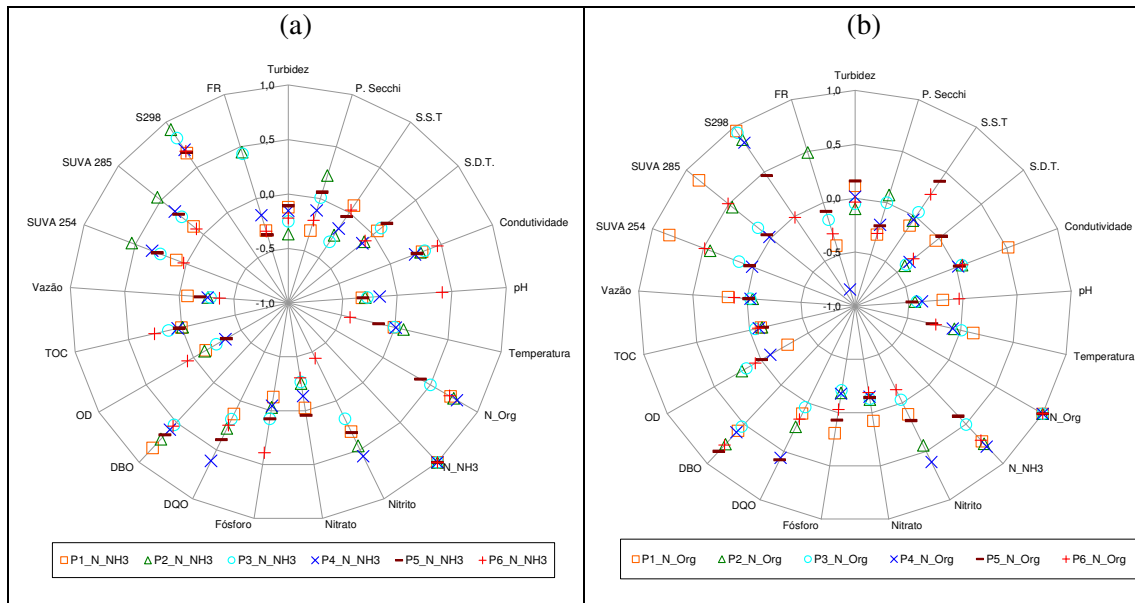


FIGURA 3. 30 – Coeficiente de correlação linear de Pearson entre nitrogênio amoniacal (a) e nitrogênio orgânico (b) com as demais variáveis monitoradas

Na Figura 3.30, os valores do coeficiente de correlação linear de Pearson ($-1 \leq r \leq 1$) são apresentados em eixos radiais, com variação de -1 no ponto central, a + 1 na extremidade. Na Figura 3.30 (a) as correlações foram realizadas entre nitrogênio amoniacal (N_{NH_3}) e as demais variáveis analisadas. Já na Figura 3.30 (b) os resultados são apresentados em termos da correlação linear entre nitrogênio orgânico e as demais variáveis.

3.4.7. FÓSFORO TOTAL

A concentração de fósforo apresentou significativa diferença entre as Estações Olaria e P1 e os demais pontos monitorados. Estes dois pontos monitorados, ao contrário dos demais, drenam uma região com pouco desenvolvimento urbano, com baixos índices de lançamento de esgotos domésticos, o que resulta em baixas concentrações de fósforo total no ambiente aquático. Os perfis de concentração e a dispersão observada nos pontos monitorados são apresentados nas Figuras 3.31 e 3.32.

A frequência dos dados observados com concentração de fósforo total inferior a 0,15 mg/L, classe para ambiente lótico segundo a Resolução CONAMA 357/05, foi superior a 75 % na estação Olaria e de 100% no ponto P1. Já nos demais pontos, apenas 22%, em média, dos dados amostrados foi inferior a 0,15 mg/L. Os dados coletados se mostraram não homogêneos (alto coeficiente de variação), com uma diferença de amplitude entre as coletas realizadas em 2008 e nos anos anteriores (Figura 3.32), sem, no entanto, alterar a mediana e valores extremos dos dados. Apenas nos pontos P3,

P5 e P6 foi observada correlação linear negativa entre a concentração de fósforo total e vazão (Apêndice II).

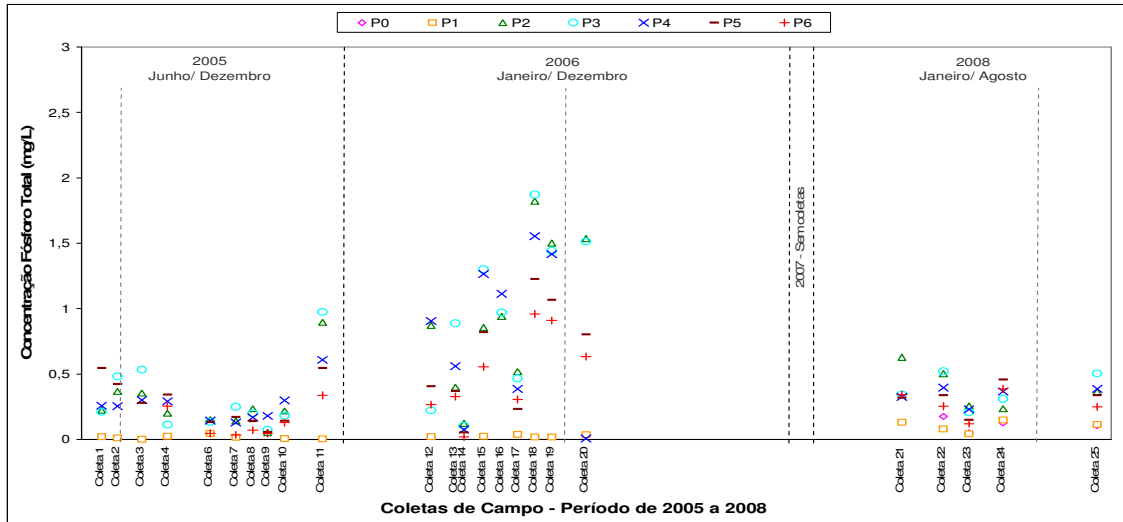


FIGURA 3. 31 - Concentração de fósforo total observado no período de 2005 a 2008

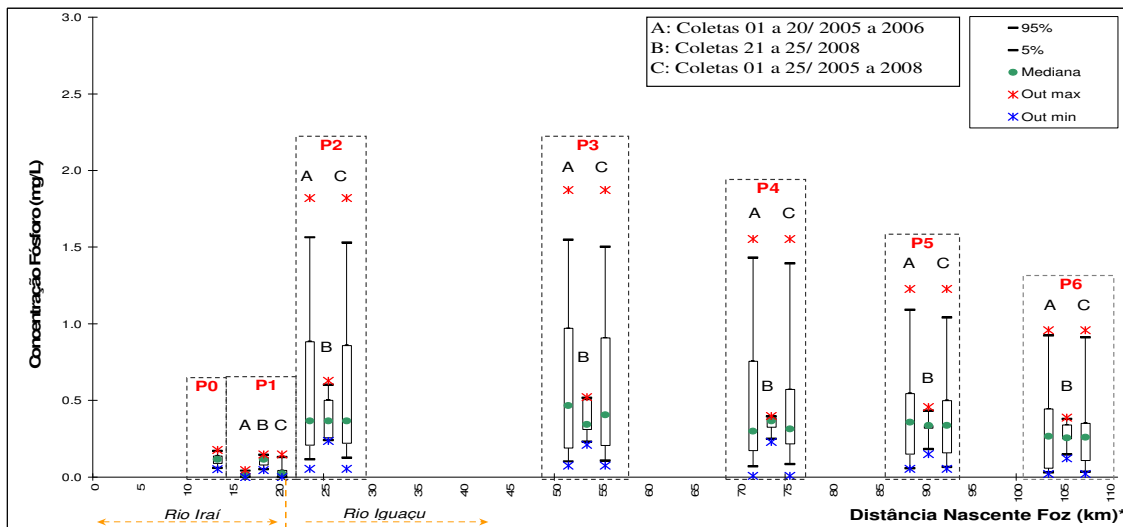


FIGURA 3. 32 – Fósforo Total: Dispersão observada nos pontos de monitoramento

* obs: pontos localizados na mesma seção transversal

3.4.8. CLOROFILA-A

Os ensaios para a determinação da concentração de clorofila-a foram realizados para as coletas 21, 22 e 25, no período de monitoramento do ano de 2008. As concentrações de clorofila-a e fósforo total são apresentados na Tabela 3.5:

TABELA 3. 5 – Concentração de clorofila-a e fósforo total para 3 coletas em 2008

| Coleta | Variável | Olaria | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 | P6 |
|-------------------------|----------------------------|--------|------|------|------|------|------|------|
| Coleta 21 13/03/2008 | Clorofila-a (μ g/L) | - | 0,24 | 0,20 | 0,45 | 0,50 | 0,50 | 0,55 |
| | Fósforo total (μ g/L) | - | 130 | 630 | 340 | 330 | 320 | 340 |
| Coleta 22 16/04/2008 | Clorofila-a (μ g/L) | 0,20 | 0,20 | 0,24 | 0,50 | 0,40 | 1,70 | 0,53 |
| | Fósforo total (μ g/L) | 180 | 80 | 500 | 520 | 400 | 340 | 260 |
| Coleta 25 20/08/2008 | Clorofila-a (μ g/L) | 1,90 | 1,34 | - | - | 0,53 | 0,27 | 0,53 |
| | Fósforo total (μ g/L) | 110 | 120 | 370 | 510 | 400 | 340 | 250 |

No trecho dos rios Iraí e Iguaçú monitorados em 2008 foram encontradas baixas concentrações de clorofila-a, com valores inferiores a 2μ g/L, cinco vezes abaixo do limite máximo estabelecido para Classe 1 pela Resolução CONAMA 357/05. Já para concentração de fósforo total nas respectivas campanhas, exceto para os pontos Olaria e P1, os valores determinados foram superior ao limite máximo de 150μ g/L para Classe 3 segundo a Resolução CONAMA 357/05. Segundo Lamparelli (2004), esta relação entre maiores concentrações de fósforo total e menores concentrações de clorofila – a em ambiente lótico se deve sobretudo à alta relação entre volume de água e região marginal, além de uma maior velocidade de escoamento das águas quando comparados aos ambientes lênticos. Apesar de haver nutriente disponível para ocorrência de um processo de eutrofização, conforme os resultados de fósforo total apresentados na Tabela 3.5, principalmente nos pontos P2 a P6, em rios há outros fatores que limitam a eutrofização, como, por exemplo, a temperatura, a baixa transparência da coluna d'água e a própria circulação da água. Nesses pontos, também foram observados elevados valores de sólidos suspensos totais e de turbidez. Thomaz (2000)¹, citado por Lamparelli (2004), verificou que os valores de clorofila-a, no estudo do reservatório de Corumbá, Mato Grosso, nem sempre apresentam relação linear com a transparência. Esse autor identificou, no caso estudado, que as maiores concentrações de fósforo coincidiram com uma menor transparência da coluna d'água, mas não devido ao aumento da densidade fitoplanctônica, mas à maior concentração do material particulado de origem alóctone. O fósforo, quando adsorvido em material em suspensão, torna-se não disponível para a comunidade planctônica.

¹ THOMAZ, S. M. Considerações sobre monitoramento da qualidade da água em reservatórios. In: Workshop sobre gestão de reservatórios hidrelétricos: monitoramento e avaliação da qualidade ambiental das águas em reservatórios, 1998, Salto Grande, SP. Anais... São Paulo: CESP, 2000, p 13-14.

3.4.9. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

Os perfis da concentração da demanda química de oxigênio e a dispersão observada nos pontos de monitoramento são apresentadas nas Figuras 3.33 e 3.34. A concentração média foi de $25,9 \pm 12,6$ mg/L, variando de $18,9 \pm 11,5$ no P1 (área com pouca atividade antrópica) a $32,7 \pm 13,8$ no P4 (área com atividade antrópica e industrial, localizado após a foz do rio Barigüi). Os resultados, apesar de apresentarem elevado coeficiente de variação (média de 48,6%), se mostraram mais homogêneos que as demais variáveis. Em termos de frequência, mais de 70% dos dados permaneceram na faixa de 20 a 40 mg/L, sem apresentar correlação linear com as demais variáveis monitoradas, conforme apresentado no Apêndice II.

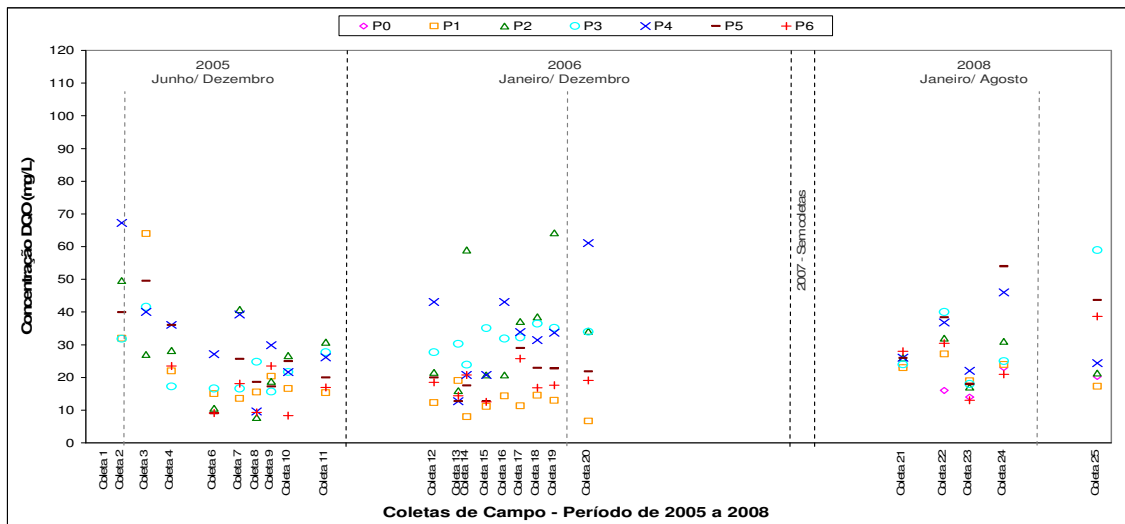


FIGURA 3. 33 – Concentração de DQO observada no período de 2005 a 2008

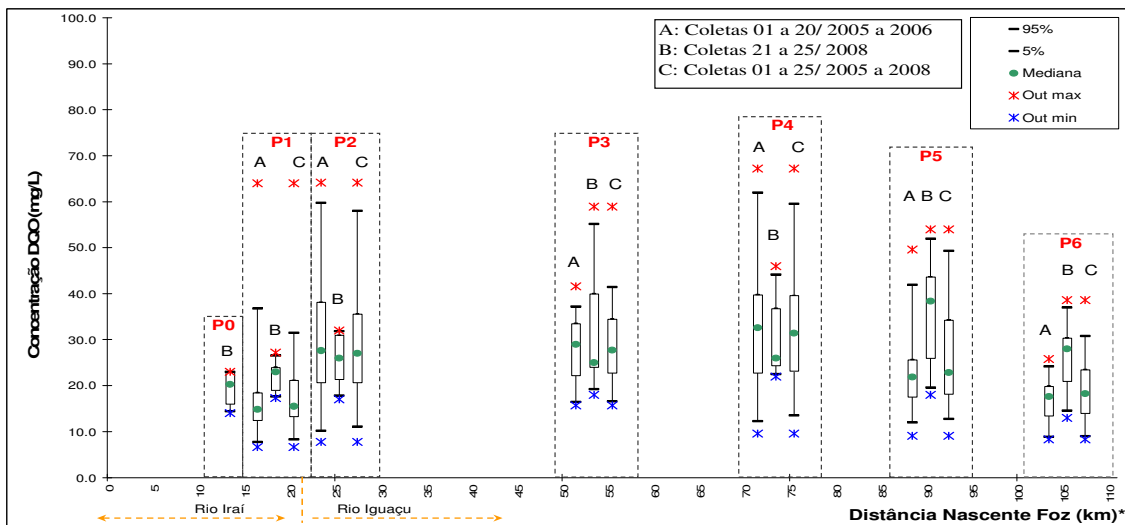


FIGURA 3. 34 - DQO: Dispersão observada nos pontos de monitoramento

* obs: pontos localizados na mesma seção transversal

3.4.10. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO

A DBO é um indicador indireto do potencial de consumo do oxigênio dissolvido para a decomposição da matéria orgânica. É uma variável fundamental na caracterização do grau de poluição de um corpo hídrico. Os perfis da concentração da demanda bioquímica de oxigênio e a dispersão observada nos pontos de monitoramento são apresentadas nas Figuras 3.35 e 3.36.

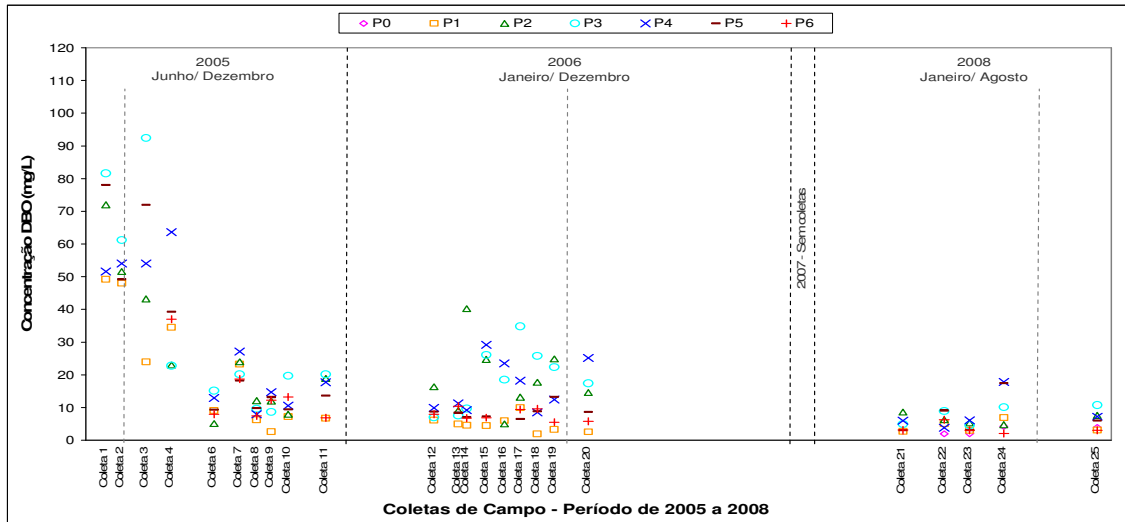


FIGURA 3. 35 – Concentração de DBO observada no período de 2005 a 2008

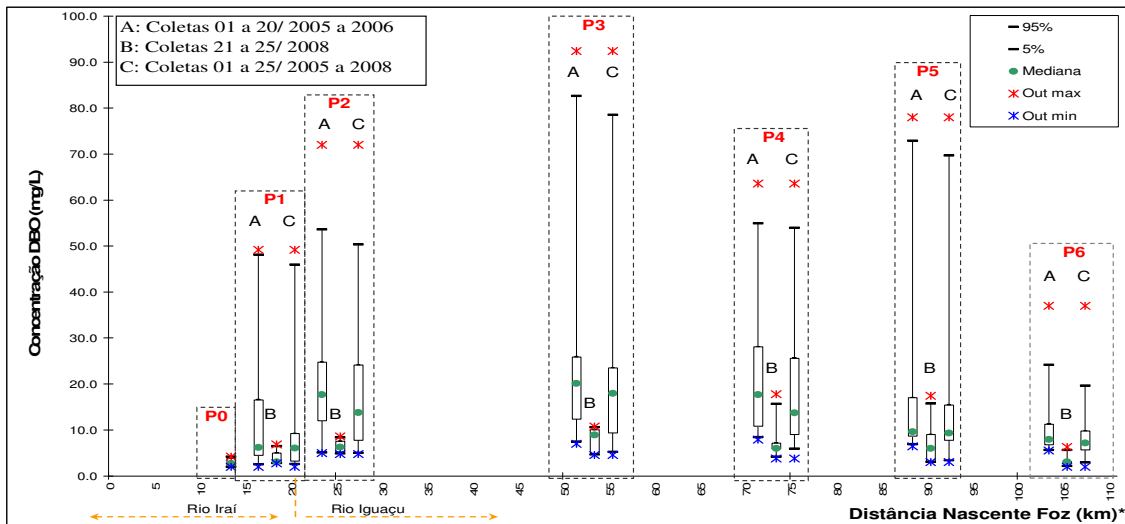


FIGURA 3. 36 - DBO: Dispersão observada nos pontos de monitoramento

* obs: pontos localizados na mesma seção transversal

Os pontos de monitoramento P0 (Estação Olaria), P1 e P6 apresentaram os menores valores de DBO, confirmando o baixo aporte de material orgânicos nos dois primeiros pontos (efluentes domésticos), e indicando condição de diluição e decomposição do material orgânico no ponto P6

(ponto localizado mais a jusante na bacia em estudo). Os resultados apresentaram assimetria positiva (Figura 3.36), com elevado coeficiente de variação, influenciado principalmente pelos dados das quatro primeiras coletas. No período de 2008, a amplitude e magnitude dos dados foi inferior ao período anterior de monitoramento (Figura 3.36), contudo sem provocar grandes alterações na mediana e nos valores extremos, apenas aumentando o intervalo interquartil (1º e 3º quartis).

Em termos de frequência, mais de 60% dos dados observados para os pontos Olaria, P1, P5 e P6 apresentaram concentrações inferiores a 10mg/L, limite máximo para Classe 3 segundo a Resolução CONAMA 357/05. No ponto da estação Olaria, todos os dados, monitorados apenas durante o período de 2008, foram inferiores a 5mg/l, limite máximo para Classe 2 (CONAMA 357/05). Já nos pontos P2, P3 e P5, cujo grau poluição do corpo hídrico é elevado, conforme variáveis apresentadas anteriormente, mais de 65% dos dados observados, em média, apresentaram concentrações superiores a 10 mg/L.

A DBO apresentou correlação linear positiva em todos os pontos de monitoramento com as variáveis nitrogênio amoniacal e nitrogênio orgânico (Figura 3.37), com coeficiente de Pearson igual a 0,82 entre DBO e N_NH₃ no P1 e de 0,85 entre DBO e N_Org no P5,. As demais correlações são apresentadas no Apêndice II.

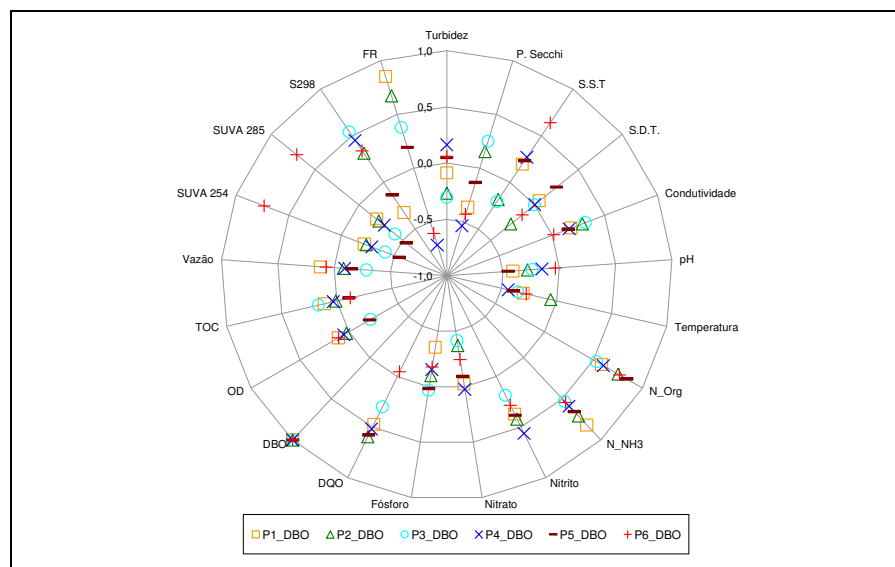


FIGURA 3. 37 – Correlação linear entre DBO e as demais variáveis monitoradas

3.4.11. OXIGÊNIO DISSOLVIDO

Os pontos localizados em áreas menos poluídas (conforme demais variáveis apresentadas anteriormente), Estação Olaria (P0) e P1, apresentaram as melhores condições de concentração de oxigênio dissolvido no ambiente aquático, com valores superiores a 3 mg/L (Figuras 3.38 e 3.39). Os

pontos P2 a P5 apresentaram assimetria positiva (Figura 3.39), indicando uma maior frequência de episódios com baixa concentração de OD, enquanto que os pontos P0, P1 e P6 apresentaram assimetria negativa, com predomínio de eventos com maiores concentrações de OD. No período de monitoramento de 2008, a amplitude das amostras coletadas foi inferior aos demais períodos monitorados (Figura 3.39), contudo sem alterar a mediana dos dados.

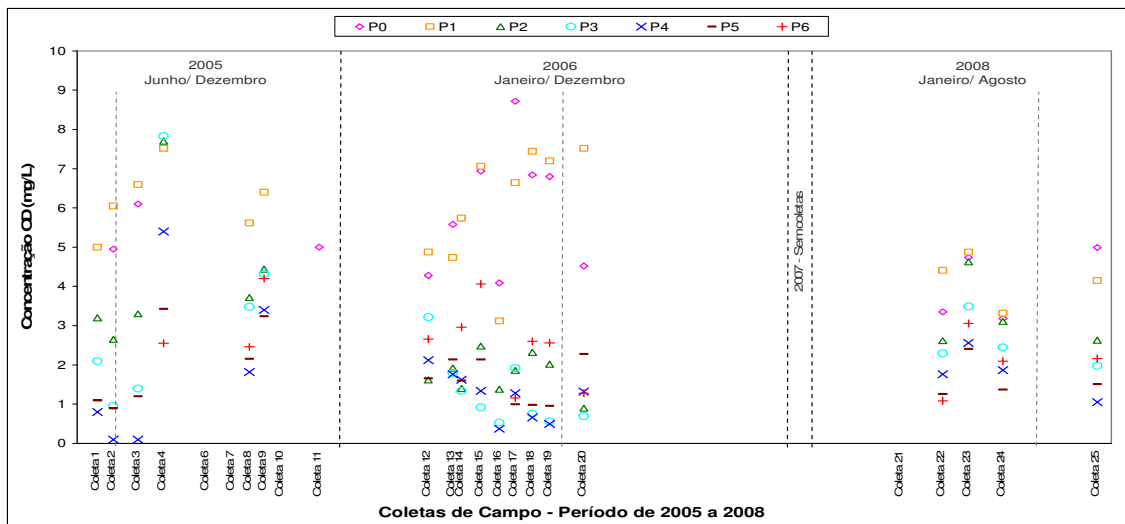


FIGURA 3. 38 – Concentração de oxigênio dissolvido observado no período de 2005 a 2008

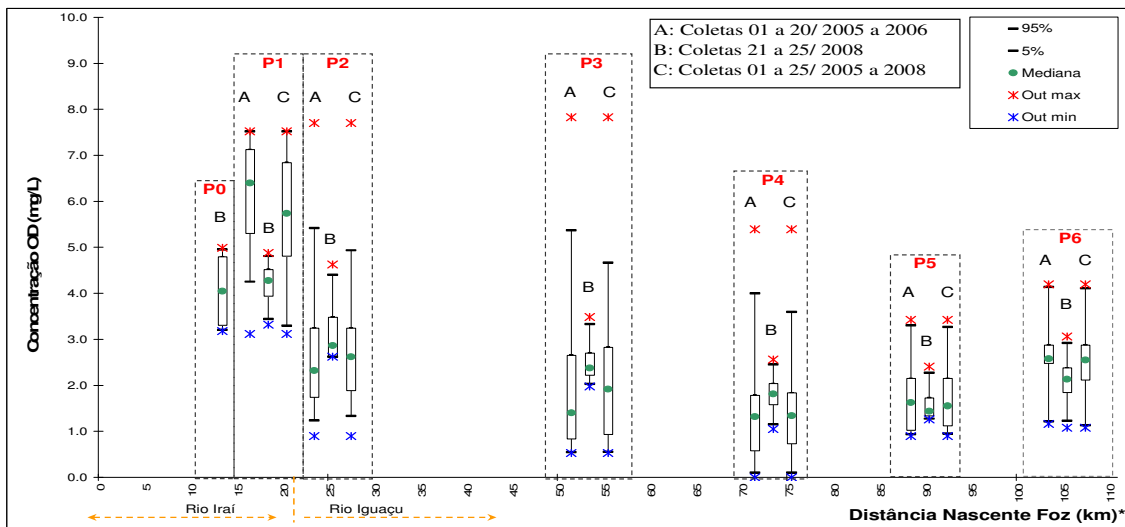


FIGURA 3. 39 - OD: Dispersão observada nos pontos de monitoramento.

* obs: pontos localizados na mesma seção transversal

Os dados de Olaria (P0) e P1 foram mais homogêneos (coeficiente de variação de 27,2% e 24,5%, respectivamente), que os demais pontos (média de 59%). Exceto para os pontos Olaria (P0) e P1, foi observada correlação linear entre concentração de OD e vazão, conforme apresentado no Apêndice II.

De acordo com os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05, os pontos P0 e P1 apresentaram valores, em média, superiores a 5 mg/L, limite mínimo para classe 2. Para os pontos P2, P3 e P6 a média dos valores permaneceu acima do limite da classe 4 (2mg/L), e abaixo deste limite nos pontos P4 e P5, permanecendo fora de classe em 80% e 60% das coletas, respectivamente.

3.4.12. COEFICIENTE DE DESOXIGENAÇÃO CARBONÁCEA – K_1

O coeficiente de desoxigenação carbonácea, K_1 , foi determinado para os pontos de monitoramento P2 e P5, nas **coletas 23, 24 e 25**, conforme procedimento experimental apresentado no item 4.3.2, e calculado pelo Método de Mínimos Quadrados e Método de Fugimoto (item 4.3.5). Os resultados das concentrações de OD e DBO são apresentados nas Tabelas 3.6 e 3.7.

Conforme apresentado, exceto para a **coleta 24** no ponto P2, nas alíquotas puras ou com pouca diluição (**coleta 24**, ponto P5 para volume de amostra de 200 mL), não foi possível concluir o ensaio nos 5 dias de incubação. Nesse período, o consumo de oxigênio dissolvido na amostra foi elevado, atingindo valores nulos ou abaixo do limite de detecção do experimento, indicando a presença de grande quantidade de matéria orgânica, e impossibilitando, desta forma, o cálculo do coeficiente K_1 para essas amostras.

O cálculo do coeficiente K_1 também não foi possível de ser realizado para as **coletas 23 e 25**, no ponto P5, para as alíquotas com pouca diluição (50 e 70 mL), que apresentaram um aumento da concentração de oxigênio dissolvido nas primeiras 48 horas de incubação. Esse aumento na concentração de OD pode estar relacionado ou a erros no procedimento experimental (falha na primeira leitura), ou à ocorrência de produtividade primária. O ensaio foi realizado em duplicata, e para ambas as amostras foi observado o aumento da concentração de OD nas primeiras 48 horas de incubação, o que diminui as chances de erros no procedimento experimental. A produtividade primária (conversão do carbono inorgânico em matéria orgânica) ocorre através da fotossíntese (processo de síntese de moléculas orgânicas de alta energia por organismos autótrofos – algas, plantas e cianobactérias -a partir de dióxido de carbono e água, com liberação de oxigênio, sob condições apropriadas de luminosidade, disponibilidade de nutrientes e temperatura), ou da quimiossíntese (processo de síntese de compostos orgânicos a partir de compostos inorgânicos como amônia, nitrito, enxofre e ferro, na ausência de energia solar, através da ação de bactérias).

Como o local de armazenamento das amostras não permaneceu durante todo o período de incubação na ausência de luz, a água utilizada para a diluição das amostras é rica em nutrientes, a temperatura foi mantida em 20°C e a presença de algas foi identificada através do ensaio de clorofila-a, pode ter ocorrido produtividade primária durante a realização do experimento. As amostras com maiores alíquotas (100 e 140 mL), para as mesmas coletas, indicam baixa concentração de DBO (Tabela 3.7). Assim, nos primeiros dias do ensaio, a produtividade primária pode ter sido superior ao

consumo de oxigênio, proporcionando um aumento na concentração de OD, visto a baixa concentração de matéria orgânica e pouca competição dos microorganismos pelo oxigênio dissolvido (diluição e condições favoráveis de nutrientes). Após 48 horas de incubação, é provável que a baixa competição inicial tenha proporcionado um aumento da população de bactérias, e, desse modo, um aumento da demanda de oxigênio dissolvido, superando a taxa de produção. Nas amostras com maiores alíquotas também pode ter ocorrido produtividade primária, mas em proporções menores que o consumo de oxigênio. A produtividade primária também pode ter ocorrido através de quimiossíntese, já que há a presença tanto de bactérias, como de compostos inorgânicos (amônia e nitrato).

TABELA 3. 6 – Resultados de OD e DBO para o ponto de monitoramento P2

| Coleta | Volume amostra (ml) | Leitura inicial | Concentração de OD | | | | Concentração de DBO | | | | |
|-----------|---------------------|-----------------|--------------------|---------|---------|---------|---------------------|------|-------|------|------|
| | | | 1 ° dia | 2 ° dia | 4 ° dia | 5 ° dia | DBO1 | DBO2 | DBO4 | DBO5 | % |
| Coleta 23 | 50 | 7,4 | 7,05 | 6,9 | 6,2 | 5,7 | 2,1 | 3 | 7,2 | 10,2 | 23,0 |
| | 100 | 7,2 | 6,5 | 6,5 | 5,45 | 5,05 | 2,1 | 2,1 | 5,25 | 6,45 | 29,9 |
| Coleta 24 | 100 | 7,6 | 6,95 | 6,6 | 5,5 | 5 | 1,95 | 3 | 6,3 | 7,8 | 34,2 |
| | 200 | 7,8 | 5,8 | 4,9 | 3,05 | 1,35 | 3 | 4,35 | 7,125 | 9,68 | 82,7 |
| | 300 | 5,9 | 4,9 | 3,5 | 1 | 0,5 | 1 | 2,4 | 4,9 | 5,4 | 91,5 |
| Coleta 25 | 50 | 6,65 | 6,45 | 6,24 | 5,65 | 5,48 | 1,2 | 2,46 | 6 | 7,02 | 17,6 |
| | 100 | 6,1 | 5,54 | 5,31 | 3,85 | 3,76 | 1,68 | 2,37 | 6,75 | 7,02 | 38,4 |
| | 300 | 3,68 | 1,5 | - | - | - | 2,18 | - | - | - | - |

TABELA 3. 7 – Resultados de OD e DBO para o ponto de monitoramento P5

| Coleta | Volume amostra (ml) | Leitura inicial | Concentração de OD | | | | Concentração de DBO | | | | |
|-----------|---------------------|-----------------|--------------------|---------|---------|---------|---------------------|------|-------|-------|------|
| | | | 1 ° dia | 2 ° dia | 4 ° dia | 5 ° dia | DBO1 | DBO2 | DBO4 | DBO5 | % |
| Coleta 23 | 70 | 6,8 | 6,95 | 6,95 | 6,05 | 5,75 | - | - | - | - | - |
| | 140 | 6,4 | 6,3 | 6,25 | 5,55 | 5,5 | 0,21 | 0,32 | 1,82 | 1,93 | 14,1 |
| Coleta 24 | 100 | 6,1 | 5,3 | 4,3 | 2,3 | 1,1 | 2,40 | 6,00 | 10,35 | 14,70 | 81,7 |
| | 200 | 4,2 | 1,9 | 0,75 | - | - | 3,45 | 5,18 | - | - | - |
| | 300 | 1,6 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Coleta 25 | 50 | 6,28 | 6,64 | 6,47 | 6,24 | 5,87 | - | - | - | - | - |
| | 100 | 6,03 | 5,77 | 5,71 | 5,1 | 4,74 | 0,78 | 0,96 | 2,79 | 3,87 | 21,4 |
| | 300 | 3,48 | 2,74 | 2,08 | 0,74 | - | 0,74 | 1,40 | 2,74 | - | - |

Os valores calculados do coeficiente de desoxigenação carbonácea, K_1 , são apresentados nas Tabelas 3.8 e 3.9. Para o ponto de monitoramento P2, os valores situaram-se na faixa de 0,03 a 0,56 d^{-1} , enquanto que para o P5 o valor de K_1 variou de 0,07 a 0,34 d^{-1} . O método dos mínimos quadrados se mostrou mais instável que o método de Fugimoto, resultando em valores negativos de K_1 (coleta 23 e 25 para ambos os pontos) quando da utilização dos dados de DBO sem correção horária. Tanto a instabilidade relacionada à minimização da soma dos quadrados dos resíduos, como o não ajuste dos dados em intervalos regulares (correção horária para intervalos de 24 ± 2 h), podem ter influenciado os resultados, gerando valores inconsistentes de K_1 e da demanda última de oxigênio.

Para os dados de DBO com correção do horário cujo experimento foi realizado, os dois métodos convergiram para um mesmo valor de K_1 . Entre as alíquotas utilizadas com os valores corrigidos de DBO, pode ser observado que os maiores volumes de amostra resultaram em maiores K_1 (Tabela 3.8, **coleta 23**). Nessas amostras, a porcentagem de redução da concentração de oxigênio dissolvido também aumentou proporcional aos volumes de diluição utilizados (Tabela 3.6).

TABELA 3. 8 – Resultados de K_1 para o ponto de monitoramento P2

| Coleta | Volume de amostra (ml) | $K_1 (d^{-1})$ - DBO observada | | $K_1 (d^{-1})$ - DBO corrigida | |
|-----------|------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|
| | | Método dos Mínimos | Método de Fugimoto | Método dos Mínimos | Método de Fugimoto |
| | | Quadrados | | Quadrados | |
| Coleta 23 | 50 | -0,09 | -0,14 | 0,05 | 0,05 |
| | 100 | -0,07 | -0,04 | 0,07 | 0,07 |
| Coleta 24 | 100 | 0,04 | 0,03 | 0,09 | 0,09 |
| | 200 | 0,22 | 0,17 | 0,34 | 0,33 |
| | 300 | 0,16 | 0,35 | 0,56 | 0,53 |
| Coleta 25 | 50 | -0,02 | 0,08 | 0,04 | 0,04 |
| | 100 | 0 | 0,18 | 0,11 | 0,11 |
| | 300 | - | - | - | - |

TABELA 3. 9 – Resultados de K_1 para o ponto de monitoramento P5

| Coleta | Volume de amostra (ml) | $K_1 (d^{-1})$ - DBO observada | | $K_1 (d^{-1})$ - DBO corrigida | |
|-----------|------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|
| | | Método dos Mínimos | Método de Fugimoto | Método dos Mínimos | Método de Fugimoto |
| | | Quadrados | | Quadrados | |
| Coleta 23 | 70 | - | - | - | - |
| | 140 | -0,12 | 0,14 | 0,03 | 0,03 |
| Coleta 24 | 100 | 0,07 | 0,16 | 0,34 | 0,33 |
| | 200 | - | - | - | - |
| | 300 | - | - | - | - |
| Coleta 25 | 50 | - | - | - | - |
| | 100 | -0,44 | -0,11 | 0,02 | 0,05 |
| | 300 | - | - | - | - |

3.4.13. COEFICIENTE DE REAERAÇÃO – K_2

O coeficiente de reaeração, K_2 , foi determinado para os pontos de monitoramento P0 (Estação Olaria), P2, P3, P4, P5 e P6, conforme cálculo apresentado no item 4.3.6. Os resultados para as cinco equações avaliadas são apresentados na Figura 3.40.

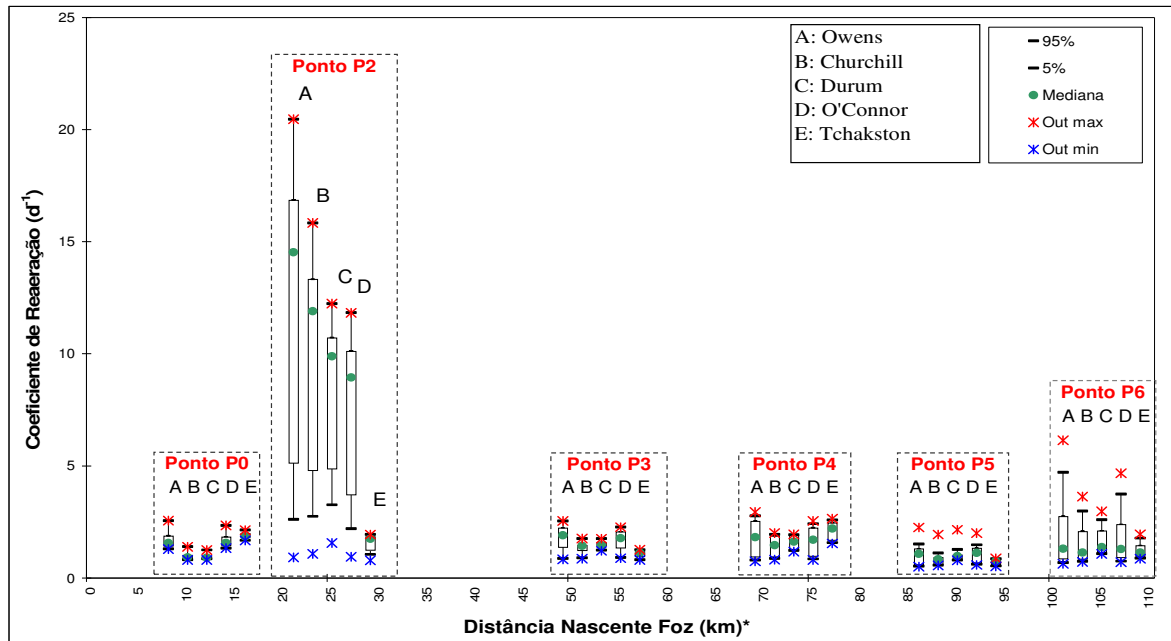


FIGURA 3. 40 – Variação do coeficiente de reaeração, K_2 , período de 2005 a 2008

* obs: pontos localizados na mesma seção transversal (P0 = 15 km, P2 = 25 km, P3 = 53 km, P4 = 73 km, P5 = 90 km e P6 = 106 km)

A equação de Thackston e Krenkel, que possui a maior faixa de aplicação dentre as equações avaliadas (profundidade entre 0,01 e 7,38 m, velocidade de escoamento entre 0,06 e 1,52 m/s, e declividade do canal entre $2,7 \cdot 10^{-1}$ e $2,04 \cdot 10^{-2}$ m/m), apresentou as menores amplitudes, independente das características dos pontos monitorados, indicando baixa sensibilidade desta equação para eventos extremos (alta ou baixa vazão, por exemplo). Para as equações que possuem uma formulação dependente apenas da profundidade do canal e da velocidade de escoamento (Owens *et al.* – 1964, Churchill *et al.* – 1962, Langbien e Durum – 1967, O'Connor e Dobbins- 1958, citados por Brown e Barnwell, 1985), foi observada uma maior variação apenas no ponto de monitoramento P2. Na Estação Olaria (P0), mesmo com um menor fluxo de água, a seção transversal não favorece ao processo de reaeração (baixa largura do leito, com aumento da profundidade da coluna d'água). Nos demais pontos, fatores como a menor velocidade de escoamento e o aumento da profundidade da coluna d'água diminuem o processo de reaeração. O perfil da seção transversal de cada ponto monitorado é apresentado no Apêndice III.

O ponto P2, localizado a jusante da foz do rio Atuba, recebe uma grande quantidade de efluentes domésticos e apresenta, diante disto, uma condição precária da qualidade da água. No entanto, as características do local indicam que a reaeração é favorável nesse trecho do rio. Os níveis de oxigênio dissolvido (Figura 3.38) também indicam que mesmo na presença de grande quantidade de matéria orgânica, e, conseqüentemente, grande demanda de oxigênio no processo de degradação, a reposição do oxigênio na coluna d'água é mais significativo que nos demais trechos monitorados do rio Iguaçú.

3.4.14. CARBONO ORGÂNICO

A determinação do teor de carbono orgânico foi realizada com dois diferentes procedimentos. Nas campanhas de 2005 e 2006, as amostras não foram previamente filtradas, resultando, teoricamente, na concentração de carbono orgânico total. Contudo, esses resultados podem não ser representativos, visto as especificações do equipamento, que requer um tratamento preliminar nas amostras para análise de carbono orgânico total. Nas campanhas realizadas em 2008, as amostras foram previamente filtradas, resultando, portanto, na concentração de carbono orgânico dissolvido. Os resultados para ambos os períodos são apresentados na Figura 3.41.

No período de monitoramento de 2008, exceto para a coleta 21, em que a fração orgânica prevaleceu em todos os pontos, nos pontos P2 a P6 a fração inorgânica do carbono dissolvido foi superior à fração concentração do carbono orgânico dissolvido. Para esse mesmo período de coletas, a concentração média de COD foi de $6,87 \pm 1,8$ mg/L e $9,31 \pm 5,76$ mg/L nos pontos Olaria e P4, respectivamente. Não foram encontradas correlações lineares entre COD e as demais variáveis analisadas (Apêndice II).

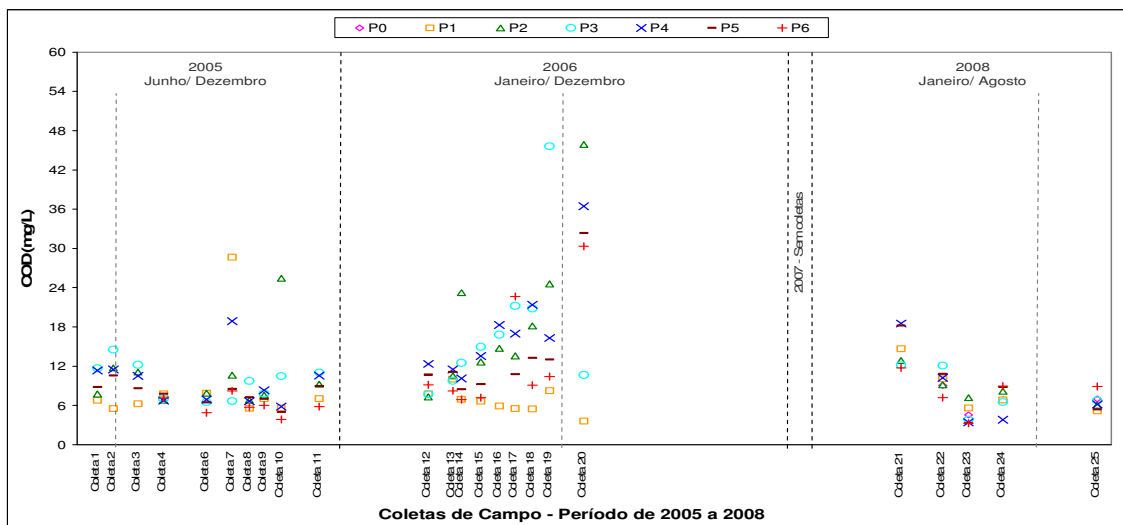


FIGURA 3. 41 - Concentração de carbono orgânico observado no período de 2005 a 2008

3.4.15. ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA VISÍVEL E DE FLUORESCÊNCIA

A espectroscopia na região do ultravioleta visível foi utilizada para caracterizar a composição estrutural do carbono orgânico dissolvido e identificar suas possíveis fontes em 7 pontos de monitoramento no período de março a agosto de 2008 (5 coletas). Os espectros de absorção para comprimento de onda de emissão de 254 nm foram normalizados em termos das respectivas

concentrações de COD (mg/L) e do caminho óptico (m), resultando na absorvidade (SUVA), conforme Westerhoff e Anning (2000). Os espectros de absorvidade, Figuras 3.42 a 3.45, foram semelhantes aos espectros de ambientes com presença de esgotos, cuja absorção de energia é menor que em ambientes onde predomina fonte alóctone pedogênica (material oriundo de solo e plantas superiores) de carbono orgânico (Westerhoff e Anning, 2000; Pons *et al.*, 2004). Os espectros do ponto P6, localizado mais a jusante na área de estudo, apresentaram a menor diferença entre as coletas realizadas, indicando pouca influência tanto de sazonalidade, como dos demais pontos de monitoramento e suas respectivas áreas de contribuição.

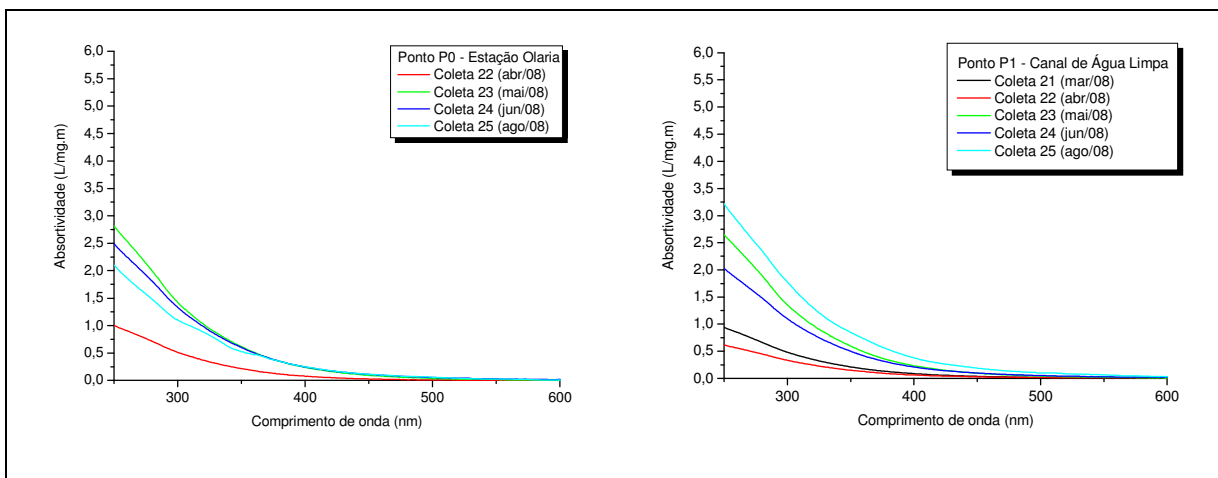


FIGURA 3. 42– Espectro de absorvidade para os pontos de monitoramento Olaria (P0) e P1

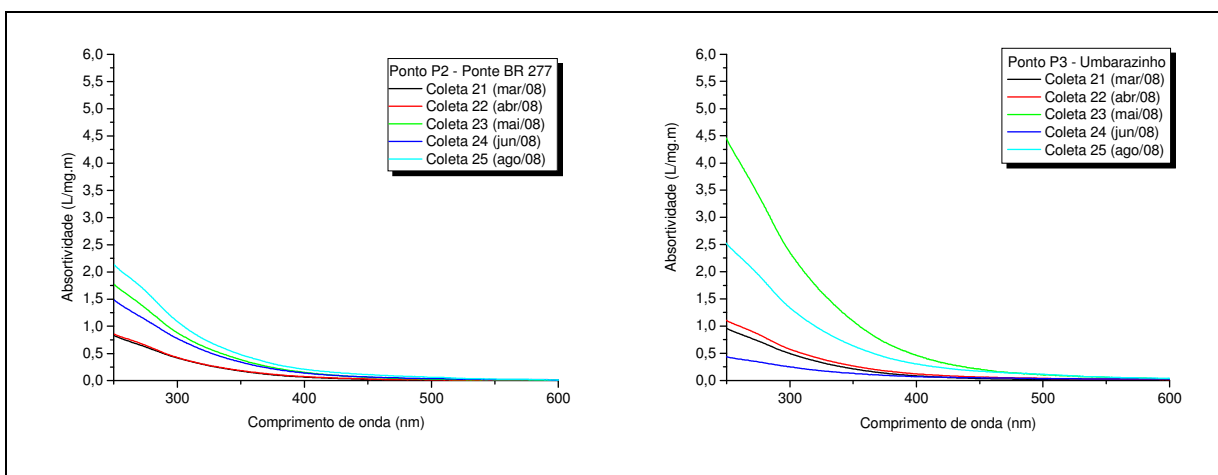


FIGURA 3. 43 – Espectro de absorvidade para os pontos de monitoramento P2 e P3

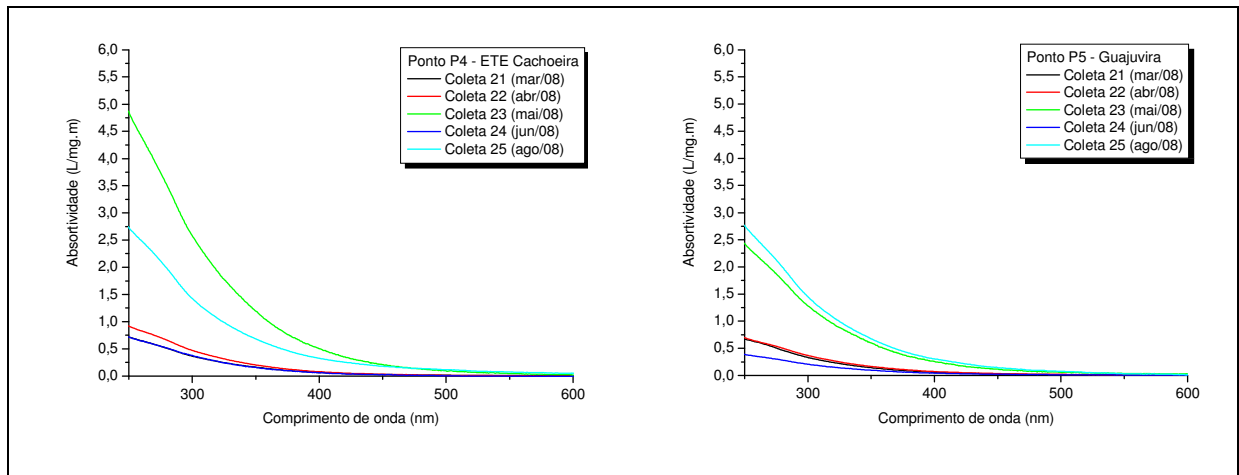


FIGURA 3. 44– Espectro de absorptividade para os pontos de monitoramento P4 e P5

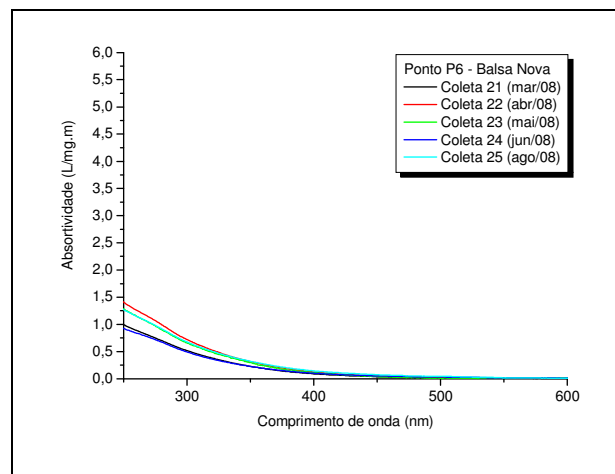


FIGURA 3. 45– Espectro de absorptividade para o ponto de monitoramento P6

Segundo Westerhoft e Anning (2000), valores de $SUVA_{254}$ próximos de 1,2 L/mg.m são característicos da presença de esgotos (atividade bacteriana), enquanto valores próximos de 4,4 L/mg.m indicam fonte alóctone (ácidos fúlvicos). Rostan e Cellot (1995) indicam a razão entre a absorvância no comprimento de onda de 285 nm e o COD para caracterizar a composição do COD. Valores de A_{285}/COD inferiores a 10 L/g indicam a presença de matéria orgânica lábil, e valores próximos de 20 L/g indicam matéria orgânica alóctone (ácidos fúlvicos).

Os valores médios de $SUVA_{254}$ e A_{285}/COD (Tabela 3.10) indicam uma provável mistura de fonte autóctone (resultado da atividade biológica no ambiente) e alóctone na composição da matéria orgânica dissolvida. Quando os valores de $SUVA_{254}$ são baixos, pode ser um indicativo de que a matéria orgânica dissolvida pode ser proveniente também da atividade antrópica (alóctone), como efluentes domésticos, os quais apresentam dissolução de carbono orgânico que apresenta baixa absorção na região do UV, diminuindo assim tanto a razão $SUVA_{254}$, quanto A_{285}/COD . De acordo

com estudo de Ma, Allen e Yin (2001), os efluentes são compostos formados principalmente de substâncias com grupos funcionais alifáticos, com baixa concentração de substâncias húmicas dissolvidas. Musikavong e Wattanachira (2007) complementam ainda que os valores de $SUVA_{254}$ tendem a aumentar devido aos processos biológicos envolvidos nos processos que envolvem o tratamento de efluentes (p. ex. lagoas aeróbias), aumentando de valores próximos de 1,2 L/mg.m em amostras de efluentes sem tratamento, para valores próximos de 1,8 L/mg.m em amostras de efluentes tratados. Segundo os autores, a atividade biológica tende a remover a fração não sensível à emissão de UV, ou seja, a mais lábil que não absorve na região do UV-Vis, diminuindo o COD e mantendo a absorvância.

TABELA 3. 10 - Média (em negrito) \pm desvio padrão das relações entre absorvância, intensidade de fluorescência e carbono orgânico dissolvido (COD)

| Ponto | COD | SUVA ₂₅₄ | A ₂₈₅ /COD | Fonte provável |
|---------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Olaria | 6,87 $\pm 1,85$ | 2,01 $\pm 0,76$ | 13,94 $\pm 5,26$ | autóctone/ alóctone antrópico |
| P1 | 8,47 $\pm 3,95$ | 1,82 $\pm 1,06$ | 12,74 $\pm 7,52$ | autóctone/ alóctone antrópico |
| P2 | 8,68 $\pm 2,61$ | 1,36 $\pm 0,55$ | 9,26 $\pm 3,81$ | autóctone/ alóctone antrópico |
| P3 | 8,27 $\pm 3,70$ | 1,81 $\pm 1,56$ | 12,66 $\pm 10,87$ | autóctone/ alóctone antrópico |
| P4 | 8,42 $\pm 6,27$ | 1,91 $\pm 1,74$ | 13,31 $\pm 12,24$ | autóctone/ alóctone antrópico |
| P5 | 9,31 $\pm 5,76$ | 1,33 $\pm 1,07$ | 9,28 $\pm 7,50$ | autóctone/ alóctone antrópico |
| P6 | 8,01 $\pm 3,10$ | 1,13 $\pm 0,20$ | 7,79 $\pm 1,33$ | autóctone/ alóctone antrópico |

COD: concentração de carbono orgânico dissolvido (mg/L); $SUVA_{254}$: absorvância em L/mg.m; A_{285}/COD : absorvância em L/g.

Nos pontos P3 e P4, o alto desvio padrão (Tabela 3.10), bem como os elevados valores médios de $SUVA_{254}$ e A_{285}/COD foram influenciados pelos resultados da **coleta 23**, realizada em maio de 2008. Nessa coleta, os resultados indicam fonte alóctone de matéria orgânica, ou seja, carbono orgânico pedogênico, com valores de $SUVA_{254}$ iguais a 4,26 e 4,66 L/mg.m e de A_{285}/COD iguais a 29,75 e 36,66 L/g, respectivamente nos pontos P3 e P4. A precipitação acumulada nos 7 dias anteriores à coleta foi, em média², de 57 mm, indicando uma possível contribuição de substâncias húmicas provenientes de material terrestre (solo e plantas), através do escoamento superficial. As condições observadas no dia da coleta, com presença significativa de macrófitas, confirmam a hipótese

² Dados de precipitação das estações telemétricas de Olaria (cód. 02549087), Umbarazinho (02549124), ETE Araucária (02549116) e Balsa Nova (02549122).

de presença de material proveniente de escoamento superficial, bem como de inundação de planícies. Complementarmente, pelos espectros de absorvidade (Figuras 3.43 e 3.45) é possível verificar que existe diferença entre o COD no período amostrado (pontos P3 e P4), cujo grau de absorvidade atingiu os valores mais elevados na coleta em questão.

Com a razão E4/E6, calculada nos comprimentos de onda de 465 e 665 nm, e indicada por Senesi (1989) e Chen (2002) por ser inversamente proporcional ao grau de aromaticidade dos compostos orgânicos, ao tamanho da partícula e ao peso molecular, não foi possível definir uma relação com a natureza das substâncias húmicas. Segundo Senesi (1989), valores < 5,00 são indicativos de ácidos húmicos e entre 6,00 e 8,50 para ácidos fúlvicos, mas segundo Peuravuori e Pihlaja (1997), Ma, Allen e Yin (2001), e em resultados do estudo de Villa (2005), em águas superficiais a razão E4/E6 não apresenta resultados satisfatórios, sendo mais recomendada para estudos com solos.

Com as razões E2/E3 (Peuravuori e Pihlaja, 1997), calculada nos comprimentos de onda de 250 e 365 nm, e E3/E4 (Artiger *et al.*, 2000), calculada nos comprimentos de onda de 300 e 400 nm, também não foi possível estabelecer uma relação entre o carbono orgânico dissolvido e a natureza das substâncias húmicas. Essas duas razões são inversamente proporcionais ao grau de aromaticidade, humificação e peso molecular, e são utilizadas, comumente, para a caracterização de ácidos húmicos e fúlvicos. Diferentemente das pesquisas envolvendo a extração de substâncias húmicas e fúlvicas de diversos ambientes aquáticos (Senesi 1989; Peuravuori e Pihlaja, 1997; Westerhoff e Anning, 2000; Artiger *et al.*, 2000, entre outros), no presente estudo, a análise de outros parâmetros de qualidade de água (por exemplo, nitrogênio amoniacal, DBO e OD), juntamente com as características de uso e ocupação da Bacia do Alto Iguaçu, obtidas através de matrizes de fontes de poluição (Porto *et al.*, 2007), apontam para uma forte influência de efluentes domésticos, o que pode ter interferido nas análises das razões de absorvidade.

Para caracterizar a fonte de matéria orgânica, Westerhoff e Anning (2000) consideram a razão das intensidades de fluorescência de emissão nos comprimentos de onda de 450 e 500 nm ($FR = \lambda_{450} / \lambda_{500}$), com excitação de 370 nm, como fonte autóctone para valores de FR superiores a 1,8, e alóctone para valores inferiores a 1,5. Os valores de FR (Tabela 3.11) das amostras de água dos pontos P2 (FR = 1,80 ± 0,09), P3 (FR = 1,80 ± 0,08), P4 (FR = 1,83 ± 0,09) e P5 (FR = 1,79 ± 0,1) indicam que predomina COD autóctone ou COD formado por compostos que não apresentam emissão de fluorescência nesta região e com esta excitação, como substâncias orgânicas dissolvidas em efluentes domésticos. Já as amostras dos pontos Olaria (FR = 1,56 ± 0,09), P1 (FR = 1,67 ± 0,23) e P6 (FR = 1,70 ± 0,05) apresentaram valores intermediários de FR, que indicam uma provável mistura de COD de fonte pedogênica (substâncias húmicas, alóctone) e de produtividade primária (fonte autóctone) ou influência antrópica (efluentes, alóctone) (Azevedo, 2008). Os picos S₂₉₈ e S₄₈₀ (Tabela 3.11) são referentes aos espectros sincronizados e estão relacionados à produtividade primária e/ou

esgotos (S₂₉₈) e substâncias mais complexas, como substâncias húmicas (S₄₈₀) (Ahmad e Reynolds, 1995; Ma, Allen e Yin, 2001; Peuravuori *et al.*, 2002).

O aumento da razão FR (Tabela 3.11) é proveniente ao aumento de despejos domésticos, pois como trata-se de um sistema lótico a tendência é que a produtividade seja pequena, e considerando que ocorre o aumento de FR com o aumento do COD, principalmente nos pontos mais críticos e que apresentam uma maior influência deste tipo de efluente. Pela análise do comprimento de onda do pico (IF_{370/450}) nos espectros de fluorescência ($\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$), normalizados pelo COD, Tabela 3.11, e pelas Figuras 3.46 a 3.52, observa-se que na maioria das campanhas, a banda da curvatura do pico predominou na região inferior a 450 nm, indicando pouca influência de matéria orgânica alóctone, conforme Westerhoft e Anning (2000), que classificam a banda entre carbono orgânico alóctone pedogênico, para pico do espectro maior que 450 nm e carbono orgânico autóctone, para pico inferior a 450 nm. Nos espectros de fluorescência para excitação de 314 nm, conforme estudo de Frimmel (1998), que também classifica o comprimento padrão $\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$ como a emissão máxima de substâncias húmicas naturais, os picos do espectro situaram-se em comprimentos de onda inferiores a 450 nm, confirmando a pouca influência de matéria orgânica alóctone pedogênica.

TABELA 3. 11 - Média (em negrito) \pm desvio padrão das relações entre absorvância, intensidade de fluorescência e carbono orgânico dissolvido (COD)

| Ponto | COD | FR | IF370 | S298 | S480 | Fonte provável |
|--------|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--|
| Olaria | 6,87 | 1,56 | 62,19 | 7,41 | 5,31 | autóctone/ alóctone antrópico e pedogênico |
| | $\pm 1,85$ | $\pm 0,09$ | $\pm 13,85$ | $\pm 2,24$ | $\pm 1,11$ | |
| P1 | 8,47 | 1,67 | 57,42 | 12,06 | 4,24 | autóctone/ alóctone antrópico e pedogênico |
| | $\pm 3,95$ | $\pm 0,23$ | $\pm 22,05$ | $\pm 18,51$ | $\pm 2,40$ | |
| P2 | 8,68 | 1,80 | 68,08 | 9,67 | 3,96 | autóctone/ alóctone antrópico (esgotos) |
| | $\pm 2,61$ | $\pm 0,09$ | $\pm 16,90$ | $\pm 8,48$ | $\pm 0,94$ | |
| P3 | 8,27 | 1,80 | 64,78 | 11,23 | 5,54 | autóctone/ alóctone antrópico (esgotos) |
| | $\pm 3,70$ | $\pm 0,08$ | $\pm 49,07$ | $\pm 6,98$ | $\pm 2,94$ | |
| P4 | 8,42 | 1,83 | 91,84 | 14,88 | 6,00 | autóctone/ alóctone antrópico (esgotos) |
| | $\pm 6,27$ | $\pm 0,09$ | $\pm 48,89$ | $\pm 6,25$ | $\pm 3,09$ | |
| P5 | 9,31 | 1,79 | 81,84 | 11,73 | 4,81 | autóctone/ alóctone antrópico (esgotos) |
| | $\pm 5,76$ | $\pm 0,10$ | $\pm 53,45$ | $\pm 5,06$ | $\pm 3,04$ | |
| P6 | 8,01 | 1,70 | 76,55 | 8,74 | 4,22 | autóctone/ alóctone antrópico e pedogênico |
| | $\pm 3,10$ | $\pm 0,05$ | $\pm 45,38$ | $\pm 2,23$ | $\pm 1,90$ | |

COD: concentração de carbono orgânico dissolvido (mg/L); FR: razão entre as intensidades de fluorescência emitidas nos comprimentos de onda de 450 e 500 nm, com excitação de 370 nm; IF_{370/450}: intensidade de fluorescência emitida em 450 nm, com excitação de 370 nm; S₂₉₈: intensidade de fluorescência emitida em 298 nm (espectro sincronizado, $\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$); S₄₈₀: intensidade de fluorescência emitida em 480 nm (espectro sincronizado, $\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$).

Nas Figuras 3.47 a 3.51 é possível identificar uma diferença na curvatura do espectro para a **coleta 25**, para excitação de 314 nm. Compostos com estruturas moleculares mais simples necessitam de maiores energias para sua excitação, e, portanto, são mais facilmente identificados em menores comprimentos de onda. Dessa maneira, e levando em consideração os picos identificados nos espectros sincronizados (Figuras 3.53 a 3.57), essa diferença pode ser um indicativo da presença de algum composto com poucos anéis aromáticos, e cuja concentração foi maior no P1, com progressiva diminuição até o P6.

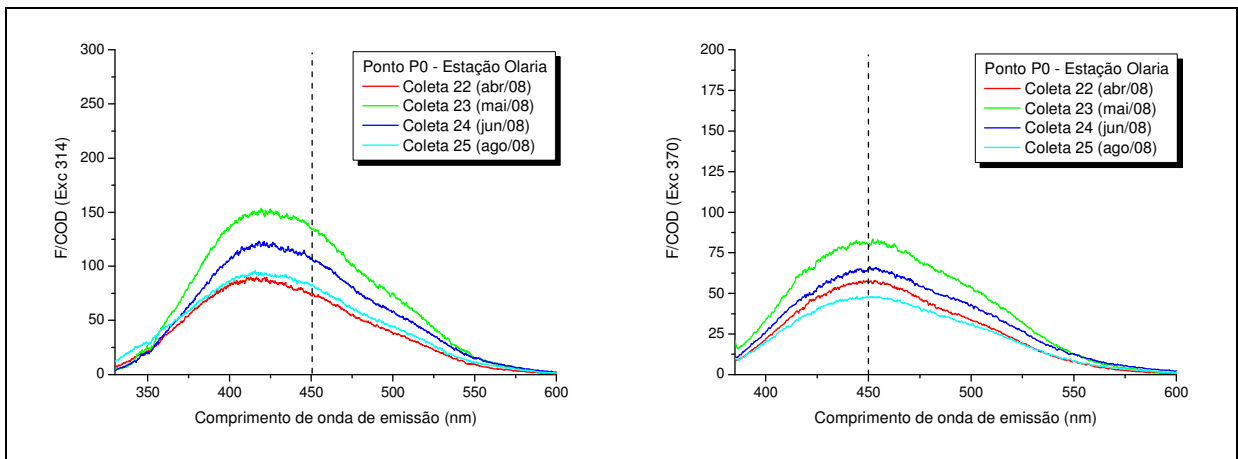


FIGURA 3. 46 - Espectros de fluorescência, 314 e 370 nm de excitação, Estação de Olaria

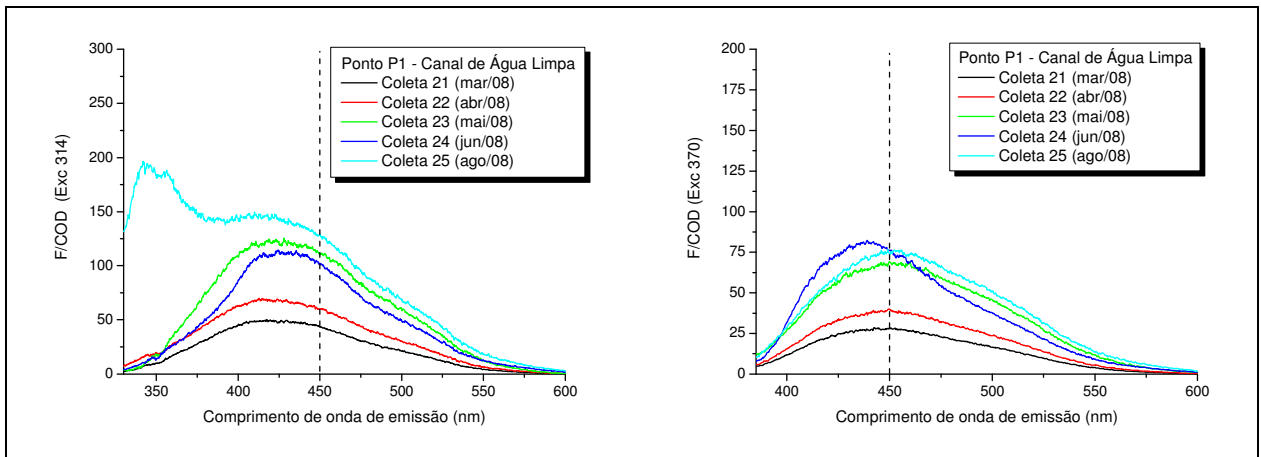


FIGURA 3. 47 - Espectros de fluorescência, 314 e 370 nm de excitação, ponto P1

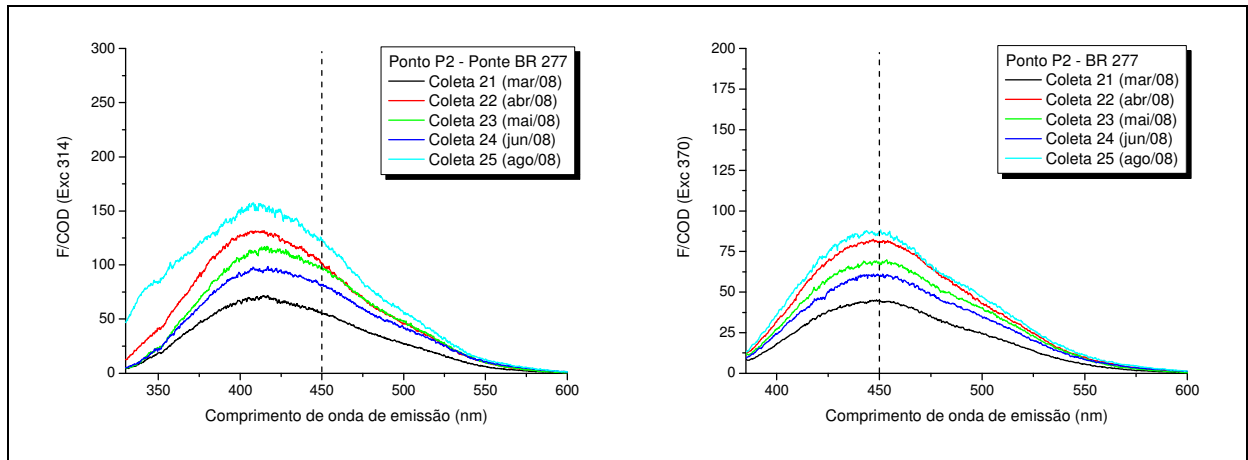


FIGURA 3. 48 - Espectros de fluorescência, 314 e 370 nm de excitação, ponto P2

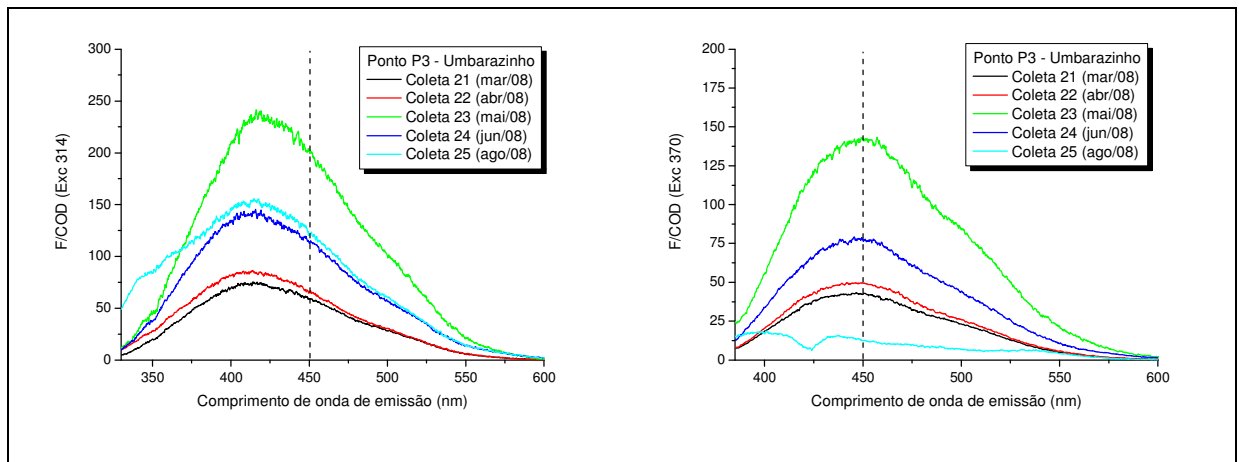


FIGURA 3. 49 - Espectros de fluorescência, 314 e 370 nm de excitação, ponto P3

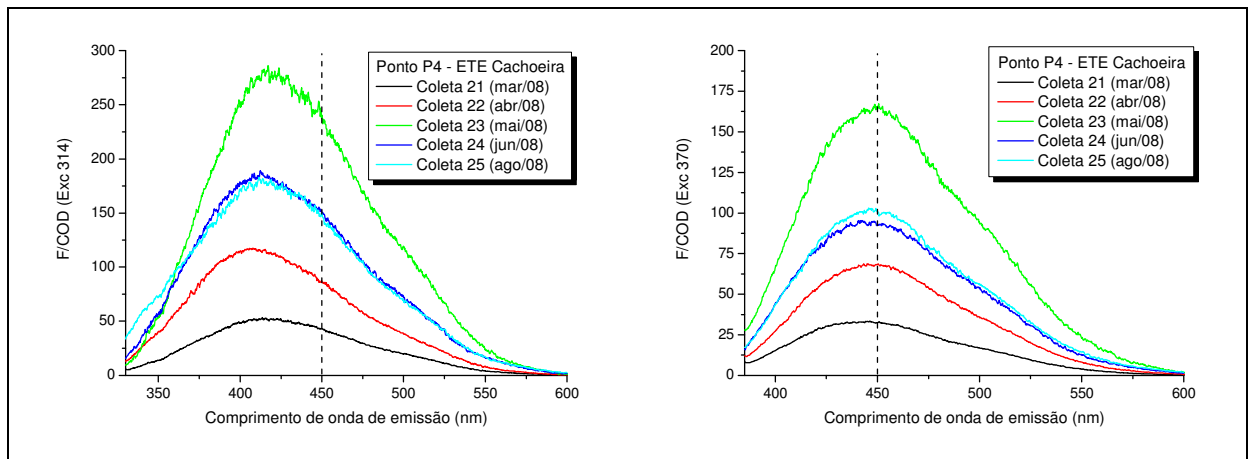


FIGURA 3. 50 - Espectros de fluorescência, 314 e 370 nm de excitação, ponto P4

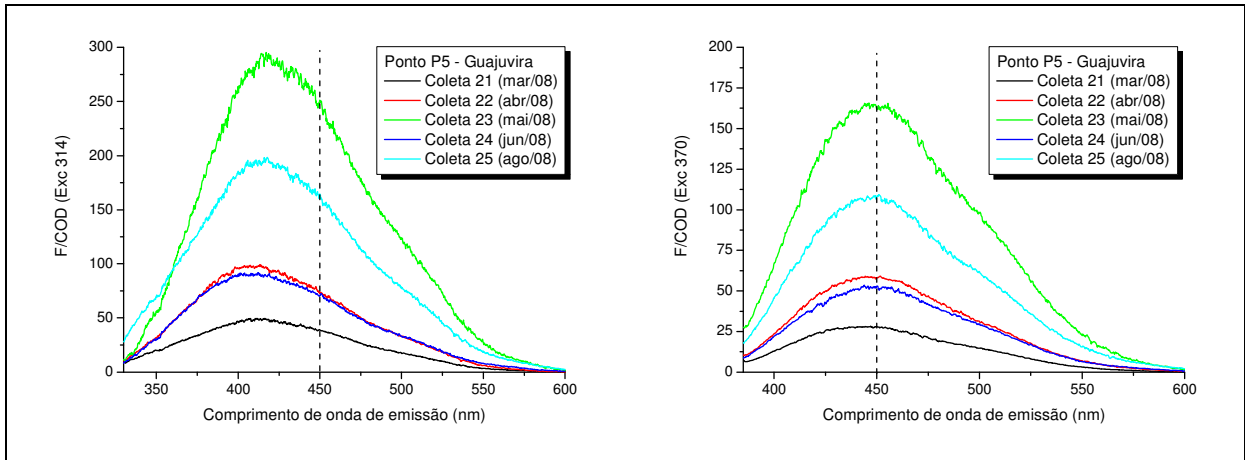


FIGURA 3. 51 - Espectros de fluorescência, 314 e 370 nm de excitação, ponto P5

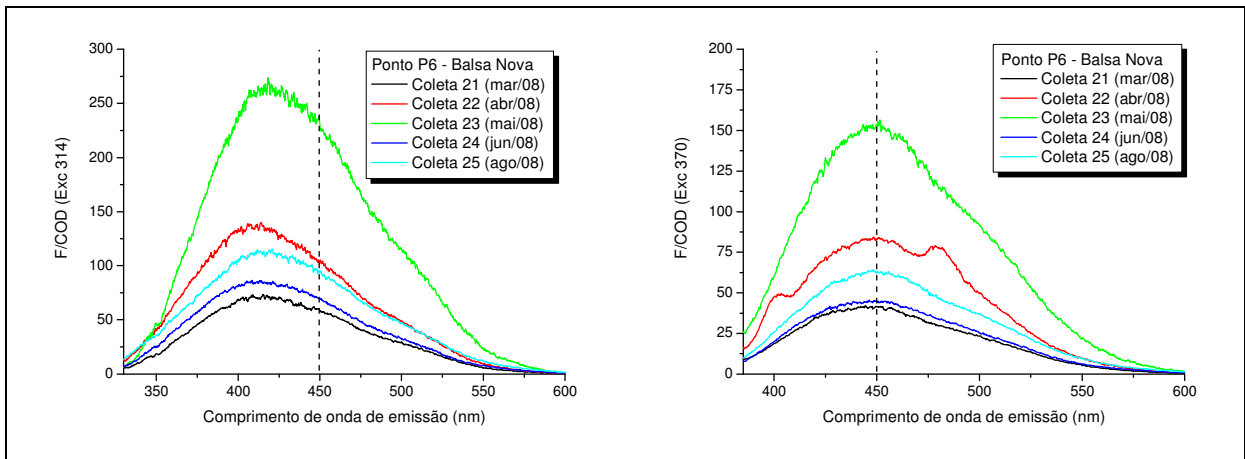


FIGURA 3. 52 - Espectros de fluorescência, 314 e 370 nm de excitação, ponto P6

Autores como Frimmel (1998), Sierra *et al.* (2005), Oliveira *et al.* (2006) e Azevedo *et al.* (2008) demonstraram em seus estudos uma boa correlação entre COD e absorvância e COD e a intensidade de fluorescência emitida. Na figura 3.53 são apresentadas as relações entre COD absorvância e entre COD e intensidade de fluorescência (excitação em 370 nm), considerando todas as amostras ($n = 34$). Entre COD e intensidade de fluorescência pode ser observada correlação linear nos dados amostrados ($r = -0,7293$), o mesmo não ocorrendo entre COD e absorvância ($r = 0,0187$).

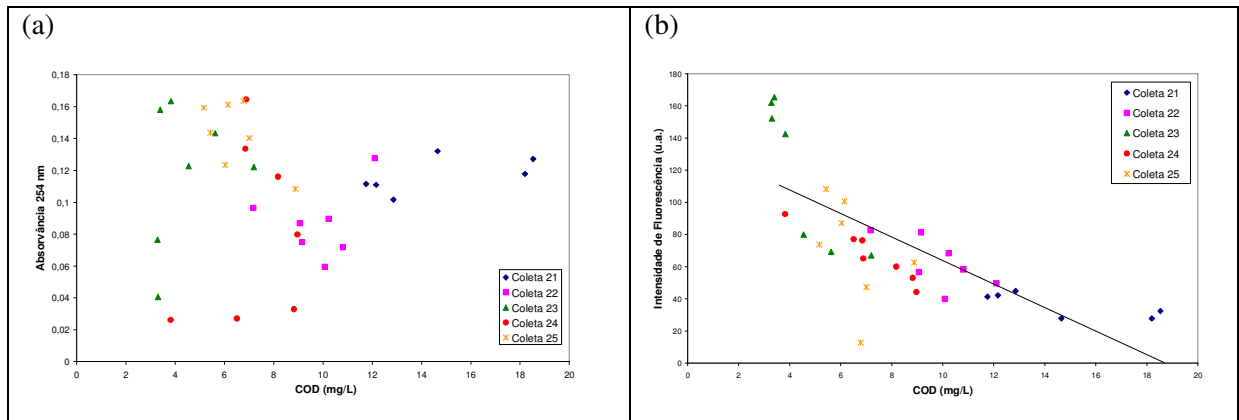


FIGURA 3. 53 – Correlação entre COD e absorvância (254 nm), e correlação entre COD e intensidade de fluorescência (excitação/emissão = 370/450 nm), considerando todos os pontos amostrados no período de março a agosto de 2008

A Figura 3.53 (a) indica que o COD não é proveniente de fonte alóctone pedogênica (substâncias húmicas), pois a absorvância em 254 nm aumenta com o aumento da concentração de substâncias húmicas dissolvidas, indicando assim, que o material dissolvido ou é proveniente de esgoto (alóctone) ou da produtividade primária (autóctone). Na Figura 3.53 (b), a diminuição da intensidade de fluorescência em função do COD indica duas hipóteses: ou aumento de substâncias húmicas dissolvidas, a qual diminui a intensidade de fluorescência; ou aumento de COD que não emite fluorescência nesta região, como COD proveniente de esgotos. Considerando Azevedo *et al.* (2006), as substâncias húmicas apresentam intensidade de fluorescência linear como o COD até a concentração de 25 mg/L, ou seja, na faixa obtida na Figura 3.53 (b) o sinal deveria ser linear se o aumento do carbono orgânico tivesse sido proveniente do aumento de substâncias húmicas. As concentrações de clorofila-a no ambiente estudado foram baixas, o que indica pouca influência de COD de origem autóctone (produtividade primária). Já as altas concentrações de amônia (média de $4,23 \pm 3,03$ mg/L no P2 e $3,94 \pm 1,96$ mg/L no P6) e de fósforo (média de $0,40 \pm 0,17$ mg/L no P2 e $0,27 \pm 0,10$ mg/L no P6) no período de 2008 confirmam a hipótese de COD proveniente de esgotos, principalmente nos pontos de monitoramento P2 a P6. Ainda, nesses pontos de monitoramento, a absorvância em 254 apresentou correlação linear entre turbidez ($r=-0,5616$) e nitrato ($r=-0,6403$).

Senesi (1989), Peuravuori *et al.* (2002) e Chen *et al.* (2003) também utilizam o espectro sincronizado de fluorescência para estudar o COD. Os picos para as substâncias húmicas geralmente situam-se próximo de 450 nm para os ácidos fúlvicos, e entre 465 e 500 nm para ácidos húmicos. Peuravuori *et al.* (2002) consideram o pico entre 270 e 370 nm, centralizado em $\lambda_{ex} / \lambda_{em}$ em torno de 280/298 nm, como proveniente da emissão de fluorescência de aminoácidos aromáticos ou ácidos voláteis, contendo estruturas alifáticas com ligações conjugadas. Ahmad e Reynolds (1995) e Ma, Allen e Yin (2001) consideram que picos nessa região são característicos de esgotos domésticos. Os resultados da espectroscopia de fluorescência sincronizada são apresentados nas Figuras 3.54 a 3.57.

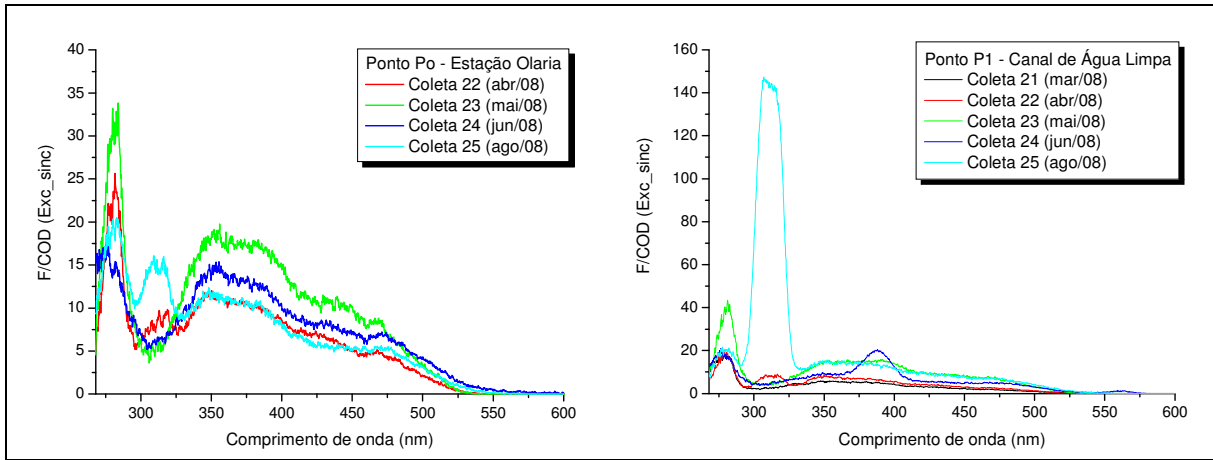


FIGURA 3. 54 – Espectro sincronizado, Estação Olaria e P1

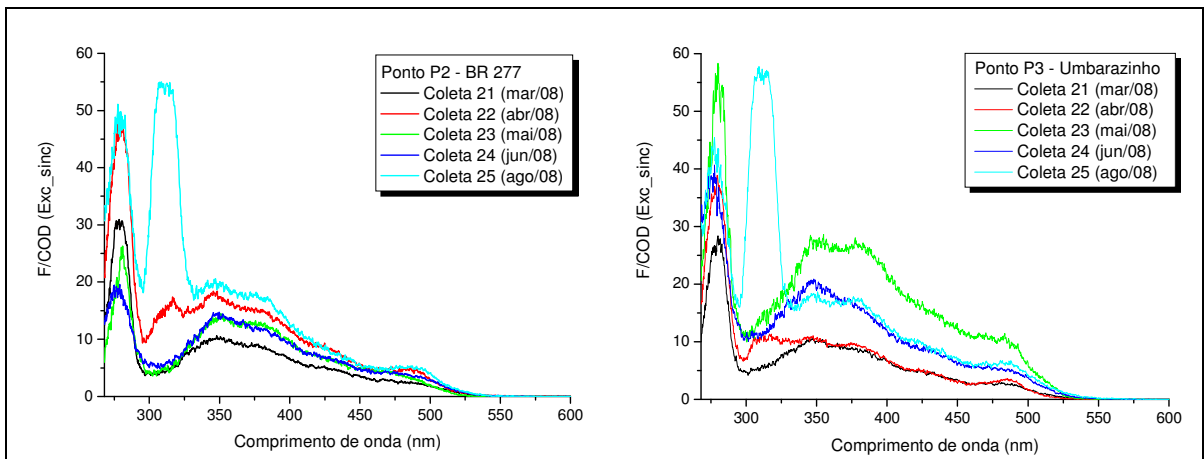


FIGURA 3. 55 - Espectro sincronizado, pontos de monitoramento P2 e P3

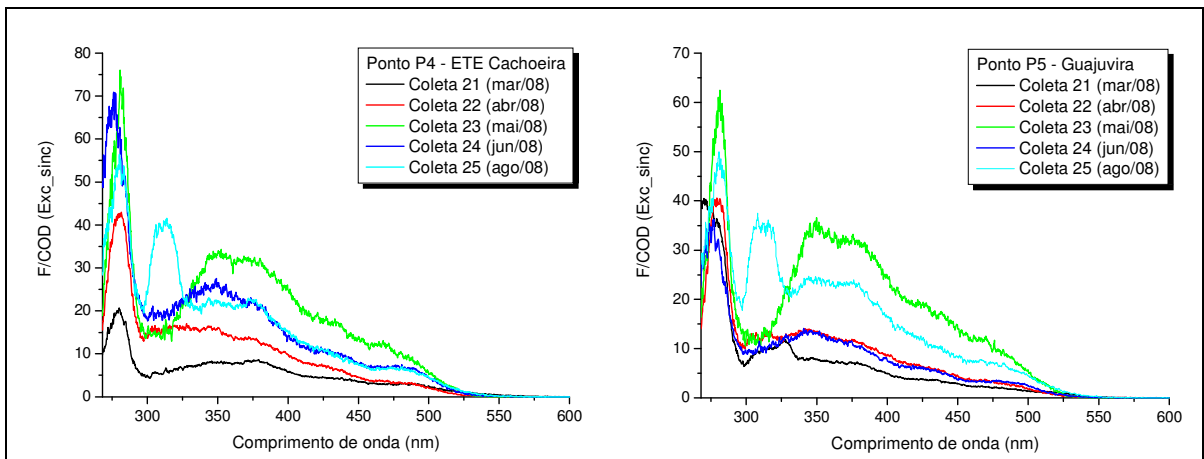


FIGURA 3. 56 - Espectro sincronizado, pontos de monitoramento P4 e P5

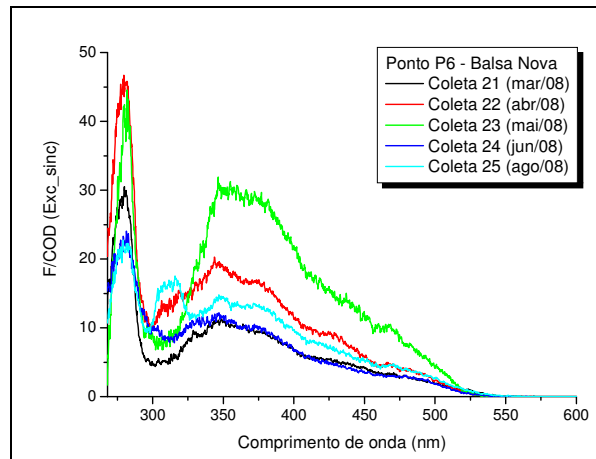


FIGURA 3. 57 - Espectro sincronizado, ponto de monitoramento P6

No presente estudo, de acordo com as Figuras 3.54 a 3.57, e Tabela 3.11, foi possível identificar picos acentuados na região de 280-298 nm, indicando a influência de efluentes domésticos. A emissão em S_{298} apresentou correlação linear com nitrogênio amoniacal ($r=0,7718$), nitrogênio orgânico ($r=0,6585$) e condutividade ($r=0,7615$) para os pontos de monitoramento P2 a P6, confirmando a presença de esgoto e a influência deste no carbono orgânico dissolvido. Na **coleta 25**, realizada em 20 de agosto de 2008, assim como nos espectros de fluorescência de excitação de 314 nm (Figuras 3.47 a 3.51), é possível identificar picos acentuados no espectro sincronizado entre os comprimentos de onda de 300 e 330 nm (Figuras 3.54 a 3.57), com valor máximo no ponto P1, e progressiva diminuição até o último ponto de monitoramento (P6), sugerindo a presença de algum composto com forte emissão no intervalo de comprimento de onda apresentado.

3.5 SÍNTESE DO CAPÍTULO

A correlação linear entre os resultados de turbidez, profundidade secchi, vazão e sólidos (dissolvidos e suspensos), indicam uma forte influência de esgotos domésticos no ambiente estudado. Tanto o transporte de material alóctone (escoamento superficial), sólidos provenientes de esgotos, como a eventual ressuspensão do lodo de fundo contribuem para a redução da transparência, influenciando, portanto, a condição de trofia dos ambientes aquáticos.

No que se refere à presença de sólidos, tanto a fração dissolvida e suspensa apresentaram valores elevados, com predomínio da fração dissolvida não volátil, indicando a presença de compostos inorgânicos. A presença de sólidos suspensos pode contribuir também para a diminuição dos níveis de

oxigênio dissolvido, uma vez que o conteúdo orgânico presente nos sólidos é passível de decomposição.

Foi observada uma grande diferença nos perfis de condutividade, em que os pontos Olaria e P1 apresentam valores 80% menores que nos demais pontos monitorados. O perfil observado pode estar associado às características das estações Olaria e P1, que se diferenciam das demais principalmente pela baixa ocupação antrópica das áreas de drenagem, e, conseqüentemente, pouca influência de efluentes domésticos. Os pontos P2 a P6, cuja concentração de sólidos dissolvidos foi superior às obtidas nas estações Olaria e P1, também apresentaram valores elevados de condutividade.

As relações $SUVA_{285}$, A_{285}/COD e FR indicam diferenças existentes no carbono orgânico dissolvido no ambiente estudado, com uma provável mistura de fonte autóctone de matéria orgânica (produtividade primária, através da ação de bactérias e algas) e de matéria orgânica alóctone proveniente de atividade antrópica (efluentes domésticos). Nos pontos Olaria, P1 e P6, a relação obtida com a razão de fluorescência (FR) indica uma provável mistura de COD de fonte alóctone pedogênica (substâncias húmicas provenientes de solos e plantas através de escoamento superficial) e antrópica (efluentes), e de fontes autóctones (produtividade primária). A hipótese de fonte pedogênica do COD pode ser descartada com as relações entre COD e A_{285} , pois a absorvância em 254 nm aumenta com o aumento da concentração de substâncias húmicas dissolvidas, perfil este não encontrado nas amostras analisadas, indicando assim, que o material dissolvido ou é proveniente de esgoto (alóctone antrópica) ou de produtividade primária (autóctone). Como no ambiente estudado foram encontradas baixas concentrações de clorofila-a, a atividade primária também é baixa, não sendo, portanto, a produtividade primária a principal fonte de carbono orgânico. As altas concentrações de nitrogênio na forma de amônia e de fósforo total confirmam a hipótese de COD proveniente de esgotos (fonte alóctone antrópica).

A presença de esgotos domésticos também fica evidente pelos níveis de DBO, nitrogênio amoniacal e OD. Adicionalmente, a determinação do coeficiente de desoxigenação carbonácea confirma a ocorrência de atividade biológica no meio, com a decomposição da matéria orgânica e redução dos níveis de oxigênio dissolvido. Com relação ao nitrogênio amoniacal, este prevalece em relação às formas orgânica, nitrito e nitrato nos pontos de monitoramento com maior ocupação antrópica, e, conseqüentemente, maiores índices de lançamento de esgoto (tratado e/ou sem tratamento).

Os pontos localizados no trecho intermediário dos 107 km estudados do rio Iguaçu encontram-se na situação mais crítica de qualidade de água, tendo em vista que nesse trecho estão os afluentes cujas áreas de drenagem cobrem boa parte da cidade de Curitiba e região metropolitana. Ainda, a condição de pouca vazão (rios de cabeceira) contribui para a baixa diluição dos poluentes, cenário este que apresenta melhoria nos pontos localizados mais a jusante da área de estudo, Estação Guajuvia (P5) e Estação Balsa Nova (P6), localizados, respectivamente, a 91 e 106 quilômetros da nascente do rio Iraí.

Em relação aos ensaios laboratoriais, em algumas coletas os valores determinados das variáveis de qualidade de água não foram adequados aos limites de detecção dos métodos selecionados. A concentração de sólidos suspensos e dissolvidos ultrapassou a faixa de detecção de 200 mg/L de resíduo. DBO apresentou valores abaixo do limite de detecção do método, de 2 mgO₂/L, indicando que nessas amostras não houve redução suficiente do consumo de oxigênio dissolvido no período de incubação. A concentração de DQO ficou acima do limite do método adotado, 50 mg/L, em 7 coletas. Nitrogênio das formas de nitrito e nitrato também apresentaram valores superiores aos métodos utilizados (limite de 1,0 mg/L). Para fósforo total e nitrogênio amoniacal, algumas coletas apresentaram valores inferiores ao limite de detecção dos métodos utilizados (respectivamente 0,01 mg/L e 5 mg/L). Nos pontos de monitoramento da Estação Olaria (P0) e P1, todas as amostras de nitrogênio amoniacal não foram adequadas ao método utilizado, permanecendo abaixo do limite de detecção.



Lançamento do efluente da Estação de Tratamento de Esgoto Atuba Sul no rio Atuba, afluente do rio Iguaçu. No detalhe, homem coletando areia no leito do rio. Fevereiro/2009.

Capítulo 4

Modelagem da Qualidade da Água – Uma Análise Crítica

“As simple as possible, but not simpler.”

Albert Einstein

Físico alemão, 1879/ 1955

A modelagem consiste em representar, de maneira simplificada, diferentes sistemas e interações que ocorrem na realidade, através de hipóteses estabelecidas sobre a estrutura ou sobre o comportamento de um meio físico. É realizada com base em dois componentes básicos: equações para representar o escoamento, e equações de transporte de massa, que retratam a variação da concentração da variável de qualidade de água. Nesse contexto, o conhecimento da capacidade de autodepuração do corpo receptor, assim como do processo de sedimentação e da retirada de massa do poluente no sistema é importante para se entender a dinâmica da poluição no ambiente aquático.

Em termos do processo de implementação dos instrumentos de gestão de recursos hídricos, a simulação da qualidade da água deve ser entendida como uma importante etapa de apoio. Nesse contexto, um modelo matemático de qualidade da água é uma ferramenta metodológica básica, pois permite identificar o comportamento atual da dinâmica de diferentes constituintes no corpo hídrico, bem como avaliar os diferentes impactos em termos de melhoria de qualidade ambiental (Porto *et al.*, 2007).

Diversos pesquisadores desenvolveram ou aperfeiçoaram modelos de simulação da qualidade da água nas últimas décadas, principalmente no que diz respeito às variáveis OD e DBO. O modelo de Streeter-Phelps, datado de 1925, que propõe um decaimento de primeira ordem para a DBO e para o OD, foi a representação pioneira desta combinação de processos. Os modelos mais recentes, entre eles o QUAL2E (Brown e Barnwell, 1987), possibilitam a simulação de mais variáveis, com detalhamento dos processos físicos, químicos e biológicos que interagem no corpo hídrico.

Contudo, a utilização tanto de modelos mais complexos, como demasiadamente simplificados, requer cuidados e muita fundamentação teórica. Nos últimos anos, pouco tem se dedicado a um estudo mais aprofundado, e pode-se estar desprezando frações importantes do consumo do oxigênio dissolvido ao se simular apenas a contribuição da matéria orgânica, usualmente OD e DBO (Bäumle, 2005; Rodrigues, 2005; Palmieri, 2006; Knapik, 2006, Porto *et al.*, 2007). A inserção de contribuições de nitrogênio, fósforo e algas pode influenciar na tomada de decisões, principalmente quando da implementação de metas progressivas de melhoria da qualidade de água, que requerem um bom diagnóstico da condição atual. Contudo, estudos que abordem tais aspectos não estão devidamente relatados na literatura nacional. Segundo Chapra (1997), limitar-se a estudar o problema da forma tradicional é como enxergar apenas o que se pode alcançar e considerar que somente essa parcela é significativa. Em gestão de recursos hídricos essa forma de visão merece ser reavaliada.

Neste capítulo, é realizada uma análise crítica da modelagem da qualidade da água através da abordagem do modelo QUAL2E (Brown e Barnwell, 1987). Numa primeira parte, são apresentadas as considerações a respeito da discretização espacial e hidráulica do modelo, com as características gerais de simulação, bem como as simplificações e as limitações computacionais. Em seguida, são detalhados os conceitos relativos à modelagem do oxigênio dissolvido, nitrogênio e fósforo. A modelagem da matéria orgânica em termos de DBO é apresentada juntamente com as considerações a respeito da cinética do oxigênio dissolvido, uma vez que o consumo de oxigênio durante a decomposição da matéria orgânica é um dos principais processos envolvidos no balanço da concentração de OD. Análise de sensibilidade e a calibração de modelos de qualidade de água complementam a análise.

4.1 O MODELO DE QUALIDADE DE ÁGUA QUAL2E

O modelo de qualidade de água QUAL2E é um modelo de simulação da qualidade da água desenvolvido e aperfeiçoado pela USEPA (Brown e Barnwell, 1987), sendo capaz de simular 15 constituintes, com o cálculo de ciclos detalhados de OD, DBO e nutrientes, suportando entradas de descargas por fontes pontuais e difusas. O modelo utiliza a condição de regime permanente não-uniforme, com fluxo unidirecional. Possui uma interface gráfica que permite ao usuário entrar com

diferentes valores aos coeficientes envolvidos no balanço de massa dos constituintes, bem como dados climatológicos, geográficos, fatores de correção de temperatura, entre outros.

Esse modelo pode ser utilizado como uma ferramenta para caracterizar a qualidade da água de uma bacia hidrográfica para vários parâmetros simultaneamente, tanto para o rio principal, como para seus tributários. Dessa maneira, ser empregado na elaboração dos planos de bacia, bem como na implementação dos instrumentos de gestão de recursos hídricos previstos pela Lei 9.433/97.

Na Bacia do Alto Iguaçu, autores como Bäumle (2005), Knapik (2006) e Porto *et al.* (2007) utilizaram o modelo QUAL2E na simulação de OD e DBO. Oppa (2007) simulou OD, DBO, coliformes termotolerantes, nitrito, nitrato e fósforo dissolvido no modelo QUAL2E para análise de alternativas de enquadramento do Rio Vacacaí Mirim, RS. Em estudo no rio Araguari, Amazônia, Bárbara (2006) utilizou o modelo para avaliação da qualidade da água e da capacidade de autodepuração. McAvoy *et al.* (2003), utilizou o modelo QUAL2E para avaliar o risco de contaminação por esgotos no rio Balatuin, Filipinas, com simulação de OD, DBO e nitrogênio.

4.1.1. CARACTERÍSTICAS DO MODELO

O QUAL2E é um modelo unidimensional de estado permanente, baseado na solução de equações diferenciais de advecção-dispersão, em todos os seus termos, por um esquema implícito de diferenças finitas, aplicável a rios dendríticos e de boa mistura (Brown e Barnwell, 1987).

O modelo simula de maneira espacial (regime não-uniforme) 15 constituintes indicativos de qualidade de água, podendo a simulação ser realizada com todos ou apenas um dos constituintes, sendo eles: oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), temperatura, clorofila-a, nitrogênio orgânico, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, fósforo orgânico, fósforo dissolvido, coliformes, um constituinte não-conservativo (arbitrário) e três constituintes conservativos.

O regime de escoamento suposto pelo modelo QUAL2E é permanente, pois faz a consideração que o escoamento (vazão) não varia com o tempo. De acordo com Tucci [200-], as condições críticas em que o escoamento não é permanente, ou seja, situações contrárias à suposição do modelo QUAL2E, e cuja representação do transporte de massa não é adequado, podem ser:

- Eventos de cheia com grande quantidade de poluição, que ocorrem em áreas urbanas pela drenagem pluvial;
- Existência de oscilações a jusante devido a seiche ou maré;
- Devido a transporte ou inundação de grande quantidade de nutrientes, gerando grande demanda de oxigênio devido as condições de fluxo como na inundação de áreas florestadas, erosão do fundo dos rios, entre outros.

A discretização espacial de uma bacia é realizada com a segmentação do rio em trechos, ou tramos, sendo estes subdivididos em elementos computacionais. Os tramos podem ter tamanhos (quilometragem) variados, de acordo com as características da bacia. O critério para a divisão dos tramos é feito agrupando-se trechos com características hidráulicas semelhantes. Cada tramo pode ser segmentado de 1 a até 20 elementos computacionais (volumes de controle), todos com a mesma extensão. O modelo QUAL2E permite a incorporação de descargas pontuais, tributários, captações, incrementos de vazão e poluentes relacionados às fontes difusas. Hidraulicamente, limita-se à simulação de períodos de tempo em que tanto a vazão ao longo do curso principal, quanto às entradas e retiradas sejam essencialmente constantes.

A modelagem é realizada com base em dois componentes básicos: equações para representar o escoamento, e equações de transporte de massa, que retratam a variação da concentração da variável de qualidade de água. Nas Figuras 4.1 e 4.2 estão representadas a discretização espacial em que o modelo se baseia, com a segmentação do canal nos elementos computacionais (sistema bem misturado).

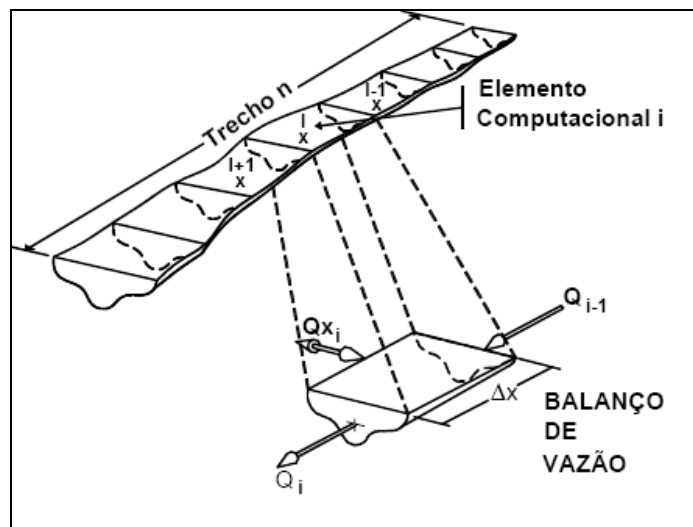


FIGURA 4. 1 - Representação esquemática de um trecho de rio.

FONTE: Adaptado de Brown e Barnwell (1987)

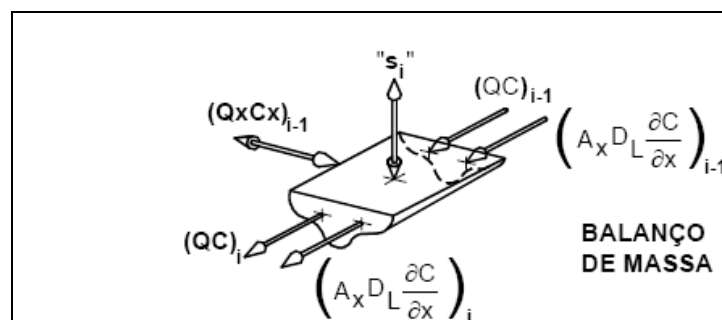


FIGURA 4. 2 - Representação esquemática do balanço de massa do modelo.

FONTE: Adaptado de Brown e Barnwell (1987)

O balanço de massa que o modelo utiliza para calcular as concentrações das variáveis de qualidade de água simuladas é apresentado na Equação 4.1.

$$\underbrace{V \frac{\partial c}{\partial t}}_{\text{Acumulação}} = \underbrace{\frac{\partial \left(A_x D_L \frac{\partial c}{\partial x} \right)}{\partial x}}_{\text{Dispersão}} dx - \underbrace{\frac{\partial (A_x \bar{U} c)}{\partial x}}_{\text{Advecção}} dx + \underbrace{V \frac{dc}{dt}}_{\text{Cinética}} \pm \underbrace{F_e}_{\text{Fontes externas}} \quad (4.1)$$

Transporte

em que V refere-se ao volume; c é a concentração da variável; A_x é a área da seção transversal de cada elemento computacional; D_L é o coeficiente de dispersão longitudinal; \bar{U} é a velocidade média do escoamento; F_e refere-se às fontes externas (entradas ou retiradas).

O modelo possui determinadas limitações, como número máximo de tramos, número de fontes pontuais, número de elementos de cabeceira e de junção, que diferem de acordo com as diferentes versões do modelo.

Como o modelo QUAL2E faz a consideração de que cada trecho do rio é um sistema bem misturado, em cada elemento computacional é equacionado o balanço de massa dos constituintes, sendo a solução simultânea das equações diferenciais ordinárias obtidas através de métodos numéricos. O método numérico utilizado pelo modelo QUAL2E é o de diferenças finitas regressivo, estruturado em um programa principal e 51 sub-rotinas, cuja linguagem de programação é ANSI FORTRAN 77 (Brown e Barnwell, 1987).

4.1.2. EQUAÇÕES DE TRANSPORTE

O modelo utiliza dois mecanismos para a parte de transporte dos poluentes: advecção e dispersão. De acordo com Brown e Barnwell (1987), a equação de transporte unidimensional é resolvida com todos os seus termos por um esquema implícito de diferenças finitas. Esta solução utiliza condição de contorno constante, praticamente desprezando as variações temporais das concentrações. A equação de transporte é utilizada para cada variável simulada, de acordo com os termos internos e externos que interagem na mesma, em função da contribuição lateral, retirada de fluxo e reações químicas internas do modelo.

O processo *advectivo* é responsável pelo movimento do constituinte com a direção do escoamento do fluido. No modelo, o escoamento é suposto permanente e não-uniforme. É permanente pois faz a consideração que o escoamento (vazão) não varia com o tempo, e não-uniforme pois a vazão e a concentração dos constituintes varia espacialmente.

Para o balanço hídrico ser estabelecido, faz-se necessária a determinação das características hidráulicas para cada elemento computacional. Essas características são a velocidade do escoamento, a profundidade e a área da seção transversal. No modelo, há duas maneiras para determinação das características hidráulicas: através de coeficientes de descarga, ou pela equação de Manning (Chapra, 1997).

- *Coefficientes de descarga*: nesse método, são utilizadas equações que relacionam, através de coeficientes (a, b, α, β^1), velocidade média (\bar{U}) e profundidade (H) com vazão (Q), de acordo com as seguintes equações:

$$\bar{U} = a \cdot Q^b \quad (4.2)$$

$$H = \alpha \cdot Q^\beta \quad (4.3)$$

- *Equação de Manning*: relaciona as características hidráulicas do canal com a vazão através de um coeficiente, de acordo com a seguinte equação²:

$$Q = \frac{A_x \cdot R_h^{2/3} \cdot S_e^{1/2}}{n} \quad (4.4)$$

Na equação, A_x é a área da seção transversal, R_h é o raio hidráulico, S_e é a declividade longitudinal do canal e n é o coeficiente de rugosidade de Manning. O modelo faz a suposição de canal trapezoidal para o cálculo da área da seção transversal. Logo, tanto a área da seção transversal, como o raio hidráulico, podem ser expressos como função da profundidade. Na escolha desse sistema de cálculo, em que a vazão e os dados hidráulicos, como largura do fundo, declividades dos taludes e declividade longitudinal são fornecidos pelo usuário, a Equação 5.4 é resolvida para a profundidade de forma numérica (equação não linear). A velocidade do escoamento é então calculada através da área da seção transversal e da vazão:

$$\bar{U} = \frac{Q}{A_x} \quad (4.5)$$

¹ a, b, α e β são constantes empíricas, determinadas através de dados de batimetria do perfil transversal de cada trecho, e fazem parte das características hidráulicas utilizadas pelo modelo.

² As equações apresentadas se referem ao sistema métrico SI, não sendo apresentados os coeficientes de correção para as unidades inglesas (opção fornecida pelo modelo).

O processo *dispersivo* se caracteriza pela dispersão das moléculas do constituinte devido aos processos de mistura dentro dos volumes de controle. A relação entre a dispersão como função das características do canal é dada por:

$$D_L = CKn\bar{U}H^{5/6} \quad (4.6)$$

em que D_L é o coeficiente de dispersão longitudinal (m^2/s); C é uma constante relacionada com a unidade de medida utilizada ($0,433^3$ para SI); K é um coeficiente de dispersão (indica a magnitude da dispersão⁴); n é o coeficiente de rugosidade de Manning; \bar{U} é a velocidade média do escoamento (m/s); H é a profundidade média (m).

4.2 MODELAGEM DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO

O oxigênio dissolvido é um dos constituintes mais importantes dos recursos hídricos, pois é na sua presença, em quantidades suficientes, que organismos aeróbios podem se desenvolver no meio aquático. De acordo com Braga *et al.* (2002), peixes e outras espécies de animais necessitam de uma concentração mínima de 2 mg/L de oxigênio dissolvido, sendo algumas espécies mais exigentes, necessitando de, no mínimo, 4 mg/L.

A variação na concentração de oxigênio dissolvido na água ocorre em função de diversas variáveis, sendo as principais: características dos resíduos líquidos lançados, associada à fração da matéria orgânica biodegradável; características do corpo d'água, associada ao processo de mistura do poluente; e à produção de oxigênio, através da atividade fotossintética e reaeração atmosférica. De acordo com Chapra (1997), diferentes constituintes interferem no balanço do oxigênio dissolvido, como a matéria orgânica, o nitrogênio e o fósforo. As inter-relações entre estes constituintes e o balanço do oxigênio dissolvido são mostradas na Figura 4.3, segundo esquema apresentado por Brown e Barnwell (1987).

Na Figura 4.3, os coeficientes F , K , α , β , σ , ρ e μ representam as taxas nas quais ocorrem as reações de estabilização e sedimentação da matéria orgânica, conversão do nitrogênio de sua forma orgânica para as formas inorgânicas (amoniacal, nitrito e nitrato), decaimento do fósforo, reaeração atmosférica e respiração/ fotossíntese de algas. Estes coeficientes são referentes à calibração dos diferentes processos, e precisam ser ajustados às condições físicas, químicas e biológicas da bacia em estudo.

³ Valor citado no manual do modelo (Brown e Barnwell, 1987). Outro valor citado por Chapra (1997) é de 3,11.

⁴ Conforme Chapra (1997), esse parâmetro pode variar entre 8,6 a 7500 (adimensional).

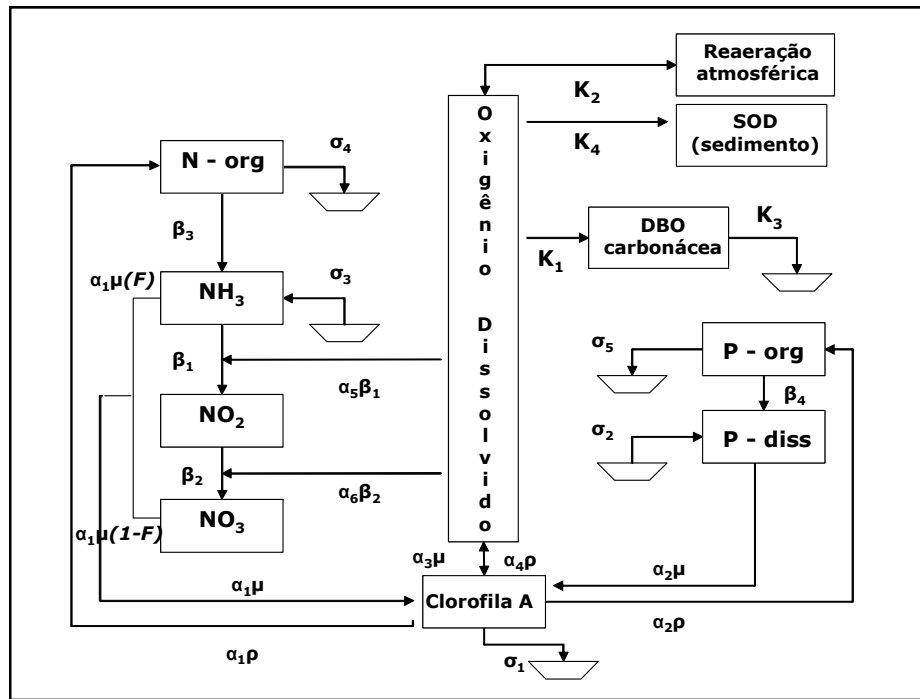


FIGURA 4.3 – Esquema das inter-relações entre o ciclo do nitrogênio, fósforo, clorofila-a a matéria orgânica na concentração de oxigênio dissolvido.

FONTE: Adaptado de Brown e Barnwell (1987).

Conforme apresentado, ao ser simulado o balanço completo para o oxigênio dissolvido, a equação utilizada no modelo QUAL2E é:

$$\frac{dO}{dt} = K_2(O_s - O) - K_1[DBO_R] - \frac{K_4}{H} - \alpha_5\beta_1N_1 - \alpha_6\beta_2N_2 + (\alpha_3\mu - \alpha_4\rho)A \quad (4.7)$$

em que: N_1 representa a concentração de nitrogênio amoniacal (mg/l); N_2 representa a concentração de nitrito (mg/l); A é a concentração de biomassa algal (representado por clorofila A – mg/l); α_3 é a taxa de produção de oxigênio por unidade de algas (mg O_2 /mg A); α_4 é a taxa de consumo de oxigênio por unidade de algas (mg O_2 /mg A); α_5 é a taxa de consumo de oxigênio por oxidação do nitrogênio amoniacal (mg O_2 /mg A); α_6 é a taxa de consumo de O_2 por oxidação de nitrito (mg O_2 /mg N_2); β_1 é o coeficiente de oxidação da amônia (d^{-1}); β_2 é o coeficiente de oxidação do nitrito (d^{-1}); μ é a taxa de crescimento de algas (d^{-1}); ρ é a taxa de respiração algal (d^{-1}).

A concentração de saturação de oxigênio dissolvido é função da temperatura, e pode ser calculada pela Equação 4.8:

$$\ln O_s = -139,34411 + \frac{1,575701 \cdot 10^5}{T_a} - \frac{6,642308 \cdot 10^7}{T_a^2} + \frac{1,243800 \cdot 10^{10}}{T_a^3} - \frac{8,621949 \cdot 10^{11}}{T_a^4} \quad (4.8)$$

em que: O_s é a concentração de oxigênio dissolvido sob pressão de 1 atm; T_a é a temperatura absoluta da água.

Quando a temperatura é simulada, o valor da concentração de saturação de oxigênio é corrigido internamente pelo modelo, adequando às condições de pressão atmosférica local (fornecida pelo usuário). Essa correção é necessária ao simular a temperatura uma vez que a pressão está relacionada com as equações de balanço de energia (transferência de calor entre a atmosfera e a coluna d'água).

O processo de equilíbrio que se estabelece entre a pressão parcial do O_2 na atmosfera e dissolvido na água é regido pela Lei de Henry, através da seguinte reação:



em que K_H é a constante de equilíbrio da Lei de Henry, que para o oxigênio a 25° C, tem um valor de $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.atm}$. Essa constante pode ser relacionada com a concentração de oxigênio no meio aquoso ($O_{2(aq)}$) e com a pressão parcial do O_2 atmosférico (P_{O_2}) através da equação:

$$K_H = \frac{|O_{2(aq)}|}{P_{O_2}} \quad (4.10)$$

Para uma pressão parcial do oxigênio em ar seco de 0,21 atm, a solubilidade do O_2 a 25°C é de 8,7 mg/L. Como a solubilidade dos gases aumenta quando a temperatura diminui, a quantidade de O_2 que se dissolve a baixas temperaturas é maior que a quantidade dissolvida em altas temperaturas. A temperatura também interfere a concentração de O_2 diretamente no meio líquido, pois com o aumento da temperatura, aumenta a energia cinética das moléculas, favorecendo assim o rompimento das ligações intermoleculares que unem as moléculas do gás e do líquido. Dessa maneira, mesmo com a grande quantidade de O_2 presente na atmosfera, a sua solubilidade na água é dependente de outros fatores, não ocorrendo, portanto, uma troca perfeita.

Nos itens apresentados a seguir são detalhados os processos de desoxigenação carbonácea, de reaeração atmosférica, da demanda de oxigênio pelo sedimento e pela nitrificação, a influência da fotossíntese e respiração na variação da concentração do oxigênio dissolvido e a influência da temperatura nos coeficientes de calibração do modelo.

4.2.1. CINÉTICA DA DESOXIGENAÇÃO

O processo de desoxigenação é um dos principais fenômenos interagentes no balanço do oxigênio dissolvido. A cinética da desoxigenação, em rios, envolve duas considerações importantes: a DBO remanescente e a DBO exercida.

A DBO remanescente é a concentração de matéria orgânica remanescente na massa líquida em um dado instante, e a DBO exercida é o oxigênio consumido para estabilizar a matéria orgânica até esse instante (consumo acumulado de oxigênio). No instante inicial, a matéria orgânica se apresenta em sua concentração total, enquanto que o oxigênio consumido é nulo. Com o passar do tempo, a matéria orgânica remanescente vai se reduzindo, implicando no aumento do consumo acumulado de oxigênio. Depois de vários dias, a DBO remanescente será igual a zero, pois a matéria orgânica vai se estabilizar, e o consumo de oxigênio estará praticamente todo exercido (Von Sperling, 2006). Esse processo é modelado por uma reação de primeira ordem⁵, no qual a DBO remanescente pode ser expressa de acordo com a Equação 4.11.

$$\frac{d[DBO_R]}{dt} = -K_1[DBO_R] - K_3[DBO_R] \quad (4.11)$$

em que: $[DBO_R]$ é a concentração de DBO remanescente (mg/L); K_1 é o coeficiente de desoxigenação carbonácea (d^{-1}); K_3 é o coeficiente de sedimentação (d^{-1}); t é o tempo (d).

A Equação 4.11 pode ser resolvida analiticamente, integrando-se entre os limites 0 a t , e $[DBO_0]$ no tempo zero e $[DBO_R]$ (DBO remanescente em um tempo t qualquer). A solução é apresentada na Equação 4.12.

$$[DBO_R] = [DBO_0] \cdot e^{-(K_1+K_3)t} \quad (4.12)$$

Dependendo das considerações, vários autores agrupam os dois coeficientes, K_1 de desoxigenação, e K_3 de sedimentação, em uma única taxa de remoção da DBO. No presente estudo, esses coeficientes serão considerados separadamente. De acordo com a Equação 4.11, a taxa de oxidação da matéria orgânica é proporcional à matéria orgânica ainda remanescente. Assim, quanto maior for a concentração de DBO, mais rapidamente se processará a desoxigenação. Após um certo tempo, em que a DBO estiver reduzida pela estabilização, a taxa de reação será menor, em virtude da menor concentração da matéria orgânica.

⁵ Reação na qual a taxa de mudança da concentração de uma substância é proporcional à primeira potência da concentração.

Segundo Von Sperling (2006), o coeficiente K_1 depende das características da matéria orgânica, além da temperatura e da presença de substâncias inibidoras. Efluentes tratados, por exemplo, possuem uma taxa de degradação mais lenta, visto que a maior parte da matéria orgânica mais facilmente assimilável já ter sido removida, restando apenas a parcela mais difícil de ser estabilizada. Na Tabela 4.1 são apresentados alguns valores típicos do coeficiente K_1 :

TABELA 4. 1 Valores típicos de K_1 (base e, 20°C)

| <i>Origem da M. O.</i> | K_1 (dia^{-1}) |
|---------------------------------------|----------------------|
| Água para abastecimento público | < 0,12 |
| Rios com águas limpas | 0,09 – 0,21 |
| Efluente secundário | 0,12 – 0,24 |
| Efluente primário | 0,30 – 0,40 |
| Água residuária de baixa concentração | 0,30 – 0,40 |
| Água residuária concentrada | 0,35 - ,045 |

FONTE: Adaptado de Von Sperling (2006).

Para a determinação do coeficiente K_1 , há diferentes processos matemáticos e estatísticos que podem ser aplicados quando há dados de concentração de DBO consecutivos por no mínimo 5 dias. Os métodos mais conhecidos para a determinação de K_1 são: método dos mínimos quadrados, método da inclinação, método dos momentos, método de Thomas e método da diferença de logaritmos.

Em determinação do coeficiente de desoxigenação em laboratório, deve-se atentar para o fato de que os valores obtidos não necessariamente representam a condição do corpo hídrico. Apenas em rios lentos e profundos há semelhança, mas em outras condições o valor obtido em laboratório geralmente é inferior ao de campo, onde há também remoção de matéria orgânica via sedimentação e pelo lodo de fundo. (Von Sperling, 2006; Chapra, 1997).

Segundo Bowie *et al.* (1985), a temperatura da água, condições hidráulicas, geometria do canal e a natureza do material orgânico, assim como o processo de sedimentação, são fatores que influenciam na taxa de remoção da matéria orgânica carbonácea da coluna d'água. A constituição do material orgânico, por exemplo, está diretamente relacionado com o processo de sedimentação, que depende acima de tudo das propriedades físicas do sedimento. Bowie *et al.* (1985) afirmam que a natureza do efluente lançado em corpos d'água afeta significativamente o balanço de massa, pois apesar de a fração particulada da matéria orgânica ser mais susceptível à sedimentação, ela é capaz de suportar mais a ação do calor do que a fração solúvel da DBO. A temperatura também afeta no processo de desoxigenação, visto ter grande influência no metabolismo microbiano, afetando, por conseguinte, as taxas de estabilização da matéria orgânica (Von Sperling, 2006). Esse aumento do coeficiente K_1 não altera o valor da demanda última de oxigênio, que passa a ser apenas mais rapidamente satisfeita.

De acordo com Chapra (1997), os efeitos da sedimentação podem ser particularmente significativos para lançamentos de esgotos “in natura” em corpos hídricos rasos, ou seja, com profundidades inferiores a 1 m. Nesses sistemas, há uma maior perda de matéria orgânica por sedimentação, visto que o perfil vertical da coluna d’água favorece a sedimentação das partículas.

No entanto, a dinâmica da sedimentação se torna mais complexa, e significativa, ao ser considerado os processos advectivos. Nas regiões mais rasas, há uma maior facilidade, ou rapidez, da sedimentação ocorrer, mas ao mesmo tempo o regime de escoamento, que se torna mais turbulento em regiões rasas, faz com que haja um processo de mistura e/ou carreamento do material particulado (Bowie *et al.*, 1985).

Numericamente, a taxa de sedimentação (K_3) pode ser derivada da velocidade de sedimentação da partícula (w) e da profundidade média da coluna d’água (H), de acordo com a seguinte equação:

$$K_3 = \frac{w}{H} \quad (4.13)$$

Já a velocidade de sedimentação da partícula, ou velocidade de queda, depende das características físicas da mesma, com o equilíbrio de três diferentes forças atuantes sobre a partícula: força de arraste, força peso e o empuxo. Essas três forças podem ser combinadas usando a Lei de Stokes, que resulta na seguinte equação para a velocidade de sedimentação de uma partícula:

$$w = \alpha' \frac{g}{18} \left(\frac{\rho_s - \rho_a}{\mu'} \right) d'^2 \quad (4.14)$$

em que: w é a velocidade de sedimentação (cm/s); α' é um fator de forma adimensional que reflete o efeito da forma da partícula na velocidade de sedimentação (para uma esfera esse fator é igual a 1); g é a aceleração da gravidade (981 cm/s²); ρ_s é a densidade da partícula (g/cm); ρ_a é a densidade da água (g/cm); μ' é a viscosidade dinâmica do fluido (g/cms); d' é diâmetro efetivo da partícula (cm).

Em diferentes pesquisas realizadas em literatura, vários autores negligenciam o coeficiente de sedimentação (K_3), ou o incorporam juntamente com o coeficiente de desoxigenação (K_1), adotando uma taxa total de remoção de matéria orgânica. Esses autores, quando justificam, explicam a complexidade do estudo do processo de sedimentação juntamente com a falta de pesquisas já realizadas na área, sendo difícil, portanto, uma determinação precisa desse coeficiente. Mesmo sendo possível a obtenção da profundidade média do canal em estudo, torna-se complicada a determinação da velocidade de sedimentação da matéria orgânica, que muitas vezes é estimada em literatura dentre

uma grande faixa de valores possíveis. Chapra (1997), por exemplo, apresenta as seguintes faixas de velocidade de sedimentação de acordo com as características do material:

TABELA 4. 2 - Velocidade de sedimentação para diferentes partículas encontradas em águas naturais

| <i>Tipo de partícula</i> | <i>Diâmetro (μm)</i> | <i>Velocidade de sedimentação (m/dia)</i> |
|--------------------------|--|---|
| Silte | 10 – 20 | 3 – 30 |
| Argila | 2 – 4 | 0,3 – 1 |
| Sólidos orgânicos | > 64 | 2,3 |
| | 10 – 64 | 1,5 |
| | 1 – 10 | 0,2 |
| Fitoplancton | 19 – 34 | 0,39 – 2,1 |
| | 4,3 – 5,2 | 0,1 – 0,28 |
| | 2 | 0,08 – 0,24 |

FONTE: Adaptado de Wetzel (1975)⁶, Burns e Rosa (1980)⁷, citado por Chapra (1997)

4.2.2. CINÉTICA DA REAERAÇÃO

Segundo Bowie *et al.* (1985), reaeração é o processo de troca de oxigênio na interface ar-água. Usualmente, essa troca é no sentido da atmosfera para a água, visto que os níveis de oxigênio dissolvido na maioria das águas naturais se encontram abaixo da concentração de saturação. No entanto, quando a produção de oxigênio devido à fotossíntese atinge níveis de supersaturação, o sentido de transferência de oxigênio se altera.

A reaeração atmosférica e a produção de oxigênio pela fotossíntese de algas são as duas formas principais de reaeração de águas superficiais, e estão intrinsecamente relacionados com o balanço de oxigênio dissolvido. De acordo com Brown e Barnwell (1987), A capacidade de reaeração de um rio é função dos processos advectivos e difusivos e das fontes e sumidouros dentro do sistema.

O processo de reaeração é modelado como o produto de um coeficiente de transferência de massa (K_L) pela diferença entre a concentração de saturação de oxigênio (O_s) e a concentração observada de oxigênio (O), conforme apresentado na seguinte equação:

$$F_C = K_L (O_s - O) \quad (4.15)$$

⁶ Wetzel, R. G. Limnology. In: Saunders, Philadelphia, 1975.

⁷ Burns, L. A.; Rosa, F. In Situ Measurement of the Settling Velocity of Organic Carbon Particles and 10 Species of Phitoplankton. Limnol. Oceanogr. 25: 855-864, 1980.

Na equação, F_c é o fluxo de oxigênio dissolvido através da superfície de água. Segundo Bowie *et al.* (1985), para modelagens aplicadas a rios ou estuários bem misturados, o fluxo de oxigênio é proporcional à profundidade, de acordo com a seguinte equação:

$$F'_c = \frac{F_c}{H} \quad (4.16)$$

A combinação entre o coeficiente de transferência de massa e a profundidade é chamada de taxa de reaeração, ou coeficiente de reaeração, denotado por K_2 ou por K_a , dependendo da literatura.

Os principais fatores que influenciam no processo de reaeração são: características hidráulicas do canal, como profundidade e declividade, que interferem no escoamento, presença de surfactantes, partículas suspensas, ação do vento e a temperatura da água (Bowie *et al.*, 1985).

Vários pesquisadores estudaram o coeficiente de reaeração desde a década de 50, conforme amplo relato apresentado por Bowie *et al.* (1985). Nesses estudos, diferentes procedimentos de medição foram testados e aperfeiçoados. Em geral, as fórmulas de cálculo levam em consideração a velocidade de escoamento e a profundidade do canal, dentro de limites de aplicabilidade sugerida por cada autor. Segundo Von Sperling (2006), a seleção do valor do coeficiente K_2 tem uma maior influência nos resultados do balanço de oxigênio dissolvido do que o coeficiente de desoxigenação (K_1), pois a faixas de variação deste são mais estreitas. Para a obtenção dos valores de K_2 , há três diferentes métodos: uso de valores médios tabelados, valores em função das características hidráulicas do corpo d'água e valores correlacionados com a vazão do curso d'água. Corpos d'água mais rasos e velozes tendem a possuir um maior coeficiente de reaeração, pois estes possuem uma maior facilidade de mistura ao longo da profundidade e à criação de maiores turbulências na superfície.

No modelo QUAL2E, há a possibilidade de escolha entre 8 diferentes maneiras de cálculo do coeficiente K_2 , sendo 6 através de equações, uma para entrada direta de valores para o coeficiente K_2 e outra através de entrada de dois diferentes coeficientes correlacionados com a vazão. As equações e seus intervalos de aplicação segundo velocidade de escoamento, profundidade e declividade do canal são apresentados na Tabela 4.3.

A escolha da equação varia de acordo com critérios adotados na simulação e das características hidráulicas de cada rio. As faixas de aplicação de cada equação também variam de acordo com diferentes autores, conforme apresentado por Bowie *et al.* (1985).

TABELA 4. 3 - Fórmulas de Reaeração e respectivas faixas de aplicação

| <i>Autor</i> | <i>Equação K_2 (d^1, $20^\circ C$)</i> | <i>Faixa de aplicação</i> |
|--------------------------------|---|--|
| Churchill <i>et al.</i> (1962) | $K_2 = 5,03 \frac{U^{0,969}}{H^{1,673}}$ | $0,65 \leq H \leq 3,48$ $0,56 \leq U \leq 1,52$ $1,26 \cdot 10^{-4} \leq S_e \leq 32,35 \cdot 10^{-3}$ |
| O'Connor e Dobbins (1958) | $K_2 = 3,95 \frac{U^{0,5}}{H^{1,53}}$ | $0,27 \leq H \leq 7,38$ $0,1 \leq U \leq 1,28$ $2,7 \cdot 10^{-5} \leq S_e \leq 3,36 \cdot 10^{-3}$ |
| Owens <i>et al.</i> (1964) | $K_2 = 5,34 \frac{U^{0,67}}{H^{1,85}}$ | $0,12 \leq H \leq 3,35$ $0,03 \leq U \leq 1,52$ |
| Langbien e Durum (1967) | $K_2 = 5,13 \frac{U}{H^{1,33}}$ | - |
| Thackston e Krenkel (1966) | $K_2 = 24,9 \cdot \frac{(1 + \sqrt{F}) \cdot u^*}{H}$ | $0,01 \leq H \leq 7,38$ $0,06 \leq U \leq 1,52$ $2,7 \cdot 10^{-5} \leq S_e \leq 2,04 \cdot 10^{-2}$ |
| Tsivoglou e Wallace (1972) | $K_2 = c \frac{\Delta H}{t_f}$ | - |

FONTE: Adaptado de Brown e Barnwell (1987)

U é a velocidade de escoamento (m/s); H é a profundidade média do canal (m); S_e é a declividade do fundo do canal (m/m); F é o número de Froude; u^* é a velocidade de atrito; c - coeficiente dependente da vazão (m^{-1}); ΔH - mudança no nível da água (m); e t_f - tempo de resistência da vazão no determinado elemento (d).

4.2.3. DEMANDA DE OXIGÊNIO PELO SEDIMENTO

A demanda de oxigênio por sedimentos e organismos bentônicos pode representar uma grande fração do consumo de oxigênio em águas superficiais (Bowie *et al.*, 1985). Os depósitos bentônicos nos sistemas aquáticos são resultado do transporte e deposição de material orgânico, que tanto pode ser originário de fontes externas ao sistema, como efluentes de esgotos domésticos, como também de fontes internas, a exemplo do que ocorre com o crescimento de plantas aquáticas.

Os sedimentos que se acumulam no fundo dos corpos d'água formam os chamados bancos de lodo ou camadas bentônicas, e são resultantes do processo de transporte e sedimentação dos sólidos em suspensão. Nos processos físicos que ocorrem no meio aquático, pode haver uma constante sedimentação, com formação de novas camadas de poluentes no banco de lodo já existente. Dessa maneira, apenas a camada superior, em contato com o meio líquido, é que tem uma maior facilidade de sofrer um processo de oxidação, caso haja oxigênio na interface sedimento-água. Essa sobreposição de camadas faz com que se formem depósitos com matéria orgânica em diferentes níveis de decomposição, sendo que nas camadas mais profundas do sedimento, devido à ausência de oxigênio, pode ocorrer um processo de decomposição anaeróbia, com produção de odores desagradáveis, oriundos principalmente da formação de gás metano (CH_4) e gás sulfídrico (H_2S).

De acordo com Bowman e Delfino (1980) e Bowie *et al.* (1985), os seguintes fatores afetam a demanda de oxigênio pelo sedimento: temperatura, concentração de oxigênio na interface sedimento-água (oxigênio disponível), disposição da comunidade biológica, profundidade da camada de sedimento, características orgânicas e físicas do sedimento e velocidade de escoamento acima do sedimento, entre outros fatores decorrentes dos diferentes processos que ocorrem no sistema aquático.

A modelagem da demanda de oxigênio pelo sedimento, SOD, se torna complicada, uma vez que os diferentes fatores citados anteriormente não ocorrem isoladamente, mas sim em conjunto, ou combinados, podendo tornar o sistema ainda mais complexo. Por exemplo, a temperatura e o oxigênio disponível podem sofrer alterações devido aos processos biológicos e de transporte que ocorrem na coluna d'água e no entorno do sistema. Já a comunidade biológica pode sofrer alterações devido à qualidade da água e à produtividade do sistema. Von Sperling (2006) ressalta ainda para um outro fator que pode causar o consumo de oxigênio, que é a reintrodução na massa líquida da matéria orgânica anteriormente sedimentada, causada pelo revolvimento da camada de lodo. Este revolvimento ocorre em ocasiões de aumento de vazão e da velocidade de escoamento das águas. O lodo, não estando ainda totalmente estabilizado, representa uma nova fonte de demanda de oxigênio.

No modelo QUAL2E, a demanda de oxigênio pelo sedimento é representada pelo coeficiente K_4 , expresso em $gO_2/m^2.d$, e, juntamente com os demais coeficientes citados, faz parte do balanço de massa para o oxigênio dissolvido.

Poucos autores citam em suas pesquisas a utilização e calibração desse coeficiente, ora por negligência, ora por falta de dados ou referências para sua utilização. Soma-se também o fato dos estudos brasileiros se basearem principalmente em pesquisas desenvolvidas no exterior, como em rios norte-americanos, utilizando-se de valores obtidos experimentalmente nesses rios. Contudo, vale ressaltar a diferença geomorfológica existente entre sistemas aquáticos norte-americanos e os brasileiros, o que pode acarretar imprecisões quanto aos valores adotados para o coeficiente K_4 . Thomann e Mueller (1987)⁸, citado por Rodrigues (2005), sugerem faixas de valores para o coeficiente K_4 , de acordo com a formação do fundo do canal, conforme Tabela 4.4.

TABELA 4. 4 - Valores associados à demanda de oxigênio da camada bentônica

| <i>Tipo de leito e situação local</i> | <i>Demanda Bentônica ($gO_2/m^2.dia$)</i> | |
|--|--|--------------|
| | <i>Variação</i> | <i>Média</i> |
| Lodo de esgoto – nas proximidades do ponto de lançamento | 2 – 10 | 4 |
| Lodo de esgoto - a jusante do ponto de lançamento | 1 – 2 | 1,5 |
| Leito estuarino | 1 – 2 | 1,5 |
| Leito arenoso | 0,2 – 1,0 | 0,5 |
| Leito de solo mineral | 0,05 – 0,1 | 0,07 |

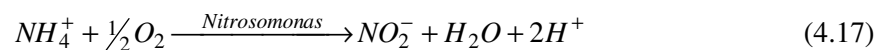
FONTE: Adaptado de Rodrigues (2005)

⁸ Thomann, R. Mueller, J. A. Principles of surface water quality modeling and control. New York, USA: Happer Collins Publishers INC, 1987, 644 p.

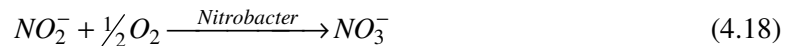
4.2.4. DEMANDA DE OXIGÊNIO PELA NITRIFICAÇÃO

O nitrogênio no meio líquido apresenta-se nas formas de nitrogênio orgânico, nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato. Dentre os processos de conversão da matéria nitrogenada, dois são importantes para a modelagem do oxigênio dissolvido: a amonificação (conversão do nitrogênio orgânico a amônia) e a nitrificação (oxidação da amônia a nitrito, e deste a nitrato).

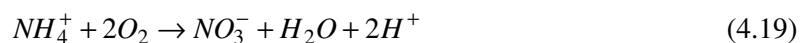
Na amonificação, apesar de não ocorrer o consumo direto de oxigênio, há um aumento da concentração de amônia, potencialmente indutora de consumo de oxigênio através da nitrificação. A nitrificação, em que as formas mais reduzidas são convertidas às formas mais oxidadas, é realizada por microrganismos autótrofos quimiossintetizantes, que obtêm no dióxido de carbono a sua principal fonte de carbono, e energia através da oxidação de um substrato inorgânico, como a amônia (Bowie *et al.*, 1985; Von Sperling, 2007). A reação simplificada da transformação da amônia em nitritos é:



A oxidação do nitrito (NO_2^-) em nitrato (NO_3^-) ocorre de acordo com seguinte reação:



A reação global da nitrificação é a soma das equações 4.16 e 4.17:



Estequiometricamente, a oxidação de 1mg NH_4^+ /L consome 4,57 mg O_2 /L, sendo 3,43 mg O_2 /L na oxidação da amônia (Equação 4.17), e 1,14 mg O_2 /L na oxidação do nitrito (Equação 4.18). De acordo com Bowie *et al.* (1985), devido à incorporação de parte do nitrogênio à biomassa dos microrganismos aquáticos, o consumo de oxigênio é um pouco menor que o valor expresso pela relação estequiométrica. Os autores citam os seguintes valores, respectivamente: 4.33, 3.22 e 1.11 mg O_2 /L.

Fatores como pH, temperatura, concentração de amônia, nitrito, oxigênio dissolvido, sólidos suspensos e outros componentes orgânicos e inorgânicos afetam a nitrificação. Com relação ao pH, há uma significativa redução das taxas de nitrificação em $pH < 7,0$ e $pH > 9,8$. Em $pH < 6,0$ a ocorrência da nitrificação é mínima (Bowie *et al.*, 1985).

No modelo QUAL2E, os coeficientes relacionados à nitrificação são representados por: β_1 , taxa de oxidação da amônia (d^{-1}); e β_2 , taxa de oxidação do nitrito (d^{-1}). O modelo também é capaz de simular a inibição do processo de nitrificação em condições de baixa concentração de oxigênio dissolvido. Essa correção da taxa de nitrificação é realizada por um fator de correção aplicado nas taxas β_1 e β_2 . Bowie *et al.* (1985) apresentam várias pesquisas que relatam as taxas de nitrificação para rios, lagos e estuários. Para rios, os autores citam valores de 0 a $9,0 d^{-1}$.

4.2.5. FOTOSÍNTESE E RESPIRAÇÃO

A produção de oxigênio através da fotossíntese e seu consumo pela respiração são importantes mecanismos de regulação da concentração de oxigênio dissolvido no ambiente aquático. Esses processos podem ser modelados em termos de crescimento e taxas respiração de algas. Segundo Bowie *et al.* (1985), a inclusão da modelagem de algas nos modelos de qualidade de água é importante não somente pelo consumo e liberação de oxigênio, mas também por sua dinâmica estar relacionada com a reciclagem de nutrientes, alteração dos níveis de pH (consumo e liberação de CO_2) e aumento da turbidez, alterando as taxas de fotossíntese em camadas mais profundas do corpo hídrico.

Na modelagem de algas são levados em consideração, principalmente, os processos de respiração, crescimento, excreção, sedimentação e decomposição. De acordo com Bowie *et al.* (1985), alguns desses processos são passíveis de determinação em campo ou laboratório, e estão relacionados com condições ambientais como temperatura, luz e presença suficiente de nutrientes, como fósforo, nitrogênio e carbono. De acordo com Von Sperling (2007), o saldo entre a fotossíntese e a respiração pode ser determinado por meio de técnicas respirométricas, gráficas, por medição de clorofila-a, entre outras.

O modelo QUAL2E calcula a produção e o consumo de oxigênio pela fotossíntese e respiração por meio da modelagem da concentração de algas em termos de clorofila-a. A proporcionalidade entre clorofila-a e algas é dada por:

$$\underline{Chla} = \alpha_0 A \quad (4.20)$$

em que: \underline{Chla} é a concentração de clorofila-a ($\mu g \underline{Chla}/L$); A é a concentração de biomassa de algas ($mg A/L$); e α_0 é o fator de conversão ($\mu g \underline{Chla}/mg A$). Na Equação 4.21 é apresentada a cinética considerada pelo modelo QUAL2E na modelagem de algas, com os mecanismos de crescimento, respiração e sedimentação:

$$\frac{dA}{dt} = \mu A - \rho A - \frac{\sigma_1}{H} A \quad (4.21)$$

em que: A é a concentração de biomassa de algas, mg A/L ; μ é a taxa de crescimento de algas (d^{-1}); ρ é a taxa de respiração de algas (d^{-1}); σ_1 é a taxa de sedimentação de alga (m/d); e H é a profundidade média do canal (m).

A taxa de respiração, ρ , inclui três processos: a respiração endógena das algas, a conversão do fósforo da biomassa para fósforo orgânico, e a conversão do nitrogênio presente na biomassa para nitrogênio orgânico. A taxa de crescimento de algas, μ , depende da disponibilidade local de nutrientes (nitrogênio e fósforo) e da intensidade de luz (Brown e Barnwell, 1987).

4.2.6. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

A temperatura tem uma grande influência no metabolismo microbiano, afetando, por conseguinte, as taxas de estabilização da matéria orgânica. Quando a modelagem é realizada a uma temperatura diferente de 20 °C é necessário corrigir os valores através da Equação 4.22:

$$K(T) = K_{(T=20^{\circ}C)} \cdot \theta^{(T-20)} \quad (4.22)$$

em que: θ corresponde ao fator de correção de temperatura; e T é a temperatura da água.

De acordo com Von Sperling (2006), o valor do coeficiente de desoxigenação carbonácea, K_1 , aumenta 4,7% a cada acréscimo de 1°C na temperatura da água, não alterando, contudo, o valor da demanda última de oxigênio, que passa a ser apenas mais rapidamente satisfeita. A temperatura também é um fator muito importante no que diz respeito à seleção de bactérias adaptadas às temperaturas, bem como na velocidade com que as reações de decomposição ocorrem.

Em relação ao coeficiente de reaeração, K_2 , Von Sperling (2006) afirma que a temperatura influencia em dois diferentes aspectos: o aumento da temperatura reduz a solubilidade (concentração de saturação) do oxigênio no meio líquido e acelera os processos de absorção do oxigênio (aumento do K_2). Esses fatores atuam em sentidos opostos, uma vez que o aumento do K_2 implica numa elevação na taxa de reaeração. No entanto, a redução da concentração de saturação equivale à redução no déficit de oxigênio, resultando numa diminuição da taxa de reaeração. De acordo com o autor, a influência global na taxa de reaeração depende da magnitude de cada variação, mas é frequentemente pouco representativa.

Para os coeficientes abordados no presente estudo, autores como Brown e Barnwell (1987) e Bowie *et al.* (1985) citam os seguintes valores para correção da temperatura:

TABELA 4. 5 Valores típicos do fator de correção de temperatura usados em modelagem da qualidade da água.

| <i>Coeficiente</i> | <i>Fator de Correção (θ)</i> | <i>Reação/descrição</i> |
|--------------------|--|--|
| K_1 | 1,047 | Desoxigenação |
| K_2 | 1,024 | Reaeração |
| K_3 | 1,024 | Sedimentação |
| K_4 | 1,060 | Demanda de oxigênio pelo sedimento |
| β_1 | 1,083 | Oxidação da amônia |
| β_2 | 1,047 | Oxidação do nitrito |
| β_3 | 1,047 | Taxa de conversão de N_{Org} para N_{NH_3} |
| β_4 | 1,047 | Taxa de conversão de P_{Org} para P_{Diss} |
| σ_1 | 1,024 | Taxa de sedimentação de alga |
| σ_2 | 1,074 | Taxa de aporte de P_{Diss} por fauna bentônica |
| σ_3 | 1,074 | Taxa de aporte de N_{NH_3} por fauna bentônica |
| σ_4 | 1,024 | Taxa de sedimentação de N_{Org} |
| σ_5 | 1,024 | Taxa de sedimentação de P |

FONTE: Adaptado de Bowie *et al.* (1985) e Brown e Barnwell (1987)

A temperatura também tem influência sobre a concentração de saturação de oxigênio dissolvido, conforme apresentado na Equação 4.8. Isto posto, a concentração de saturação do oxigênio dissolvido diminui com o aumento da temperatura, variando de 14,6 mg/L para uma temperatura de 0° C, a 7,6 mg/L para uma temperatura de 30 °C. Para temperaturas médias de 20° C, a concentração de saturação de oxigênio dissolvido fica em torno de 9,09 mg/L.

4.3 MODELAGEM DO NITROGÊNIO

No meio aquático, o nitrogênio pode ser encontrado na forma de nitrogênio molecular (N_2), nitrogênio orgânico (dissolvido e em suspensão), amônia (NH_3), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-). Além do consumo de oxigênio dissolvido (o que pode afetar a vida aquática), nos processos bioquímicos de conversão da amônia a nitrito e deste a nitrato, o nitrogênio tem papel fundamental no crescimento de algas e, quando em elevadas concentrações em lagos e represas, por exemplo, pode conduzir a um crescimento exagerado desses organismos, resultando num processo de eutrofização.

No modelo QUAL2E são simuladas as etapas de transformação do nitrogênio orgânico para amônia, de amônia para nitrito, e deste para nitrato. A diferença entre o QUAL2E e outros modelos antecessores é a inclusão do nitrogênio orgânico como variável de estado, consideração da sedimentação de nitrogênio orgânico e uma taxa de aporte de nitrogênio devido à presença de algas.

A modelagem no nitrogênio está baseada em dois processos: conversão e redução. No processo de conversão não há perda do conteúdo total de nitrogênio, apenas suas formas são alteradas

devido à oxidação/ redução. O processo de remoção/ redução da concentração de nitrogênio pode ocorrer caso alguma forma desse constituinte for assimilado por algas, por exemplo, ou perda por sedimentação da fração orgânica (Chapra, 1997). Um esquema simplificado do nitrogênio no meio aquático é apresentado na Figura 4.4. As etapas da modelagem no nitrogênio, de acordo com o modelo QUAL2E (Brown e Barnwell, 1987), são apresentadas nos próximos itens.

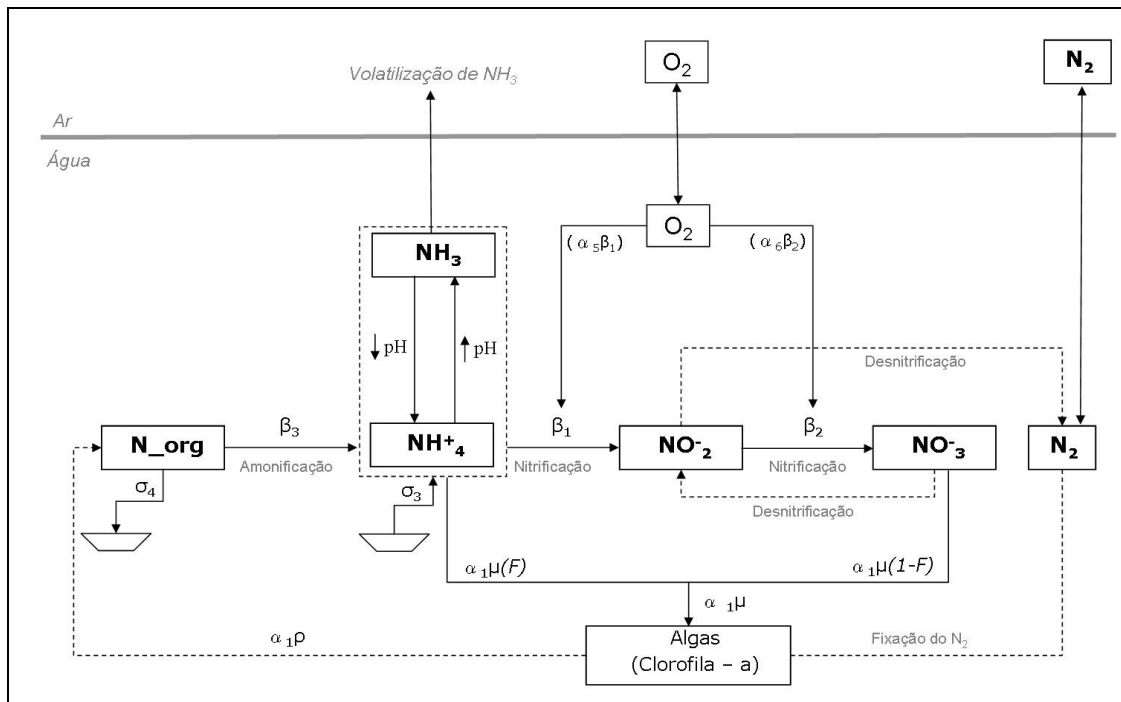


FIGURA 4.4 – Esquema simplificado do ciclo do nitrogênio no meio aquático.

Fonte: Adaptado de Chapra (1997)

4.3.1. NITROGÊNIO ORGÂNICO

A variação da concentração da fração orgânica do nitrogênio não influi diretamente na concentração do oxigênio dissolvido, mas contribui para o aumento da concentração da fração amoniacal. O nitrogênio orgânico pode estar na forma particulada e não-particulada. A fração particulada pode ser removida do corpo d'água através da sedimentação, e a fração não-particulada pela conversão à amônia. Seu aumento devido a fatores internos está relacionado à fração de nitrogênio na biomassa de organismos aquáticos (algas), em virtude da decomposição e reciclagem dos mesmos (Chapra, 1997). A simulação da concentração de nitrogênio orgânico pelo modelo QUAL2E envolve as etapas de amonificação, sedimentação e contribuição da biomassa de algas, sendo representado pela seguinte equação:

$$\frac{dN_4}{dt} = \alpha_1 \rho A - \beta_3 N_4 - \sigma_4 N_4 \quad (4.23)$$

em que: N_4 é a concentração de nitrogênio orgânico (mg-N/L); β_3 é o coeficiente de conversão de nitrogênio orgânico para amônia (d^{-1}); α_1 é a fração de nitrogênio na biomassa algal (mg-N/mg-A); ρ é a taxa de respiração algal (d^{-1}); A é a concentração de biomassa de algas (mg-A/L); σ_4 é a taxa de sedimentação de nitrogênio orgânico (d^{-1}).

4.3.2. NITROGÊNIO AMONIAL

A abordagem utilizada pelo modelo QUAL2E para a simulação do nitrogênio amoniacal envolve as etapas de amonificação, nitrificação, liberação de amônia pelo sedimento de fundo e incorporação da amônia ou nitrato pela biomassa de organismos aquáticos (algas), conforme apresentado na Equação 4.24. Em modelos menos complexos, essa última etapa não é levada em consideração devido à dificuldade de quantificação dos coeficientes (Von Sperling, 2007). No modelo QUAL2E, a preferência pela incorporação da amônia ou do nitrato pela biomassa de algas é calculada pelo fator F_1 , em que o coeficiente P_N indica a preferência por um ou por outro (variação de 0 a 1), conforme Equação 4.25. Segundo Chapra (1997) e Chao et al (2007), devido a razões fisiológicas, a amônia é a forma preferida do nitrogênio inorgânico consumido pelo fitoplâncton.

$$\frac{dN_1}{dt} = \beta_3 N_4 - \beta_1 N_1 + \frac{\sigma_3}{d} - F_1 \alpha_1 \mu A \quad (4.24)$$

$$F_1 = \frac{P_N N_1}{(P_N N_1 + (1 - P_N) N_3)} \quad (5.25)$$

em que: N_1 é a concentração de nitrogênio amoniacal (mg-N/L); N_3 é a concentração de nitrato (mg-N/L); N_4 é a concentração de nitrogênio orgânico (mg-N/L); β_1 é o coeficiente de conversão de amônia a nitrito (d^{-1}); β_3 é o coeficiente de conversão de nitrogênio orgânico para amônia (d^{-1}); α_1 é a fração de nitrogênio na biomassa de algas (mg-N/mg-A); σ_3 é o coeficiente de liberação de amônia pelo sedimento de fundo (mg-N/ $m^2 \cdot d$); d é a profundidade média do canal (m); μ é a taxa de crescimento de algas (dia^{-1}); A é a concentração de biomassa (mg-A/L); F_1 é a fração de acréscimo de nitrogênio na biomassa de algas pela amônia; P_N é um fator de preferência para nitrogênio amoniacal (0-1).

4.3.3. NITRITO

A modelagem nitrito é representada pelo processo de nitrificação, com consumo de oxigênio na oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrito e deste a nitrato, conforme Equação 4.26.

$$\frac{dN_2}{dt} = \beta_1 N_1 - \beta_2 N_2 \quad (4.26)$$

em que: N_1 é a concentração de nitrogênio amoniacal (mg-N/L); N_2 é a concentração de nitrito (mg-N/L); β_1 é o coeficiente de conversão de amônia a nitrito (d^{-1}); β_2 é o coeficiente de conversão do nitrito a nitrato (d^{-1});

4.3.4. NITRATO

A modelagem do nitrato considerada pelo modelo QUAL2E envolve duas etapas: nitrificação e a incorporação da amônia pela biomassa de algas (fator de preferência entre amônia e nitrato), conforme apresentado na Equação 4.27.

$$\frac{dN_3}{dt} = \beta_2 N_2 - (1 - F)\alpha_1 \mu A \quad (4.27)$$

em que: N_3 é a concentração de nitrato (mg-N/L); β_2 é o coeficiente de conversão do nitrito a nitrato (d^{-1}); F é a fração de consumo de nitrogênio algal pela amônia; α_1 é a fração de nitrogênio na biomassa algal (mg-N/mg-A); μ é a taxa de crescimento de algas (d^{-1});

4.4 MODELAGEM DO FÓSFORO

Na ambiente aquático, o fósforo apresenta-se principalmente nas formas de ortofosfato, polifosfato e fósforo orgânico, tanto como sólidos em suspensão, como sólidos dissolvidos (Von Sperling, 2006). A origem natural pode ser pela dissolução de compostos no solo e pela decomposição da matéria orgânica. No entanto, as maiores fontes desse constituinte têm origem antrópica, estando presente nos despejos domésticos, industriais, detergentes, fertilizantes e excrementos de animais (atividades agropecuárias). O modelo QUAL2E simula tanto o fósforo orgânico, como dissolvido, conforme esquema apresentado na Figura 4.5. De acordo com Brown e Barnwell (1987), o fósforo orgânico tem origem na morte de algas, sendo depois convertido para sua forma inorgânica, forma esta disponível para utilização pelas algas (produção primária).

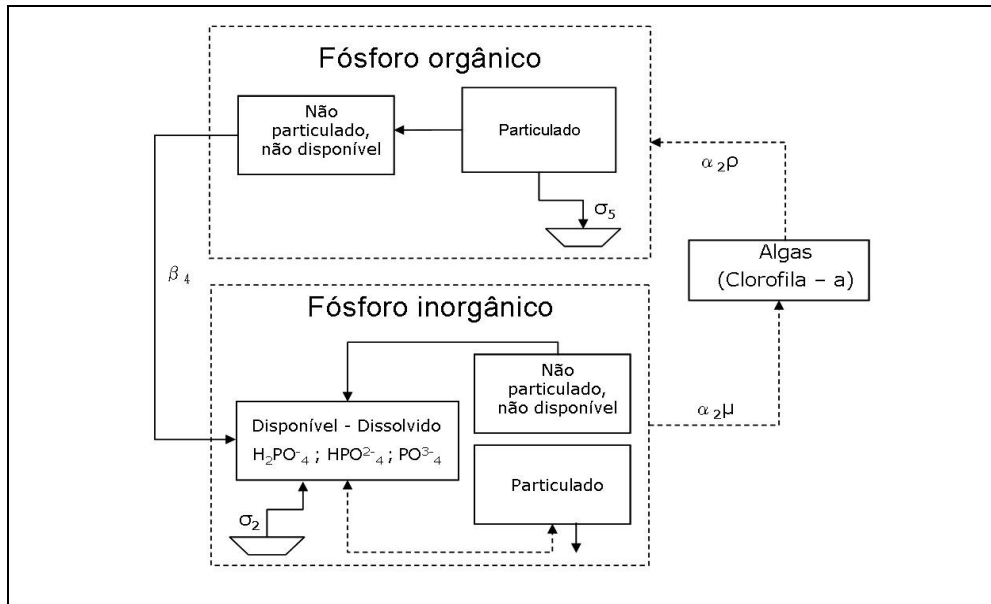


FIGURA 4.5 – Esquema simplificado do fósforo meio aquático

Fonte: Adaptado de Chapra (1997)

Para a cinética do fósforo orgânico, o modelo QUAL2E considera a liberação pela respiração dos organismos aquáticos (algas), o decaimento a fósforo dissolvido e a sedimentação, conforme Equação 4.28.

$$\frac{dP_1}{dt} = \alpha_2 \rho A - \beta_4 P_1 - \sigma_5 P_1 \quad (4.28)$$

em que: P_1 é a concentração de fósforo orgânico (mg-P/L); α_2 é a fração de fósforo na biomassa de algas (mg-P/ mg-A); ρ é a taxa de respiração de algas (d^{-1}); A é a concentração de biomassa de algas (mg-A/L); β_4 é a taxa de conversão de fósforo orgânico a inorgânico (d^{-1}); σ_5 é a taxa de sedimentação de fósforo (d^{-1}).

A concentração do fósforo dissolvido ou inorgânico envolve a conversão do fósforo orgânico a inorgânico, a liberação pelo sedimento de fundo e o consumo relativo ao crescimento de algas, conforme a Equação 4.29:

$$\frac{dP_2}{dt} = \beta_4 P_1 + \frac{\sigma_2}{d} - \alpha_2 \mu A \quad (4.29)$$

em que: P_2 é a concentração de fósforo dissolvido ou inorgânico (mg-P/L); σ_2 é a taxa de aporte de fósforo dissolvido por fauna bentônica (mg-P/ $m^2 \cdot d$); d é a profundidade média do canal (m); μ é a taxa de crescimento de algas (d^{-1}); A é a concentração de biomassa de algas (mg-A/L). A modelagem do nitrogênio e do fósforo pode ser realizada sem a consideração do oxigênio dissolvido e fração

carbonácea. Contudo, quando inclusos, têm sua cinética modificada pelos efeitos da nitrificação e crescimento/ respiração de algas (Chapra, 1997).

4.5 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

A análise de sensibilidade tem como objetivo propiciar ao modelador entender o funcionamento do modelo utilizado e a representatividade dos dados, verificando a variação dos resultados associados a mudanças realizadas nos coeficientes internos ou nos dados de entrada, bem como quais variáveis são mais suscetíveis a essas alterações. Uma vez que para a determinação experimental de certos coeficientes são necessárias atividades de campo e laboratório, com a análise de sensibilidade pode-se melhor direcionar os investimentos de tempo e recursos, focando principalmente na determinação dos dados que mais influenciam nos resultados do modelo. De acordo com Chapra (1997) e Von Sperling (2007), das diferentes técnicas para a análise de sensibilidade destacam-se: análise informal, análise de erros de primeira ordem e simulação de Monte Carlo. A análise informal consiste em rodar o modelo com diferentes valores de dados de entrada e interpretar se os resultados do modelo são sensíveis a esta variação. Bastante simples, este tipo de análise depende do conhecimento, experiência e bom senso do analista. Já a análise de erros de primeira ordem trabalha com coeficientes normalizados de sensibilidade, os quais representam a porcentagem de variação nos dados de saída do modelo em função de uma perturbação em cada variável de entrada. A forma de cálculo do coeficiente de sensibilidade pode variar conforme o autor (Orlob, 1983; Lenhart *et al.*, 2002), que podem ou não incluir o valor médio da variável em estudo. A análise de sensibilidade por simulação de Monte Carlo consiste na realização de um elevado número de simulações, cada qual com um conjunto diferente dos valores dos dados de entrada selecionados aleatoriamente dentro da distribuição especificada, com posterior análise estatística dos resultados obtidos.

Para o propósito deste estudo, a análise de sensibilidade será realizada pela análise de erros de primeira ordem. Matematicamente, a dependência de uma variável “y” de um coeficiente “x” pode ser expressa pela derivada parcial $\partial y / \partial x$, e numericamente pode ser aproximada por um esquema de diferenças finitas, cujo resultado, normalizado, é o coeficiente de sensibilidade “I” apresentado na Equação 4.30 (Lenhart *et al.*, 2002):

$$I = \frac{(y_2 - y_1) / y_0}{2\Delta x / x_0} \quad (4.30)$$

Em pesquisas com modelagem da qualidade da água, variações de 1 a 10% do valor inicial dos coeficientes para o cálculo do coeficiente de sensibilidade são mencionadas na literatura nacional (Bárbara, 2006; Oppa, 2007). Contudo, Lenhart *et al.* (2002) sugerem que esta abordagem para a variação dos valores dos coeficientes pode encobrir dois problemas. Se a resposta do modelo às

perturbações nos coeficientes for não linear, então os resultados vão depender na forma como os valores iniciais são escolhidos. Baixos valores iniciais tendem a uma menor variação, enquanto que altos valores iniciais tendem a variações maiores. Um segundo problema pode ocorrer se o valor inicial do coeficiente estiver nas proximidades dos limites superior ou inferior da escala válida de valores, tendo em vista que a perturbação realizada pode resultar em valores fora dos limites possíveis. Para contornar estes possíveis problemas, os autores sugerem que a definição da variação dos coeficientes seja fixada em termos de porcentagem das respectivas escalas válidas de valores. Lenhart *et al.* (2002) classificam, ainda, o coeficiente de sensibilidade em quatro principais classes, apresentadas na Tabela 4.6

TABELA 4. 6 Classe de Sensibilidade

| <i>Classe</i> | <i>Nível de sensibilidade</i> | <i>Coeficiente de sensibilidade (%)</i> |
|---------------|-------------------------------|---|
| I | Pequeno | 0 – 5 |
| II | Médio | 5 – 20 |
| III | Alto | 20 – 100 |
| IV | Muito Alto | > 100 |

Fonte: Adaptado de Lenhart *et al.* (2002)

Para as simulações da análise de sensibilidade será adotado um cenário de referência dos coeficientes avaliados, cenário este determinado pela média da faixa de variação dos coeficientes dada em literatura ou pelo manual do modelo QUAL2E. A análise de sensibilidade consiste em provocar variações nos coeficientes do modelo, isoladamente, e verificar seus efeitos sobre a variável de estado. Para essa análise, será adotada uma variação de 10% em torno do valor de referência. Os coeficientes utilizados na análise de sensibilidade são apresentados na Tabela 4.7.

TABELA 4. 7 Coeficientes do modelo QUAL2E utilizados na análise de sensibilidade

| <i>Coeficiente</i> | <i>Unidade</i> | <i>Descrição</i> | <i>Faixa de variação</i> |
|--------------------|------------------------|---|--------------------------|
| K_1 | 1/d | Desoxigenação carbonácea | 0,02 – 3,4 |
| K_2 | 1/d | Raeração atmosférica | 0,0 – 100 |
| K_3 | 1/d | Sedimentação da matéria orgânica | variável |
| K_4 | g/m ² .d | Demanda de oxigênio pelo sedimento | variável |
| β_1 | 1/d | Oxidação da amônia | 0,1 – 1,0 |
| β_2 | 1/d | Oxidação do nitrito | 0,2 – 2,0 |
| β_3 | 1/d | Taxa de conversão de N_{Org} para N_{NH_3} | 0,02 – 0,4 |
| β_4 | 1/d | Taxa de conversão de P_{Org} para P_{Diss} | 0,01 – 0,7 |
| σ_2 | mg_P/m ² .d | Taxa de aporte de P_{Diss} por fauna bentônica | variável |
| σ_3 | mg_N/m ² .d | Taxa de aporte de N_{NH_3} por fauna bentônica | variável |
| σ_4 | 1/d | Taxa de sedimentação de N_{Org} | 0,001 – 0,1 |
| σ_5 | 1/d | Taxa de sedimentação de P | 0,001 – 0,1 |
| α_5 | mg_O/mg_N | Taxa de consumo de oxigênio na oxidação da N_{NH_3} | 3,0 – 4,0 |
| α_6 | mg_O/mg_N | Taxa de consumo de oxigênio na oxidação de nitrito | 1,0 – 1,14 |

Fonte: Adaptado de Brown e Barnwell (1987)

4.6 CALIBRAÇÃO DE MODELOS DE QUALIDADE DE ÁGUA

De acordo com Chapra (1997), calibrar consiste em variar os coeficientes do modelo até obter uma aproximação ótima entre os resultados do modelo e dados observados. Segundo o autor, os dados utilizados para a calibração do modelo devem ser o mais similar possível com a condição do problema estudado. Por exemplo, ao se estudar interferência de efluentes de esgoto em um corpo hídrico, o cenário ideal seria simular para o período do verão com baixas vazões, sendo que dados coletados em outros períodos do ano não seriam tão eficientes para calibrar o modelo.

Vários são os estudos a respeito da calibração de modelos de qualidade de água. Em relação ao modelo utilizado, QUAL2E, autores como Lima (2001), Palmiere (2006), McAvoy *et al.* (2003), Bäumle (2005), Rodrigues (2005), Porto *et al.* (2007) e Kondageski (2008), propuseram diferentes metodologias para a calibração dos coeficientes referentes à simulação de OD e DBO.

Lima (2001), em estudo da qualidade da água na bacia do Rio Cuiabá, simulou OD, DBO e coliformes fecais, com as características hidráulicas do rio estabelecidas a partir dos coeficientes a , b , α e β obtidos através dos dados de medições de descargas das estações fluviométricas ao longo do trecho simulado.

Palmieri (2006) calibrou o modelo QUAL2E para o Rio Corumbataí-SP, em que estimou os coeficientes a , b , α e β pela velocidade, profundidade e vazão, com simulação de OD e DBO. Esse autor fez 16 tentativas de combinação dos coeficientes K_1 , K_2 , K_3 e K_4 até a definição da curva mais compatível com os dados observados.

Em estudo no Rio Balatuin, Filipinas, McAvoy *et al.* (2003) realizaram uma série de experimentos de campo para determinar os coeficientes de calibração em simulação da concentração de oxigênio dissolvido, DBO e nitrogênio. Os autores coletaram um grande volume de amostra para apenas um ponto do rio, ambientalizaram em laboratório, e fizeram coletas sistemáticas (com intervalo de 30 minutos) de um pequeno volume, preservando-o em meio ácido. Com estas amostras, foram determinadas as taxas de decaimento relativas à matéria orgânica (K_1), nitrogênio orgânico (β_3), amônia (β_1) e nitrito (β_2), através de ensaios dos respectivos coeficientes, exceto para o K_1 , estimado através da DQO, cuja hipótese de decaimento foi considerada similar ao decaimento bioquímico.

Bäumle (2005), em estudo na Bacia do Alto Iguaçu, analisou os erros de calibração de modelos de qualidade de água, com simulação no modelo Qual2e, para avaliação de benefícios econômicos da despoluição hídrica. Nesse estudo, o autor comparou valores de calibração para o coeficiente K_1 utilizados no desenvolvimento do Plano de Despoluição Hídrica da Bacia do Alto Iguaçu (SUDERHSA, 2000), com dados de literatura.

Em estudo desenvolvido na Bacia do Rio Jundiaí, SP, Rodrigues (2005), calibrou os coeficientes K_1 , K_2 e K_3 com utilização de estruturas do tipo “Box plots” com dados de monitoramento de OD e DBO.

Porto *et al.* (2007), compilou um banco de dados de quantidade e qualidade de água em projeto desenvolvido na Bacia do Alto Iguaçu, durante o período de 2005 a 2007. A metodologia de calibração consistiu em provocar alterações nos coeficientes K_1 , K_2 , K_3 e K_4 , relativos ao balanço de OD e DBO, a partir de dados de literatura. Os resultados das simulações com o modelo QUAL2E foram utilizadas na definição de metas progressivas de implementação de medidas despoluição hídrica para o rio Iguaçu.

Kondageski (2008), utilizou, em caráter pioneiro na calibração de modelo de qualidade de água para o rio Iguaçu na Região Metropolitana de Curitiba, rotinas de algoritmo genético na calibração dos processos de desoxigenação e sedimentação de DBO (K_1 e K_3), demanda bentônica de oxigênio (K_4) e reaeração (K_2). Neste trabalho, o autor utilizou a base de dados de campo do Projeto Bacias Críticas (Porto *et al.*, 2007) para a comparação dos dados simulados. Os resultados destacam o potencial de se utilizar rotinas de algoritmo genético como otimização do processo de estimativa dos coeficientes, uma vez que o método manual de tentativa e erro é mais trabalhoso e demanda tempo e experiência do modelador. No entanto, apesar da estabilidade, consistência e robustez das soluções produzidas pelo algoritmo de calibração, o método de busca do algoritmo genético pode induzir a valores sem sentido físico, químico e biológico dos coeficientes, mesmo que quando combinados consigam representar os dados de campo. Em outros estudos, conforme os citados anteriormente, na qual a estimativa dos coeficientes é baseada apenas em faixas ou limites citados em literatura, e, em geral, para regiões com características distintas, esse mesmo erro pode ocorrer, já que é uma maneira simplificada e preliminar de representação dos coeficientes.

Não obstante a importância do processo de calibração de modelos, boa parte dos estudos similares não apresenta a metodologia de forma clara, em geral, havendo falta de dados de campo para estabelecer a relação entre os cálculos do modelo e os cenários de dados. Além disto, a calibração é feita visando acertos com os dados de laboratório, produzindo alterações artificiais de constantes que representam as realidades físicas, químicas e biológicas. A metodologia de calibração requer tempo (Knapik, 2006; Kondageski, 2008). Isto significa custo computacional, que muitas vezes é alto. Desta maneira, é comum não investir na calibração e no treinamento de pessoas para realização de tais tarefas visando minimizar os gastos nesta fase do projeto. Nestes casos uma decisão que produzirá representação matemática pouco representativa da realidade física, química e biológica de um rio.

4.7 SÍNTESE DO CAPÍTULO

Fatores como a concentração e natureza do material orgânico, temperatura da água, condições hidráulicas, geometria do canal, disponibilidade de oxigênio dissolvido e de microorganismos influenciam na taxa de remoção e estabilização da matéria orgânica carbonácea da coluna d'água. Na formulação adotada pelo modelo QUAL2E, os coeficientes de desoxigenação carbonácea, K_1 , e de

sedimentação, K_3 , fazem parte do balanço de massa para DBO. Ainda, há o consumo de oxigênio na decomposição da matéria orgânica presente no sedimento depositado no leito do rio, representado pelo coeficiente K_4 .

Em relação à modelagem do nitrogênio, a diferença entre o QUAL2E e outros modelos de qualidade de água é a inclusão do nitrogênio orgânico como variável de estado, consideração da sedimentação de nitrogênio orgânico e uma taxa de aporte de nitrogênio devido à presença de algas. Nos processos de conversão dos compostos nitrogenados, o consumo de oxigênio dissolvido pode ocorrer na oxidação da amônia a nitrito, e deste a nitrato. Na amonificação, conversão do nitrogênio orgânico a amoniacal, apesar de não ocorrer o consumo direto de oxigênio, há um aumento da concentração de amônia, potencialmente indutora de consumo de oxigênio através da nitrificação. Fatores como pH, temperatura, concentração de amônia, nitrito, oxigênio dissolvido, sólidos suspensos e outros componentes orgânicos e inorgânicos podem afetar as taxas de nitrificação.

Para a cinética do fósforo orgânico, o modelo QUAL2E considera a liberação pela respiração dos organismos aquáticos (algas), o decaimento a fósforo dissolvido e a sedimentação. A concentração do fósforo dissolvido ou inorgânico envolve o decaimento do fósforo orgânico, a liberação pelo sedimento de fundo e o consumo relativo ao crescimento de algas. Tanto a modelagem do fósforo, como de nitrogênio, pode ser realizada sem a inclusão de clorofila-a. Neste caso, não são contabilizadas possíveis reduções ou aumento nas concentrações de nitrogênio e fósforo total no processo de respiração e crescimento de algas.

A reaeração atmosférica e a produção de oxigênio através da fotossíntese são as duas formas principais de introdução de oxigênio dissolvido em águas superficiais. Características hidráulicas do canal, como profundidade e declividade, presença de surfactantes, partículas suspensas, ação do vento e a temperatura da água podem interferir no processo de reaeração, representado no modelo QUAL2E pelo coeficiente K_2 .

Na modelagem da dinâmica do oxigênio, matéria orgânica e de nutrientes, estão inclusos vários coeficientes, que regem as taxas de decaimento, sedimentação, oxidação e aporte das variáveis. Dessa maneira, é conveniente realizar uma análise de sensibilidade, a fim de identificar quais conjuntos de coeficientes podem ser mais significativos, e cuja alteração ou incerteza no valor estimado pode provocar resultados incoerentes. Dentre as análises possíveis, a análise informal, análise de erros de primeira ordem e simulação de Monte Carlo, são citadas em modelagem de qualidade de água.



Reflexo da degradação ambiental na Estação Umbarazinho, rio Iguaçu: lixo depositado nas margens e espuma de despejos. Julho/ 2009

Capítulo 5

Consolidação do Diagnóstico da Qualidade da Água da Bacia do Alto Iguaçu

“The median isn’t the message.”

Stephen Jay Gould

Biólogo evolucionista americano – 1942/ 2002.

Para a realização desta pesquisa esforço foi dispendido para não só entender os diferentes aspectos de gestão territorial de uma bacia crítica como a do Alto Iguaçu, mas também a de consolidar um banco de dados consistente e que permita a utilização de modelos matemáticos de qualidade da água com o firme propósito de investigar a viabilidade da implementação dos instrumentos de gestão de recursos hídricos para a bacia em questão, com ênfase especial para a implementação e calibração do modelo QUAL2E. Parte significativa e substancial deste esforço de consolidar este banco de dados está compilada em Porto *et al.* (2007), projeto desenvolvido em parceria entre USP e UFPR nos anos de 2005 a 2007, cuja presente pesquisa está vinculada. A abordagem aqui apresentada compila os principais resultados relativos à metodologia utilizada.

5.1 PLANO DE SIMULAÇÃO

O plano de simulação está segmentado em duas etapas: simulação para a calibração do modelo QUAL2E e simulação de cenários de despoluição hídrica.

Na primeira etapa, a aplicação da modelagem da qualidade da água foi realizada para o rio Iguaçu, considerando os afluentes como fontes pontuais, cujas contribuições foram estimadas nas simulações realizadas por Knapik (2006) e Porto *et al.* (2007). A etapa seguinte envolveu um estudo sobre os afluentes, quando da configuração dos cenários de despoluição hídrica. Nessa etapa, o modelo foi simulado com os coeficientes de calibração estimados na fase de calibração, bem como os resultados dos trabalhos de Knapik (2006), Porto *et al.* (2007) e Kondageski (2008).

As simulações para a calibração do modelo envolvem a análise de sensibilidade, a simulação e calibração do modelo. Na análise de sensibilidade, as simulações são realizadas com caráter investigativo sobre os coeficientes que regem o comportamento das variáveis. Nesta etapa, 14 coeficientes do modelo foram analisados.

Após a identificação da sensibilidade dos coeficientes, foi realizada a simulação das variáveis oxigênio dissolvido, DBO, nitrogênio e fósforo. Inicialmente, para se analisar a metodologia de estimativa de cargas, as concentrações de nitrogênio e fósforo foram simuladas separadamente. Para essas simulações, as matrizes de fontes de poluição, originalmente elaboradas apenas para matéria orgânica, foram adequadas com aportes de nitrogênio e fósforo, tanto por fontes pontuais, como difusas. A calibração do modelo foi realizada a partir de informações de literatura, com ajuste dos coeficientes por tentativa e erro.

A simulação de cenários de despoluição hídrica teve como objetivo avaliar o impacto em termos de melhoria da qualidade de água quando da implementação de medidas de despoluição hídrica. As medidas levaram em consideração ações de aumento do número de população com coleta e tratamento de esgoto, bem como da eficiência do tratamento. A implementação das medidas de despoluição foi realizada em planilhas Excel indexadas às matrizes de fontes de poluição de cada sub-bacia, de acordo com estudo de caso realizado por França *et al.* (2007). Para a simulação foi utilizado o modelo QUAL2E com os coeficientes obtidos no processo de calibração.

A avaliação dos resultados da implementação das medidas de despoluição foram avaliadas em função das curvas de permanência de concentração das variáveis em estudo. Essas curvas permitem identificar a permanência ou não de determinada variável dentro das classes de enquadramento, para diferentes cenários de vazão, e o risco de não enquadramento associado a cada permanência.

5.2 IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO QUAL2E

Para a implementação do modelo QUALE, foi necessário compilar um banco de dados para a Bacia do Alto Iguaçu, com detalhamento de 26 sub-bacias, englobando 14 municípios (Curitiba e Região Metropolitana). Área de cada bacia, extensão dos tributários, características hidráulicas, uso e taxa de ocupação do solo, atividade industrial, dados demográficos e sistema de coleta e tratamento de esgoto formam a malha principal do banco de dados, organizados na forma de matrizes de fontes de poluição. Dos estudos utilizados como fonte destes dados, fazem parte, principalmente, o Plano de Despoluição Hídrica da Bacia do Alto Iguaçu (SUDERHSA, 2000), o Projeto Alto Iguaçu (Fernandes *et al.*, 2005), e o Projeto Bacias Críticas (Porto *et al.*, 2007).

Diferentemente da metodologia utilizada por Knapik (2006) e Porto *et al.* (2007), na presente pesquisa, os afluentes, relativos às 26 sub-bacias, não foram simulados. As considerações a respeito do balanço hídrico e da contribuição de cargas orgânicas e de nutrientes foram estimadas a partir das matrizes de fontes de poluição de cada afluente. O enfoque principal da presente pesquisa é o trecho dos rios Iraí e Iguaçu, numa extensão de 107 quilômetros, em cujo monitoramento de campo para 7 pontos de coleta foi realizado nos anos de 2005 a 2008.

O modelo QUAL2E simula diversos poluentes, com possibilidade de entrada de fontes difusas e pontuais. Assim, os dados foram organizados de maneira a atender as especificações de modelo, bem como as limitações estruturais existentes. A organização dos dados foi feita através de matrizes de fontes de poluição, desenvolvidas no programa Excel, e adequadas ao formato de entrada de dados do modelo QUAL2E.

5.2.1. DISCRETIZAÇÃO ESPACIAL

A discretização espacial de cada bacia tem como unidade básica a divisão do trecho do rio simulado em elementos de 1 km cada. No modelo QUAL2E, são nesses elementos computacionais que o balanço de cada variável é simulado. Cada conjunto de quilômetro engloba uma área de drenagem específica, ou área incremental. Os dados hidráulicos (largura de base, declividade dos taludes e longitudinal), taxa de uso e ocupação do solo e dados demográficos e sistema de esgotamento sanitário foram discretizadas para cada área incremental, denominadas de tramos quando da implementação do modelo. Nos elementos computacionais foram discretizados a localização de grandes usuários, como indústrias (captação e lançamento), ETEs e ETAs, além do remanescente de efluente doméstico (esgoto sem tratamento) e de tributários. O diagrama topológico para o trecho em estudo dos rios Iraí e Iguaçu é apresentado na Figura 5.1.

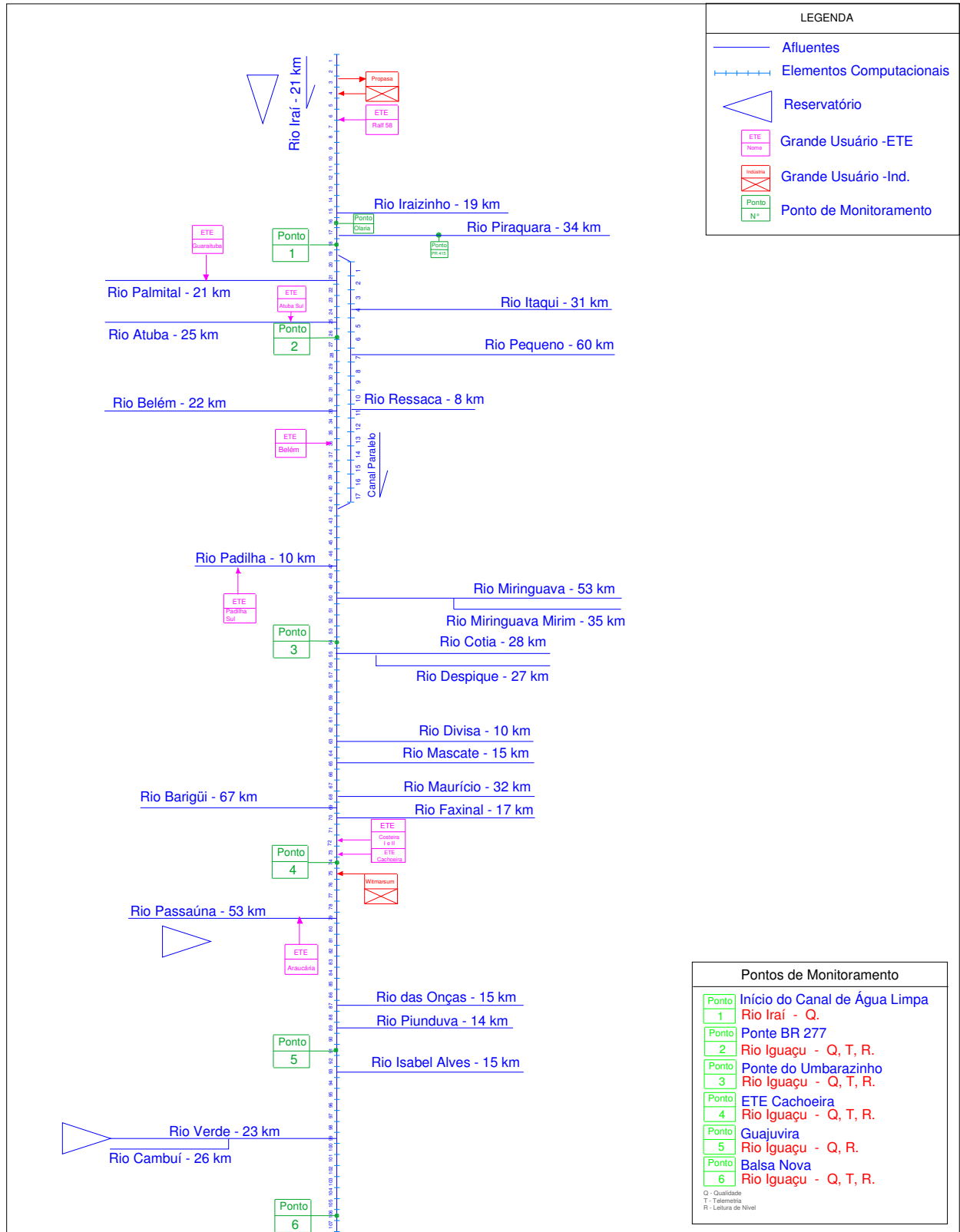


FIGURA 5. 1 Diagrama topológico da Bacia do Alto Iguaçu, com localização dos principais afluentes e pontos de monitoramento.

5.2.2. CARACTERIZAÇÃO HIDRÁULICA

No modelo QUAL2E, duas formas são possíveis para a simulação da condição hidráulica: através de coeficientes de descarga; ou através da equação de Manning. No presente estudo, a segunda forma foi adotada, com área de seção trapezoidal, e utilização dos seguintes dados: largura da base, declividade dos taludes e declividade longitudinal, e coeficiente de rugosidade de Manning, discretizados para cada tramo. O coeficiente utilizado foi retirado de Porto *et al.* (2007), igual a 0,033.

A entrada de dados de vazão no modelo QUAL2E podem ser realizadas tanto de forma incremental, ou seja, de acordo com as áreas de drenagem da bacia, como pela vazão de cabeceira do rio (nascente). Como dados de cabeceira, foi adotado um valor mínimo de vazão, $Q_{cab} = 10^{-5}$ m³/s, visto que no balanço hídrico do primeiro elemento computacional do tramo inicial recebe também uma parcela da vazão incremental do tramo, referente à área de drenagem da cabeceira.

As vazões incrementais de cada tramo foram calculadas de acordo com as respectivas áreas de drenagem, com rotina de cálculo implementada nas matrizes de fontes de poluição, e utilização de um coeficiente único de vazão específica, calculado para diferentes perfis de permanência, determinado no Projeto Bacias Críticas (Porto *et al.*, 2007). A vazão para 95% de permanência, $Q_{95\%}$, foi utilizada como base das simulações. A vazão observada em campo, ou seja, perfil mediano das coletas realizadas entre 2005 e 2008, Q_{campo} , bem como os demais cenários de permanência de vazão, foram calculados a partir da vazão $Q_{95\%}$. As vazões específicas e os cenários de permanência são apresentados na Tabela 5.1.

TABELA 5. 1 Vazões específicas para cada cenário de permanência simulado

| <i>Cenário de permanência</i> | <i>Vazão específica (l/s.km²)</i> |
|-------------------------------|--|
| $Q_{95\%}$ | 2,94 |
| $Q_{80\%}$ | 6,00 |
| Q_{MLP} | 13,93 |

FONTE: Adaptado de Porto *et al.* (2007)

5.2.3. ESTIMATIVA DE CARGAS ORGÂNICAS E DE NUTRIENTES

Para a entrada de dados de qualidade no modelo, foram utilizadas matrizes de fontes de poluição (Cavichiolo *et al.*, 2005), baseadas no Plano de Despoluição Hídrica da Bacia do Alto Iguaçu (SUDERHSA, 2000), atualizadas e adequadas às simplificações estruturais existentes do modelo QUAL2E pelo Projeto Bacias Críticas (Porto *et al.*, 2007). As matrizes de fontes de poluição caracterizam-se por estarem divididas em quatro grandes grupos de dados. O primeiro corresponde aos dados característicos da bacia em análise (código da bacia, extensão do rio, áreas incrementais), o segundo corresponde às vazões (dados hidráulicos), o terceiro às cargas (difusas e pontuais) e o quarto

aos dados de entrada no modelo de qualidade de água (concentração de DBO, nitrogênio, fósforo e OD).

A matriz foi construída dividindo-se cada bacia analisada em tramos, correspondentes às áreas de contribuição existentes em cada uma das 26 sub-bacias consideradas, inclusive para as áreas de drenagem relativas à bacia dos rios Iraí e Iguçu, trecho este simulado no presente estudo. Nas matrizes dos afluentes, também foi estimado o balanço hídrico e a contribuição de cargas orgânicas e de nutrientes. Na simulação do trecho de 107 km dos rios Iraí e Iguçu a entrada dos dados dos afluentes foram considerados como fontes pontuais.

As considerações com relação às cargas foram feitas através da divisão destas em domésticas, industriais e difusas, cada qual identificando sua origem, vazão do efluente, carga de DBO, nitrogênio e fósforo, e eficiência de remoção (quando existente). Em relação à carga difusa, três categorias de uso de solo foram consideradas: urbano, agrícola e floresta. Para cada sub-bacia, as matrizes foram adequadas quanto aos aportes de matéria orgânica, em termos de DBO, e de nutrientes, como nitrogênio (orgânico, amoniacal, nitrito e nitrato) e fósforo (orgânico e dissolvido), de acordo com o tipo de uso e taxa de ocupação do solo. A contribuição da matéria orgânica, em termos de concentração de DBO, foi estimada segundo Porto *et al.* (2007), conforme apresentado na Tabela 5.2. Para as contribuições de nitrogênio e de fósforo, foram utilizados valores médios (Tabela 5.3), indicados por Chapra (1997) e Von Sperling (2007).

TABELA 5. 2 Concentração média de DBO para fonte difusa

| <i>Parâmetro</i> | <i>Tipo de uso</i> | <i>Concentração média de DBO (mg/L)</i> |
|------------------|--------------------|---|
| DBO | Áreas de florestas | 7 |
| | Áreas agrícolas | 5 |
| | Áreas urbanas | 15 |

FONTE: Adaptado DHI (Danish Hidraulic Institute), citado por Porto *et al.* (2007)

TABELA 5. 3 Contribuição típica de fósforo e nitrogênio para fonte difusa

| <i>Nutriente</i> | <i>Tipo de uso</i> | <i>Faixa usual (kg/km².ano)</i> | <i>Valor utilizado (kg/km².ano)</i> |
|------------------|--------------------|--|--|
| Fósforo total | Áreas de florestas | 1 a 100 | 10 |
| | Áreas agrícolas | 10 a 500 | 50 |
| | Áreas urbanas | 10 a 1000 | 100 |
| Nitrogênio total | Áreas de florestas | 130 a 1020 | 300 |
| | Áreas agrícolas | 50 a 5000 | 500 |
| | Áreas urbanas | 10 a 2000 | 500 |

FONTE: Adaptado de Chapra (1997) e Von Sperling (2007)

Na implementação da carga difusa de nutrientes no modelo QUAL2E, é necessário especificar as contribuições em fósforo orgânico e inorgânico, e nitrogênio nas formas orgânica, amoniacal, nitrito e nitrato. Para as cargas de fósforo, foram consideradas parcelas iguais, ou seja, 50% de contribuição de cada fração para a carga de fósforo total. Já para as cargas de nitrogênio, foram utilizados percentuais de cada fração estimados pelos dados de monitoramento. Os percentuais foram aplicados nos trechos a montante de cada ponto de monitoramento.

A carga pontual foi estimada tanto para captações e efluentes industriais, como para efluentes provenientes de esgoto doméstico. No caso do esgoto doméstico, foi utilizada a metodologia apresentada por Von Sperling (2006), com cálculo da vazão do efluente gerada pela população de cada área incremental das bacias em estudo, e das cargas orgânicas e de nutrientes, conforme Equações 5.1 e 5.2. Foram consideradas o montante de população com efluente coletado e tratado, e também no caso de coleta sem tratamento. A parcela referente ao efluente tratado corresponde às estações de tratamento de esgoto localizadas nas bacias em estudo. Em relação à parcela sem tratamento, a vazão efluente e a carga de poluente foi linearmente distribuída ao longo dos respectivos tramos (áreas).

$$Q_{dom} = \frac{Pop_{tramo} \cdot QPC \cdot R}{86400} \quad (5.1)$$

$$W_{dom} = Pop_{tramo} \cdot W_{capita} \quad (5.2)$$

em que: Q_{dom} é a vazão média de efluente doméstico (L/s); Pop_{tramo} é a população de cada tramo (hab); QPC é quota per capita (L/hab.d); R é o coeficiente de retorno esgoto/água; W_{dom} é a carga relativa ao efluente doméstico não tratado (kg/d); W_{capita} é a carga per capita (g/hab.d). O coeficiente de retorno foi considerado em 80%, para uma quota per capita média de 200 L/hab.d (Von Sperling, 2006). Para a carga per capita, que representa a contribuição em termos de massa de poluente de cada indivíduo por unidade de tempo, foram utilizados os valores apresentados na Tabela 5.4.

A contribuição de esgoto doméstico com coleta e tratamento foi estimada a partir do cadastro de grandes usuários do Plano de Despoluição Hídrica (SUDERHSA, 2000), e atualizadas pelo Projeto Bacias Críticas (Porto *et al.*, 2007). As estações de tratamento de esgoto foram consideradas como fontes pontuais no modelo QUAL2E, com entrada de dados de vazão de efluente, concentração de DBO e respectiva eficiência de remoção, e concentração das frações remanescentes de nitrogênio e de fósforo. A eficiência do tratamento de remoção de matéria orgânica foi estimada de acordo com o cadastro de usuários; já para as frações de fósforo foi considerada uma remoção de 50%, e de 20% para nitrogênio amoniacal e orgânico (Von Sperling, 2007). A concentração de oxigênio dissolvido foi considerada nula para esses lançamentos.

TABELA 5. 4 Contribuições per capita e concentrações de DBO, nitrogênio e fósforo no esgoto doméstico bruto

| Parâmetro | Contribuição per capita (g/hab.d) | | Concentração (mg/L) |
|---------------------|-----------------------------------|-----------------|---------------------|
| | Faixa usual | Valor utilizado | |
| DBO | 40,0 - 60,0 | 54,0 | 337,5 |
| Fósforo total | 0,7 - 2,5 | - | - |
| Fósforo orgânico | 0,2 - 1,0 | 0,3 | 1,9 |
| Fósforo inorgânico | 0,5 - 1,5 | 0,7 | 4,4 |
| Nitrogênio total | 6,0 - 12,0 | - | - |
| Nitrogênio orgânico | 2,5 - 5,0 | 2,5 | 15,6 |
| Amônia | 3,5 - 7,0 | 6,4 | 40 |
| Nitrito | ≈ 0 | 0 | 0 |
| Nitrato | 0,0 - 5,0 | 0,25 | 1,56 |

FONTE: Adaptado de Von Sperling (2007)

A carga de origem industrial também foi estimada a partir do cadastro de grandes usuários do Plano de Despoluição Hídrica (SUDERHSA, 2000), com relação à contribuição de matéria orgânica. A localização das indústrias foi realizada para cada trecho simulado, tanto para captação, como para o lançamento do efluente. No caso de lançamento, são implementados os valores de vazão, concentração de DBO e eficiência de remoção de matéria orgânica, quando existente. A concentração de oxigênio dissolvido foi considerada nula para esses lançamentos.

Para os 26 principais afluentes em análise na área de estudo, as estimativas do balanço hídrico e de massa foram realizadas nas matrizes de fontes de poluição. Para aproximar as possíveis reduções na concentração de matéria orgânica e de nutrientes, foi realizado um abatimento nas cargas, visto que na simulação seriam considerados efeitos de oxidação e decomposição, e não somente de diluição. Para o abatimento das cargas foram utilizadas as diferenças percentuais obtidas quando da simulação dos afluentes, realizadas por Knapik (2006). Como hipótese simplificadora, a mesma redução obtida na simulação de DBO foi utilizada para a simulação de nutrientes.

5.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Nas Tabelas 5.5 e 5.6 são apresentados os resultados da análise de sensibilidade dos coeficientes relativos ao balanço de massa de BDO, nitrogênio, fósforo e OD do modelo QUAL2E, para dois perfis de vazão: vazão de campo (utilizada na calibração), e vazão $Q_{95\%}$, respectivamente. A intensidade de sensibilidade de cada coeficiente foi dividida de acordo com os níveis propostos por Lenhart *et al.* (2002), cujos valores positivos indicam que a relação entre o coeficiente e a variável analisada são diretamente dependentes, enquanto valores negativos indicam que são inversamente dependentes.

TABELA 5. 5 Sensibilidade dos coeficientes do modelo QUAL2E, para vazão de calibração

| Variável | Ponto de coleta | K ₁ | K ₂ | K ₃ | K ₄ | β ₁ | β ₂ | β ₃ | β ₄ | σ ₁ | σ ₂ | α ₁ | α ₂ |
|--------------------------|-----------------|---|--|---|---|---------------------------------------|--|--|--|---|--|---|--|
| | | Desoxigenação carbonácea d ⁻¹ | Reaeração atmosférica d ⁻¹ | Sedimentação da matéria orgânica d ⁻¹ | Demanda de oxigênio pelo sedimento gm ² d ⁻¹ | Oxidação da amônia d ⁻¹ | Oxidação do nitrito d ⁻¹ | Taxa de hidrólise do N _{Org} para N _{NH3} d ⁻¹ | Decaimento do P _{Org} para P _{Diss} d ⁻¹ | Taxa de sedimentação de N _{Org} d ⁻¹ | Taxa de sedimentação de P d ⁻¹ | Taxa de consumo de oxigênio por unidade de N _{NH3} oxidado mg _O /mg _N | Taxa de consumo de oxigênio por unidade de nitrito oxidado mg _O /mg _N |
| OD (mg/L) | Olaria | I | II | I | I | I | I | I | | | | I | I |
| | P1 | I | III | I | I | I | I | I | | | | I | I |
| | P2 | I | III | I | I | I | I | I | | | | I | I |
| | P3 | III | III | II | II | II | I | I | | | | II | I |
| | P4 | II | III | I | I | I | I | I | | | | I | I |
| | P5 | II | III | I | I | I | I | I | | | | I | I |
| | P6 | II | III | II | II | I | I | II | | | | I | I |
| DBO (mg/L) | Olaria | I | | II | | | | | | | | | |
| | P1 | I | | II | | | | | | | | | |
| | P2 | I | | II | | | | | | | | | |
| | P3 | I | | III | | | | | | | | | |
| | P4 | I | | III | | | | | | | | | |
| | P5 | I | | III | | | | | | | | | |
| | P6 | II | | III | | | | | | | | | |
| N _{Org} (mg/L) | Olaria | | | | | | | I | | I | | | |
| | P1 | | | | | | | I | | I | | | |
| | P2 | | | | | | | I | | I | | | |
| | P3 | | | | | | | II | | I | | | |
| | P4 | | | | | | | II | | I | | | |
| | P5 | | | | | | | II | | I | | | |
| | P6 | | | | | | | II | | I | | | |
| N _{NH3} (mg/L) | Olaria | | | | | I | | I | | I | | | |
| | P1 | | | | | I | | I | | I | | | |
| | P2 | | | | | I | | I | | I | | | |
| | P3 | | | | | I | | I | | I | | | |
| | P4 | | | | | I | | I | | I | | | |
| | P5 | | | | | I | | II | | I | | | |
| | P6 | | | | | I | | II | | I | | | |
| N _{NO2} (mg/L) | Olaria | | | | | I | I | I | | | | | |
| | P1 | | | | | I | I | I | | | | | |
| | P2 | | | | | I | I | I | | | | | |
| | P3 | | | | | III | II | III | | | | | |
| | P4 | | | | | III | III | I | | | | | |
| | P5 | | | | | III | III | I | | | | | |
| | P6 | | | | | III | II | I | | | | | |
| N _{NO3} (mg/L) | Olaria | | | | | I | I | | | | | | |
| | P1 | | | | | I | I | | | | | | |
| | P2 | | | | | I | I | | | | | | |
| | P3 | | | | | II | II | | | | | | |
| | P4 | | | | | II | II | | | | | | |
| | P5 | | | | | II | II | | | | | | |
| | P6 | | | | | II | II | | | | | | |
| N _{Tot} (mg/L) | Olaria | | | | | | | | | I | | | |
| | P1 | | | | | | | | | I | | | |
| | P2 | | | | | | | | | I | | | |
| | P3 | | | | | | | | | I | | | |
| | P4 | | | | | | | | | I | | | |
| | P5 | | | | | | | | | I | | | |
| | P6 | | | | | | | | | I | | | |
| P _{Org} (mg/L) | Olaria | | | | | | | | I | | I | | |
| | P1 | | | | | | | | III | | I | | |
| | P2 | | | | | | | | I | | I | | |
| | P3 | | | | | | | | I | | I | | |
| | P4 | | | | | | | | II | | I | | |
| | P5 | | | | | | | | II | | II | | |
| | P6 | | | | | | | | III | | II | | |
| P _{Diss} (mg/L) | Olaria | | | | | | | | II | | | | |
| | P1 | | | | | | | | II | | | | |
| | P2 | | | | | | | | I | | | | |
| | P3 | | | | | | | | I | | | | |
| | P4 | | | | | | | | I | | | | |
| | P5 | | | | | | | | I | | | | |
| | P6 | | | | | | | | I | | | | |
| P _{Tot} (mg/L) | Olaria | | | | | | | | | | | I | |
| | P1 | | | | | | | | | | | I | |
| | P2 | | | | | | | | | | | I | |
| | P3 | | | | | | | | | | | I | |
| | P4 | | | | | | | | | | | I | |
| | P5 | | | | | | | | | | | I | |
| | P6 | | | | | | | | | | | I | |

positivo negativo I : pequeno II : médio III : alto IV : muito alto

Conforme apresentado, de uma maneira geral, as maiores intensidades de sensibilidade foram encontradas para o ponto de monitoramento P3, localizado no quilômetro 53, principalmente em relação à variável oxigênio dissolvido. Para ambas as vazões analisadas, o processo de reaeração, representado pelo coeficiente K₂, resultou nos maiores níveis de sensibilidade, indicando que esse coeficiente tem grande influência na simulação da concentração de OD. Os coeficientes da modelagem da nitrificação (β₁ e β₂) também se mostraram com grande influência na simulação das concentrações de nitrito e nitrato, principalmente nos pontos P3 a P6.

TABELA 5. 6 Sensibilidade dos coeficientes do modelo QUAL2E, para vazão Q_{95%}

| Variável | Ponto de coleta | K ₁ | K ₂ | K ₃ | K ₄ | β ₁ | β ₂ | β ₃ | β ₄ | σ ₄ | σ ₅ | α ₅ | α ₆ |
|---------------|-----------------|--------------------------|----------------------|----------------------------------|------------------------------------|--------------------|---------------------|--|---|--|---------------------------|--|--|
| | | Desoxigenação carbonácea | Raeração atmosférica | Sedimentação da matéria orgânica | Demanda de oxigênio pelo sedimento | Oxidação da amônia | Oxidação do nitrito | Taxa de hidrólise do N _{Org} para N _{NH₂} | Decaimento do P _{Org} para P _{Diss} | Taxa de sedimentação de N _{Org} | Taxa de sedimentação de P | Taxa de consumo de oxigênio por unidade de N _{NH₂} oxidado | Taxa de consumo de oxigênio por unidade de nitrito oxidado |
| | | d ⁻¹ | d ⁻¹ | d ⁻¹ | gm ⁻² d ⁻¹ | d ⁻¹ | d ⁻¹ | d ⁻¹ | d ⁻¹ | d ⁻¹ | d ⁻¹ | mg _O /mg _N | mg _O /mg _N |
| OD (mg/L) | Olaria | I | III | I | I | I | I | I | | | | I | I |
| | P1 | I | II | I | I | I | I | I | | | | I | I |
| | P2 | I | III | I | I | I | I | I | | | | I | I |
| | P3 | IV | IV | III | III | III | II | I | | | | III | II |
| | P4 | III | III | II | II | II | I | I | | | | II | I |
| | P5 | II | III | II | II | II | I | I | | | | II | I |
| DBO (mg/L) | Olaria | I | | II | | | | | | | | | |
| | P1 | I | | II | | | | | | | | | |
| | P2 | I | | II | | | | | | | | | |
| | P3 | I | | III | | | | | | | | | |
| | P4 | I | | III | | | | | | | | | |
| | P5 | I | | III | | | | | | | | | |
| N_Org (mg/L) | Olaria | | | | | | | I | | I | | | |
| | P1 | | | | | | | I | | I | | | |
| | P2 | | | | | | | I | | I | | | |
| | P3 | | | | | | | II | | I | | | |
| | P4 | | | | | | | II | | I | | | |
| | P5 | | | | | | | II | | I | | | |
| N_NH3 (mg/L) | Olaria | | | | | I | | I | | | | | |
| | P1 | | | | | I | | II | | | | | |
| | P2 | | | | | I | | I | | | | | |
| | P3 | | | | | I | | I | | | | | |
| | P4 | | | | | I | | II | | | | | |
| | P5 | | | | | I | | II | | | | | |
| N_NO2 (mg/L) | Olaria | | | | | III | I | I | | | | | |
| | P1 | | | | | III | III | III | | | | | |
| | P2 | | | | | III | III | III | | | | | |
| | P3 | | | | | III | III | II | | | | | |
| | P4 | | | | | III | III | I | | | | | |
| | P5 | | | | | III | III | II | | | | | |
| N_NO3 (mg/L) | Olaria | | | | | I | I | I | | | | | |
| | P1 | | | | | II | II | I | | | | | |
| | P2 | | | | | I | I | I | | | | | |
| | P3 | | | | | II | II | I | | | | | |
| | P4 | | | | | II | II | I | | | | | |
| | P5 | | | | | III | II | I | | | | | |
| N_Tot (mg/L) | Olaria | | | | | | | | | I | | | |
| | P1 | | | | | | | | | I | | | |
| | P2 | | | | | | | | | I | | | |
| | P3 | | | | | | | | | I | | | |
| | P4 | | | | | | | | | I | | | |
| | P5 | | | | | | | | | I | | | |
| P_Org (mg/L) | Olaria | | | | | | | | I | | I | | |
| | P1 | | | | | | | | III | | I | | |
| | P2 | | | | | | | | I | | I | | |
| | P3 | | | | | | | | II | | I | | |
| | P4 | | | | | | | | II | | I | | |
| | P5 | | | | | | | | III | | I | | |
| P_Diss (mg/L) | Olaria | | | | | | | | I | | | | |
| | P1 | | | | | | | | I | | | | |
| | P2 | | | | | | | | I | | | | |
| | P3 | | | | | | | | I | | | | |
| | P4 | | | | | | | | I | | | | |
| | P5 | | | | | | | | I | | | | |
| P_Tot (mg/L) | Olaria | | | | | | | | | | I | | |
| | P1 | | | | | | | | | | I | | |
| | P2 | | | | | | | | | | I | | |
| | P3 | | | | | | | | | | I | | |
| | P4 | | | | | | | | | | I | | |
| | P5 | | | | | | | | | | I | | |

positivo negativo I : pequeno II : médio III : alto IV : muito alto

Os coeficientes relativos à modelagem de alga (clorofila-a) não foram analisados, uma vez que os resultados do monitoramento de campo indicaram baixas concentrações de clorofila-a no ambiente estudado. Assim, a modelagem da dinâmica do oxigênio dissolvido foi realizada de maneira simplificada, apenas com a interferência da matéria orgânica (DBO), nitrogênio e os processos de reaeração. Como não foi simulado o consumo/ liberação de nitrogênio pelas algas, o único coeficiente analisado que apresentou interferência direta no balanço de massa de nitrogênio total foi o σ₄, referente à taxa de sedimentação de nitrogênio orgânico. Para o balanço de fósforo total, a taxa de sedimentação de fósforo orgânico (σ₅) também foi o único coeficiente a apresentar sensibilidade, uma vez que os demais coeficientes envolvidos (β₄ e σ₂) provocam alterações apenas nas transformações das frações

orgânica e dissolvida, sem interferir na concentração total. Os coeficientes σ_2 e σ_3 , que representam a taxa de liberação de fósforo dissolvido e nitrogênio amoniacal pela fauna bentônica, respectivamente, não apresentaram sensibilidade para nenhuma variável analisada.

5.4 CALIBRAÇÃO DO MODELO QUAL2E

O desafio de calibração do modelo QUAL2E (Brown e Barnwell, 1987), para OD, DBO, nitrogênio e fósforo baseou-se na solução das equações de quantidade de movimento e conservação de energia integradas com as equações de transporte de poluentes, assumindo como representação simplificada o balanço da matéria orgânica pelos coeficientes de desoxigenação (K_1), reaeração (K_2), sedimentação (K_3) e demanda de oxigênio do sedimento (K_4); o balanço de nitrogênio pelos coeficientes de oxidação da amônia e nitrito (β_1 e β_2), decaimento de nitrogênio orgânico (β_3), liberação de nitrogênio amoniacal pela fauna bentônica (σ_3), sedimentação de nitrogênio orgânico (σ_4) e taxa de consumo de oxigênio pela oxidação da amônia e de nitrito (α_5 e α_6); e o balanço de fósforo pelos coeficientes de decaimento e sedimentação de fósforo orgânico (β_4 e σ_5) e liberação de fósforo inorgânico pela fauna bentônica (σ_2).

Para a calibração do modelo, a exemplo do que foi realizado por Porto *et al.* (2007), foram realizadas tentativas de ajuste das curvas simuladas de vazão, concentração de OD, DBO, nitrogênio (orgânico, amoniacal, nitrito e nitrato) e fósforo (orgânico e dissolvido) num intervalo de 25 a 75 % de permanência dos respectivos dados coletados em campo, com valor ótimo próximo à mediana. Os resultados são apresentados nos itens a seguir.

5.4.1. CONFIGURAÇÃO DOS PERFIS DE VAZÃO

O ajuste da vazão foi realizado com a determinação de um coeficiente médio que relacionasse as vazões incrementais da vazão $Q_{95\%}$ (dado de entrada do modelo, por tramos), aos dados coletados em campo no período de 2005 a 2008. Esse coeficiente foi estimado pela razão entre as vazões incrementais com os valores de máximo, mínimo, mediana, 1º e 3º quartis dos 7 pontos de monitoramento, sendo posteriormente aplicado nos tramos a montante de cada ponto e nos afluentes presentes nas respectivas áreas de influência. O procedimento de cálculo, bem como os coeficientes obtidos são apresentados no Apêndice IV. A curva de calibração da vazão é apresentada na Figura 5.2.

A partir deste cenário de vazão (curva calibrada com os dados de campo, Figura 5.2), foram realizados os testes para calibração dos coeficientes envolvidos no balanço de massa das demais variáveis em estudo. A hipótese é de que os parâmetros de qualidade monitorados refletem, em termos estatísticos, ao perfil de vazão ajustado.

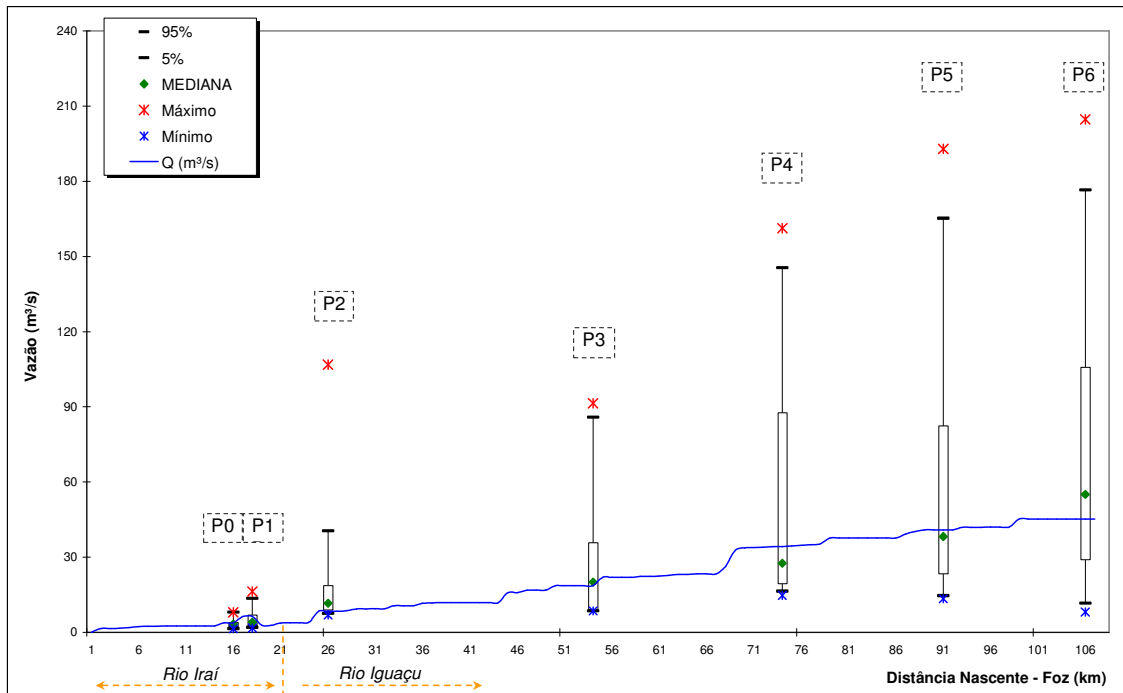


FIGURA 5. 2 Curva de calibração da vazão para os rios Iraí e Iguazu, com os *Box plots* dos dados monitoramento de 2005 a 2008 dos pontos P0 a P6

5.4.2. ANÁLISE DA MODELAGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA

A modelagem da DBO envolve processos biológicos e físicos de remoção da matéria orgânica da coluna d'água. A desoxigenação carbonácea, representada no modelo QUAL2E pelo coeficiente K_1 , é um processo de degradação biológica, e que envolve o consumo de oxigênio presente no ambiente aquático. Já a remoção física da matéria orgânica se dá através do processo de sedimentação, representado no modelo QUAL2E pelo coeficiente K_3 . Para ambos os coeficientes foram avaliadas faixas de valores indicados em literatura (Bowie *et al.*, 1985; Chapra, 1997; Von Sperling, 2007). A combinação de valores de K_1 e K_3 que resultaram na calibração da curva de concentração de DBO para o trecho dos rios Iraí e Iguazu, foi:

- Desoxigenação carbonácea: $K_1 = 0,1 \text{ d}^{-1}$;
- Sedimentação da matéria orgânica: $K_3 = 1,2 \text{ d}^{-1}$;

Esses valores correspondem aos mesmos coeficientes utilizados nas simulações realizadas no Projeto Bacias Críticas (Porto *et al.*, 2007). A curva calibrada para concentração de DBO, de acordo com a concentração observada durante o período de monitoramento de 2005 a 2008, é apresentada na Figura 5.3.

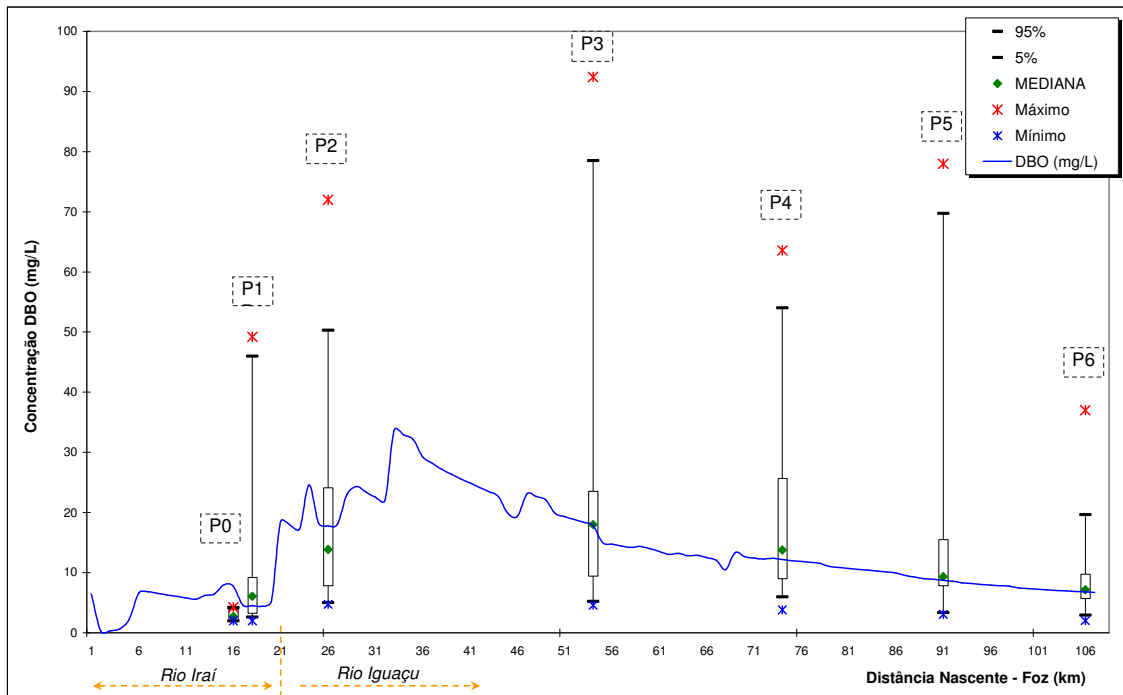


FIGURA 5.3 Curva calibrada para a concentração de DBO nos rios Iraí e Iguçu, com os *Box plots* dos dados monitorados de 2005 a 2008 dos pontos P0 a P6

De acordo com a Figura 5.3, exceto para a Estação Olaria (P0), pode-se observar que a curva calibrada permaneceu no intervalo interquartil, ou seja, os limites de 25 e 75% dos dados observados em campo (*Box plots*). Na Estação Olaria (P0), a diferença de quase 50% em relação ao limite superior (3º quartil) pode estar relacionada ao cenário de vazão utilizado nas tentativas de calibração. No ponto P0, a determinação da concentração de DBO só foi realizada para as 5 coletas do ano de 2008, enquanto que a determinação da vazão foi realizada para todas as 25 coletas, assim como para DBO e vazão nos demais pontos de monitoramento. Dessa maneira, os dados de DBO do ponto P0 podem não refletir adequadamente à calibração da curva de concentração para todo o trecho em estudo.

A combinação de K_1 e K_3 utilizada na calibração para o perfil de vazão de campo, não é a única combinação possível de valores, uma vez que, mesmo com a realização de experimentos para a determinação de K_1 em laboratório para dois pontos de monitoramento, a representação da realidade química e biológica ainda é preliminar. Na determinação em laboratório do coeficiente K_1 , foram obtidas faixas de valores, dependendo das campanhas e do método de cálculo. Para o ponto de monitoramento P2, os valores situaram-se na faixa de 0,03 a 0,56 d^{-1} , enquanto que para o P5 o valor de K_1 variou de 0,07 a 0,34 d^{-1} . Claramente, percebe-se que a dinâmica da atividade biológica é complexa, o que demonstra a necessidade da realização de mais experimentos, juntamente com a determinação, no trecho em estudo, dos demais fatores que interagem no balanço da matéria orgânica, como o caso da sedimentação.

Em relação ao coeficiente de sedimentação, K_3 , inversamente dependente da profundidade do canal, dois tipos de erros podem estar associados ao se utilizar o mesmo valor para simulações em diferentes vazões. Ao se utilizar o valor de K_3 , calibrado para uma vazão Q_{campo} , em simulações com vazões mais baixas, pode-se estar subestimando a perda de matéria orgânica por sedimentação, uma vez que para menores profundidades a tendência é que o material particulado sedimente mais facilmente, e que, no modelo, deveria ser representado por valores maiores de K_3 . Essa diferença reflete, conseqüentemente, em valores mais elevados de DBO.

No caso contrário, para simulações com vazões maiores que a vazão utilizada para calibrar o K_3 , manter o valor significa aplicar um coeficiente maior que o esperado, tendo em vista que em profundidades maiores a perda por sedimentação é menor (o sedimento permanece por um tempo maior na coluna d'água, sendo passível de sofrer degradação, com conseqüente consumo de oxigênio). Dessa maneira, a curva de DBO resultante pode estar subestimada.

5.4.3. ANÁLISE DA MODELAGEM DO NITROGÊNIO

A modelagem no nitrogênio, para as frações orgânica, amoniacal, nitrito e nitrato, baseou-se em dois processos: conversão e remoção. Na conversão, foram simulados o decaimento de nitrogênio orgânico à amoniacal (β_3) e a nitrificação (β_1 e β_2). Uma das formas de remoção desse nutriente simuladas no modelo QUAL2E é através da sedimentação do nitrogênio orgânico, representado pelo coeficiente σ_4 . O aporte de nitrogênio foi simulado através de fontes difusas, pontuais, e pela liberação de amônia pela fauna bentônica (σ_3). Para as fontes difusas e pontuais, as considerações em relação às cargas foi apresentada no item 5.2.3.

Para a calibração das curvas de concentração de nitrogênio, foi necessário ajustar tanto os dados de entrada, como os coeficientes envolvidos no balanço utilizado pelo modelo QUAL2E. Para os afluentes, cuja hipótese de abatimento de carga foi utilizada conforme item 5.2.3, uma vez que estes não foram simulados, foi adotado como 20% o valor mínimo de redução de carga pontual de nitrogênio. Nas estações de tratamento de esgoto, foi considerada uma eficiência de 20% da redução de nitrogênio amoniacal e orgânico. No trecho do rio Iraí, a carga de nitrogênio amoniacal foi reduzida, resultando numa concentração de 20 mg/L.

Os coeficientes utilizados na calibração foram:

- Oxidação da amônia: $\beta_1 = 0,10$ e $\beta_2 = 0,30$ d^{-1} ;
- Oxidação do nitrito: $\beta_2 = 0,80$ d^{-1} ;
- Taxa conversão de N_{Org} para N_{NH_3} : $\beta_3 = 0,10$ e $\beta_3 = 0,40$ d^{-1} ;
- Liberação de nitrogênio amoniacal pela fauna bentônica: $\sigma_3 = 0,25$ g/m^2d .
- Sedimentação de nitrogênio orgânico: $\sigma_4 = 0,08$ d^{-1} .

Nas Figuras 5.4 a 5.7 são apresentadas as curvas calibradas para nitrogênio orgânico, amoniacal, nitrito e nitrato, respectivamente. A concentração de nitrogênio total é apresentada na Figura 5.8.

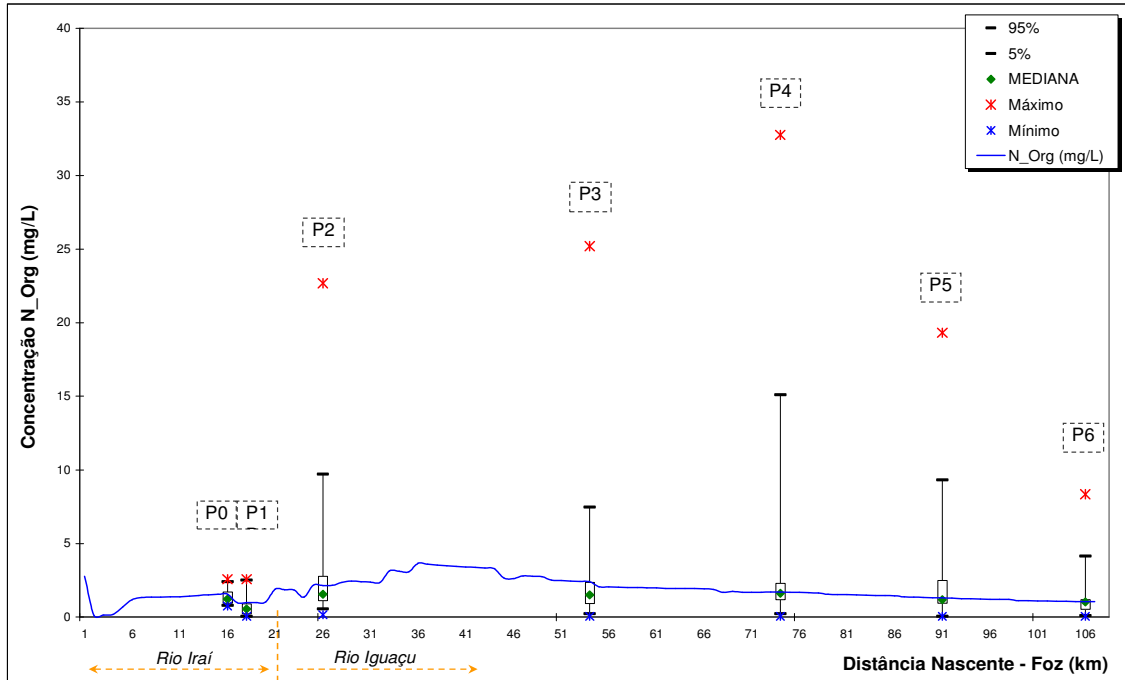


FIGURA 5. 4 Curva calibrada para a concentração de nitrogênio orgânico nos rios Iraí e Iguçu, com os Box plots dos dados monitorados de 2005 a 2008 dos pontos P0 a P6

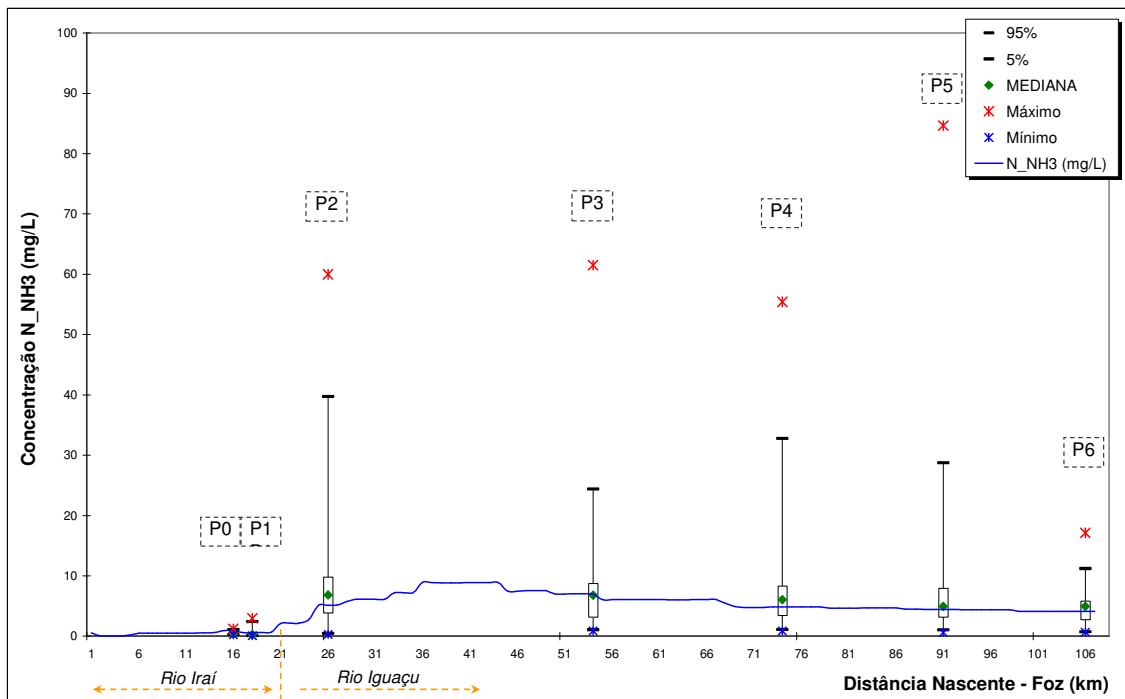


FIGURA 5. 5 Curva calibrada para a concentração de nitrogênio amoniacal nos rios Iraí e Iguçu, com os Box plots dos dados monitorados de 2005 a 2008 dos pontos P0 a P6

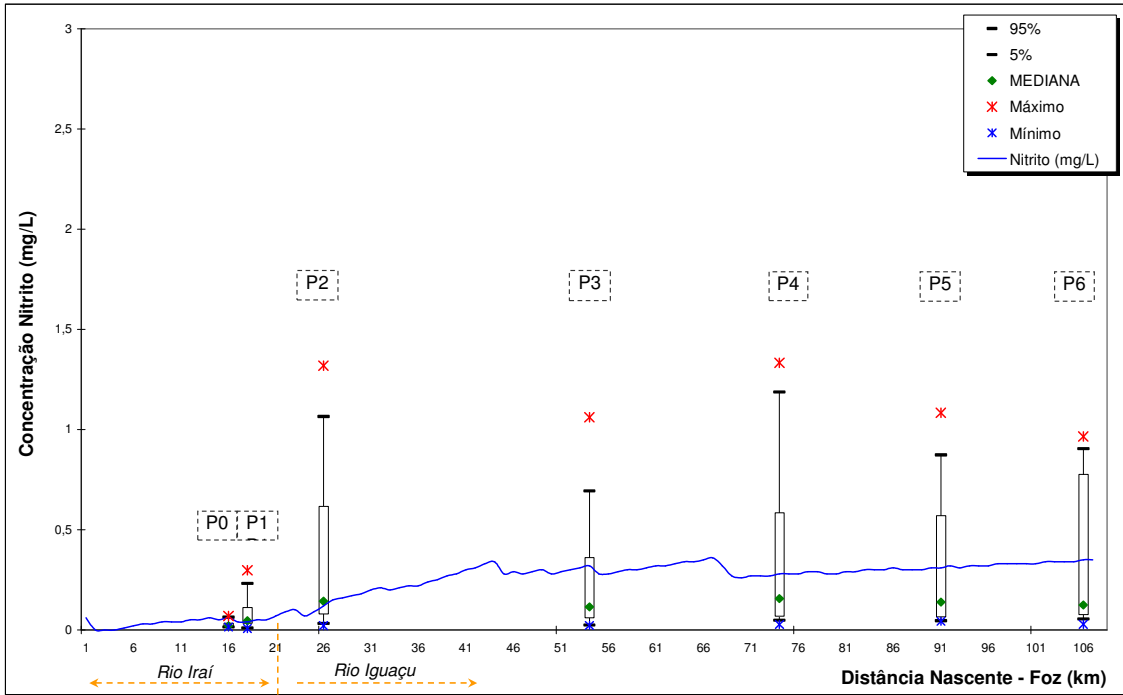


FIGURA 5. 6 Curva calibrada para a concentração de nitrito nos rios Iraí e Iguçu, com os *Box plots* dos dados monitorados de 2005 a 2008 dos pontos P0 a P6

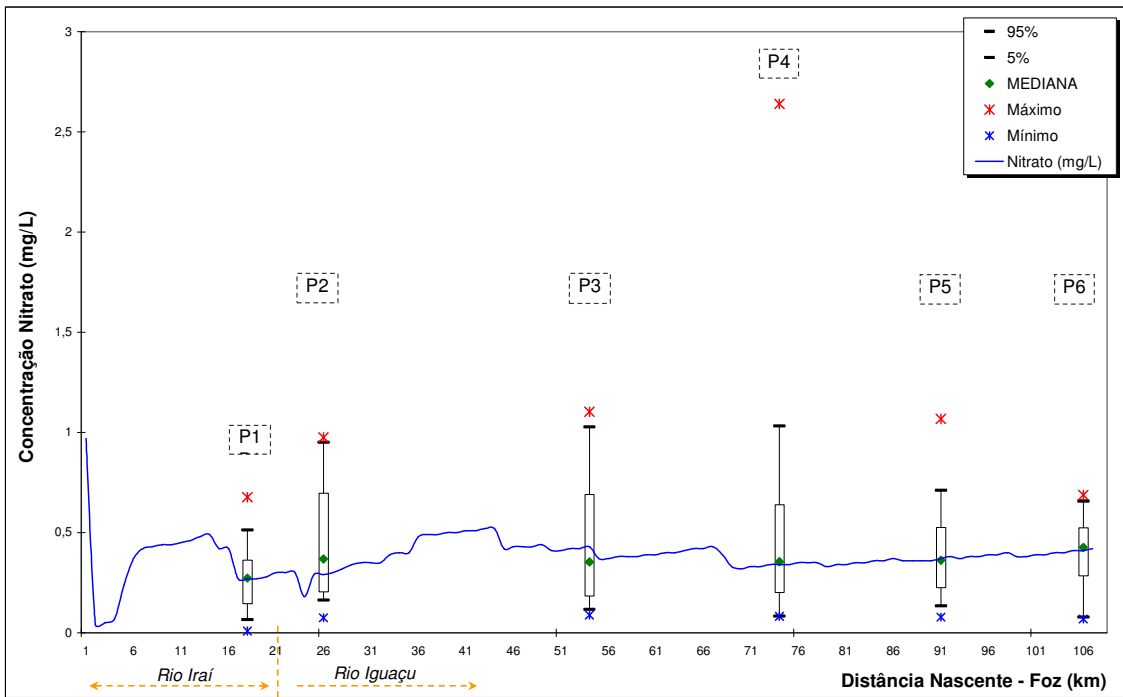


FIGURA 5. 7 Curva calibrada para a concentração de nitrato nos rios Iraí e Iguçu, com os *Box plots* dos dados monitorados de 2005 a 2008 dos pontos P0 a P6

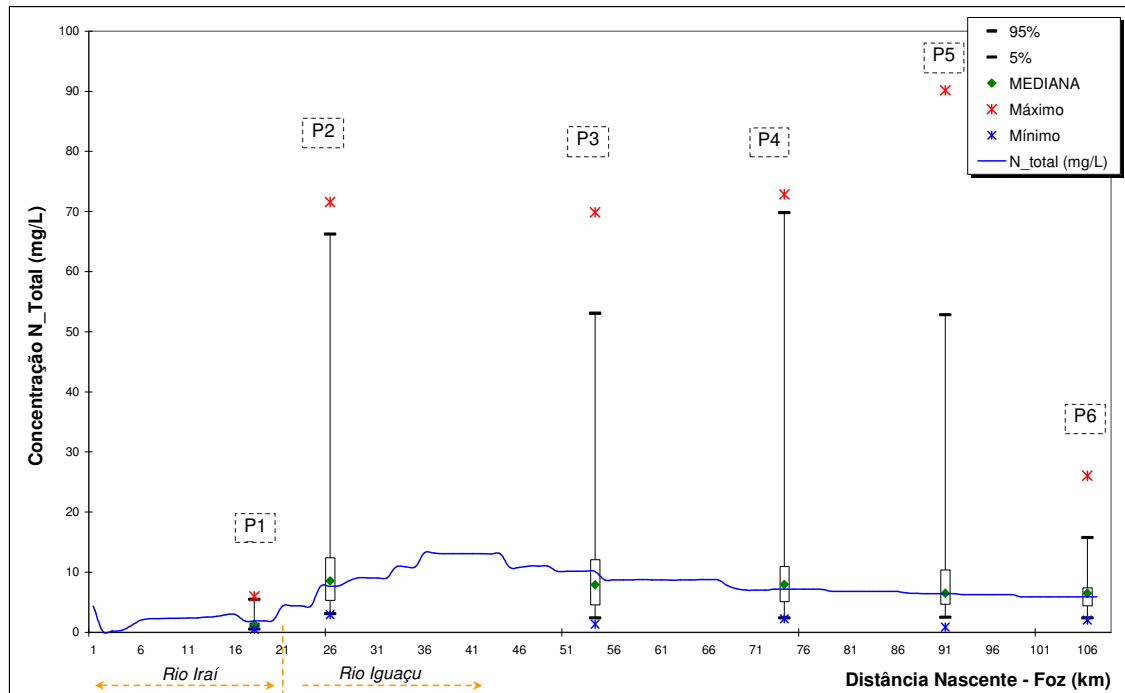


FIGURA 5. 8 Curva calibrada para a concentração de nitrogênio total nos rios Iraí e Iguaçu, com os *Box plots* dos dados monitorados de 2005 a 2008 dos pontos P1 a P6

Para as concentrações de nitrogênio orgânico e amoniacal, e conseqüentemente nitrogênio total, pode ser observado que mesmo com valores extremos (resultado das primeiras coletas realizadas no ano de 2005), o intervalo interquartil teve baixas amplitudes, diminuindo assim o limite de variação utilizado na calibração.

Em relação à influência da distância entre os pontos P2 e P3, cujos resultados da calibração da concentração de DBO indicam a necessidade de uma nova estação de monitoramento de qualidade de água, para as formas nitrogenadas essa diferença no perfil entre os pontos não foi elevada.

No ajuste da curva de calibração da concentração de nitrato (Figura 5.7) e de nitrogênio total (Figura 5.8) com os dados de monitoramento (*Box plots*), não foi considerada a Estação Olaria (P0), uma vez que para este ponto de monitoramento a determinação da concentração de nitrato só foi realizada para duas coletas, impossibilitando dessa forma obter um perfil de distribuição dos dados no período amostrado, tanto para nitrato, como para nitrogênio total.

5.4.4. ANÁLISE DA MODELAGEM DE FÓSFORO TOTAL

A simulação da concentração de fósforo total, assim como a de nitrogênio, foi realizada de maneira simplificada, visto a não inclusão da interação com algas, uma vez que a concentração de

clorofila-*a* no ambiente estudado mostrou-se pouco significativa, conforme apresentado nos resultados do monitoramento de campo. No balanço da concentração de fósforo, apenas foi considerado o decaimento de fósforo orgânico para inorgânico, β_4 , a liberação de fósforo dissolvido pela fauna bentônica, σ_2 , e a perda de fósforo particulado da coluna d'água através da sedimentação, σ_5 .

Para a calibração da curva de concentração de fósforo total, foram necessários ajustar tanto os dados de entrada (aporte de fósforo orgânico e dissolvido de fontes pontuais e difusas), como os coeficientes envolvidos no balanço utilizado pelo modelo QUAL2E. Para os afluentes, foi adotado como 50% o valor mínimo de redução de carga pontual de fósforo (conforme item 5.2.3). Para a bacia do rio Iraí, nos 21 km iniciais do trecho simulado, a taxa de aporte de fósforo total referente à área urbana foi reduzido para 50 kg/km².ano, uma vez que a ocupação da bacia possui baixa densidade, diminuindo assim a concentração da carga difusa.

A combinação de coeficientes utilizados na calibração foram:

- Taxa de conversão de fósforo orgânico a inorgânico: $\beta_4 = 0,35 \text{ d}^{-1}$;
- Sedimentação do fósforo orgânico: $\sigma_5 = 0,20 \text{ d}^{-1}$;
- Liberação de fósforo dissolvido pela fauna bentônica: $\sigma_2 = 0,10 \text{ g/m}^2\text{d}$.

A curva calibrada para fósforo total, de acordo com a concentração observada durante o período de monitoramento de 2005 a 2008 é apresentada na Figura 5.9.

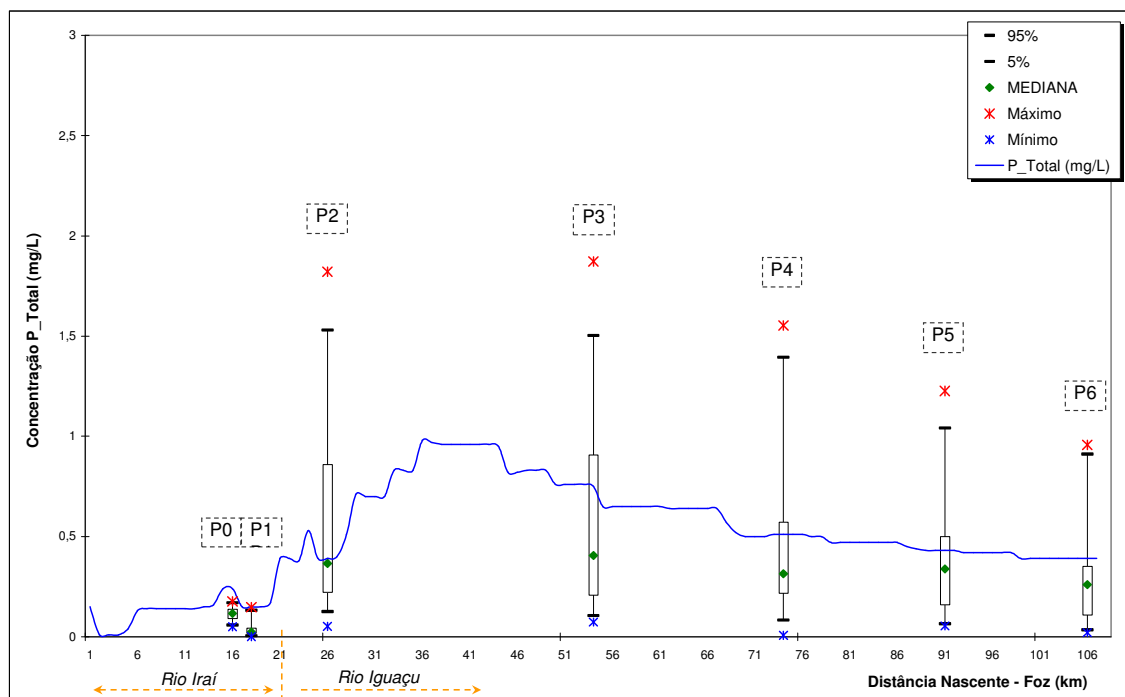


FIGURA 5.9 Curva calibrada para a concentração de fósforo total nos rios Iraí e Iguçu, com os *Box plots* dos dados monitorados de 2005 a 2008 dos pontos P0 a P6

Com os coeficientes utilizados, nos pontos P0, P1 e P6 a curva calibrada não permaneceu no intervalo proposto para calibração. Como foi simulada somente a perda de fósforo orgânico por sedimentação (através do coeficiente σ_5), cujo valor utilizado na simulação atingiu o limite superior indicado pela literatura (Bowie *et al.*, 1985; Chapra, 1997; Von Sperling, 2007), não foi possível diminuir a concentração de fósforo total nesses pontos de monitoramento, mesmo com alteração nos dados de entrada (simulação de aportes mais baixos de carga de fósforo). A hipótese da contribuição de 50% de cada fração (fósforo orgânico e fósforo dissolvido), também pode ter influenciado no resultado, bem como a não simulação de clorofila-*a*, visto que neste processo haveria consumo de fósforo dissolvido.

5.4.5. ANÁLISE DA MODELAGEM DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO

A modelagem do oxigênio dissolvido realizada pelo modelo QUAL2E (Brown e Barnwell, 1987), permite a análise das interações da presença de matéria orgânica, de nitrogênio, fósforo e algas no corpo hídrico. No presente estudo, conforme apresentado nos itens anteriores, não foi simulada a interação entre algas e os ciclos do nitrogênio e fósforo, e, conseqüentemente, a relação entre clorofila-*a* e a concentração de oxigênio dissolvido. Dessa maneira, os fatores que influenciam, neste caso, diretamente no consumo/ liberação de OD no corpo hídrico são: desoxigenação carbonácea (K_1), reaeração atmosférica (K_2), demanda de oxigênio pelo sedimento (K_4), oxidação da amônia e do nitrito (β_1 e β_2), e as taxas de consumo de oxigênio no processo de nitrificação (α_4 e α_5), referentes ao balanço de massa da matéria orgânica e de nitrogênio. Na calibração da concentração de oxigênio dissolvido, 3 coeficientes diretamente envolvidos não foram alterados, visto que os valores utilizados estão sujeitos à calibração da concentração de DBO e de nitrogênio (K_1 , β_1 e β_2). Em relação aos demais coeficientes, dois apresentaram maior sensibilidade, K_2 e K_4 , sendo o coeficiente de reaeração mais sensível que a demanda de oxigênio pelo sedimento. Desta maneira, foi utilizado um valor constante para K_4 , α_4 e α_5 , de acordo com indicações de literatura, e avaliadas diferentes combinações para as equações de reaeração disponíveis no modelo QUAL2E. Os coeficientes utilizados foram:

- Demanda de oxigênio pelo sedimento: $K_1 = 1,5 \text{ g/m}^2\text{d}$;
- Taxa de consumo de oxigênio por unidade de N_{NH_3} oxidado: $\alpha_5 = 3,5 \text{ mg}_O/\text{mg}_N$;
- Taxa de consumo de oxigênio por unidade de nitrito oxidado: $\alpha_6 = 1,14 \text{ mg}_O/\text{mg}_N$;

Para a reaeração, foi utilizada uma combinação de quatro equações, conforme divisão dos tramos apresentada na Tabela 5.7.

TABELA 5. 7 Combinação de equações de reeração utilizada na calibração da concentração de OD

| <i>Equação</i> | <i>Tramos</i> |
|----------------------------|---------------------------------|
| O'Connor e Dobbins (1958) | 1 |
| Owens <i>et al.</i> (1964) | 5-13/ 21-22/ 29-31/ 35 |
| Thackston e Krenkel (1966) | 2-4/ 14-18/ 26-27/ 33-34/ 36-38 |
| Tsivoglou e Wallace (1972) | 19-20/ 23-25/ 28/ 32 |

As equações utilizadas (Tabela 5.7) foram testadas em função da profundidade, velocidade e declividade, tanto para vazão $Q_{95\%}$, como para a vazão de calibração (Q_{campo}). As que proporcionam maior reeração, em ordem decrescente, são: Thackston e Krenkel (1966), O'Connor e Dobbins (1958), Owens *et al.* (1964) e Tsivoglou e Wallace (1972) (Brown e Barnwell, 1987). A curva calibrada para concentração de oxigênio dissolvido é apresentada na Figura 5.10.

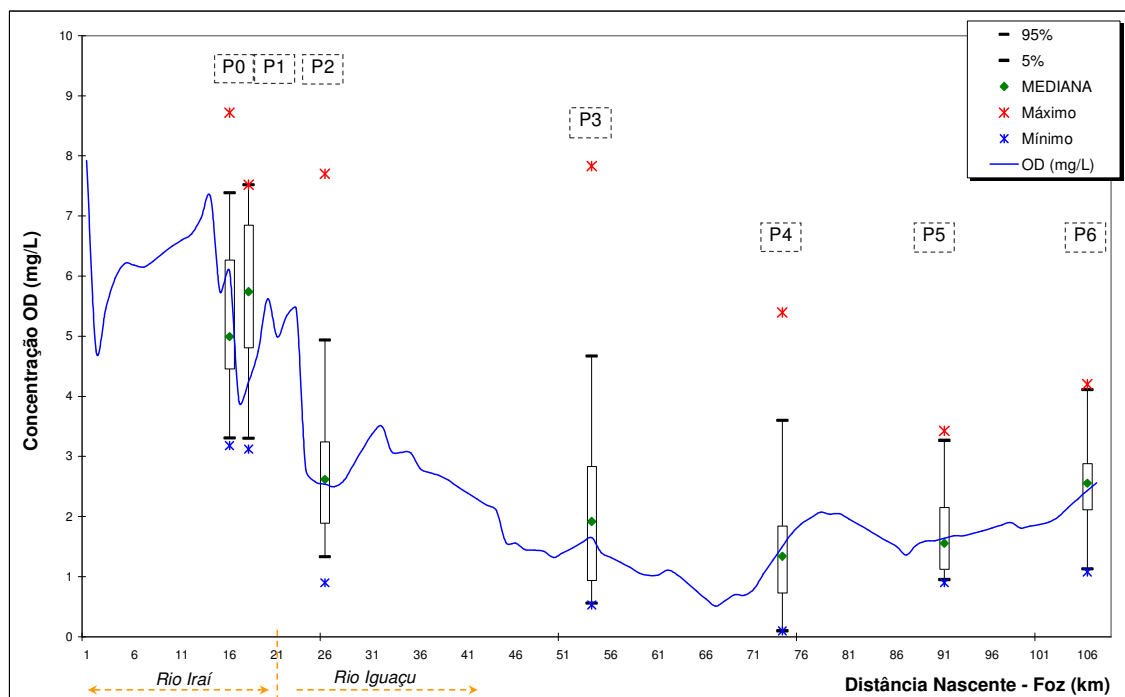


FIGURA 5. 10 Curva calibrada para a concentração de oxigênio dissolvido nos rios Iraí e Iguaçu, com os *Box plots* dos dados monitorados de 2005 a 2008 dos pontos P0 a P6

De acordo com a Figura 5.10, é possível identificar que entre os pontos de monitoramento, mesmo com a curva de calibração bastante próxima da mediana dos dados, há flutuação da concentração de oxigênio dissolvido, indicando, claramente, que os 7 pontos amostrados em 107 quilômetros de rio são insuficientes para representar adequadamente todo o trecho simulado, principalmente no trecho anterior ao P0 (rio Iraí), e entre os pontos P2 e P3.

A concentração de OD depende tanto das concentrações de DBO e nitrogênio, como pode ser observado na comparação das Figuras 5.2, 5.8 e 5.10, mas também das características hidráulicas do canal, uma vez que dois dos principais coeficientes que interagem diretamente no balanço de OD, K_2 e K_4 , dependem da profundidade do canal e da velocidade de escoamento.

Na presente pesquisa, a reaeração foi simulada considerando-se equações empíricas, determinadas para condições específicas de velocidade de escoamento, profundidade e declividade do canal. A análise preliminar realizada do coeficiente K_2 para as 25 coletas de campo, indicam diferenças tanto entre os pontos monitorados, quanto às equações utilizadas. A exemplo do ponto de monitoramento P2, as características físicas do local favorecem o processo de reaeração, compensando assim o consumo de oxigênio decorrente dos altos níveis de DBO, nitrogênio e fósforo. Cabe destacar que a combinação de equações utilizadas na calibração da curva de oxigênio dissolvido não é única, e a sua utilização em diferentes perfis de vazão pode não produzir resultados coerentes com a realidade do trecho em estudo, uma vez que as equações utilizadas são significativas para condições hidráulicas específicas.

Em relação ao coeficiente K_4 , que depende do tipo de leito do canal, e está associado à demanda de oxigênio pelo sedimento, em trechos com menores profundidades, ou em simulação com vazões mais baixas, o decréscimo da concentração de OD é maior, pois em profundidades menores pode ocorrer uma maior facilidade de mistura do material sedimentado, retornando a fração ainda não degradada para a coluna d'água. No entanto, de acordo com Von Sperling (2007), em situações de grandes cheiras também pode ocorrer o revolvimento do lodo, fazendo com que a demanda de oxigênio pelo sedimento aumente consideravelmente. Essa condição não é levada em consideração no modelo QUAL2E. Ainda, fatores como a concentração de oxigênio na interface sedimento-água, a profundidade da camada de lodo, a velocidade de escoamento acima do sedimento e as características orgânicas e físicas do material sedimentado, entre outros fatores, interferem na demanda de oxigênio pelo sedimento (Bowman e Delfino, 1980).

5.4.6. ANÁLISE COMPARATIVA DA CALIBRAÇÃO PARA OD E DBO

Em estudos de modelagem da qualidade da água na Bacia do Alto Iguaçu, Knapik (2006), Porto *et al.* (2007) e Kondageski (2008) avançaram em diferentes aspectos sobre calibração de modelos qualidade de água. Em comum, estes estudos utilizaram uma abordagem simplificada da dinâmica entre matéria orgânica (DBO) e oxigênio dissolvido, e calibraram os coeficientes envolvidos no balanço de massa para o perfil de concentração de DBO e OD observados em seis estações ao longo do rio Iguaçu, nos anos de 2005 e 2006.

Na Figura 5.11 são apresentadas três curvas distintas para calibração da concentração de DBO no trecho simulado dos rios Iraí e Iguçu. A **curva 1** foi calibrada de acordo com metodologia apresentada no presente trabalho e de acordo com Porto *et al.* (2007), com a combinação de coeficientes apresentados no item 5.4.2, sendo K_1 igual $0,1 \text{ d}^{-1}$ e K_3 igual a $1,2 \text{ d}^{-1}$. A **curva 2** foi calibrada com a utilização de rotinas de algoritmo genético (Kondageski, 2008), em que foi retirada a média de 400 simulações para a combinação dos coeficientes. Já para a **curva 3**, calibrada por Knapik (2006), foi utilizada uma combinação de valores de K_1 na faixa de $0,09$ a $0,45 \text{ d}^{-1}$ (Von Sperling, 2006), e K_3 calculado com base na profundidade para a vazão de campo, com velocidade de sedimentação igual a $0,235 \text{ m/d}$ (Rodrigues, 2005).

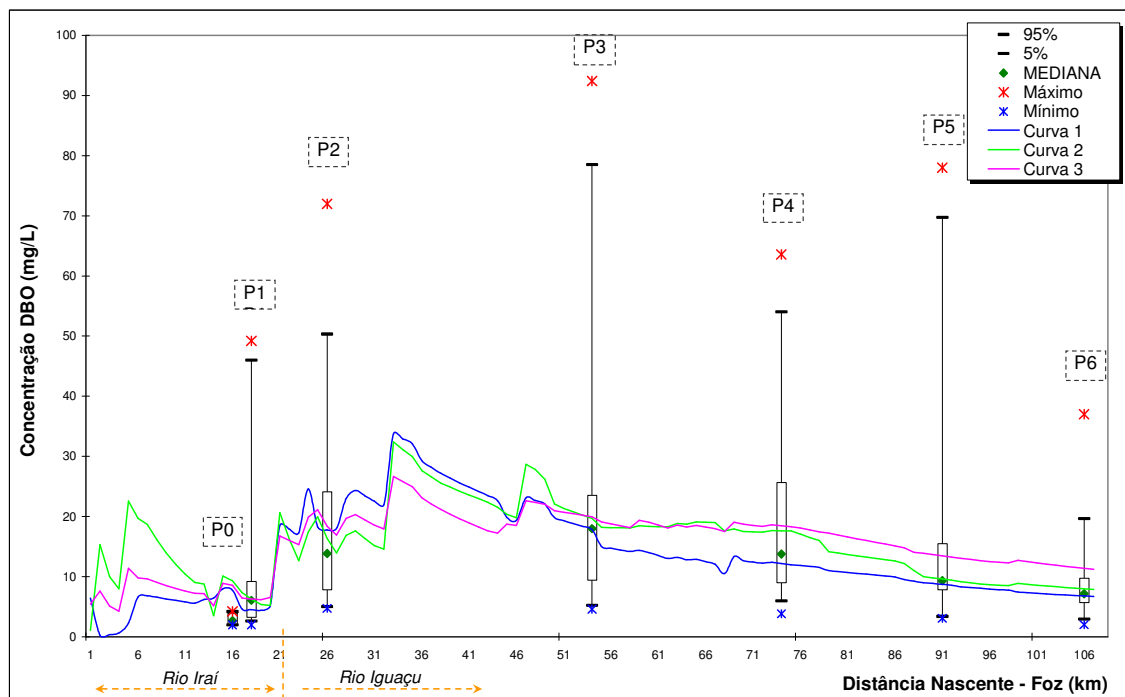


FIGURA 5. 11 Comparação para três conjuntos de coeficientes de calibração para concentração de DBO

Conforme pode ser observado, mesmo com a utilização de combinações distintas dos coeficientes K_1 e K_3 , as três curvas representam um mesmo cenário de calibração da concentração de DBO, referente ao perfil mediano de vazão observado no período de monitoramento. Complementarmente, mesmo que ainda com uma quantidade significativa de dados, neste caso, fica implícito que o trecho de maior aporte de matéria orgânica não foi devidamente monitorado (trecho entre os quilômetros 26 e 51), visto que as três curvas calibradas apresentaram variações distintas entre dois dos pontos de monitoramento (P2 e P3) para a concentração de DBO. Ainda, no trecho do rio Iraí (primeiros 21 quilômetros), as oscilações da concentração de DBO representam condições hidráulicas diferentes adotadas nas simulações. Para a **curva 1** (maior diluição), foi alterado o perfil de vazão em virtude do reservatório do Iraí, localizado a montante do trecho simulado.

Na Figura 5.12 são apresentadas as curvas correspondentes para a concentração de oxigênio dissolvido. As simulações das **curvas 2, 3 e 4** (Kondageski, 2008; Knapik, 2006; Porto *et al.*, 2007, respectivamente), não incluíram a modelagem de nitrogênio e fósforo, conforme realizado na simulação da **curva 1**. Uma vez que com a inclusão da modelagem do nitrogênio há consumo de oxigênio no processo de conversão da amônia a nitrito, e deste a nitrato, os coeficientes utilizados diretamente na modelagem do OD (K_2 , K_4 , β_1 , β_2 , α_4 e α_5) refletem uma dinâmica diferente dos coeficientes calibrados apenas para a inclusão da matéria orgânica (K_2 e K_4). No entanto, o cenário de calibração é o mesmo, uma vez que o conjunto de dados de campo utilizado representa o mesmo intervalo (25 a 75%) proposto como ideal para a calibração dos coeficientes. Cabe destacar que a inclusão das coletas realizadas no ano de 2008 não influenciou o resultado da calibração, com pouca alteração na faixa dos valores interquartis.

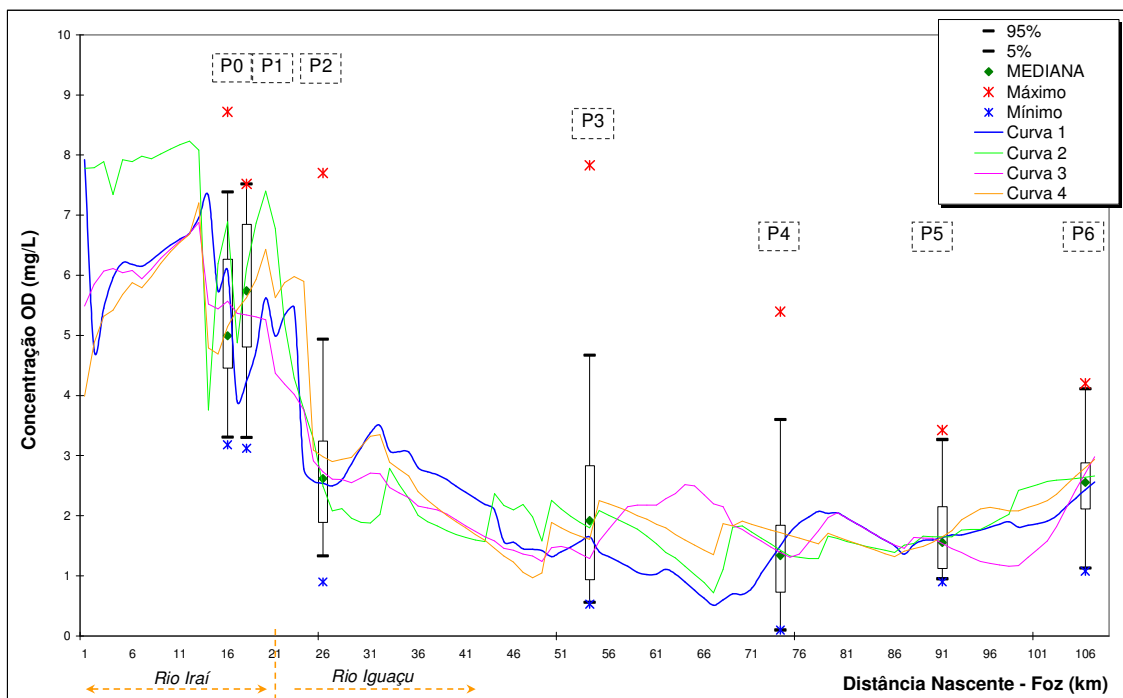


FIGURA 5. 12 Comparação para três conjuntos de coeficientes de calibração para concentração de OD

Os resultados para a calibração da concentração de OD apresentaram maiores oscilações que para concentração DBO, com variação expressiva entre os pontos P3 e P4. A variação pode ser devido ao maior número de coeficientes envolvidos, o que faz com que a combinação de valores utilizados resulte em diferentes perfis de concentração. No entanto, cabe destacar que a utilização somente de dados de literatura ou de rotinas de algoritmo genético para calibração dos coeficientes pode encobrir características peculiares dos aspectos físicos, químicos e biológicos intrínsecos da bacia, mesmo que, quando combinados, representem os dados observados em campo.

5.5 SIMULAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA: ESTUDO DE CASO

O estudo de caso desenvolveu-se a partir da dinâmica da realidade de uso e ocupação do solo na bacia do Alto Iguaçu, na Região Metropolitana de Curitiba. A partir das matrizes de fonte de poluição (Porto *et al.*, 2007), e das estimativas de cargas orgânicas e de nutrientes, foi realizado um conjunto de simulações para identificar as fragilidades e as potencialidades em termos de poluição hídrica e de recuperação da qualidade da água na bacia em estudo.

As simulações foram realizadas para três perfis de vazões ($Q_{95\%}$, $Q_{80\%}$ e Q_{MLP}), para os anos de 2005 (diagnóstico) e 2025 (prognóstico), período este considerado na abordagem de definição e aplicação de metas progressivas pelo Projeto Bacias Críticas (Porto *et al.*, 2007).

Para consolidar o estudo de caso, foi realizado um exemplo de aplicação da modelagem matemática integrada ao conceito de metas progressivas. A implementação, ainda que simples, das medidas de despoluição hídrica em termos de redução de carga orgânica e de nutrientes, para os afluentes e o trecho simulado dos rios Iraí e Iguaçu, é apresentado nos itens a seguir.

5.5.1. DIAGNÓSTICO E PROGNÓSTICO DA QUALIDADE DA ÁGUA NA BACIA DO ALTO IGUAÇU

O diagnóstico da qualidade da água foi realizado a partir do banco de dados do Projeto Bacias Críticas (Porto *et al.*, 2007), que analisou aspectos demográficos, atendimento e tratamento de esgoto, atividade industrial e ocupação urbana para o período de 2005 a 2025. No presente estudo, as análises foram realizadas a partir da estimativa de cargas orgânicas e de nutrientes em função do crescimento populacional para o mesmo período de análise. Para o prognóstico do ano de 2025, não foi considerado um aumento de coleta e tratamento de esgoto nas estações de tratamento de esgoto em atividade no ano de 2005. Os resultados das simulações para as vazões $Q_{95\%}$, $Q_{80\%}$ e Q_{MLP} em termos de concentração de DBO, nitrogênio total, fósforo total e oxigênio dissolvido são apresentados nas Figuras 5.13 a 5.16.

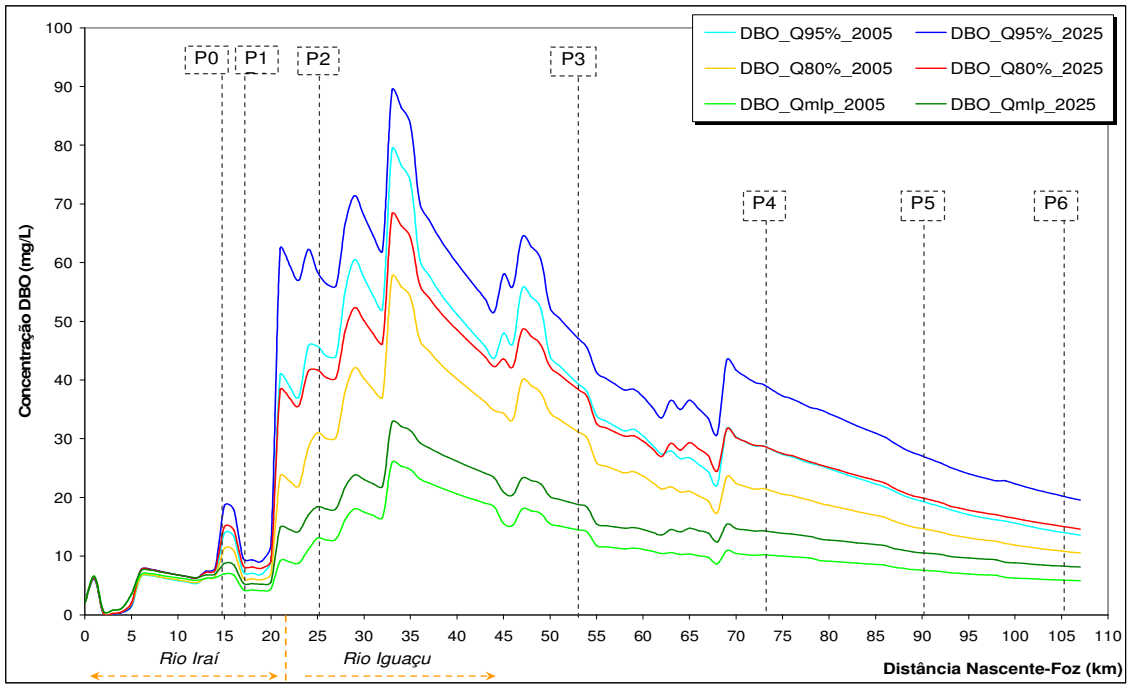


FIGURA 5. 13 Perfil de concentração de DBO para os rios Iraí e Iguaçu, anos de 2005 e 2025, para as vazões $Q_{95\%}$, $Q_{80\%}$ e Q_{mlp}

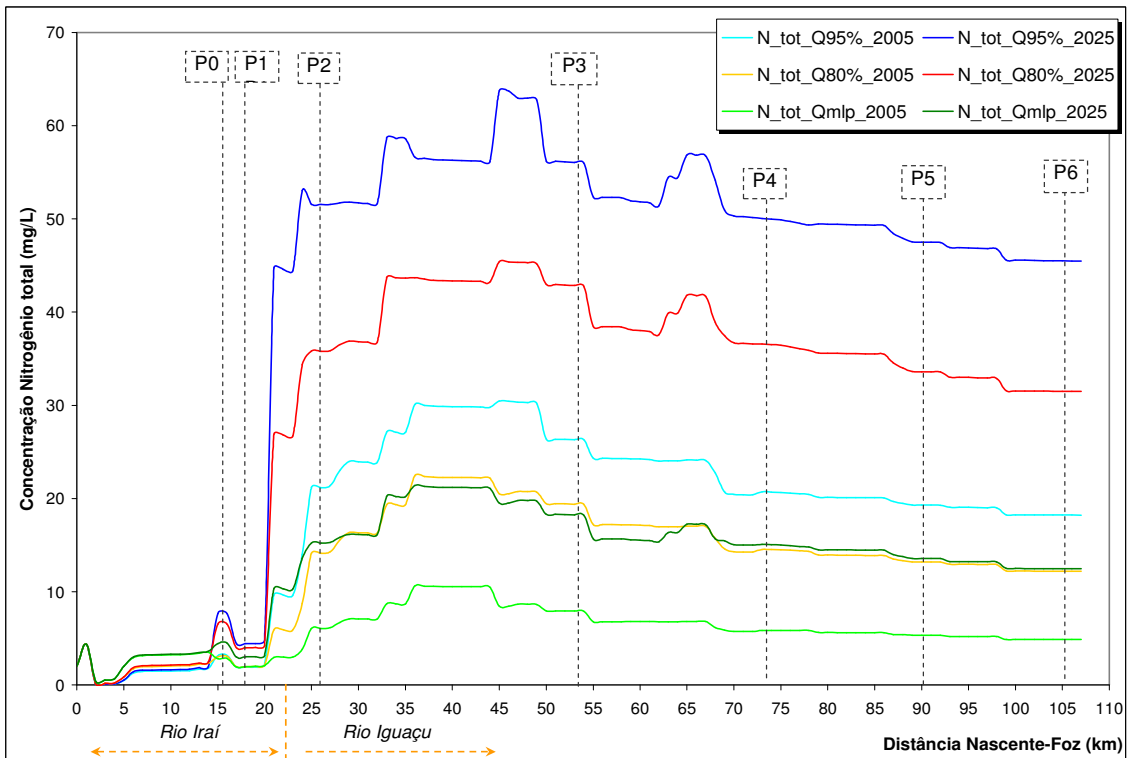


FIGURA 5. 14 Perfil de concentração de nitrogênio total para os rios Iraí e Iguaçu, anos de 2005 e 2025, para as vazões $Q_{95\%}$, $Q_{80\%}$ e Q_{mlp}

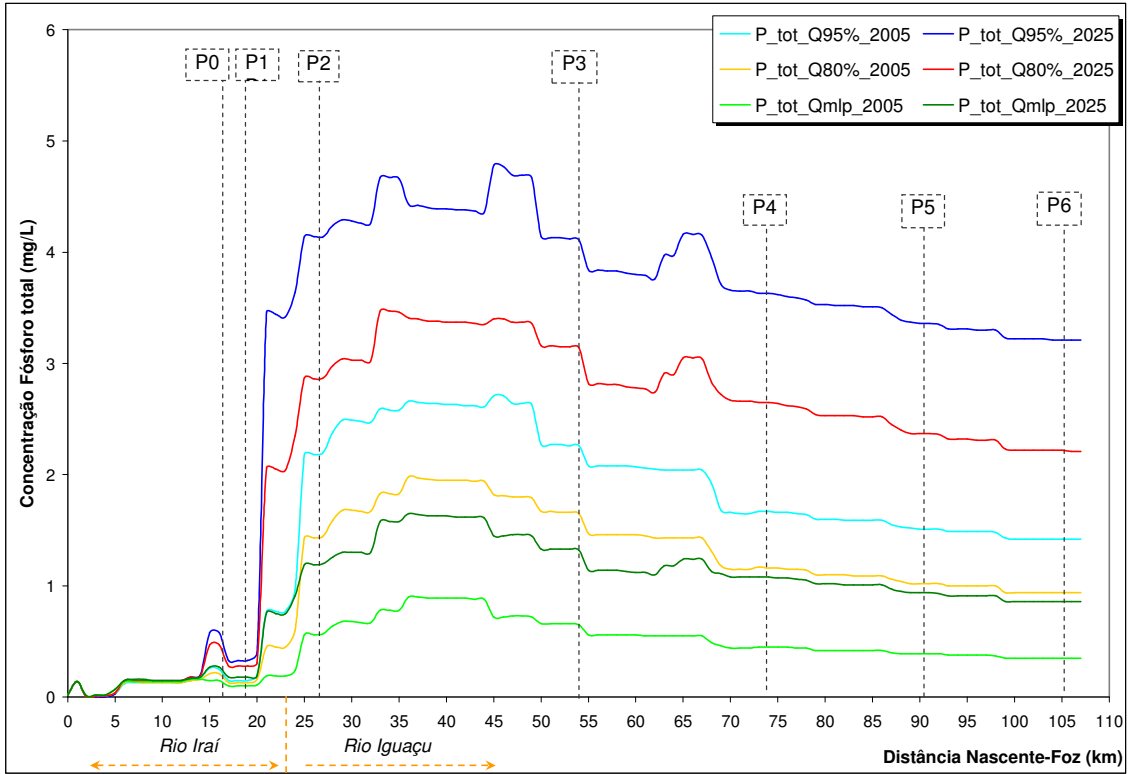


FIGURA 5. 15 Perfil de concentração de fósforo total para os rios Iraí e Iguaçu, anos de 2005 e 2025, para as vazões $Q_{95\%}$, $Q_{80\%}$ e Q_{mlp}

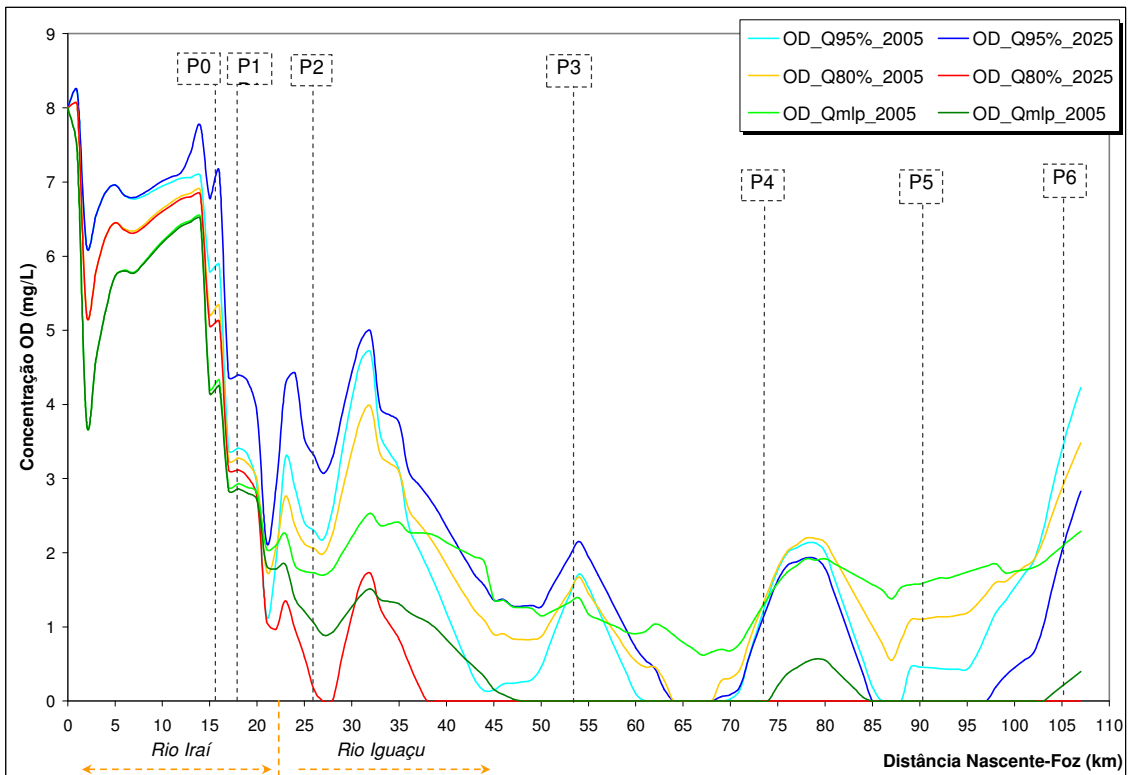


FIGURA 5. 16 Perfil de concentração de OD para os rios Iraí e Iguaçu, anos de 2005 e 2025, para as vazões $Q_{95\%}$, $Q_{80\%}$ e Q_{mlp}

Ficam evidentes, pelas Figuras 5.13 a 5.16, os efeitos de degradação ambiental em razão da poluição hídrica, principalmente pela característica orgânica/ doméstica da matriz de fontes de poluição da Bacia do Alto Iguaçu na Região Metropolitana de Curitiba. O trecho de 40 quilômetros a jusante da foz do rio Iraí reflete bem a condição das altas taxas de urbanização e ocupação das bacias dos rios Palmital, Atuba, Belém, Padilha e Barigüi. Em comum, esses rios drenam boa parte da rede urbana de Curitiba e Região Metropolitana, com uma população de aproximadamente 2 milhões de habitantes, e porcentagem de tratamento de esgoto entre 20 e 50%. Claramente, essa região carece de um plano eficaz de medidas de despoluição hídrica, principalmente com relação à diminuição do aporte de carga orgânica.

Em relação à concentração de nitrogênio e fósforo total (Figuras 5.14 e 5.15), é interessante observar que o decaimento ao longo do trecho simulado não é expressivo. Esta observação pode ser relevante para áreas localizadas a jusante da área de estudo, uma vez que a dinâmica desses nutrientes permitem avaliar o potencial de contribuição de ambientes lóticos para o processo de eutrofização em ambientes lênticos, como reservatórios.

5.5.2. IMPLEMENTAÇÃO E SIMULAÇÃO DE MEDIDAS DE DESPOLUIÇÃO HÍDRICA

A implementação de medidas de despoluição hídrica foi realizada através da remoção de carga orgânica e de nutrientes dos afluentes, a fim de analisar o reflexo em termos de melhoria da concentração de DBO, nitrogênio amoniacal, fósforo total e oxigênio dissolvido, de acordo com os padrões estabelecidos na Resolução CONAMA 357/05.

A hipótese adotada considerou a criação de estações de tratamento de esgoto na foz de cada afluente, para um percentual de remoção de carga no ano de 2025. Dois cenários foram analisados:

- **Cenário A:** remoção de 70% de carga orgânica (DBO), 70% de nitrogênio amoniacal e 85% de fósforo inorgânico;
- **Cenário B:** remoção de 95% de carga orgânica (DBO) e de nutrientes (nitrogênio amoniacal e orgânico; fósforo total).

Para o **cenário A**, as taxas de remoção foram estimadas a partir da redução teórica necessária para reduzir a concentração para Classe 2 (Resolução CONAMA 357/05), na permanência da vazão média de longo período. Em relação aos nutrientes, a remoção foi analisada apenas para nitrogênio amoniacal e fósforo inorgânico, conforme Von Sperling, 2007.

No **cenário B**, foi considerado a taxa de remoção definida como ideal pelo Projeto Bacias Críticas (Porto *et al.*, 2007). Em termos práticos, essa taxa de remoção implica em 100% de coleta e tratamento de esgoto, com uma eficiência de tratamento de 95%.

Os resultados das simulações dos dois cenários são apresentados em termos de permanência de DBO, nitrogênio amoniacal, fósforo total e OD, nas classes 2 e 3 da Resolução CONAMA 357/05, para os sete pontos de monitoramento na bacia em estudo, conforme Figuras 5.17 a 5.23.

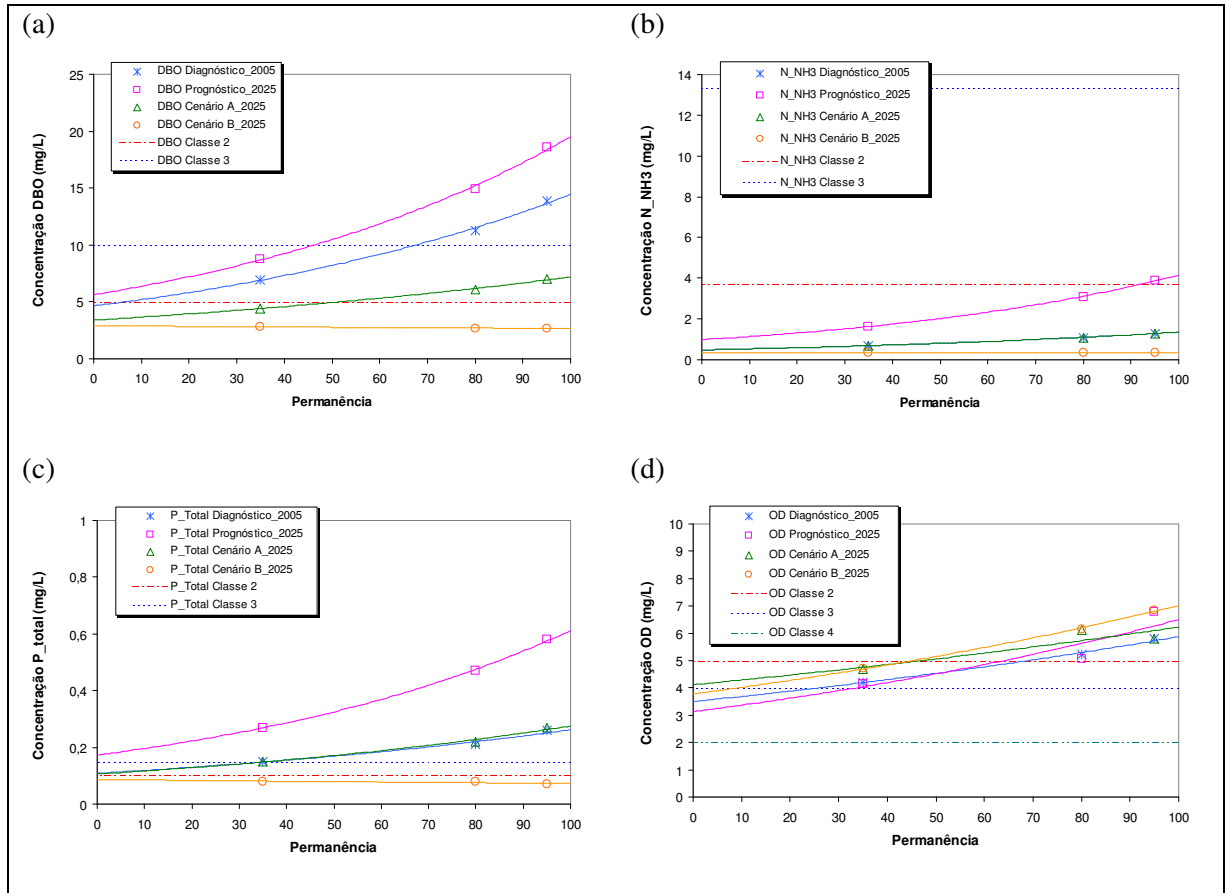


FIGURA 5. 17 Ponto de monitoramento Olaria: permanência nas classes 2 e 3 da Resolução CONAMA 357/05, para concentração de DBO (a), nitrogênio amoniacal (b), fósforo total (c) e OD (d)

Os pontos de coleta da Estação Olaria (P0) e P1, ao contrário dos demais pontos monitorados, localizam-se num trecho ainda com poucos reflexos de poluição, mesmo que com crescente ocupação antrópica de suas áreas de drenagem. Em relação à concentração de DBO, ambos os cenários possibilitam o enquadramento em classe 2 para vazões mais restritivas, no caso **cenário B** (Figuras 5.17 a, e 5.18 a), ou em pelo menos 50% de permanência (**cenário A**, P0, Figura 5.17 a). Para concentração de nitrogênio amoniacal (Figuras 5.17 b e 5.18 b), mesmo sem a implementação de medidas de redução de carga de nitrogênio, a classe 2 já é satisfeita, confirmando as baixas taxas de lançamento de esgoto nesta região, já identificadas no monitoramento de outros parâmetros de qualidade de água, conforme apresentado no Capítulo 3. Para o ponto P1 (Figura 5.18), as diferenças entre os **cenários A** e **B** são significativas apenas para a concentração de fósforo total, indicando que

menores taxas de redução de carga orgânica e de nitrogênio já são suficientes para manter a qualidade da água.

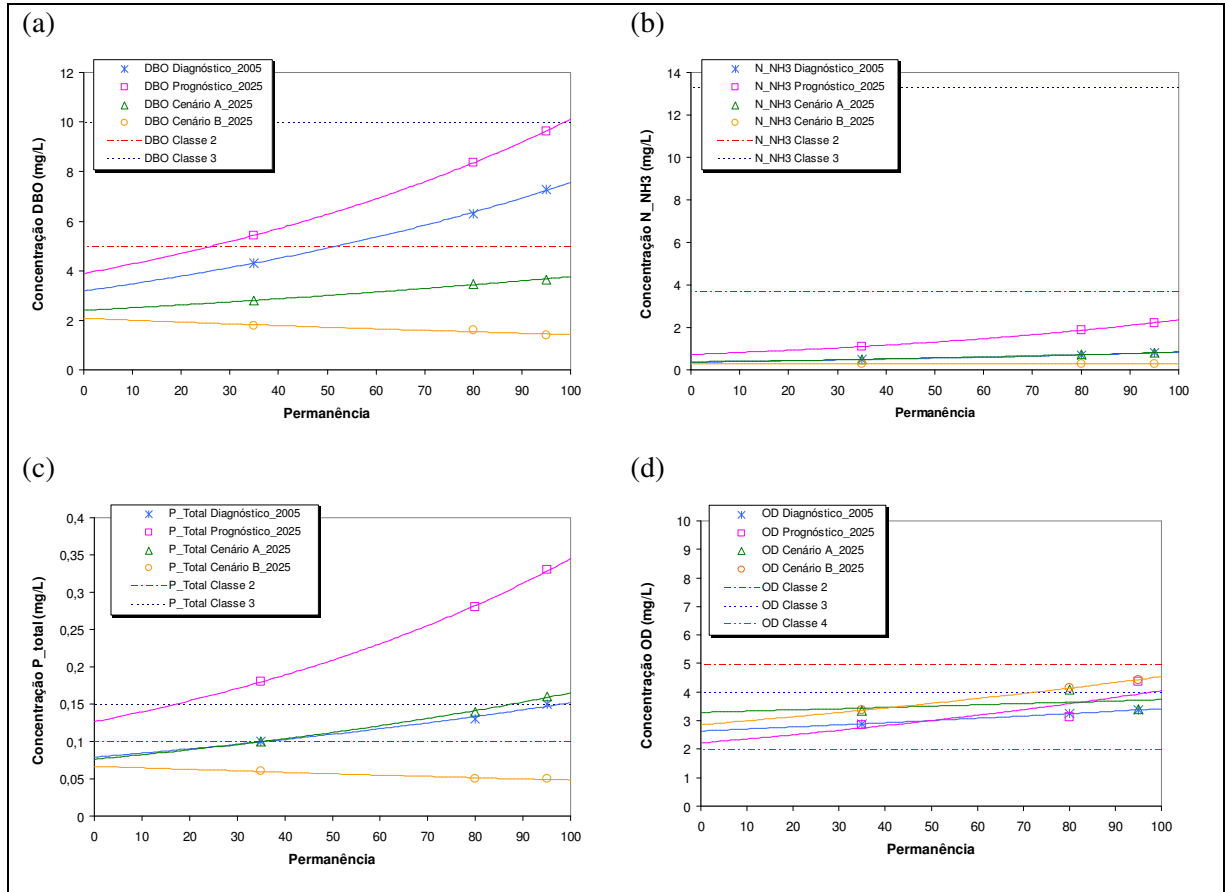


FIGURA 5. 18 Ponto de monitoramento P1: permanência nas classes 2 e 3 da Resolução CONAMA 357/05, para concentração de DBO (a), nitrogênio amoniacal (b), fósforo total (c) e OD (d)

A exemplo do ponto de monitoramento P2, localizado a jusante da foz do rio Atuba, a condição de não se fazer ações de remoção de carga estabelecem um patamar de poluição orgânica (DBO) de 58 mg/L em 2025, para uma vazão de referência de 95% de permanência, e uma medida de 18 mg/L, menos restritiva para uma vazão de 35% de permanência (Figura 5.19 a). O **cenário A** garante metas que se consolidam por redução efetiva de carga de 25 mg/L em 2025 para permanência de 95%, e, apesar da redução da concentração de DBO, a condição de enquadramento na classe 2 não é satisfeita. Nesse ponto em especial, a meta de enquadramento em classe 2 para DBO, em relação aos cenários analisados, envolve um risco de não atendimento de classe de 90% para o **cenário A**, e de 57% para o **cenário B**. Em relação a concentração de nutrientes, a redução de carga de nitrogênio adotada no **cenário B** possibilita o enquadramento na classe 2 para concentração de amônia (Figura 5.19 b), com uma redução da concentração de 36 mg/L em 2025 e $Q_{95\%}$, para menos de 3 mg/L. No **cenário A**, cuja redução de carga foi simulada apenas para a fração amoniacal, a concentração em

2025 ficou superior ao diagnóstico para 2005. Neste caso, a contribuição de nitrogênio orgânico nos processos de decaimento podem ter influenciado na concentração final de nitrogênio amoniacal. Para fósforo total (Figura 5.19 c), o risco de não atendimento da classe 2 é elevado (60%) mesmo para as medidas de redução propostas no **cenário B**, com eficiência de remoção de carga de 95%. Como resultado, a concentração de oxigênio dissolvido não apresenta ganhos significativos, permanecendo principalmente em concentrações para classe 4 em ambos os cenários (Figura 5.19 d).

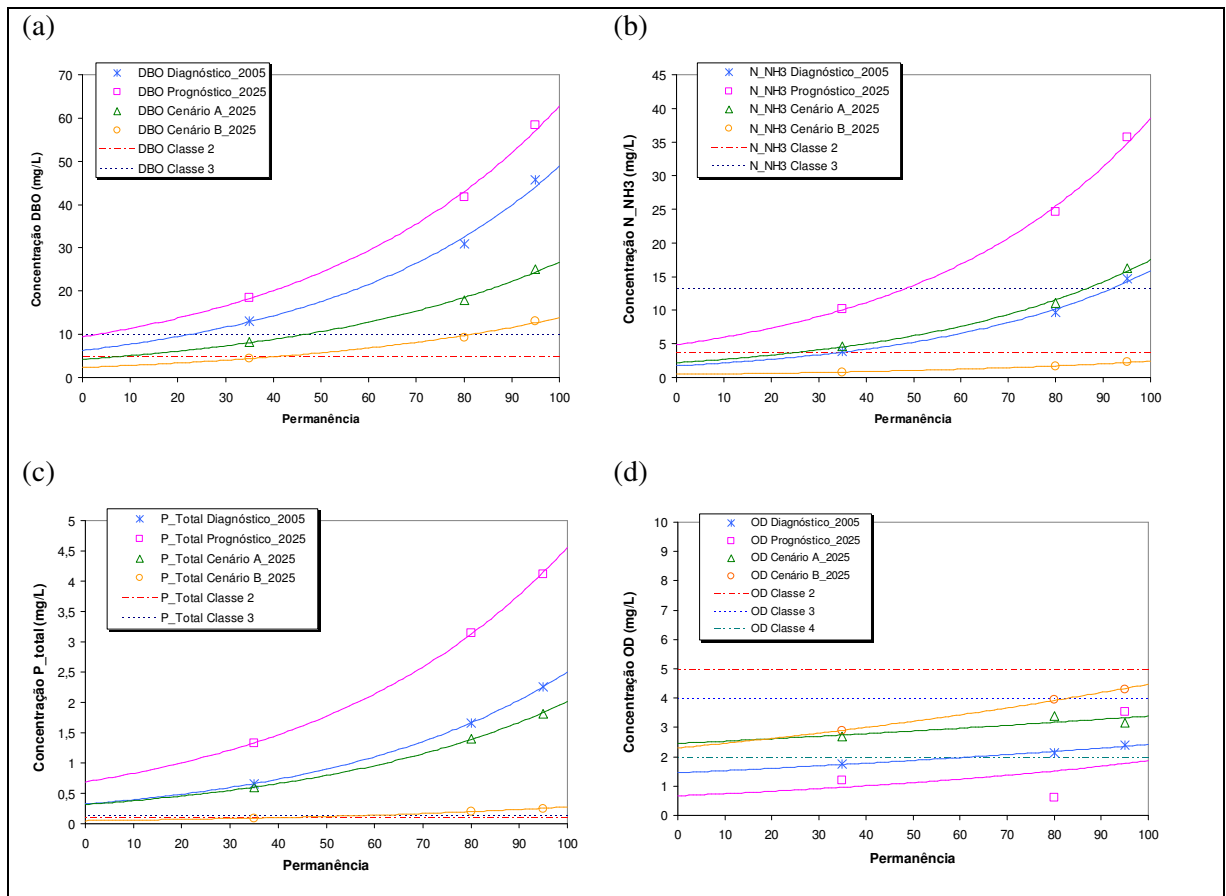


FIGURA 5. 19 Ponto de monitoramento P2: permanência nas classes 2 e 3 da Resolução CONAMA 357/05, para concentração de DBO (a), nitrogênio amoniacal (b), fósforo total (c) e OD (d)

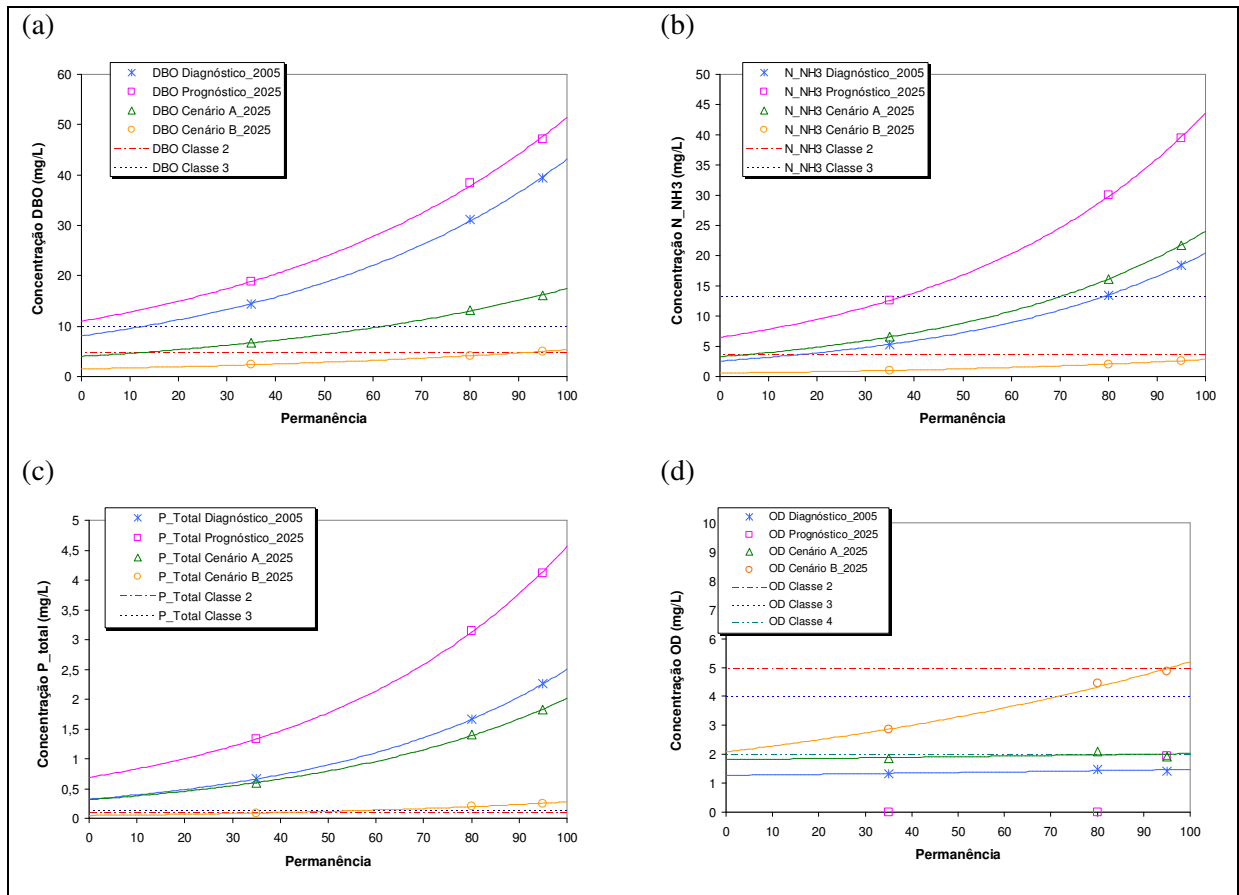


FIGURA 5. 20 Ponto de monitoramento P3: permanência nas classes 2 e 3 da Resolução CONAMA 357/05, para concentração de DBO (a), nitrogênio amoniacal (b), fósforo total (c) e OD (d)

No ponto de monitoramento P3, que recebe quantidades elevadas de efluentes domésticos em decorrência da contribuição de afluentes como os rios Padilha e Belém, a remoção de carga estabelecida no **cenário B**, com 95% de redução do lançamento de DBO e nitrogênio, resulta numa melhora significativa da qualidade da água, possibilitando o enquadramento para classe 2 na Resolução CONAMA 357/05 para esses dois parâmetros (Figura 5.20 a e b). O mesmo cenário, em termos de concentração de fósforo total (Figura 5.20 c), implica num risco de 50% de não atendimento à classe 2, e mantém a concentração de oxigênio dissolvido na classe 3 (Figura 5.20 d). O **cenário A**, menos conservador, apesar de não possibilitar o enquadramento, proporciona, no ano de 2025, uma redução de 46 mg/L para 16 mg/L, para vazão de 95% de permanência.

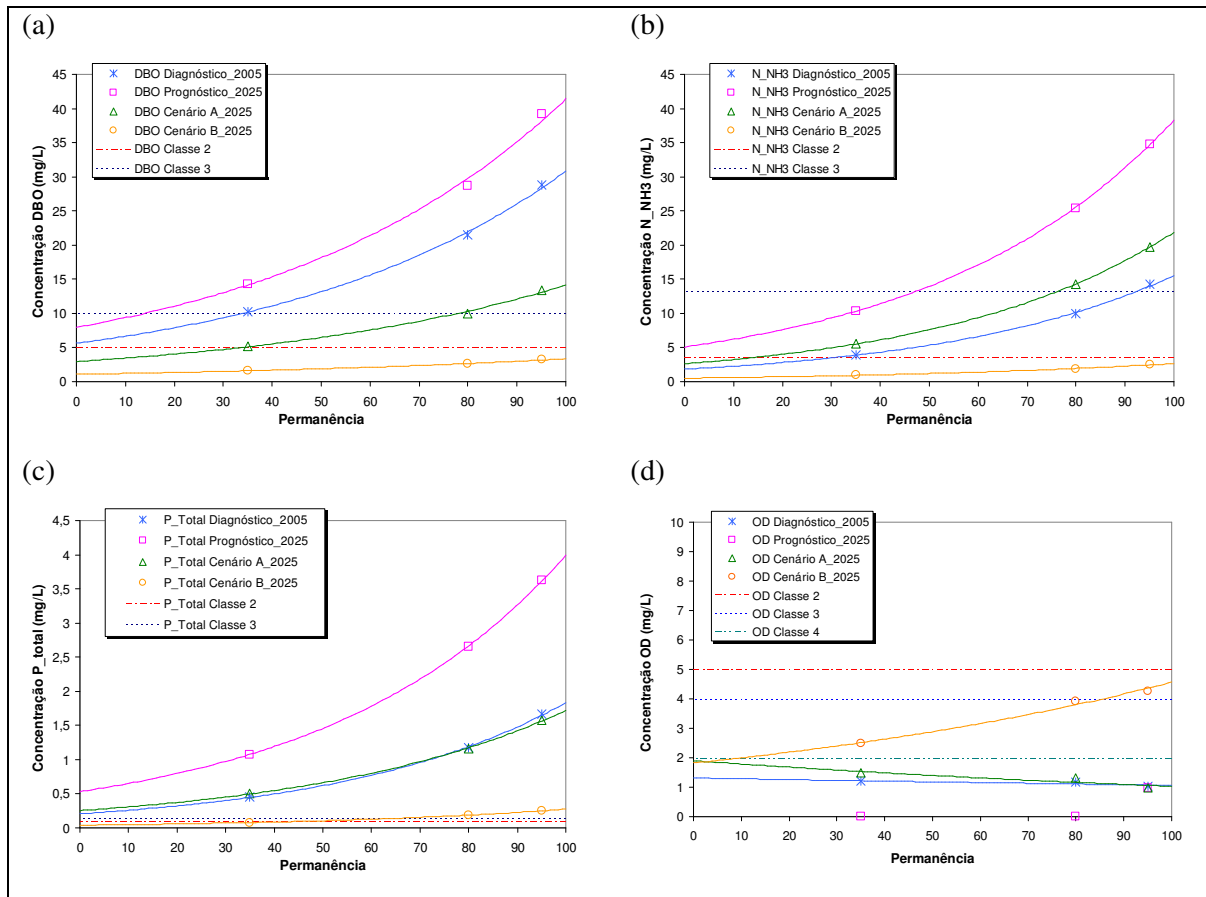


FIGURA 5. 21 Ponto de monitoramento P4: permanência nas classes 2 e 3 da Resolução CONAMA 357/05, para concentração de DBO (a), nitrogênio amoniacal (b), fósforo total (c) e OD (d)

Os pontos P4 e P5, localizados entre os quilômetros 70 e 90 do rio Iguaçu, apresentaram um perfil similar das concentrações de DBO, nitrogênio amoniacal, fósforo total e oxigênio dissolvido, tanto para o diagnóstico e prognóstico, como para a implementação dos cenários de despoluição hídrica (Figuras 5.21 e 5.22). A redução de carga orgânica (DBO) e de nitrogênio amoniacal no **cenário B** possibilita uma melhoria da qualidade da água, com padrões para classe 2 em todas as permanências de vazão analisadas, para ambos os pontos (Figuras 5.21 a,b e 5.22 a,b), o mesmo não acontecendo para a concentração de fósforo total (Figuras 5.21c e 5.22 c), e de oxigênio dissolvido (Figuras 5.21d e 5.22 d). No entanto, mesmo com o não atendimento de classe 2 para OD, a redução de cargas orgânicas e de nutrientes implica em aumentar os níveis de oxigênio dissolvido a uma faixa entre 2 e 4 mg/L, um ganho considerável em comparação com a situação prevista para 2025, cuja concentração, em ambos os pontos, atingiu valores iguais a zero.

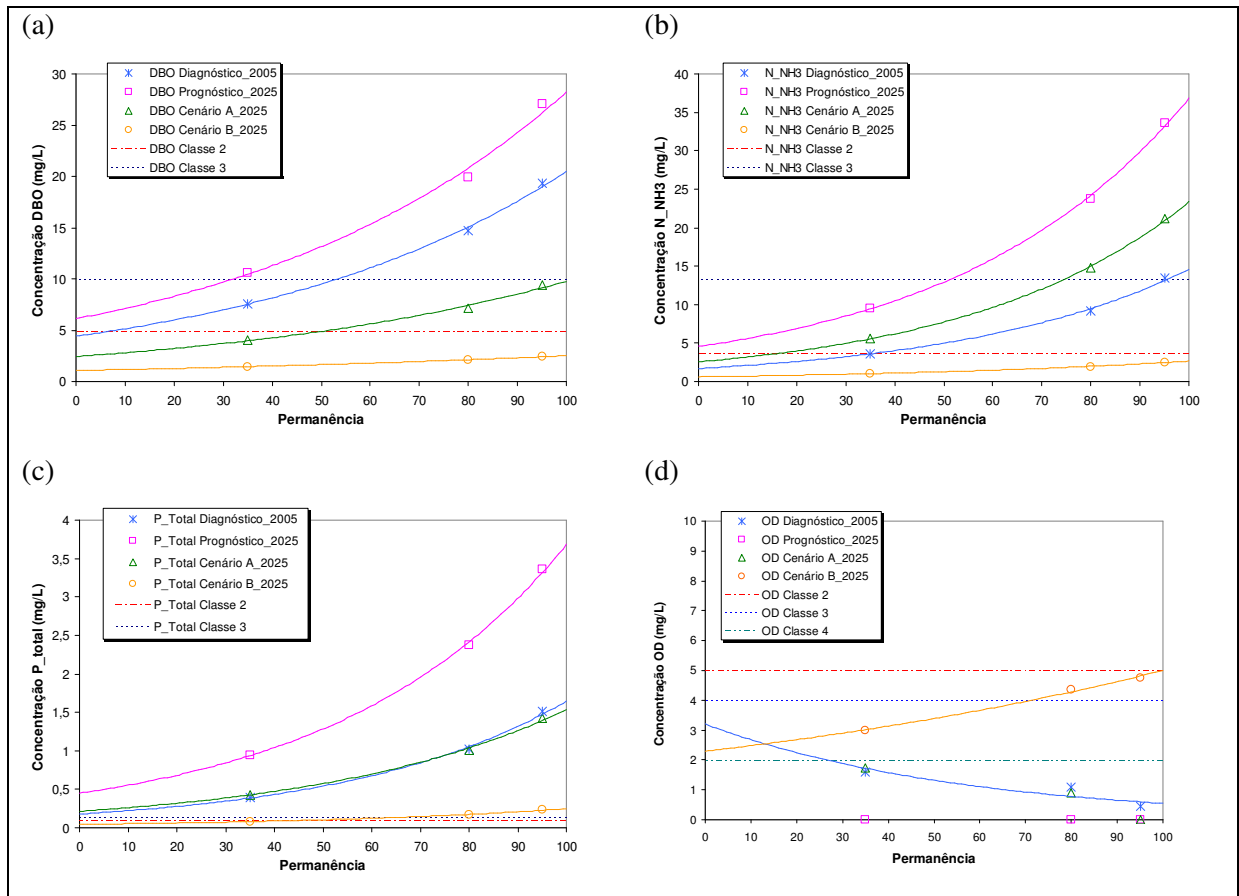


FIGURA 5. 22 Ponto de monitoramento P5: permanência nas classes 2 e 3 da Resolução CONAMA 357/05, para concentração de DBO (a), nitrogênio amoniacal (b), fósforo total (c) e OD (d)

No último ponto de monitoramento dos 107 km analisados dos rios Iraí e Iguçu, P6, o **cenário B**, com redução de 95% da carga poluidora, permite o enquadramento em classe 2 para DBO e $N-NH_3$ (Figura 5.23 a e b), mas ainda implica num risco de 50% de não enquadramento de fósforo total (Figura 5.23 c), de 30% para oxigênio dissolvido (Figura 5.23 d).

Claramente os pontos P0 e P1, localizados no rio Iraí, possuem uma forte vocação de abastecimento urbano, com condições de qualidade compatível com o uso do recurso hídrico e com perspectiva de um enquadramento mais rigoroso. Para os demais pontos de controle, observa-se a importância da diluição para a melhoria de qualidade da água, porém com condições de enquadramento ainda distante da condição de cenário ideal. Do ponto de vista de metas progressivas neste caso, a situação do enquadramento só é perceptível se analisado o efeito de redução de concentração para os 20 anos de estudo, mesmo que ainda sem atingir os níveis adequados para garantir uma boa qualidade do recurso hídrico.

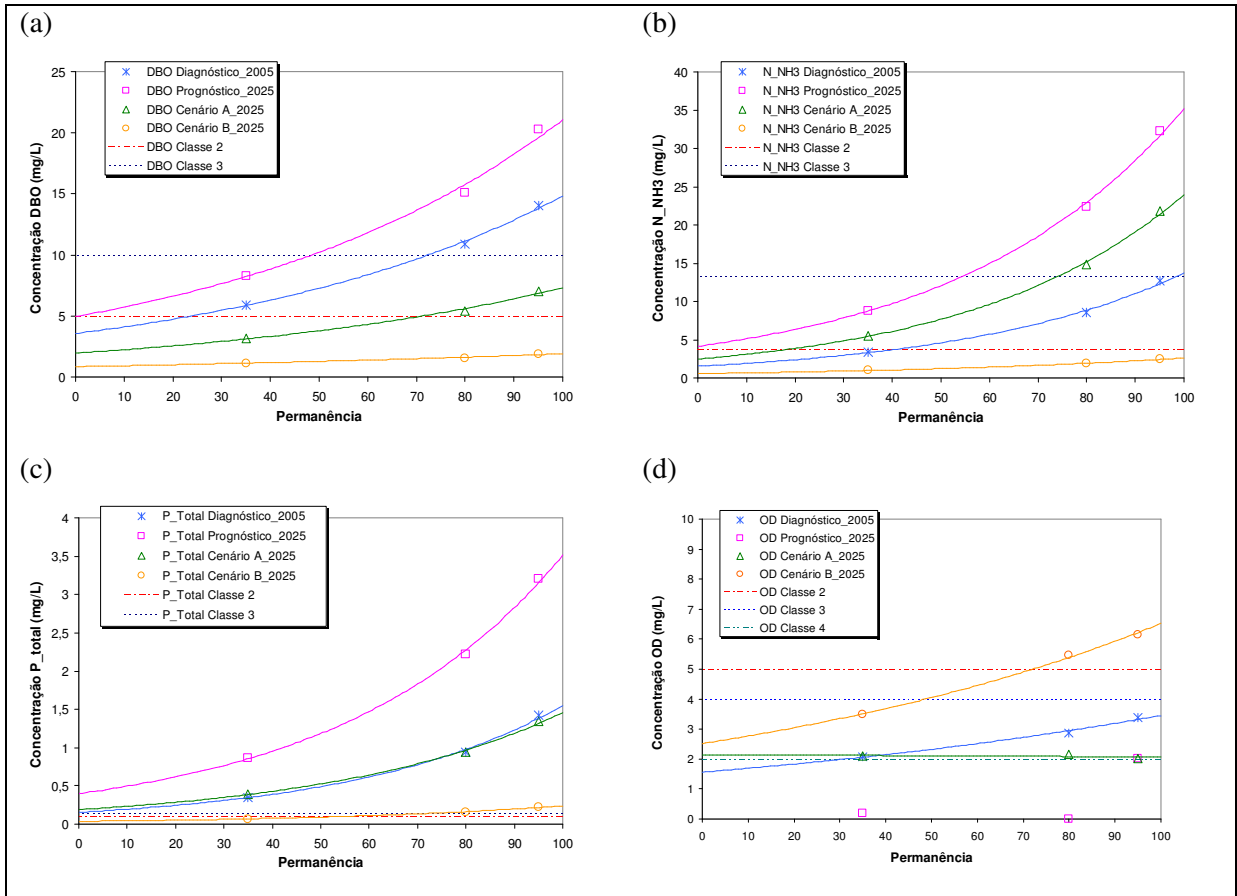


FIGURA 5. 23 Ponto de monitoramento P6: permanência nas classes 2 e 3 da Resolução CONAMA 357/05, para concentração de DBO (a), nitrogênio amoniacal (b), fósforo total (c) e OD (d)

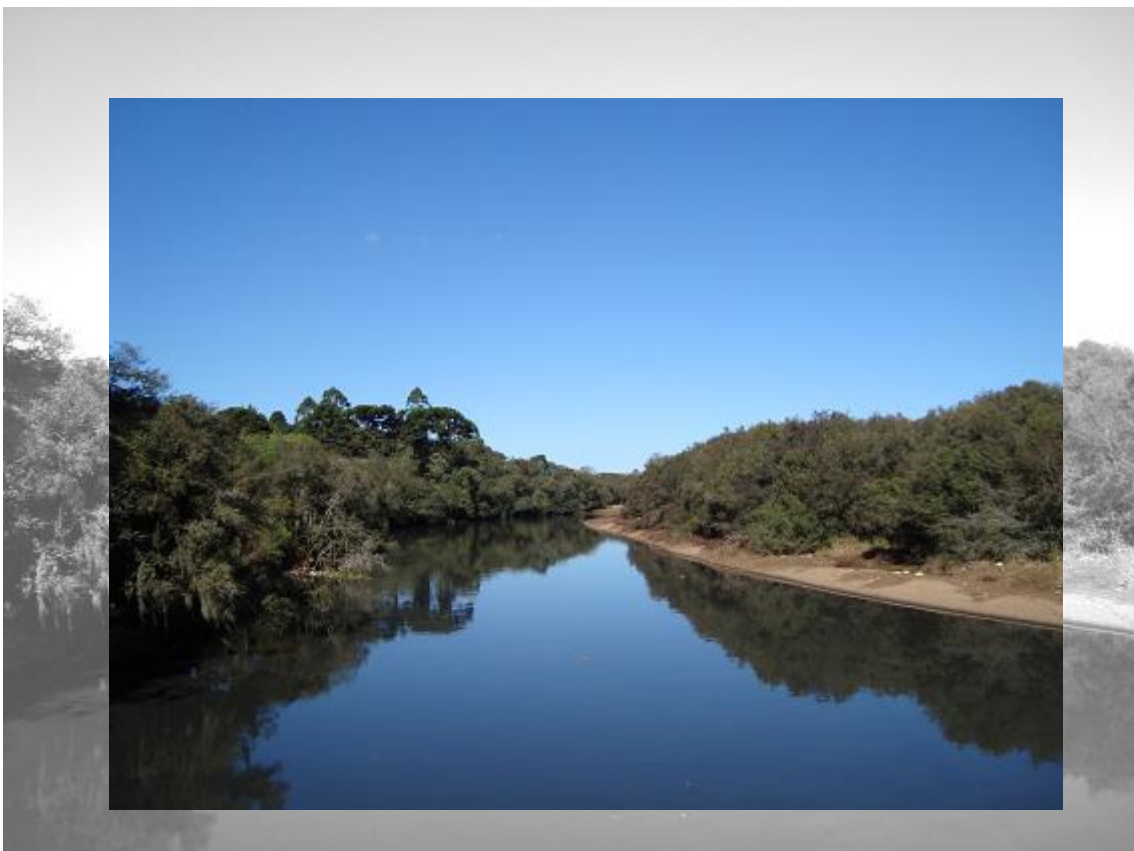
5.6 SÍNTESE DO CAPÍTULO

A consolidação do diagnóstico da qualidade da água da Bacia do Alto Iguaçu foi realizada a partir da combinação da simulação e calibração do modelo QUAL2E, para as variáveis oxigênio dissolvido, DBO, nitrogênio e fósforo, com os dados monitorados nos rios Iraí e Iguaçu e as estimativas de cargas (matriz de fontes de poluição) e vazões (estudos hidrológicos).

Em relação à análise de sensibilidade, os coeficientes de reaeração (K_2) e oxidação da amônia e nitrito (β_1 e β_2) apresentaram os valores mais significativos. No ponto de monitoramento P3, localizado no trecho intermediário dos 107 km, de um modo geral, foram observadas as maiores intensidades de sensibilidade, principalmente para a concentração de oxigênio dissolvido. A simulação para um perfil de vazão mais baixa, $Q_{95\%}$, indicou que nessas condições alterações nos valores dos coeficientes interferem de maneira mais significativa no resultado.

Na calibração do modelo QUAL2E, para as simulações de oxigênio dissolvido, DBO, nitrogênio e fósforo, o ajuste dos coeficientes foi realizado a partir de combinações de valores indicados em literatura, e ajustados com os *Box plots* dos dados de monitoramento. Na comparação da calibração realizada por Knapik (2006), Porto *et al.* (2007) e Kondageski (2008), ainda que com o mesmo cenário de calibração, obtido com combinações distintas dos coeficientes, as oscilações entre os pontos monitorados, para OD e DBO, indicam a necessidade de mais estações de monitoramento da qualidade da água ao longo dos 107 km dos rios Iraí e Iguaçu. Cabe destacar que a complementação dos dados de monitoramento do período de 2005 a 2006, com os resultados obtidos em 2008, não alterou o intervalo de 25 a 75% utilizado para o ajuste das curvas de calibração.

Os efeitos da poluição para condições distintas de vazões ($Q_{95\%}$, $Q_{80\%}$ e Q_{MLP}), e o prognóstico para 2025, confirmam o estado de degradação ambiental em que se encontram os rios Iraí e Iguaçu, simulados no presente estudo, e os afluentes que drenam a parte mais urbanizada na Bacia do Alto Iguaçu, entre eles os rios Palmital, Atuba, Belém, Padilha e Barigüi. As medidas de remoção de carga orgânica e de nutrientes analisadas nesse trecho indicam que mesmo com significativas taxas de coleta e tratamento de esgotos (95% de eficiência para 100% de coleta no cenário B), ainda há o risco de se permanecer fora de classe 2.



Embora já apresente indícios de recuperação, o rio Iguaçu na Estação de Guajuvira, município de Araucária, ainda reflete o excessivo uso de suas águas como receptor de despejos domésticos e industriais. Julho/2009

Capítulo 6

Considerações Finais

“Learning is a treasury whose keys are queries.”

Provérbio árabe

6.1 CONCLUSÕES

Nesta pesquisa, o objetivo principal foi o de integrar o monitoramento de campo, a partir de um entendimento mais detalhado da dinâmica da matéria orgânica em um corpo d’água, na implementação e calibração de um modelo de qualidade de água, QUAL2E, para definição e simulação de metas progressivas de remoção de carga, tendo em vista o enquadramento de corpos hídricos na Bacia do Alto Iguaçu.

Um rio é, em essência, um sistema complexo. Os mecanismos de assimilação, transformação e transporte de compostos, uma vez reproduzidos em laboratório, refletem uma condição distinta, ou ao menos simplificada, da realidade. Ainda, são passíveis de imprecisões, como erros de amostragem, procedimento experimental e analítico. Historicamente, as séries de dados de quantidade e qualidade ora são defasadas, incompletas ou com pouca abrangência espacial e temporal, o que limita ou impossibilita seu uso, como por exemplo, na modelagem da qualidade da água. No Projeto Bacias Críticas (Porto *et al.*, 2007), esforço foi dispendido para organizar e manter um banco de dados “quali-

quantitativo” para o rio Iguaçu na Região Metropolitana de Curitiba, no período de 2005 a 2006. Nesse aspecto, duas contribuições da presente pesquisa merecem ser destacadas: a continuidade do monitoramento de campo, com alocação de mais uma estação além das 6 já monitoradas (Estação Olaria), para 5 coletas no ano de 2008; e a inserção de dois ensaios complementares ao estudo da matéria orgânica, espectroscopia de fluorescência e de ultravioleta visível. Nas atividades de laboratório procurou-se fazer uma análise crítica dos métodos comumente utilizados na determinação de parâmetros de qualidade de água, e o seu impacto em termos de gestão de recursos hídricos.

Em um rio com significativa presença de efluentes domésticos e industriais, e cuja bacia apresenta os mais variados usos, como no caso a Bacia do Alto Iguaçu, esta pesquisa avançou ao estudar a dinâmica da matéria orgânica através dos ensaios de espectroscopia e ultravioleta visível associados a parâmetros como DBO, DQO e TOC. Os resultados indicam que o carbono orgânico dissolvido tem sua origem em duas fontes principais: alóctone antrópica, ou seja, efluentes domésticos; e, em menor proporção, autóctone. Ensaios complementares indicaram baixas concentrações de clorofila-a, diminuindo assim a participação da produtividade primária como fonte de carbono orgânico (fonte autóctone). As altas concentrações de DBO, DQO, nitrogênio orgânico e amoniacal, principalmente nos pontos P2 a P6 confirmam o predomínio de material orgânico proveniente de efluentes domésticos. Este trecho drena a parte mais urbanizada de Curitiba e Região Metropolitana, em particular as áreas das bacias dos rios Atuba, Belém, Palmital, Padilha e Barigüi, refletindo, desta maneira, a carência na coleta e tratamento do esgoto existente.

Na determinação experimental do coeficiente de desoxigenação carbonácea, K_1 , relativo à decomposição da matéria orgânica, foram obtidos valores na faixa de 0,03 a 0,56 d^{-1} no ponto P2, e de 0,07 a 0,34 d^{-1} no ponto P5. Estes resultados permitem afirmar que a determinação da atividade biológica na decomposição da matéria orgânica ainda é preliminar, uma vez que os limites representam condições distintas de taxas de estabilização.

A análise da reaeração do sistema baseou-se no cálculo do coeficiente K_2 para as condições de profundidade e velocidade de escoamento nos dias de coleta, por meio de equações empíricas citadas na literatura. Os resultados indicaram diferenças significativas entre as equações avaliadas para a estação do ponto P2 (Ponte BR 277). Nesta estação, apesar da forte presença de esgotos domésticos, as condições hidráulicas favorecem a reposição do oxigênio consumido.

Tradicionalmente, OD e DBO são os dois parâmetros utilizados em modelagem da qualidade da água. Estudos anteriores realizados na Bacia do Alto Iguaçu obtiveram bons resultados na simulação destes parâmetros. Assim, procurou-se investigar o comportamento de outros compostos presentes no ecossistema aquático, e, conseqüentemente, a sua influência na concentração do oxigênio dissolvido. Nitrogênio e fósforo, em uma bacia com altos índices de lançamento de efluentes domésticos, representam uma contribuição significativa em termos de interferência na qualidade da água. A modelagem destes dois nutrientes compreendeu uma etapa fundamental no desenvolvimento do trabalho e teve caráter pioneiro para a bacia em estudo. Os resultados do monitoramento de campo,

assim como da simulação das concentrações de nitrogênio e fósforo, indicaram que o trecho mais poluído situa-se entre os pontos P2 (Estação Ponte BR 277) e P6 (Estação Balsa Nova), região essa já comprometida em termos de matéria orgânica. Cabe destacar a ausência de estudos em literatura nacional para a determinação dos coeficientes de oxidação, sedimentação e liberação de nitrogênio e fósforo, bem como do aporte destes nutrientes por fontes difusas. Apesar de se ter informações a respeito do uso e ocupação do solo, ainda existe a carência de estudos para a estimativa de taxas locais de contribuição de nitrogênio e fósforo, uma vez que as condições de solo, vegetação, e distribuição de uso e ocupação são características intrínsecas de cada bacia, e interferem diretamente na dinâmica destes nutrientes no ambiente.

Esta pesquisa avançou tanto no entendimento da modelagem mais detalhada do oxigênio dissolvido, matéria orgânica e nutrientes em um rio com significativo aporte de efluentes domésticos e industriais, assim como na calibração de um modelo de simulação de qualidade de água. Em relação a outros estudos de simulação da qualidade da água na Bacia do Alto Iguaçu (Knapik 2006; Porto *et al.*, 2007; Kondageski, 2008), e mesmo utilizando-se de uma combinação distinta dos coeficientes de calibração, não foram observadas diferenças significativas entre os resultados calibrados, uma vez que a metodologia e os intervalos de dados utilizados representaram o mesmo cenário de busca dos coeficientes. A calibração do modelo QUAL2E, realizada pela comparação dos dados de campo, em termos estatísticos, com os resultados da simulação, atingiu o objetivo para todas as variáveis analisadas. A desvantagem de se utilizar a calibração manual, conforme realizado neste estudo, em relação a técnicas de otimização de busca, como rotinas de Algoritmo Genético (Kondageski, 2008), está no tempo e no esforço necessário do modelador para estimar, através de tentativa e erro, a combinação de coeficientes que melhor ajustem a curva de calibração para determinada variável. No entanto, permite que a estimativa esteja vinculada a um espaço de busca relacionado ou mais próximo das características físicas, químicas e biológicas, estimativa esta realizada com base no monitoramento de campo, com conseqüente avaliação quantitativa e qualitativa da bacia em estudo.

Neste estudo de caso, a estratégia adotada para a implementação de medidas de despoluição hídrica foi realizada a partir da remoção de carga orgânica e de nutrientes dos afluentes, considerando um horizonte de 20 anos, a fim de analisar o reflexo em termos de melhoria da concentração de DBO, nitrogênio amoniacal, fósforo total e oxigênio dissolvido, de acordo com os padrões estabelecidos na Resolução CONAMA 357/05. Mesmo que seja possível um investimento na proporção de tratamento do esgoto de 100% da população, com 95% de eficiência, para Curitiba e Região Metropolitana, ainda existe o risco de não atendimento da classe 2. Medidas menos conservadoras diminuem a permanência do rio em Classe 2, segundo Resolução CONAMA 357/05, mas proporcionam um cenário otimista de qualidade de água para a maior parte da área de estudo. Claramente, os rios Palmital, Atuba, Belém, Padilha e Barigüi, maiores contribuintes em termos de matéria orgânica e de nutrientes, a ação deve ser no sentido de diminuição do lançamento de efluentes, ou seja, aumento do percentual de coleta e tratamento, ainda insuficientes no cenário atual.

Finalmente, esta pesquisa contribuiu para a consolidação do diagnóstico da qualidade da água da Bacia do Alto Iguaçu, a partir da combinação de ferramentas de gestão de recursos hídricos como monitoramento da qualidade da água nos rios Iraí e Iguaçu, com as estimativas de cargas (matriz de fontes de poluição) e vazões (estudos hidrológicos) e da simulação e calibração do modelo QUAL2E, para as variáveis oxigênio dissolvido, DBO, nitrogênio e fósforo. Estas ferramentas são fundamentais para a definição de metas progressivas quando da elaboração do plano de bacias hidrográficas, a fim de se garantir a melhoria da qualidade da água compatível com os usos e de acordo com as possibilidades de investimento.

6.2 IMPLICAÇÕES SOB O PONTO DE VISTA DA GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS

Esta pesquisa destaca aspectos conceituais que são relevantes nas questões relacionadas à gestão dos recursos hídricos. A Lei 9.433/97 avança ao estabelecer fundamentos e instrumentos para sua gestão integrada, descentralizada e participativa. Neste contexto, os princípios que norteiam esta estratégia deve ser entendida com um enfoque diferente dos mecanismos de fiscalização e controle tradicionais. Impõe-se uma nova forma de abordagem técnica necessária para o atendimento das demandas impostas pelo referido instrumento legal. Por exemplo, questões que ainda precisam ser respondidas: qual parâmetro ou conjunto de parâmetros que representem a real condição de poluição, sujeitos à dinâmica da matriz de fontes de poluição, considerando que varia no tempo e no espaço; como integrar a variabilidade hidrológica com as condições de qualidade de água; e como interpretar poluição pontual e difusa. No que diz respeito à matriz de fontes de poluição, a sua atualização e otimização, associada ao monitoramento de campo e à modelagem matemática da qualidade da água, são fundamentais para proporcionar ao gestor identificar as fragilidades e as potencialidades de uma bacia hidrográfica.

A análise da condição de enquadramento de um determinado trecho de rio por meio das curvas de permanência de concentração, elaboradas no presente estudo a partir da simulação da qualidade da água para três cenários de vazão, permite avaliar a qualidade da água, simulada ou prevista, em uma grande faixa de vazão, englobando assim tanto a probabilidade de permanência em determinada classe, como o risco associado do seu não atendimento. O estudo de caso apresentado na presente pesquisa evidencia, assim como em Porto *et al.* (2007), que utilizou de forma pioneira este conceito no estudo do enquadramento do rio Iguaçu em Curitiba e Região Metropolitana, o forte caráter das curvas de permanência de concentração como uma ferramenta na gestão de recursos hídricos.

Adicionalmente, para cumprir o que se estabelece na legislação, a série histórica de dados de qualidade de água deve ser tão abrangente e consistente quanto às séries hidrológicas. Assim, é

fundamental investir não só na formação e capacitação de técnicos, como também na implementação das estações de monitoramento. Complementarmente, é necessário o aperfeiçoamento e o controle de qualidade dos ensaios laboratoriais e dos procedimentos e técnicas, uma vez que erros ou incertezas podem causar impactos negativos na análise estatística dos dados, e, por conseguinte, no diagnóstico da qualidade da água.

6.3 RECOMENDAÇÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

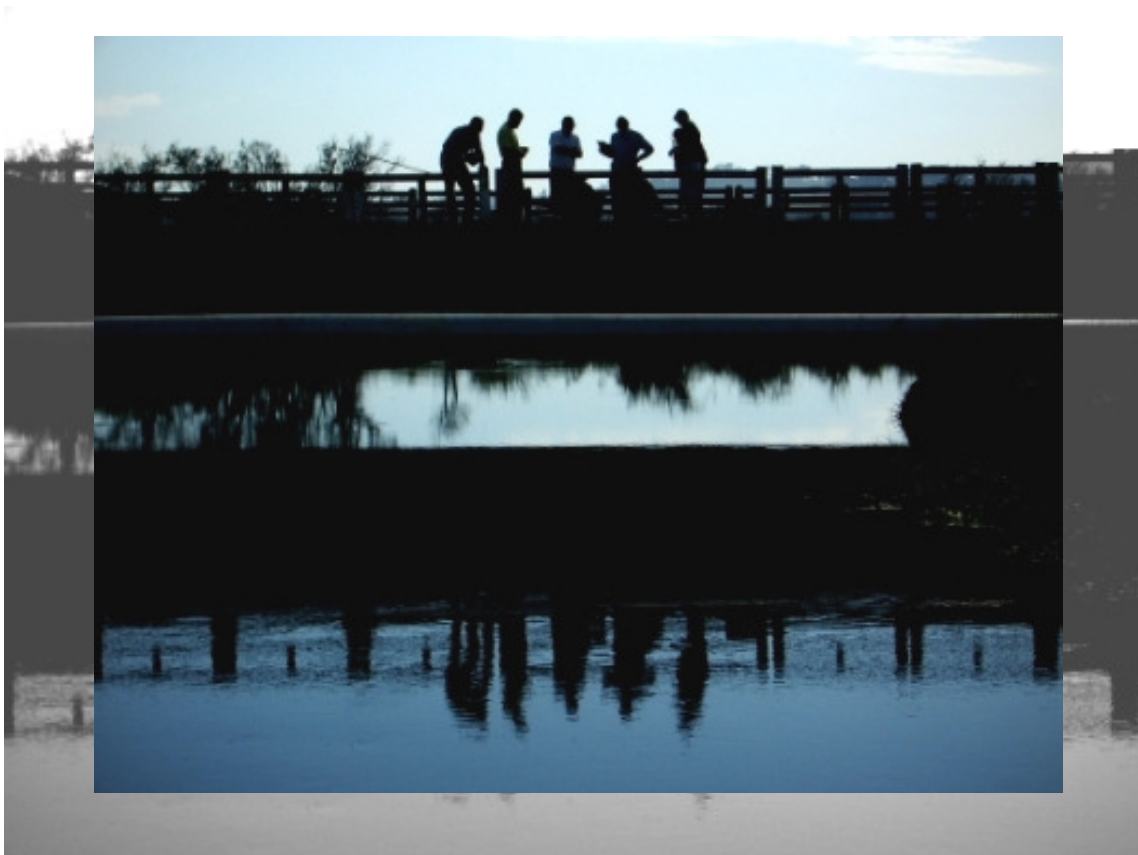
Da análise mais consistente do monitoramento de campo, à modelagem, calibração e simulação com o modelo QUAL2E, esta pesquisa avançou no entendimento e integração de diferentes ferramentas de gestão de recursos hídricos. No entanto, face às limitações ou dificuldades encontradas, estudos complementares ainda são necessários.

Assim sendo, entende-se que é necessário aperfeiçoar os procedimentos laboratoriais para aferição de incertezas de padrões analíticos dos principais parâmetros de qualidade de água. Especificamente no caso do ensaio de K_1 , sugere-se conduzir o experimento com diferentes diluições, com um controle mais rigoroso de tempo, temperatura e luminosidade, e, ainda, para outras estações de monitoramento da qualidade da água.

Na questão da base de dados, é necessário investir na otimização da matriz de fontes de poluição, com atualização e complementação das informações. Ainda, no que diz respeito ao estudo de caso da Bacia do Alto Iguaçu, para uma melhor caracterização e consolidação do diagnóstico, é interessante analisar a possibilidade de se alocar mais estações de monitoramento, principalmente no trecho mais crítico de aporte de matéria orgânica (entre P2 e P3).

Cabe destacar também a importância do desenvolvimento de um modelo de qualidade de água mais flexível, que aperfeiçoe as rotinas tradicionais e o modelo QUAL2E, com uma interface gráfica que possibilite a integração entre gestão e informação, uma vez que foram encontradas dificuldades e limitações do modelo para a entrada dos dados, calibração e simulações de medidas de despoluição.

Em relação à metodologia de calibração, recomenda-se o aperfeiçoamento de rotinas de calibração de modelos de qualidade de água com base em técnicas de otimização e inteligência artificial. A partir de experimentos em campo/ laboratório, melhorar o espaço de busca dos coeficientes de calibração. Desoxigenação carbonácea (K_1), reaeração (K_2), demanda de oxigênio no sedimento (K_4) e na oxidação da amônia e nitrato (α_5 e α_6) podem ser um primeiro passo. Ainda, calibrar para cenários distintos de vazões, uma vez que a dependência da velocidade de escoamento e da profundidade do canal representam forte influência nas taxas de sedimentação e reaeração.



Temos a chance de recuperar o Rio Iguçu. Depende de nós.

Equipe em coleta a montante do Canal de Água Limpa. Junho/ 2005

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

“Que a visão do futuro permita que se invista na atualização das informações, bem como na sua manutenção, para se garantir o desenvolvimento de novas pesquisas”.

Cristovão Vicente Scapulatempo Fernandes

Professor, Pai e Pesquisador

AHMAD, S. R.; REYNOLDS, D. M. Synchronous fluorescence spectroscopy of wastewater and some potential constituents. **Water Research**, v. 29, n. 06 p. 1599-1602, 1995.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20. ed. Washington: APHA, 1998

ARTINGER, R.; BUCKAU, G.; GEYER, S.; FRITZ, P.; WOLF, M.; KIM, J. I. Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. **Applied Geochemistry**, v. 15, p. 97-116, 2000.

AZEVEDO, J. C.; TEIXEIRA, M. C.; NOZAKI, J. Estudo espectroscópico de substâncias húmicas extraídas da água, solos e sedimentos da Lagoa dos Patos – MS, Brasil. **Revista Saúde e Biologia**, v. 1, n. 2, p. 59-71, 2006.

AZEVEDO, J. C. R.; NOZAKI, J. Análise de fluorescência de substâncias húmicas extraídas da água, solo e sedimentos da Lagoa dos Patos – MS. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1324-1329, 2008.

AZEVEDO, J. C. R.; TEIXEIRA, M. C.; SANTOS, A. M.; LEANDRINI, J. A.; PAGIORO, T. A. Caracterização espectroscópica da matéria orgânica dissolvida da planície de inundação do Alto Rio Paraná. **Oecologia Brasiliensis**, v. 12, n. 1, p. 66-77, 2008.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

BAKER, A.; SPENCER, R. G. M. Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy. **Science of the Total Environment**, v. 333, p. 217 – 232, 2004.

BÁRBARA, V. F. **Uso do modelo QUAL2E no estudo da qualidade da água e da capacidade de autodepuração do rio Araguari – AP (Amazonas)**. Goiânia, 2006. 174 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Meio Ambiente), Universidade Federal de Goiás.

BÄUMLE, A. M. B. **Avaliação de Benefícios Econômicos da Despoluição Hídrica: Efeitos de Erros de Calibração de Modelos de Qualidade da Água**. Curitiba, 2005. 285 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

BEEMSTER, B. J. Ultraviolet-Visible Analysis of Water and Wastewater. In: DOWN, R. D. & LEHR, J. H. **Environmental Instrumentation an Analysis Handbook**. New jersey: John Wiley and Sons, p 401 – 415, 2005.

BIZZONI, M. **Análise e Modelagem Numérica da Qualidade da Água na Região do Alto Iguaçu**. Curitiba, 2000. 170 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Universidade Federal do Paraná.

BOWIE, G. L.; MILLS, W. B. ; PORCELLA, D. B. ; CAMPBELL, C. L. ; PAGENKOPF, J. R. ; RUPP, G. L. ; JOHNSON, K. M. ; CHAN, P. W. H. ; GHERINI, S. A. **Rates, Constants, and Kinetics Formulations in Surface Water Quality Modeling**. 2. ed. Athens: United States Environmental Protection Agency, 1985. 455 p.

BOWMAN, G. T.; DELFINO, J. J. Sediment oxygen demand techniques: A review and comparison of laboratory and in situ systems. **Water Research**, v. 14, p. 491-499, 1980.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. São Paulo: Prentice Hall, 2002. 305 p.

BRASIL. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Relator: Fernando Henrique Cardoso. **Diário Oficial da União**, Brasília, 8 de janeiro de 1997.

BROWN, L. C.; BARNWELL, T. O. Jr. **The Enhanced Stream Water Quality Model QUAL2E and QUAL2E-UNCAS: Computer Program Documentation and User Manual**. Athens: United States Environmental Protection Agency, 1987. 189 p.

BUFFLE, J.; ZALI, O.; ZUMSTEIN, J.; DE VITRE, R. Analytical methods for the determination of inorganic species: seasonal changes of iron, sulfur, and pedogenic and aquagenic organic constituents in the eutrophic lake Bret, Switzerland. **The Science of the Total Environment**. v. 64, p. 41-59, 1987.

BURNS, L. A.; ROSA, F. In Situ Measurement of the Settling Velocity of Organic Carbon Particles and 10 Species of Phitoplankton. **Limnol. Oceanogr**. v. 25, p. 855-864, 1980.

CABANISS, S. E.; SHUMAN, M.S. Synchronous fluorescence spectra os natural waters: Tracing sources of dissolved organic matter. **Marine Chemistry**, v. 21, p. 37-50, 1987.

CAVICHIOLO, G.; FERNANDES, C. V. S.; KNAPIK, H. G.; FRANÇA, M. S.; BRAGA, M. C. B.; PORTO, M. F. A. **A importância da matriz de fonte de poluição na implementação do enquadramento com metas progressivas**. In: Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 16., 2005, João Pessoa. Anais... João Pessoa: ABRH, 2005, 20 p.

CHAO, X.; JIA, Y.; SHIELDS, F. D.; WANG, S. S. Y.; COOPER, C. M. Numerical modeling of water quality and sediment related processes. **Ecological Modelling**, v. 201, p. 385-397, 2007.

CHAPRA, S. C. **Surface Water Quality Modeling**. New York: McGraw-Hill, 1997. 844 p.

CHEN, J. GU, B.; LEBOEUF, E. J.; PAN, H.; DAI, S. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. **Chemosphere**, v. 48, p. 59-68, 2002.

CONAMA. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Relator: Marina Silva. **Diário Oficial da União**, Brasília, 18 de março de 2005.

COSTA NETO, P. L. **Estatística**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2002. 266 p.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência (FINEP), 1988. 575 p.

FERNANDES, C. V. S.; MARIN, M. C. F. C.; TREVISAN, E.; MACHADO, E. S.; RAMOS, F.; FEIL, A.; RAMOS, F. A.; BÄUMLE, A. M.; GOMES, K. C.; GROXKO, P. G. **Análise de Sustentabilidade Econômica e Ambiental de Metas de Despoluição Hídrica: Estudo de Caso do Alto Iguaçu**. Curitiba: UFPR – Departamento de Hidráulica e Saneamento, 2005. (FINEP/ CT-HIDRO). Projeto concluído.

FRANÇA, M. S.; KNAPIK, H. G.; ORSINI, L. F. Y.; SCUISSATO, C.; MASINI, L. S.; MARIN, M. C. F. C.; FERNANDES, C. V. S.; PORTO, M. F. A. Estabelecimento de metas progressivas através de estratégias de investimento segundo diferentes graus de poluição hídrica: estudo de caso da Bacia do Rio Palmital. In: Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 17., 2007, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABRH, 2007, 19 p.

FRIMMEL, F. H. Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 35, p. 201 – 216, 1998.

GALAPATE, R. P.; BAES, A. U.; ITO, K.; MUKAI, T.; SHOTO, E.; OKADA, M. Detection of domestic wastes in Kurose River using synchronous fluorescence spectroscopy. **Water Research**, v. 32, n. 7, p. 2232-2239, 1998.

HAUTALA, K.; PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analysis. **Water Research**, v. 34, n. 1, p. 246 – 258, 2000.

HORNE, A. J.; GOLDMAN, C. R. **Limnology**. 2 ed. United States: McGraw-Hill, 1994. 576 p.

KNAPIK, H. G. **Modelagem da Qualidade da Água da Bacia do Alto Iguaçu: Monitoramento e Calibração**. Curitiba, 2006. 130 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Paraná.

KONDAGESKI, J. H. **Calibração de Modelo de Qualidade de Água para Rio utilizando Algoritmo Genético**. Curitiba, 2008. 163 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

KORSHIN, G. V.; LI, C.W.; BENJAMIN, M. M. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a Consistent Theory. **Water Research**, v. 31, n. 07, p. 1787-1795, 1997.

LAMPARELI, M. C. **Grau de trofia em corpos d'água do Estado de São Paulo: avaliação dos métodos de monitoramento**. São Paulo, 2004. 238 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Biociência da Universidade de São Paulo.

LIMA, E. B. N. R. **Modelação integrada para Gestão da Qualidade da Água na Bacia do Rio Cuiabá**. Rio de Janeiro, 2001. 206 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

LENHART, T.; ECKHARDT, K.; FOHRER, N.; FREDE, H. G. Comparison of two different approaches of sensitivity analysis. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 27, p. 645-654, 2002.

MA, H.; ALLEN, H. E.; YIN, Y. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. **Water Research**, v. 35, n. 04, p. 985-996, 2001.

MAFRA, A. L.; SENESI, N.; BRUNETTI, G.; MIKLÓS, A. A. W.; MELFI, A. J. Humic acids from hydromorphic soils of the upper Negro river basin, Amazonas: Chemical and spectroscopic characterization. **Geoderma**, v. 138, p. 170-176, 2007.

MCAVOY, D.C; MASSCHELEYN, P.; PENG, C.; MORRAL, S. W.; CASILLA, A. B.; LIM, T. M. U.; GREGORIO, E. G. Risk assessment approach for untreated wastewater using the QUAL2E water quality model. **Chemosphere**, v. 52, n. 04, p. 55-66, 2003.

METCALF & EDDY, INC. **Wastewater engineering. Treatment, Disposal and Reuse**. 3 ed. McGraw-Hill, 1991.

MUSIKAVONG, C.; WATTANACHIRA, S. Reduction of dissolved organic matter in terms of DOC, UV-254, SUVA and THMFP in industrial estate wastewater treated by stabilization ponds. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 134, p. 489-497, 2007.

OLIVEIRA, J. L.; BOROSKI, M.; AZEVEDO, J. C. R.; NOZAKI, J. Spectroscopic investigation of humic substances in a tropical lake during a complete hydrological cycle. **Acta Hydrochimica et Hydrobiologica**, v. 34, p. 608-617, 2006.

OPPA, L. F. **Utilização de modelo matemático de qualidade de água para análise de alternativas de enquadramento do rio Vacacaí Mirim**. Santa Maria, 2007. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Santa Maria.

ORLOB, G. T. **Mathematical modeling of water quality: Streams, lakes and reservoirs**. New York: John Willey & Sons, 1983.

PALMIERE, V., CARVALHO, R. J. **QUAL2E model for the Corumbataí River**. Ecological Modelling, v. 198, p. 269-275, 2006.

PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PIHLAJA, K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water Research**, v. 36, p. 4552 - 4562, 2002.

PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. **Analytica Chimica Acta**, v. 337, p. 133-149, 1997.

PONS, M.; BONTÉ, S. L.; POTIER, O. Spectral analysis and fingerprinting for biomedica characterization. **Journal of Biotechnology**, v. 113, p. 211-230, 2004.

PORTO, M. F. A. ; FERNANDES, C. V. S.; KNAPIK, H. G.; FRANÇA, M. S.; BRITES, A. P. Z.; MARIN, M. C. F. C; MACHADO, F. W.; CHELLA, M. R.; SÁ, J. F.; MASINI, L. **Bacias Críticas: Bases Técnicas para a definição de Metas Progressivas para seu Enquadramento e a Integração com os demais Instrumentos de Gestão**. Curitiba: UFPR – Departamento de Hidráulica e Saneamento, 2007. (FINEP/ CT-HIDRO). Projeto concluído.

RODRIGUES, R. B. **SSD RB – Sistema de Suporte a Decisão proposto para a Gestão Quali-Quantitativa dos Processos de Outorga e Cobrança pelo Uso da Água**. São Paulo, 2005. 179 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Recursos hídricos). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

ROSTAN, J. C.; CELLOT, B.. On the use of UV spectroscopy to assess dissolved organic carbon origin variations in the upper Rhône River. **Aquatic Sciences**, v. 57, n. 1, p. 70-80, 1995.

SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. **Chemistry for Environmental Engineering**. 4 ed. United States: McGraw-Hill, 1994. 658 p.

SENESI, N.; MIANO T. M.; PROVENZANO, M. R.; BRUNETTI, G. Spectroscopy and compositional comparative characterization of I.H.S.S. reference and standard fulvic and humic acids of various origins. **The Science of the Total Environment**, v. 81/82, p. 143-156, 1989.

SENESI, N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part II: The fluorescence spectroscopy approach. **Analytica Chimica Acta**, v. 232, p. 77 -106, 1990.

SHIMADZU CORPORATION. **TOC-V CPH/CPN – Total Organic Carbon analyzer: User's Manual**. Kyoto, Japan, 2003.

SIERRA, M. M. D.; GIOVANELA, M.; PARLANTI, E.; SORIANO-SIERRA, E. J. Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques. **Chemosphere**, v. 58, p. 715-733, 2005.

SPENCER, R. G. M.; BAKER, A.; AHAD, J. M. E; COWIE, G. L.; GANESHRAM, R.; UPSTILL-GODDARD, R. C.; UHER, G. Discriminatory classification of natural and anthropogenic waters in two U. K. estuaries. **Science of the Total Environment**, v. 373, p. 305-323, 2007.

STEDMON, C. A.; MARKAGER, S.; BRO, R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. **Marine Chemistry**, v. 82, p. 239-254, 2003.

SUDERHSA. **Plano de Despoluição Hídrica da Bacia do Alto Iguaçu**. Programa de Saneamento Ambiental da Região Metropolitana de Curitiba – Relatórios Finais. Curitiba: SUDERHSA, 2000. Projeto concluído.

THOMAN, R. MUELLER, J. A. **Principles of surface water quality modeling and control**. New York, USA: Happer Collins Publishers INC, 1987, 644 p.

THOMAS, O.; KHORASSANI, H. El; TOURAUD. E.; BITAR, H. TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring. **Talanta**, v. 50, p. 743-749, 1999.

THOMAZ, S. M. Considerações sobre monitoramento da qualidade da água em reservatórios. In: Workshop sobre gestão de reservatórios hidrelétricos: monitoramento e avaliação da qualidade ambiental das águas em reservatórios, 1998, Salto Grande, SP. **Anais...** São Paulo: CESP, 2000, p 13-14.

TUCCI, C. E. M.; GARCIA, R. L. **Simulação da Qualidade da Água em Rios em regime não-permanente: Rio dos Sinos**. Porto Alegre: Publicação IPH – Instituto de Pesquisas Hidráulicas – UFRGS, [200-]. 12 p.

USEPA. **Volunteer Stream Monitoring: A Methods Manual**. Office of Water (4503F) – EPA 841-B-97-003. United States, 1997.

VILLA, A.T. **Avaliação Ambiental de Qualidade da Água do Lago do Parque Barigüi: Potencial de Poluição Orgânica**. Curitiba, 2005. 200 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. 3. ed. Minas Gerais: DESA / UFMG, 2006. 452 p.

VON SPERLING, M. **Estudos e Modelagem da Qualidade da Água de Rios**. Minas Gerais: DESA / UFMG, 2007. 588 p.

ZUMSTEIN, J.; BUFFLE, J. Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake. **Water research** , v. 64, p. 41-59, 1989.

WESTERHOFF, P.; ANNING, D. Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization. **Journal of hydrology**, v. 236, p. 202-222, 2000.

WETZEL, R. G. **Limnology**. In: Saunders, Philadelphia, 1975.

Apêndice I

Resultados tabelados do Monitoramento de Campo

TABELA A1 – Resultado dos dados do monitoramento de campo, período de 2005 a 2008

| Nº Coleta | Data Coleta | Ponto | DQO (mg/L) | DBO ₅ (mg/L) | OD (mg/L) | TOC (mg/L) | Turbidez (NTU) | Sólidos Dissolvidos (mg/L) | | | Sólidos Suspensos (mg/L) | | | Sólidos Sedimentáveis (mg/L) |
|-----------|-------------|-------|------------|-------------------------|-----------|------------|----------------|----------------------------|-------|-----|--------------------------|------|-----|------------------------------|
| | | | | | | | | SDT | SDF | SDV | SST | SSF | SSV | |
| 1 | 17/6/05 | P1 | | 49,2 | 5 | 6,795 | 11,6 | 40 | 4 | 36 | 9 | 3 | 6 | <0,1 |
| | | P2 | | 72 | 3,2 | 7,749 | 9,13 | 62 | 52 | 10 | 14 | 4 | 10 | <0,1 |
| | | P3 | | 81,6 | 2,1 | 11,69 | 14,49 | 7 | 3 | 4 | 31 | 22 | 9 | <0,1 |
| | | P4 | | 51,6 | 0,8 | 11,36 | 27,92 | 16 | 9 | 7 | 28 | 17 | 11 | <0,1 |
| | | P5 | | 78 | 1,1 | 8,819 | 22,82 | 115 | 29 | 86 | 70 | 52 | 18 | <0,1 |
| 2 | 30/6/05 | P1 | 32 | 48 | 6,05 | 5,528 | 7,53 | 74 | 42 | 33 | 25 | 2 | 23 | <0,1 |
| | | P2 | 49,6 | 51,6 | 2,65 | 11,73 | 10,13 | 163 | 105 | 59 | 21 | 3 | 18 | <0,1 |
| | | P3 | 31,8 | 61,2 | 0,95 | 14,55 | 9,56 | 190 | 120 | 71 | 12 | <1,0 | 11 | <0,1 |
| | | P4 | 67,2 | 54 | 0,1 | 11,5 | 21,77 | 181 | 116 | 65 | 29 | 5 | 25 | <0,1 |
| | | P5 | 40 | 49,2 | 0,9 | 10,6 | 17,91 | 167 | 113 | 54 | 22 | 4 | 18 | <0,1 |
| 3 | 20/7/05 | P1 | 64 | 24,0 | 6,6 | 6,24 | 10,75 | 14 | 3 | 11 | 22 | 15 | 7 | <0,1 |
| | | P2 | 27,04 | 43,2 | 3,3 | 11,12 | 16,16 | 86 | 20 | 66 | 27 | 15 | 12 | <0,1 |
| | | P3 | 41,6 | 92,4 | 1,4 | 12,22 | 12,07 | 181 | 91 | 90 | 27 | 6 | 21 | <0,1 |
| | | P4 | 40 | 54,0 | 0,1 | 10,53 | 24,98 | 249 | 6 | 243 | 40 | 14 | 26 | <0,1 |
| | | P5 | 49,6 | 72,0 | 1,2 | 8,63 | 15,51 | 224 | 17 | 207 | 28 | 10 | 18 | <0,1 |
| 4 | 10/8/05 | P1 | 21,95 | 34,5 | 7,5 | 7,79 | 28,67 | 111 | 43 | 68 | 23 | 12 | 11 | 1,00 |
| | | P2 | 28,22 | 23,0 | 7,7 | 6,83 | 74,00 | 86 | 21 | 65 | 87 | 64 | 23 | <0,1 |
| | | P3 | 17,25 | 22,8 | 7,8 | 7,00 | 56,00 | 138 | 70 | 68 | 49 | 38 | 11 | <0,1 |
| | | P4 | 36,06 | 63,6 | 5,4 | 6,75 | 124,00 | 131 | 78 | 53 | 163 | 137 | 26 | 1,05 |
| | | P5 | 36,06 | 39,3 | 3,4 | 7,77 | 143,00 | 159 | 70 | 89 | 212 | 171 | 41 | 1,05 |
| | | P6 | 23,52 | 37,0 | 2,6 | 7,14 | 35,86 | 76 | 64 | 12 | 66 | 51 | 15 | <0,1 |
| 5 | 31/8/05 | P1 | | | | | | | | | | | | |
| | | P2 | | | | | | | | | | | | |
| | | P3 | | | | | | | | | | | | |
| | | P4 | | | | | | | | | | | | |
| | | P5 | | | | | | | | | | | | |
| | | P6 | | | | | | | | | | | | |
| 6 | 14/9/05 | P1 | 15,09 | 9,04 | - | 7,86 | 14,28 | 71 | 31 | 40 | 29 | 5 | 24 | <0,1 |
| | | P2 | 10,57 | 5,1 | - | 7,87 | 71,5 | 134 | 110 | 24 | 36 | 10 | 26 | 0,6 |
| | | P3 | 16,6 | 15,16 | - | 6,5 | 41,14 | 110 | 75 | 35 | 29 | 11 | 18 | 0,1 |
| | | P4 | 27,17 | 12,9 | - | 6,89 | 52 | 160 | 109 | 52 | 28 | 15 | 13 | <0,1 |
| | | P5 | 9,06 | 9,34 | - | 6,46 | 26,28 | 112 | 62 | 50 | 25 | 11 | 14 | <0,1 |
| | | P6 | 9,06 | 7,98 | - | 4,88 | 28,36 | 134 | 83 | 51 | 22 | 3 | 19 | <0,1 |
| 7 | 5/10/05 | P1 | 13,59 | 23,28 | - | 28,66 | 16,9 | 123 | 38 | 85 | 8 | 0 | 8 | <0,1 |
| | | P2 | 40,75 | 24,00 | - | 10,62 | 159 | 152 | 97 | 55 | 21 | 13 | 8 | 1,2 |
| | | P3 | 16,6 | 20,16 | - | 6,69 | 65 | 159 | 77 | 82 | 11 | 3 | 8 | 0,1 |
| | | P4 | 39,24 | 27,12 | - | 18,88 | 118 | 178 | 131 | 48 | 285 | 234 | 51 | 4,1 |
| | | P5 | 25,66 | 18,24 | - | 8,53 | 66 | 132 | 101 | 31 | 3 | 1 | 2 | <0,1 |
| | | P6 | 18,11 | 18,72 | - | 8,24 | 86,5 | 155 | 154 | 1 | 104 | 94 | 10 | 0,1 |
| 8 | 19/10/05 | P1 | 15,5 | 6,24 | 5,62 | 5,54 | 7,36 | 29 | 18 | 11 | 15 | 1 | 14 | <0,1 |
| | | P2 | 7,75 | 12,08 | 3,72 | 6,79 | 11,73 | 101 | 88 | 13 | 15 | 7 | 8 | 0,3 |
| | | P3 | 24,8 | 9,6 | 3,48 | 9,74 | 20,6 | 81 | 66 | 15 | 48 | 26 | 22 | 0,4 |
| | | P4 | 9,61 | 7,92 | 1,82 | 6,65 | 22,38 | 41 | 41 | 0 | 36 | 21 | 15 | 0,1 |
| | | P5 | 18,6 | 9,84 | 2,16 | 7,26 | 25,72 | 72 | 40 | 32 | 41 | 22 | 19 | 0,3 |
| | | P6 | 9,34 | 7,44 | 2,46 | 5,707 | 23,16 | 81 | 31 | 50 | 28 | 7 | 21 | <0,1 |
| 9 | 31/10/05 | P1 | 20,38 | 2,64 | 6,4 | 7,014 | | 69 | 29 | 40 | 13 | 11 | 2 | < 0,1 |
| | | P2 | 18,82 | 12 | 4,44 | 7,571 | | 100 | 40 | 60 | 30 | 26 | 4 | 0,125 |
| | | P3 | 15,68 | 8,64 | 4,32 | 7,807 | | 91 | 26 | 65 | 33 | 28 | 5 | < 0,1 |
| | | P4 | 29,79 | 14,64 | 3,4 | 8,323 | | * | * | * | 37 | 31 | 6 | < 0,1 |
| | | P5 | 17,25 | 13,2 | 3,24 | 7,029 | | 92 | 48 | 44 | 29 | 25 | 4 | < 0,1 |
| | | P6 | 23,52 | 12,24 | 4,2 | 6,047 | | 101 | 24 | 77 | 26 | 21 | 5 | < 0,1 |
| 10 | 14/11/05 | P1 | 16,66 | 7,2 | | 5,608 | 7,19 | 31 | 7 | 24 | 15 | 6 | 9 | <0,1 |
| | | P2 | 26,66 | 7,92 | | 25,46 | 8,06 | 139 | 98 | 41 | 14 | 11 | 3 | <0,1 |
| | | P3 | 21,66 | 19,68 | | 10,5 | 14,23 | 70 | 0 | 70 | 29 | 24 | 5 | <0,1 |
| | | P4 | 21,66 | 10,56 | | 5,801 | 14,02 | 105,3 | 102,1 | 3,2 | 17 | 15 | 2 | <0,1 |
| | | P5 | 24,99 | 9,36 | | 5,014 | 10,15 | 180 | 111 | 69 | 9 | 6 | 3 | <0,1 |
| | | P6 | 8,33 | 13,2 | | 3,846 | 5,03 | 159 | 106 | 53 | 17 | 16 | 1 | <0,1 |
| 11 | 15/12/05 | P1 | 15,39 | 6,76 | | 7,03 | 9,73 | 140 | 94 | 46 | 5 | 1 | 4 | < 0,1 |
| | | P2 | 30,78 | 18,88 | | 9,26 | 11,73 | 207 | 159 | 48 | 26 | 6 | 20 | 0,1 |
| | | P3 | 27,71 | 20,14 | | 11,03 | 15,64 | 210 | 142 | 68 | 32 | 10 | 22 | 0,1 |
| | | P4 | 26,17 | 17,7 | | 10,55 | 13,3 | 230 | 176 | 54 | 22 | 5 | 17 | 0,1 |
| | | P5 | 20,01 | 13,6 | | 8,96 | 19,73 | 236 | 186 | 50 | 36 | 16 | 20 | 0,1 |
| | | P6 | 16,93 | 6,82 | | 5,82 | 13,6 | 246 | 118 | 128 | 37 | 18 | 19 | 0,1 |
| 12 | 14/3/06 | P1 | 12,31 | 6,12 | 4,88 | 7,8 | 22,31 | 97 | 75 | 22 | 20 | 3 | 17 | <0,1 |
| | | P2 | 21,54 | 16,32 | 1,62 | 7,33 | 8,47 | 162 | 131 | 31 | 15 | 6 | 9 | <0,1 |
| | | P3 | 27,69 | 6,96 | 3,22 | 7,7 | 18,55 | 120 | 35 | 85 | 29 | 7 | 22 | 0,1 |
| | | P4 | 43,07 | 9,84 | 2,12 | 12,35 | 58,46 | 125 | 75 | 50 | 71 | 39 | 32 | 1,75 |
| | | P5 | 20 | 8,76 | 1,66 | 10,71 | 30,34 | 118 | 63 | 55 | 71 | 42 | 29 | 0,9 |
| | | P6 | 18,46 | 7,92 | 2,66 | 9,14 | 23 | 149 | 61 | 88 | 43 | 21 | 22 | 0,4 |
| 13 | 3/4/06 | P1 | 19,12 | 5,02 | 4,74 | 10,03 | 23,46 | 124 | 48 | 76 | 30 | 24 | 6 | 0,1 |
| | | P2 | 15,94 | 9,1 | 1,92 | 10,51 | 12,36 | 183 | 110 | 73 | 12 | 1 | 11 | 0,1 |
| | | P3 | 30,28 | 7,54 | 1,8 | 9,78 | 14,96 | 175 | 99 | 76 | 20 | 16 | 4 | <0,1 |
| | | P4 | 12,75 | 11,2 | 1,76 | 11,49 | 11,34 | 167 | 72 | 95 | 13 | 8 | 5 | <0,1 |
| | | P5 | 12,75 | 8,4 | 2,14 | 11,14 | 21,38 | 175 | 105 | 70 | 32 | 28 | 4 | <0,1 |
| | | P6 | 14,34 | 10,42 | | 8,25 | 19,82 | 148 | 24 | 124 | 33 | 24 | 9 | <0,1 |
| 14 | 10/4/06 | P1 | 7,97 | 4,6 | 5,74 | 6,94 | 13,51 | 161 | 10 | 151 | 25 | 7 | 18 | <0,1 |
| | | P2 | 58,96 | 40,2 | 1,4 | 23,25 | 10,75 | 177 | 159 | 18 | 34 | 32 | 2 | 0,2 |
| | | P3 | 23,9 | 9,66 | 1,34 | 12,53 | 11,47 | 133 | 132 | 1 | 31 | 25 | 6 | 0,3 |
| | | P4 | 20,72 | 9,18 | 1,62 | 10,16 | 26,71 | 115 | 110 | 5 | 61 | 60 | 1 | 0,2 |
| | | P5 | 17,53 | 7,02 | 1,6 | 8,48 | 21,55 | 186 | 171 | 15 | 41 | 32 | 9 | <0,1 |
| | | P6 | 20,72 | 6,78 | 2,96 | 6,9 | 10,71 | 219 | 200 | 19 | 52 | 40 | 12 | <0,1 |

TABELA A1 – Resultado dos dados do monitoramento de campo, período de 2005 a 2008
(cont.)

| Nº Coleta | Data Coleta | Ponto | DQO (mg/L) | DBO ₅ (mg/L) | OD (mg/L) | TOC (mg/L) | Turbidez (NTU) | Sólidos Dissolvidos (mg/L) | | | Sólidos Suspensos (mg/L) | | | Sólidos Sedimentáveis (mg/L) | |
|-----------|-------------|--------|------------|-------------------------|-----------|------------|----------------|----------------------------|-----|-----|--------------------------|---------|---------|------------------------------|--|
| | | | | | | | | SDT | SDF | SDV | SST | SSF | SSV | | |
| 15 | 26/4/06 | P1 | 11,15 | 4,44 | 7,06 | 6,67 | 9,13 | 22 | 2 | 20 | 12 | 8 | 4 | <0,1 | |
| | | P2 | 20,72 | 24,72 | 2,48 | 12,66 | 11,51 | 116 | 98 | 18 | 17 | 1 | 16 | 0,1 | |
| | | P3 | 35,06 | 26,1 | 0,92 | 14,96 | 10,88 | 119 | 109 | 10 | 12 | 6 | 6 | 0,1 | |
| | | P4 | 20,72 | 29,16 | 1,34 | 13,53 | 26,28 | 160 | 130 | 30 | 20 | 6 | 14 | <0,1 | |
| | | P5 | 12,75 | 7,26 | 2,14 | 9,25 | 16,19 | 136 | 92 | 44 | 11 | 6 | 5 | <0,1 | |
| | | P6 | 12,54 | 6,9 | 4,06 | 7,17 | 12,96 | 135 | 107 | 28 | 16 | 4 | 12 | <0,1 | |
| 16 | 11/5/06 | P1 | 14,34 | 6 | 3,12 | 5,94 | 11,64 | 105 | 60 | 45 | 23 | 18 | 5 | <0,1 | |
| | | P2 | 20,72 | 5 | 1,38 | 14,73 | 9,9 | 230 | 155 | 75 | 26 | 20 | 6 | 0,3 | |
| | | P3 | 31,87 | 18,52 | 0,53 | 16,84 | 12,36 | 250 | 196 | 54 | 37 | 23 | 14 | 0,3 | |
| | | P4 | 43,03 | 23,53 | 0,37 | 18,28 | 16,44 | 247 | 175 | 72 | 36 | 22 | 14 | 0,4 | |
| | | P5 | | | | | | | | | | | | | |
| | | P6 | | | | | | | | | | | | | |
| 17 | 24/5/06 | P1 | 11,29 | 9,94 | 6,64 | 5,53 | 11,9 | * | * | * | 25 | 19 | 6 | <0,1 | |
| | | P2 | 37,09 | 13,13 | 1,86 | 13,58 | 4,4 | 249 | 227 | 22 | 20 | 12 | 8 | <0,1 | |
| | | P3 | 32,26 | 34,8 | 1,92 | 21,22 | 3,2 | 101 | 63 | 38 | 34 | 25 | 9 | 0,5 | |
| | | P4 | 33,87 | 18,2 | 1,28 | 16,95 | 3,4 | 335 | 213 | 122 | 70 | 51 | 19 | 1,5 | |
| | | P5 | 29,03 | 6,45 | 1 | 10,77 | 13,77 | 188 | 171 | 17 | 47 | 35 | 12 | 0,5 | |
| | | P6 | 25,8 | 9,4 | 1,16 | 22,65 | 6,97 | 241 | 190 | 52 | 38 | 28 | 10 | <0,1 | |
| 18 | 7/6/06 | P1 | 14,6 | 1,98 | 7,44 | 5,45 | 9,94 | 21 | 20 | 1 | 14 | 13 | 1 | <0,1 | |
| | | P2 | 38,52 | 17,7 | 2,32 | 18,15 | 12,83 | 149 | 140 | 9 | 32 | 21 | 11 | <0,1 | |
| | | P3 | 36,43 | 25,8 | 0,76 | 20,83 | 16,91 | 147 | 121 | 27 | 24 | 18 | 6 | <0,1 | |
| | | P4 | 31,45 | 8,53 | 0,66 | 21,37 | 16,87 | 129 | 96 | 33 | 51 | 36 | 15 | 0,2 | |
| | | P5 | 22,95 | 8,83 | 0,98 | 13,3 | 12,19 | 94 | 65 | 29 | 35 | 31 | 4 | <0,1 | |
| | | P6 | 16,85 | 9,6 | 2,6 | 9,12 | 12,83 | 53 | 30 | 23 | 21 | 18 | 3 | <0,1 | |
| 19 | 21/6/06 | P1 | 13,00 | 3,32 | 7,2 | 8,24 | 12,32 | 9 | 8 | 1 | 7 | 2 | 5 | <0,1 | |
| | | P2 | 64,19 | 24,9 | 2,02 | 24,59 | 14,87 | 143 | 56 | 86 | 18 | 4 | 14 | 0,4 | |
| | | P3 | 35,15 | 22,35 | 0,56 | 45,63 | 17,79 | 311 | 48 | 264 | 35 | 10 | 25 | 0,2 | |
| | | P4 | 33,70 | 12,4 | 0,5 | 16,32 | 14,32 | 416 | 363 | 53 | 12 | 2 | 10 | <0,1 | |
| | | P5 | 22,79 | 13,29 | 0,96 | 13,02 | 13,43 | 155 | 118 | 36 | 15 | 5 | 10 | <0,1 | |
| | | P6 | 17,65 | 5,54 | 2,56 | 10,4 | 11,00 | 255 | 117 | 138 | 5 | 4 | 1 | <0,1 | |
| 20 | 19/7/06 | P1 | 6,66 | 2,58 | 7,52 | 3,62 | 12,1 | 8 | 6 | 2 | 8 | 6 | 2 | <0,1 | |
| | | P2 | 34,11 | 14,55 | 0,9 | 45,9 | 16,53 | 19 | 7 | 12 | 19 | 7 | 12 | 0,3 | |
| | | P3 | 33,95 | 17,4 | 0,7 | 10,66 | 14,11 | 26 | 11 | 15 | 26 | 11 | 15 | <0,1 | |
| | | P4 | 61,08 | 25,2 | 1,32 | 36,47 | 74,00 | 102 | 66 | 36 | 102 | 66 | 36 | 12 | |
| | | P5 | 21,89 | 8,66 | 2,28 | 32,37 | 14,49 | 14 | 13 | 1 | 14 | 13 | 1 | <0,1 | |
| | | P6 | 19,04 | 5,74 | 1,28 | 30,35 | 14,45 | 15 | 13 | 2 | 15 | 13 | 2 | <0,1 | |
| 21 | 13/3/08 | Olaria | 23,00 | 2,71 | 3,8 | - | 19,45 | | | | | | | | |
| | | P1 | 23,00 | 2,75 | 8,76 | - | 20,5 | 78 | 26 | 52 | <0,0001 | <0,0001 | <0,0001 | <0,2 | |
| | | P2 | 26,00 | 8,59 | 10,3 | - | 87 | 177 | 108 | 69 | 124 | 103 | 21 | <1,5 | |
| | | P3 | 24,00 | 4,92 | 8,69 | - | 38 | 137 | 75 | 62 | 41 | 36 | 5 | <0,2 | |
| | | P4 | 26,00 | 5,94 | 8,2 | - | 48,5 | 150 | 91 | 59 | 45 | 38 | 7 | <0,5 | |
| | | P5 | 26,00 | 3,10 | 6,53 | - | 52,5 | 129 | 76 | 53 | 48 | 39 | 9 | <0,5 | |
| P6 | 28,00 | 3,14 | 7,79 | - | 80,0 | 93 | 25 | 68 | 25 | 23 | 2 | <0,5 | | | |
| 22 | 16/4/08 | Olaria | 16 | 1,97 | 3,35 | - | 8,36 | 66 | 58 | 8 | 10 | 10 | 0 | <0,1 | |
| | | P1 | 27,2 | 5,06 | 4,41 | - | 10,91 | 56 | 52 | 4 | 12 | 12 | 0 | <0,1 | |
| | | P2 | 32 | 6,26 | 2,62 | - | 22,59 | 196 | 168 | 28 | 32 | 20 | 12 | <0,4 | |
| | | P3 | 40 | 8,91 | 2,3 | - | 14,03 | 154 | 106 | 48 | 24 | 14 | 10 | <0,3 | |
| | | P4 | 36,8 | 3,8 | 1,76 | - | 16,96 | 164 | 134 | 30 | 30 | 18 | 12 | <0,2 | |
| | | P5 | 38,4 | 9,09 | 1,26 | - | 18,86 | 142 | 120 | 22 | 44 | 36 | 8 | <0,5 | |
| P6 | 30,4 | 6,26 | 1,08 | - | 15,64 | 146 | 120 | 26 | 14 | 12 | 2 | <0,2 | | | |
| 23 | 7/5/08 | Olaria | 14,00 | <2,0 | 4,74 | - | 12,1 | 56 | 30 | 26 | 2 | 2 | 0 | <0,1 | |
| | | P1 | 19,00 | 3,01 | 4,88 | - | 18,6 | 68 | 34 | 34 | 6 | 6 | 0 | <0,1 | |
| | | P2 | 17,00 | 5,31 | 4,63 | - | 38,05 | 102 | 48 | 54 | 32 | 26 | 6 | <0,4 | |
| | | P3 | 18,00 | 4,59 | 3,49 | - | 40,3 | 98 | 56 | 42 | 22 | 22 | 0 | <0,2 | |
| | | P4 | 22,00 | 6,02 | 2,56 | - | 44,35 | 122 | 80 | 42 | 22 | 22 | 0 | <0,2 | |
| | | P5 | 18,00 | 3,07 | 2,41 | - | 39,55 | 102 | 62 | 40 | 24 | 24 | 0 | <0,1 | |
| P6 | 13,00 | 3,00 | 3,06 | - | 30,3 | 128 | 74 | 54 | 16 | 16 | 0 | <0,1 | | | |
| 24 | 4/6/08 | Olaria | 23 | 4,23 | 3,18 | - | 96,5 | 114 | 88 | 26 | 40 | 40 | 0 | <0,3 | |
| | | P1 | 24 | 6,89 | 3,32 | - | 112 | 34 | 0 | 34 | 4 | 0 | 4 | <0,2 | |
| | | P2 | 31 | 4,74 | 3,11 | - | 162,5 | 124 | 64 | 60 | 42 | 6 | 36 | <0,4 | |
| | | P3 | 25 | 10,1 | 2,45 | - | 154 | 84 | 44 | 40 | 28 | 2 | 26 | <0,2 | |
| | | P4 | 46 | 17,78 | 1,87 | - | 228,00 | 104 | 44 | 60 | 128 | 94 | 34 | <1,0 | |
| | | P5 | 54 | 17,43 | 1,37 | - | 221 | 72 | 42 | 30 | 168 | 114 | 54 | <1,3 | |
| P6 | 21 | <2,00 | 2,1 | - | 81,50 | 106 | 44 | 62 | 8 | 0 | 8 | <0,3 | | | |
| 25 | 20/8/08 | Olaria | 20,32 | 3,96 | 4,99 | - | 24,8 | 74 | 80 | - | 22 | 8 | - | <0,1 | |
| | | P1 | 17,27 | 3,09 | 4,15 | - | 21,45 | 60 | 30 | 30 | 14 | 0 | 14 | <0,1 | |
| | | P2 | 21,34 | 7,58 | 2,63 | - | 50,5 | 128 | 120 | 8 | 34 | 16 | 18 | 1 | |
| | | P3 | 58,93 | 10,76 | 1,98 | - | 50,05 | 98 | 70 | 28 | 52 | 42 | 10 | 0,6 | |
| | | P4 | 24,38 | 7,19 | 1,05 | - | 40,5 | 102 | 38 | 64 | 24 | 12 | 12 | 0,4 | |
| | | P5 | 43,69 | 6,03 | 1,51 | - | 41,7 | 120 | 112 | 8 | 28 | 18 | 10 | <0,4 | |
| P6 | 38,61 | 3,05 | 2,16 | - | 24,0 | 122 | 90 | 32 | 20 | 4 | 16 | <0,2 | | | |

TABELA A1 – Resultado dos dados do monitoramento de campo, período de 2005 a 2008
(cont.)

| Nº Coleta | Data Coleta | Ponto | N_NH ₃ (mg/L) | N_Org (mg/L) | Nitrito (mg/L) | Nitrato (mg/L) | Fósforo mg/L | Condutividade (µS/cm) | Temperatura (°C) | pH | Profundidade Secchi (cm) | Vazão (m ³ /s) |
|-----------|-------------|-------|-----------------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-----------------|--------------------------|---------------------|-------|-----------------------------|---------------------------|
| 1 | 17/6/05 | P1 | 2,93 | 2,52 | 0,245 | 0,295 | 0,021 | 26,2 | 17,1 | 5,7 | 50 | 4,6 |
| | | P2 | 41,83 | 22,68 | 0,871 | 0,274 | 0,223 | 126,5 | 17,6 | 6,4 | 50 | 11,00 |
| | | P3 | 25,7 | 25,2 | 0,131 | 0,156 | 0,211 | 97,7 | 18,2 | 6,1 | 35 | 19,96 |
| | | P4 | 35,28 | 32,76 | 1,202 | 0,228 | 0,258 | 108,5 | 17,8 | 6,3 | 20 | 51,11 |
| | | P5 | 28,73 | 19,32 | 0,493 | 0,137 | 0,546 | 93,7 | 17,6 | 6,2 | 35 | 69,40 |
| 2 | 30/6/05 | P1 | 2,52 | 2,52 | 0,070 | 0,263 | 0,011 | 27 | 16,55 | 6,1 | - | 3,73 |
| | | P2 | 59,98 | 10,08 | 1,319 | 0,207 | 0,367 | 128,3 | 17,2 | 6,16 | - | 13,00 |
| | | P3 | 61,49 | 7,56 | 0,662 | 0,150 | 0,483 | 138,9 | 17,85 | 6,26 | - | 13 |
| | | P4 | 55,44 | 15,96 | 1,334 | 0,118 | 0,254 | 136 | 18 | 6,69 | - | 19,62 |
| | | P5 | 84,67 | 4,2 | 0,760 | 0,519 | 0,425 | 128,5 | 17,95 | 6,51 | - | 38,22 |
| 3 | 20/7/05 | P1 | 0,11 | 0,055 | 0,123 | 0,269 | 0,001 | 4,4 | 13,5 | 6,09 | 75 | 6,00 |
| | | P2 | 6,82 | 1,16 | 0,380 | 0,188 | 0,354 | 111,4 | 12,5 | 6,73 | - | 11,00 |
| | | P3 | 7,43 | 0,22 | 0,439 | 0,199 | 0,534 | 126,1 | 13,3 | 6,66 | 50 | 12,00 |
| | | P4 | 6,71 | 1,61 | 0,650 | 0,083 | 0,302 | 143,1 | 13,2 | 6,76 | - | 19,22 |
| | | P5 | 28,68 | 6,14 | 0,595 | 0,344 | 0,281 | 129,2 | 13,3 | 6,70 | 60 | 26,70 |
| 4 | 10/8/05 | P1 | 0,53 | 0 | 0,040 | 0,357 | 0,024 | 22 | 12,0 | 6,13 | 30 | 12,32 |
| | | P2 | 6,32 | 6,32 | 0,445 | 0,975 | 0,200 | 65,1 | 12,5 | 6,51 | ~ 10 | 40,50 |
| | | P3 | 7,37 | 6,58 | 0,472 | 1,024 | 0,114 | 76,7 | 13,1 | 6,67 | - | 74,70 |
| | | P4 | 8,16 | 7,3696 | 0,445 | 0,827 | 0,290 | 69,2 | 12,9 | 6,72 | 10 | 100,03 |
| | | P5 | 9,4752 | 9,48 | 0,380 | 0,693 | 0,344 | 73,5 | 13,1 | 6,71 | 15 | 71,80 |
| | | P6 | 17,11 | 8,34 | 0,310 | 0,285 | 0,254 | 81 | 13,6 | 6,72 | 15 | 73,50 |
| 5 | 31/8/05 | P1 | | | | | | | | | | |
| | | P2 | | | | | | | | | | |
| | | P3 | | | | | | | | | | |
| | | P4 | | | | | | | | | | |
| | | P5 | | | | | | | | | | |
| | | P6 | | | | | | | | | | |
| 6 | 14/9/05 | P1 | 0,27 | 0,22 | 0,095 | 0,253 | 0,046 | 19,5 | 12,6 | 6,15 | - | - |
| | | P2 | 0,38 | 0,99 | 0,631 | 0,949 | 0,152 | 67,68 | 12,5 | 6,48 | 15 | 33,75 |
| | | P3 | 1,04 | 0,05 | 0,659 | 0,777 | 0,135 | 63 | 13 | 6,44 | 20 | 87,23 |
| | | P4 | 0,98 | 0,05 | 0,834 | 0,578 | 0,145 | 64,7 | 12,8 | 6,42 | 20 | 161,28 |
| | | P5 | 0,98 | 0,05 | 1,083 | 0,567 | 0,136 | 65,4 | 13,4 | 6,43 | 40 | 153,20 |
| | | P6 | 0,66 | 0,6 | 0,831 | 0,487 | 0,046 | 48,3 | 13,2 | 6,22 | - | 175,04 |
| 7 | 5/10/05 | P1 | 0,67 | 0,56 | 0,153 | 0,156 | 0,017 | 23,1 | 18,1 | 5,70 | - | 11,41 |
| | | P2 | 0,28 | 1,51 | 0,997 | 0,675 | 0,142 | 59,1 | 17,5 | 6,50 | 15 | 106,80 |
| | | P3 | 1,12 | 0,84 | 1,061 | 0,664 | 0,250 | 57,4 | 17,9 | 6,46 | - | 78,34 |
| | | P4 | 1,9 | 2,35 | 1,101 | 0,433 | 0,130 | 64,2 | 18,0 | 6,56 | 15 | 101,34 |
| | | P5 | 1,85 | 1,06 | 0,886 | 0,167 | 0,171 | 65 | 18,3 | 6,38 | 15 | 97,10 |
| | | P6 | 0,73 | 0,11 | 0,890 | 0,323 | 0,035 | 46,3 | 18,3 | 6,32 | 10 | 120,20 |
| 8 | 19/10/05 | P1 | 0,05 | 0,52 | 0,113 | 0,344 | 0,000 | 19,3 | 18,4 | 5,98 | 90 | 7,82 |
| | | P2 | 4,04 | 0,69 | 1,077 | 0,167 | 0,234 | 85,8 | 18,9 | 6,79 | 65 | 12,00 |
| | | P3 | 1,15 | 1,5 | 0,337 | 0,191 | 0,200 | 72,1 | 19,1 | 6,59 | 45 | 24,59 |
| | | P4 | 2,31 | 1,38 | 0,543 | 0,194 | 0,168 | 80,4 | 19,1 | 6,62 | 25 | 74,22 |
| | | P5 | 2,02 | 1,1 | 0,641 | 0,234 | 0,141 | 73,4 | 19,7 | 6,59 | 50 | 84,04 |
| | | P6 | 1,56 | 1,21 | 0,767 | 0,245 | 0,071 | 62,8 | 20 | 6,60 | 40 | 103,38 |
| 9 | 31/10/05 | P1 | | | 0,098 | 0,277 | 0,000 | 17,8 | 17,6 | 5,75 | 100 | 16,31 |
| | | P2 | | | 0,613 | 0,489 | 0,052 | 51,2 | 17,6 | 6,75 | 20 | 33,25 |
| | | P3 | | | 0,699 | 0,495 | 0,073 | 50,1 | 18,9 | 6,49 | 20 | 91,40 |
| | | P4 | | | 0,767 | 0,350 | 0,180 | 54,6 | 18,4 | 6,5 | 30 | 152,08 |
| | | P5 | | | 0,736 | 0,304 | 0,057 | 55,7 | 19,1 | 6,52 | 70 | 166,60 |
| | | P6 | | | 0,807 | 0,110 | 0,046 | 49,4 | 20,4 | 6,54 | 30 | 204,74 |
| 10 | 14/11/05 | P1 | 0,23 | 0,94 | 0,150 | 0,261 | 0,006 | 20,6 | 19,5 | 6,47 | 80 | 3,18 |
| | | P2 | 4,90 | 1,6 | 0,666 | 0,202 | 0,218 | 106,7 | 21,6 | 7,2 | 80 | 11,25 |
| | | P3 | 3,68 | 1,13 | 0,307 | 0,164 | 0,182 | 72,5 | 21,8 | 7,06 | 55 | 21,54 |
| | | P4 | 4,05 | 1,22 | 0,564 | 0,204 | 0,298 | 92 | 22,3 | 7,13 | 45 | 30,16 |
| | | P5 | 2,92 | 1,51 | 0,549 | 0,380 | 0,143 | 81,5 | 22,1 | 7,01 | 50 | 13,4 |
| | | P6 | 2,64 | 1,04 | 0,901 | 0,500 | 0,128 | 76,2 | 23 | 7,16 | 60 | 27,27 |
| 11 | 15/12/05 | P1 | 0,09 | 0,57 | 0,298 | 0,008 | 0,005 | 23,5 | 19,9 | 6,7 | - | 4,84 |
| | | P2 | 6,73 | 0,85 | 0,324 | 0,357 | 0,896 | 137,9 | 20,4 | 7,26 | 50 | 10,04 |
| | | P3 | 5,35 | 0,66 | 0,311 | 0,369 | 0,974 | 116,1 | 21,6 | 7,13 | 30 | 12,29 |
| | | P4 | 4,88 | 0,28 | 0,406 | 0,361 | 0,608 | 125,5 | 21,6 | 7,16 | 40 | 25,01 |
| | | P5 | 3,89 | 0,52 | 0,451 | 0,509 | 0,547 | 106,7 | 22 | 7,23 | 50 | 31,2 |
| | | P6 | 3,18 | 0,52 | 0,965 | 0,525 | 0,337 | 93 | 23,1 | 7,14 | 50 | 35,19 |
| 12 | 14/3/06 | P1 | 0,65 | 0,16 | 0,040 | 0,346 | 0,022 | 25,1 | 22,1 | 6,67 | 35 | 2,46 |
| | | P2 | 20,85 | 3,23 | 0,098 | 0,764 | 0,873 | 150,5 | 22,8 | 7,342 | 40 | 12,72 |
| | | P3 | 6,79 | 4,68 | 0,046 | 0,916 | 0,223 | 114,3 | 23,4 | 6,803 | 20 | 30,04 |
| | | P4 | 8,4 | 2,26 | 0,074 | 0,878 | 0,905 | 123,5 | 22,7 | 7,399 | - | 22,57 |
| | | P5 | 5,82 | 0,32 | 0,062 | 1,068 | 0,407 | 115,4 | 22,9 | 6,989 | - | 27,6 |
| | | P6 | 4,69 | 2,26 | 0,093 | 0,650 | 0,265 | 101,7 | 23,4 | 6,989 | - | 30,78 |
| 13 | 3/4/06 | P1 | 0,11 | 1,02 | 0,041 | 0,403 | 0,000 | 29,3 | 20,1 | 6,63 | 45 | 1,71 |
| | | P2 | 7,81 | 1,07 | 0,071 | 0,319 | 0,399 | 141,3 | 21,3 | 7,21 | 50 | 12,24 |
| | | P3 | 5,77 | 1,02 | 0,024 | 1,103 | 0,888 | 73,4 | 21,1 | 7,03 | 40 | 20,75 |
| | | P4 | 6,05 | 1,7 | 0,077 | 0,437 | 0,561 | 75,9 | 20,7 | 7,06 | 15 | 59,97 |
| | | P5 | 4,64 | 1,41 | 0,068 | 0,308 | 0,370 | 69,4 | 20,6 | 7,06 | 40 | 76,2 |
| | | P6 | 3,76 | 3,42 | 0,080 | 0,357 | 0,328 | 71,7 | 21 | 6,93 | 35 | 103,38 |
| 14 | 10/4/06 | P1 | 0,39 | 0,33 | 0,061 | 0,677 | 0,000 | 26,4 | 20,2 | 6,67 | 60 | 1,93 |
| | | P2 | 11,43 | 1,47 | 0,057 | 0,354 | 0,123 | 183,6 | 21,3 | 7,252 | 45 | 8,6 |
| | | P3 | 7,01 | 1,58 | 0,038 | 0,338 | 0,105 | 125,6 | 21,4 | 7,16 | 50 | 9,06 |
| | | P4 | 3,51 | 0,23 | 0,070 | 0,532 | 0,076 | 140,1 | 21,2 | 7,16 | - | 24,26 |
| | | P5 | 5,09 | 0,85 | 0,079 | 0,487 | 0,054 | 123,3 | 21,1 | 7,23 | 45 | 26,7 |
| | | P6 | 5,94 | 0,06 | 0,099 | 0,426 | 0,020 | 109,5 | 22 | 7,08 | - | 29,73 |

TABELA A1 – Resultado dos dados do monitoramento de campo, período de 2005 a 2008
(cont.)

| Nº Coleta | Data Coleta | Ponto | N_NH ₃ (mg/L) | N_Org (mg/L) | Nitrato (mg/L) | Nitrato (mg/L) | Fósforo mg/L | Condutividade (µS/cm) | Temperatura (°C) | pH | Profundidade Secchi (cm) | Vazão (m ³ /s) | |
|-----------|-------------|--------|-----------------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-----------------|--------------------------|---------------------|-------|-----------------------------|---------------------------|---|
| 15 | 26/4/06 | P1 | 0,11 | 0,65 | 0,037 | 0,452 | 0,024 | 22,7 | 19,7 | 7,009 | 60 | 3,02 | |
| | | P2 | 9,02 | 1,85 | 0,053 | 0,654 | 0,855 | 136,8 | 20,2 | 7,287 | 50 | 8,6 | |
| | | P3 | 10,06 | 1,9 | 0,068 | 0,601 | 1,301 | 139,2 | 21,2 | 7,256 | 40 | 8,54 | |
| | | P4 | 8,1 | 1,63 | 0,050 | 2,639 | 1,266 | 157,1 | 21,3 | 7,295 | - | 17,03 | |
| | | P5 | 4,78 | 1,58 | 0,064 | 0,550 | 0,820 | 129,9 | 20,9 | 7,239 | 60 | 19,3 | |
| | | P6 | 5,16 | 0,54 | 0,134 | 0,688 | 0,555 | 113,3 | 20,8 | 7,398 | 40 | 20,07 | |
| 16 | 11/5/06 | P1 | 0,77 | 0,05 | 0,113 | - | - | 11,5 | 16,2 | 6,88 | 65 | 2,55 | |
| | | P2 | 10,65 | 0,16 | 0,084 | - | 0,941 | 140,7 | 16,4 | 7,37 | 15 | 9,08 | |
| | | P3 | 11,09 | 0,27 | 0,099 | - | 0,970 | 146,1 | 16,1 | 7,28 | 10 | 8,54 | |
| | | P4 | 9,82 | 0,27 | 0,104 | - | 1,114 | 157,3 | 16,2 | 7,28 | 25 | 17,69 | |
| | | P5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | P6 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 17 | 24/5/06 | P1 | 0,00 | 0,05 | 0,027 | 0,069 | 0,040 | 19,5 | 14,7 | 6,9 | 70 | 2,52 | |
| | | P2 | 8,62 | 0,55 | 0,029 | 0,870 | 0,518 | 141,7 | 15,4 | 7,3 | 45 | 8,6 | |
| | | P3 | 0,88 | 0,33 | 0,028 | 0,119 | 0,467 | 120 | 14,6 | 7,2 | 35 | 8,89 | |
| | | P4 | 0,88 | 0,71 | 0,520 | 0,144 | 0,388 | 122,1 | 14,4 | 7,2 | - | 20,97 | |
| | | P5 | 0,6 | 0,05 | 0,053 | 0,152 | 0,232 | 108,1 | 14 | 7,2 | 35 | 27 | |
| | | P6 | 6,09 | 0,55 | 0,028 | 0,616 | 0,306 | 99,9 | 14,7 | 7,3 | 40 | 30,44 | |
| 18 | 7/6/06 | P1 | 0,11 | 0,28 | 0,044 | 0,384 | 0,018 | 18,7 | 16,6 | 6,7 | 70 | 2,4 | |
| | | P2 | 8,85 | 1,34 | 0,048 | 0,186 | 1,821 | 163,1 | 17,2 | 7 | 30 | 7,76 | |
| | | P3 | 8,01 | 1,4 | 0,062 | 0,422 | 1,872 | 163,9 | 18 | 7 | 40 | 9,06 | |
| | | P4 | 7,56 | 1,29 | 0,051 | 0,948 | 1,553 | 166,9 | 18,2 | 7,1 | 30 | 17,03 | |
| | | P5 | 6,61 | 1,18 | 0,045 | 0,198 | 1,226 | 150,8 | 18,3 | 7 | 60 | 19,98 | |
| | | P6 | 5,66 | 1,01 | 0,058 | 0,080 | 0,958 | 135 | 17,8 | 7,1 | 50 | 8,11 | |
| 19 | 21/6/06 | P1 | 0,16 | 0,16 | 0,029 | 0,096 | 0,019 | 19 | 15,7 | 6,72 | 60 | 2,48 | |
| | | P2 | 1,70 | 1,26 | 0,083 | 0,076 | 1,501 | 171,1 | 16,5 | 7,28 | 15 | 7,55 | |
| | | P3 | 9,55 | 2,14 | 0,070 | 0,089 | 1,441 | 175,3 | 16,9 | 7,33 | 20 | 8,54 | |
| | | P4 | 8,45 | 1,81 | 0,048 | 0,082 | 1,417 | 181,2 | 17,1 | 7,38 | - | 14,73 | |
| | | P5 | 8,34 | 1,98 | 0,138 | 0,078 | 1,066 | 162,1 | 17,1 | 7,2 | 60 | 14,6 | |
| | | P6 | 10,15 | 1,04 | 0,093 | 0,069 | 0,909 | 149,9 | 17,6 | 7,47 | 60 | 16,47 | |
| 20 | 19/7/06 | P1 | 0,33 | 0,38 | 0,031 | 0,047 | 0,035 | 16,6 | 15,06 | 6,56 | 100 | 2,48 | |
| | | P2 | 15,26 | 3,95 | 0,021 | - | 1,535 | 182,12 | 15,15 | 7,1 | 15 | 6,92 | |
| | | P3 | 12,57 | 2,30 | 0,082 | - | 1,513 | 167,9 | 16,85 | 7,16 | 40 | 8,71 | |
| | | P4 | 10,15 | 1,76 | 0,027 | - | 0,007 | 168,4 | 16,87 | 7,135 | 15 | 16,37 | |
| | | P5 | 9,27 | 0,93 | 0,043 | - | 0,804 | 150,3 | 16,45 | 7,059 | 60 | 15,8 | |
| | | P6 | 8,23 | 1,21 | 0,055 | - | 0,634 | 135,2 | 17,13 | 7,243 | 45 | 11,78 | |
| 21 | 13/3/08 | Olaria | - | - | - | - | - | 8,1 | 21,1 | 5,93 | 70 | 2,4 | |
| | | P1 | 0,56 | 0,62 | 0,047 | 0,094 | 0,130 | 6,5 | 20,9 | 5,725 | - | 4,11 | |
| | | P2 | 1,90 | 2,24 | 0,170 | 0,379 | 0,627 | 14,5 | 21,1 | 6,719 | 20 | 40,5 | |
| | | P3 | 2,35 | 1,23 | 0,147 | 0,253 | 0,344 | 20,5 | 22 | 6,305 | 25 | 41,77 | |
| | | P4 | 2,46 | 1,18 | 0,170 | 0,210 | 0,326 | 21,6 | 21,1 | 6,394 | 25 | 103,31 | |
| | | P5 | 2,02 | 1,18 | 0,149 | 0,299 | 0,320 | 17 | 23,5 | 6,459 | 35 | 192,92 | |
| | | P6 | 1,57 | 1,19 | 0,129 | 0,505 | 0,341 | 14,2 | 24,1 | 5,165 | - | 77,62 | |
| 22 | 16/4/08 | Olaria | 1,20 | 0,76 | 0,070 | - | 0,177 | 10,14 | 17,8 | 5,521 | - | 1,44 | |
| | | P1 | 0,25 | 0,38 | 0,035 | - | 0,079 | 5,9 | 17,9 | 5,618 | 85 | 3,98 | |
| | | P2 | 5,35 | 2,04 | 0,296 | - | 0,503 | 32,6 | 18,5 | 6,113 | 30 | 11 | |
| | | P3 | 5,07 | 1,09 | 0,089 | - | 0,520 | 26,4 | 18,7 | 6,039 | 40 | 13,26 | |
| | | P4 | 5,18 | 1,20 | 0,135 | - | 0,397 | 29,4 | 18,5 | 6,192 | 30 | 30,16 | |
| | | P5 | 3,95 | 1,15 | 0,085 | - | 0,338 | 24,4 | 18,7 | 6,732 | 100 | 15,2 | |
| | | P6 | 3,11 | 0,92 | 0,123 | - | 0,255 | 21,7 | 18,7 | 6,117 | 90 | 53,74 | |
| 23 | 7/5/08 | Olaria | 0,22 | 1,01 | 0,019 | 0,319 | 0,051 | 5,8 | 13,9 | 6,67 | 100 | 8 | |
| | | P1 | 0,06 | 0,90 | 0,009 | 0,114 | 0,044 | 5 | 15 | 6,45 | 100 | 13,71 | |
| | | P2 | 3,70 | 1,57 | 0,101 | 0,569 | 0,256 | 16 | 15,6 | 6,81 | - | 14 | |
| | | P3 | 3,53 | 1,68 | 0,056 | 0,279 | 0,210 | 13,4 | 16,3 | 6,72 | 30 | 33,94 | |
| | | P4 | 4,26 | 1,79 | 0,069 | 0,297 | 0,230 | 15,8 | 15,9 | 6,51 | 35 | 108,57 | |
| | | P5 | 3,86 | 1,01 | 0,089 | 0,395 | 0,148 | 14,3 | 16,2 | 6,59 | 30 | 131,86 | |
| | | P6 | - | - | 0,125 | 0,529 | 0,121 | 12,7 | 16,4 | 6,71 | 40 | 171,51 | |
| 24 | 4/6/08 | Olaria | 0,22 | 1,46 | 0,022 | 0,552 | 0,127 | 7 | 14,8 | 5,857 | 30 | 3,98 | |
| | | P1 | 0,22 | 1,12 | 0,018 | 0,505 | 0,148 | 6 | 14,6 | 5,928 | 35 | 8,01 | |
| | | P2 | 1,34 | 2,35 | 0,116 | 0,916 | 0,236 | 20 | 15,2 | 6,646 | 30 | 34,5 | |
| | | P3 | 2,80 | 2,46 | 0,168 | 0,892 | 0,310 | 19 | 15,7 | 6,745 | 20 | 59,77 | |
| | | P4 | 3,36 | 3,58 | 0,143 | 0,881 | 0,366 | 18 | 15,3 | 6,845 | 12 | 83,67 | |
| | | P5 | 6,61 | 2,91 | 0,108 | 0,676 | 0,457 | 19 | 15,4 | 6,922 | 15 | 56,8 | |
| | | P6 | 5,49 | 0,22 | 0,063 | 0,416 | 0,387 | 20 | 15,1 | 7,06 | 15 | 56,36 | |
| 25 | 20/8/08 | Olaria | 0,45 | 2,58 | 0,014 | 0,018 | 0,105 | 53 | 18,45 | 7 | 110 | 3 | |
| | | P1 | 0,67 | 2,58 | 0,008 | 0,047 | 0,115 | 44 | 19 | 6,924 | 50 | 6,36 | |
| | | P2 | 8,85 | 3,25 | 0,099 | - | 0,365 | 205 | 18,75 | 7,246 | - | 12,25 | |
| | | P3 | 7,95 | 3,70 | 0,022 | - | 0,506 | 176 | 18,85 | 7,109 | 50 | 20,22 | |
| | | P4 | 8,29 | 3,14 | 0,049 | - | 0,387 | 197 | 18,9 | 7,147 | 45 | 21,63 | |
| | | P5 | 6,83 | 2,69 | 0,050 | - | 0,338 | 156 | 19,1 | 6,985 | 50 | 81 | |
| | | P6 | 5,60 | 2,24 | 0,068 | - | 0,251 | 137 | 19,45 | 7,055 | 45 | 113,04 | |

Apêndice II

Dados auxiliares na análise estatística: coeficiente de correlação linear de Pearson e distribuição de frequência.

TABELA A2 - Coeficiente de correlação linear de Pearson – Período de Monitoramento de 2005 a 2008

| Nitrogênio amoniacal | | P1: | P2: | P3: | P4: | P5: | P6: |
|--|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | N_NH ₃ | N_NH ₃ | N_NH ₃ | N_NH ₃ | N_NH ₃ | N_NH ₃ |
| <p>Radar chart for Ammoniacal Nitrogen. The chart shows correlation coefficients for six periods (P1-P6) across 20 parameters: Turbidez, P. Secchi, S.S.T, S.D.T, Condutividade, pH, Temperatura, N_NH₃, Nitrito, Nitrato, Fósforo, DBO, DQO, OD, Vazão, SUVA 254, SUVA 285, and S298. The legend indicates: P1_N_NH₃ (square), P2_N_NH₃ (triangle), P3_N_NH₃ (circle), P4_N_NH₃ (cross), P5_N_NH₃ (asterisk), P6_N_NH₃ (plus).</p> | Turbidez | -0,12 | -0,37 | -0,25 | -0,15 | -0,11 | -0,22 |
| | P. Secchi | -0,30 | 0,22 | 0,01 | -0,11 | 0,06 | -0,21 |
| | S.S.T | 0,07 | -0,25 | -0,32 | -0,18 | -0,04 | 0,03 |
| | S.D.T | 0,05 | -0,11 | 0,09 | -0,13 | 0,16 | -0,09 |
| | Cond. | 0,31 | 0,30 | 0,34 | 0,24 | 0,26 | 0,46 |
| | pH | -0,33 | -0,29 | -0,27 | -0,16 | -0,32 | 0,41 |
| | Temp. | -0,01 | 0,08 | -0,01 | 0,01 | -0,15 | -0,42 |
| | N_NH ₃ | 0,72 | 0,75 | 0,50 | 0,78 | 0,40 | 0,70 |
| | N_NH ₃ | 1 | 1 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| | Nitrito | 0,31 | 0,46 | 0,18 | 0,56 | 0,32 | -0,44 |
| | Nitrato | -0,02 | -0,25 | -0,26 | -0,14 | 0,04 | -0,30 |
| | Fósforo | -0,13 | -0,03 | 0,08 | -0,04 | 0,08 | 0,39 |
| | DQO | 0,13 | 0,28 | 0,19 | 0,61 | 0,39 | 0,25 |
| | DBO | 0,82 | 0,71 | 0,53 | 0,59 | 0,65 | 0,55 |
| | OD | -0,13 | -0,12 | -0,24 | -0,33 | -0,35 | 0,06 |
| | TOC | 0,00 | -0,01 | 0,13 | 0,04 | 0,02 | 0,25 |
| | Vazão | -0,08 | -0,26 | -0,29 | -0,26 | -0,19 | -0,37 |
| | SUVA 254 | 0,09 | 0,53 | 0,25 | 0,34 | 0,28 | 0,02 |
| | SUVA 285 | 0,11 | 0,54 | 0,26 | 0,33 | 0,29 | 0,08 |
| | S298 | 0,66 | 0,92 | 0,82 | 0,69 | 0,67 | 0,68 |
| FR | -0,30 | 0,45 | 0,43 | -0,16 | -0,35 | -0,31 | |
| Nitrogênio orgânico | | P1: | P2: | P3: | P4: | P5: | P6: |
| | | N_Org | N_Org | N_Org | N_Org | N_Org | N_Org |
| <p>Radar chart for Organic Nitrogen. The chart shows correlation coefficients for six periods (P1-P6) across 20 parameters: Turbidez, P. Secchi, S.S.T, S.D.T, Condutividade, pH, Temperatura, N_NH₃, Nitrito, Nitrato, Fósforo, DBO, DQO, OD, Vazão, SUVA 254, SUVA 285, and S298. The legend indicates: P1_N_Org (square), P2_N_Org (triangle), P3_N_Org (circle), P4_N_Org (cross), P5_N_Org (asterisk), P6_N_Org (plus).</p> | Turbidez | 0,11 | -0,10 | -0,05 | 0,01 | 0,16 | -0,04 |
| | P. Secchi | -0,31 | 0,08 | 0,00 | -0,21 | -0,22 | -0,30 |
| | S.S.T | -0,10 | -0,05 | 0,05 | -0,04 | 0,40 | 0,25 |
| | S.D.T | -0,04 | -0,41 | -0,39 | -0,35 | 0,03 | -0,30 |
| | Cond. | 0,51 | 0,06 | 0,05 | 0,02 | 0,03 | 0,06 |
| | pH | -0,19 | -0,44 | -0,43 | -0,38 | -0,47 | -0,04 |
| | Temp. | 0,12 | -0,06 | 0,01 | -0,07 | -0,27 | -0,23 |
| | N_Org | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| | N_NH ₃ | 0,72 | 0,75 | 0,50 | 0,78 | 0,40 | 0,70 |
| | Nitrito | 0,12 | 0,44 | -0,03 | 0,61 | 0,18 | -0,14 |
| | Nitrato | 0,08 | -0,12 | -0,13 | -0,15 | -0,14 | -0,19 |
| | Fósforo | 0,20 | -0,18 | -0,21 | -0,18 | 0,07 | -0,03 |
| | DQO | 0,11 | 0,25 | 0,05 | 0,57 | 0,59 | 0,17 |
| | DBO | 0,58 | 0,75 | 0,53 | 0,60 | 0,84 | 0,77 |
| | OD | -0,28 | 0,20 | 0,16 | -0,10 | -0,01 | 0,06 |
| | TOC | -0,11 | -0,12 | -0,06 | -0,09 | -0,12 | -0,08 |
| | Vazão | 0,17 | -0,05 | -0,03 | -0,03 | -0,01 | 0,12 |
| | SUVA 254 | 0,83 | 0,43 | 0,15 | 0,02 | 0,04 | 0,49 |
| | SUVA 285 | 0,85 | 0,46 | 0,15 | 0,02 | 0,05 | 0,51 |
| | S298 | 0,96 | 0,86 | 0,94 | 0,83 | 0,46 | -0,01 |
| FR | -0,42 | 0,49 | -0,17 | -0,84 | -0,08 | -0,30 | |
| Nitrito | | P1: | P2: | P3: | P4: | P5: | P6: |
| | | N_NO ₂ ⁻ | N_NO ₂ ⁻ | N_NO ₂ ⁻ | N_NO ₂ ⁻ | N_NO ₂ ⁻ | N_NO ₂ ⁻ |
| <p>Radar chart for Nitrite. The chart shows correlation coefficients for six periods (P1-P6) across 20 parameters: Turbidez, P. Secchi, S.S.T, S.D.T, Condutividade, pH, Temperatura, N_NH₃, Nitrito, Nitrato, Fósforo, DBO, DQO, OD, Vazão, SUVA 254, SUVA 285, and S298. The legend indicates: P1_Nitrito (square), P2_Nitrito (triangle), P3_Nitrito (circle), P4_Nitrito (cross), P5_Nitrito (asterisk), P6_Nitrito (plus).</p> | Turbidez | -0,28 | 0,14 | 0,24 | 0,00 | -0,06 | 0,08 |
| | P. Secchi | 0,09 | 0,20 | -0,16 | -0,17 | -0,16 | -0,15 |
| | S.S.T | -0,14 | -0,14 | -0,23 | 0,22 | -0,15 | 0,32 |
| | S.D.T | 0,22 | -0,21 | 0,05 | -0,10 | 0,10 | 0,10 |
| | Cond. | 0,11 | -0,27 | -0,27 | -0,16 | -0,16 | -0,26 |
| | pH | -0,23 | -0,64 | -0,47 | -0,52 | -0,63 | -0,20 |
| | Temp. | 0,15 | -0,09 | -0,27 | -0,23 | -0,22 | 0,14 |
| | N_Org | 0,12 | 0,44 | -0,03 | 0,61 | 0,18 | -0,14 |
| | N_NH ₃ | 0,31 | 0,46 | 0,18 | 0,56 | 0,32 | -0,44 |
| | Nitrito | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| | Nitrato | -0,30 | -0,20 | 0,10 | -0,38 | -0,10 | -0,11 |
| | Fósforo | -0,45 | -0,49 | -0,39 | -0,45 | -0,42 | -0,51 |
| | DQO | 0,10 | -0,06 | -0,50 | 0,28 | -0,08 | -0,43 |
| | DBO | 0,37 | 0,42 | 0,19 | 0,56 | 0,38 | 0,28 |
| | OD | -0,08 | 0,36 | 0,41 | -0,09 | 0,17 | 0,45 |
| | TOC | 0,16 | -0,28 | -0,28 | -0,17 | -0,34 | -0,42 |
| | Vazão | 0,04 | 0,37 | 0,68 | 0,33 | 0,35 | 0,38 |
| | SUVA 254 | -0,92 | -0,79 | -0,74 | -0,82 | -0,70 | 0,32 |
| | SUVA 285 | -0,92 | -0,78 | -0,74 | -0,82 | -0,71 | 0,26 |
| | S298 | -0,55 | -0,15 | -0,72 | -0,64 | -0,91 | -0,36 |
| FR | 0,30 | 0,67 | -0,10 | 0,50 | 0,51 | -0,10 | |

TABELA A2 - Coeficiente de correlação linear de Pearson – Período de Monitoramento de 2005 a 2008 (cont.)

| Nitrito | | P1: | P2: | P3: | P4: | P5: | P6: | |
|---------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|
| | | N_NO ₃ ⁻ | N_NO ₃ ⁻ | N_NO ₃ ⁻ | N_NO ₃ ⁻ | N_NO ₃ ⁻ | N_NO ₃ ⁻ | |
| | | Turbidez | 0,32 | 0,53 | 0,45 | 0,20 | 0,37 | -0,03 |
| | | P. Secchi | -0,41 | -0,42 | -0,34 | -0,46 | -0,29 | 0,00 |
| | | S.S.T | 0,36 | 0,25 | -0,09 | 0,07 | 0,45 | 0,00 |
| | | S.D.T. | 0,07 | 0,07 | -0,05 | -0,19 | -0,03 | 0,25 |
| | | Cond. | 0,23 | -0,40 | -0,30 | 0,18 | -0,09 | -0,19 |
| | | pH | 0,08 | -0,11 | 0,01 | 0,34 | 0,18 | 0,01 |
| | | Temp. | 0,12 | -0,35 | -0,02 | 0,19 | 0,11 | 0,20 |
| | | N_Org | 0,08 | -0,12 | -0,13 | -0,15 | -0,14 | -0,19 |
| | | N_NH ₃ | -0,02 | -0,25 | -0,26 | -0,14 | 0,04 | -0,30 |
| | | Nitrito | -0,30 | -0,20 | 0,10 | -0,38 | -0,10 | -0,11 |
| | | Nitrato | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| | | Fósforo | 0,16 | -0,32 | -0,09 | 0,48 | -0,15 | -0,31 |
| | | DQO | -0,07 | -0,29 | -0,31 | -0,12 | 0,11 | -0,08 |
| | | DBO | -0,02 | -0,37 | -0,41 | 0,02 | -0,09 | -0,24 |
| | | OD | -0,25 | 0,34 | 0,46 | 0,15 | 0,27 | -0,10 |
| | | TOC | -0,23 | -0,48 | -0,45 | 0,07 | -0,17 | 0,14 |
| | | Vazão | -0,15 | 0,40 | 0,52 | -0,12 | -0,15 | -0,12 |
| | | SUVA 254 | 0,20 | 0,54 | -0,57 | -0,39 | -0,39 | 0,78 |
| | | SUVA 285 | 0,24 | 0,57 | -0,56 | -0,39 | -0,38 | 0,75 |
| | | S298 | 0,32 | 0,97 | 0,37 | 0,84 | 0,26 | -0,32 |
| FR | 0,92 | -0,50 | -0,16 | -0,75 | -0,11 | -0,38 | | |
| Fósforo Total | | P1: | P2: | P3: | P4: | P5: | P6: | |
| | | Fósforo | Fósforo | Fósforo | Fósforo | Fósforo | Fósforo | |
| | | Turbidez | 0,67 | -0,36 | -0,33 | -0,27 | -0,12 | -0,24 |
| | | P. Secchi | -0,24 | -0,23 | -0,01 | 0,19 | 0,24 | 0,27 |
| | | S.S.T | -0,38 | -0,10 | -0,23 | -0,27 | -0,05 | -0,42 |
| | | S.D.T. | -0,04 | 0,04 | 0,37 | 0,42 | -0,19 | -0,09 |
| | | Cond. | -0,20 | 0,50 | 0,64 | 0,48 | 0,56 | 0,58 |
| | | pH | -0,25 | 0,44 | 0,54 | 0,57 | 0,40 | 0,41 |
| | | Temp. | 0,08 | 0,04 | 0,04 | 0,19 | 0,01 | -0,10 |
| | | N_Org | 0,20 | -0,18 | -0,21 | -0,18 | 0,07 | -0,03 |
| | | N_NH ₃ | -0,13 | -0,03 | 0,08 | -0,04 | 0,08 | 0,39 |
| | | Nitrito | -0,45 | -0,49 | -0,39 | -0,45 | -0,42 | -0,51 |
| | | Nitrato | 0,16 | -0,32 | -0,09 | 0,48 | -0,15 | -0,31 |
| | | Fósforo | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| | | DQO | -0,03 | 0,31 | 0,49 | -0,06 | -0,02 | 0,03 |
| | | DBO | -0,36 | -0,10 | 0,03 | -0,15 | 0,02 | -0,18 |
| | | OD | -0,74 | -0,49 | -0,63 | -0,32 | -0,35 | -0,14 |
| | | TOC | 0,05 | 0,56 | 0,58 | 0,21 | 0,49 | 0,40 |
| | | Vazão | 0,12 | -0,37 | -0,56 | -0,44 | -0,50 | -0,63 |
| | | SUVA 254 | -0,10 | -0,73 | -0,38 | -0,72 | -0,62 | -0,75 |
| | | SUVA 285 | -0,08 | -0,72 | -0,38 | -0,72 | -0,61 | -0,74 |
| | | S298 | 0,13 | -0,06 | 0,28 | 0,34 | -0,09 | -0,37 |
| FR | 0,60 | 0,77 | 0,91 | 0,26 | 0,60 | 0,73 | | |
| Oxigênio Dissolvido | | P1: OD | P2: OD | P3: OD | P4: OD | P5: OD | P6: OD | |
| | | OD | OD | OD | OD | OD | OD | |
| | | Turbidez | -0,44 | 0,43 | 0,37 | 0,48 | 0,30 | -0,08 |
| | | P. Secchi | 0,23 | -0,20 | -0,14 | -0,31 | -0,19 | -0,38 |
| | | S.S.T | 0,03 | 0,74 | 0,47 | 0,57 | 0,30 | 0,08 |
| | | S.D.T. | -0,33 | -0,39 | -0,28 | -0,31 | -0,28 | -0,02 |
| | | Cond. | 0,06 | -0,63 | -0,57 | -0,58 | -0,37 | -0,03 |
| | | pH | 0,12 | -0,51 | -0,37 | -0,27 | -0,18 | 0,06 |
| | | Temp. | -0,29 | -0,47 | -0,21 | -0,13 | 0,00 | 0,43 |
| | | N_Org | -0,28 | 0,20 | 0,16 | -0,10 | -0,01 | 0,06 |
| | | N_NH ₃ | -0,13 | -0,12 | -0,24 | -0,33 | -0,35 | 0,06 |
| | | Nitrito | -0,08 | 0,36 | 0,41 | -0,09 | 0,17 | 0,45 |
| | | Nitrato | -0,25 | 0,34 | 0,46 | 0,15 | 0,27 | -0,10 |
| | | Fósforo | -0,74 | -0,49 | -0,63 | -0,32 | -0,35 | -0,14 |
| | | DQO | -0,03 | -0,30 | -0,55 | -0,24 | -0,37 | -0,40 |
| | | DBO | 0,11 | 0,03 | -0,22 | 0,05 | -0,21 | 0,11 |
| | | OD | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| | | TOC | -0,22 | -0,53 | -0,48 | -0,36 | -0,06 | -0,60 |
| | | Vazão | 0,00 | 0,76 | 0,81 | 0,77 | 0,61 | 0,38 |
| | | SUVA 254 | 0,03 | 0,25 | 0,68 | 0,44 | 0,61 | -0,26 |
| | | SUVA 285 | 0,01 | 0,22 | 0,68 | 0,44 | 0,61 | -0,26 |
| | | S298 | -0,04 | -0,63 | -0,37 | -0,75 | 0,00 | -0,89 |
| FR | -0,79 | -0,88 | -0,73 | -0,17 | -0,93 | 0,25 | | |

TABELA A2 - Coeficiente de correlação linear de Pearson – Período de Monitoramento de 2005 a 2008 (cont.)

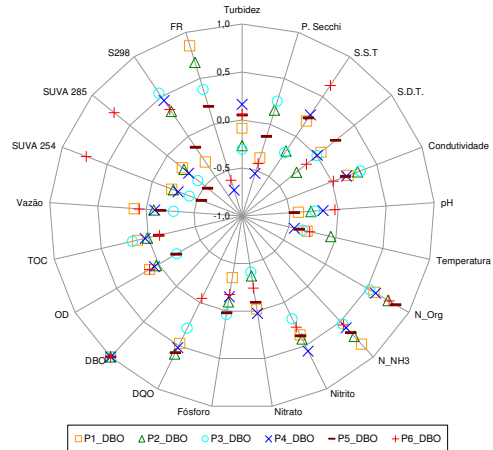
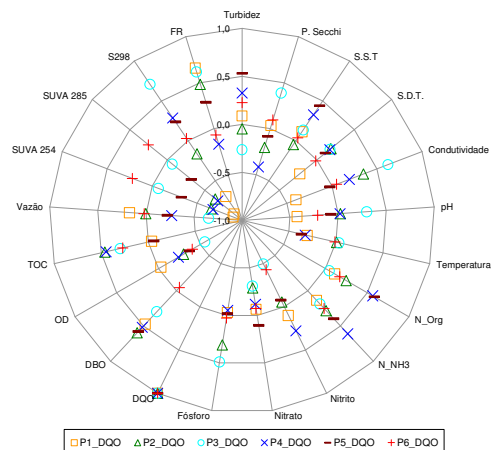
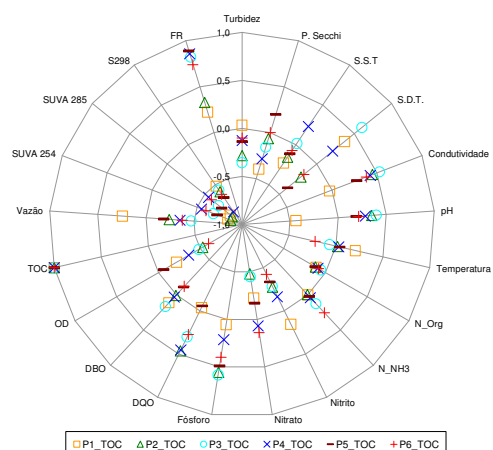
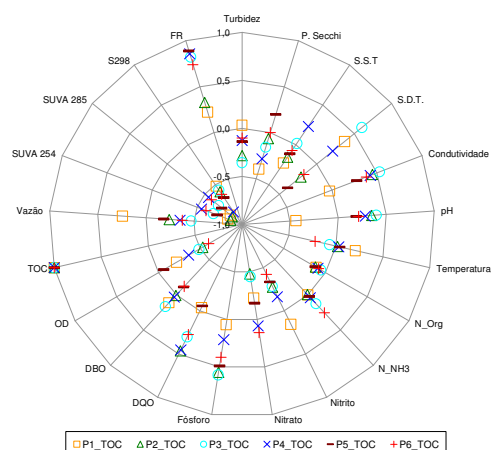
| DBO | | P1: | P2: | P3: | P4: | P5: | P6: | |
|---|-----------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | DBO | DBO | DBO | DBO | DBO | DBO | |
|  | Turbidez | -0,09 | -0,27 | -0,30 | 0,16 | 0,05 | 0,06 | |
| | P. Secchi | -0,36 | 0,15 | 0,25 | -0,54 | -0,13 | -0,43 | |
| | S.S.T | 0,20 | -0,18 | -0,20 | 0,27 | 0,23 | 0,64 | |
| | S.D.T. | 0,06 | -0,27 | 0,00 | 0,00 | 0,25 | -0,14 | |
| | Cond. | 0,18 | 0,29 | 0,31 | 0,16 | 0,15 | 0,02 | |
| | pH | -0,41 | -0,28 | -0,24 | -0,15 | -0,46 | -0,03 | |
| | Temp. | -0,30 | -0,05 | -0,35 | -0,44 | -0,39 | -0,28 | |
| | N_Org | 0,58 | 0,75 | 0,53 | 0,60 | 0,84 | 0,77 | |
| | N_NH3 | 0,82 | 0,71 | 0,53 | 0,59 | 0,65 | 0,55 | |
| | Nitrito | 0,37 | 0,42 | 0,19 | 0,56 | 0,38 | 0,28 | |
| | Nitrato | -0,02 | -0,37 | -0,41 | 0,02 | -0,09 | -0,24 | |
| | Fósforo | -0,36 | -0,10 | 0,03 | -0,15 | 0,02 | -0,18 | |
| | DQO | 0,47 | 0,60 | 0,30 | 0,52 | 0,58 | -0,05 | |
| | DBO | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | |
| | OD | 0,11 | 0,03 | -0,22 | 0,05 | -0,21 | 0,11 | |
| | TOC | 0,11 | 0,01 | 0,17 | 0,03 | -0,11 | -0,12 | |
| | Vazão | 0,12 | -0,08 | -0,29 | -0,09 | -0,15 | 0,07 | |
| | SUVA 254 | -0,22 | -0,24 | -0,42 | -0,29 | -0,55 | 0,73 | |
| | SUVA 285 | -0,20 | -0,23 | -0,41 | -0,29 | -0,54 | 0,71 | |
| S298 | -0,32 | 0,31 | 0,54 | 0,45 | -0,14 | 0,34 | | |
| FR | 0,85 | 0,67 | 0,38 | -0,72 | 0,19 | -0,61 | | |
|  | | P1: | P2: | P3: | P4: | P5: | P6: | |
| | | DQO | DQO | DQO | DQO | DQO | DQO | |
|  | | P1: | P2: | P3: | P4: | P5: | P6: | |
| | | TOC | TOC | TOC | TOC | TOC | TOC | |
|  | | Turbidez | 0,03 | -0,28 | -0,36 | -0,13 | -0,14 | -0,10 |
| | | P. Secchi | -0,40 | -0,07 | -0,16 | -0,29 | 0,20 | 0,00 |
| | | S.S.T | -0,23 | -0,16 | 0,02 | 0,23 | -0,11 | -0,07 |
| | | S.D.T. | 0,37 | -0,21 | 0,60 | 0,21 | -0,39 | -0,17 |
| | | Cond. | -0,03 | 0,45 | 0,53 | 0,43 | 0,28 | 0,38 |
| | | pH | -0,44 | 0,35 | 0,40 | 0,28 | 0,19 | 0,21 |
| | | Temp. | 0,21 | 0,02 | -0,07 | 0,03 | 0,04 | -0,22 |
| | | N_Org | -0,11 | -0,12 | -0,06 | -0,09 | -0,12 | -0,08 |
| | | N_NH3 | 0,00 | -0,01 | 0,13 | 0,04 | 0,02 | 0,25 |
| | | Nitrito | 0,16 | -0,28 | -0,28 | -0,17 | -0,34 | -0,42 |
| | | Nitrato | -0,23 | -0,48 | -0,45 | 0,07 | -0,17 | 0,14 |
| | | Fósforo | 0,05 | 0,56 | 0,58 | 0,21 | 0,49 | 0,40 |
| | | DQO | -0,04 | 0,46 | 0,30 | 0,45 | -0,06 | 0,27 |
| | | DBO | 0,11 | 0,01 | 0,17 | 0,03 | -0,11 | -0,12 |
| | | OD | -0,22 | -0,53 | -0,48 | -0,36 | -0,06 | -0,60 |
| | | TOC | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| | | Vazão | 0,24 | -0,24 | -0,47 | -0,36 | -0,18 | -0,38 |
| | | SUVA 254 | -0,84 | -0,87 | -0,68 | -0,55 | -0,72 | -0,60 |
| | | SUVA 285 | -0,85 | -0,87 | -0,69 | -0,55 | -0,73 | -0,59 |
| | | S298 | -0,52 | -0,59 | -0,57 | -0,84 | -0,66 | -0,62 |
| | | FR | 0,22 | 0,33 | 0,82 | 0,86 | 0,89 | 0,74 |

TABELA A2 - Coeficiente de correlação linear de Pearson – Período de Monitoramento de 2005 a 2008 (cont.)

| | P1: | P2: | P3: | P4: | P5: | P6: |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Turbidez | Turb. | Turb. | Turb. | Turb. | Turb. | Turb. |
| Turbidez | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| P. Secchi | -0,47 | -0,48 | -0,34 | -0,58 | -0,58 | -0,63 |
| S.S.T | -0,25 | 0,43 | 0,11 | 0,69 | 0,83 | 0,35 |
| S.D.T. | -0,04 | -0,10 | -0,19 | -0,27 | -0,24 | -0,27 |
| Cond. | -0,26 | -0,64 | -0,53 | -0,45 | -0,49 | -0,65 |
| pH | -0,23 | -0,45 | -0,24 | -0,20 | -0,13 | -0,64 |
| Temp. | -0,19 | -0,26 | -0,23 | -0,32 | -0,30 | -0,10 |
| N_Org | 0,11 | -0,10 | -0,05 | 0,01 | 0,16 | -0,04 |
| N_NH ₃ | -0,12 | -0,37 | -0,25 | -0,15 | -0,11 | -0,22 |
| Nitrito | -0,28 | 0,14 | 0,24 | 0,00 | -0,06 | 0,08 |
| Nitrato | 0,32 | 0,53 | 0,45 | 0,20 | 0,37 | -0,03 |
| Fósforo | 0,67 | -0,36 | -0,33 | -0,27 | -0,12 | -0,24 |
| DQO | 0,09 | -0,04 | -0,26 | 0,33 | 0,53 | 0,23 |
| DBO | -0,09 | -0,27 | -0,30 | 0,16 | 0,05 | 0,06 |
| OD | -0,44 | 0,43 | 0,37 | 0,48 | 0,30 | -0,08 |
| TOC | 0,03 | -0,28 | -0,36 | -0,13 | -0,14 | -0,10 |
| Vazão | 0,28 | 0,84 | 0,64 | 0,54 | 0,20 | 0,36 |
| SUVA 254 | 0,09 | -0,13 | -0,46 | -0,37 | -0,51 | -0,96 |
| SUVA 285 | 0,10 | -0,12 | -0,46 | -0,37 | -0,51 | -0,97 |
| S298 | -0,20 | -0,32 | 0,02 | 0,36 | -0,29 | -0,66 |
| FR | 0,87 | -0,25 | -0,46 | -0,63 | 0,05 | 0,93 |
| Profundidade Secchi | Secchi | Secchi | Secchi | Secchi | Secchi | Secchi |
| Turbidez | -0,47 | -0,48 | -0,34 | -0,58 | -0,58 | -0,63 |
| P. Secchi | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| S.S.T | -0,29 | -0,43 | -0,03 | -0,58 | -0,48 | -0,58 |
| S.D.T. | -0,36 | 0,10 | -0,33 | 0,07 | 0,01 | 0,25 |
| Cond. | -0,42 | 0,22 | 0,19 | 0,28 | 0,27 | 0,19 |
| pH | -0,18 | 0,30 | 0,09 | 0,24 | 0,25 | 0,04 |
| Temp. | -0,09 | 0,62 | 0,20 | 0,55 | 0,24 | 0,36 |
| N_Org | -0,31 | 0,08 | 0,00 | -0,21 | -0,22 | -0,30 |
| N_NH ₃ | -0,30 | 0,22 | 0,01 | -0,11 | 0,06 | -0,21 |
| Nitrito | 0,09 | 0,20 | -0,16 | -0,17 | -0,16 | -0,15 |
| Nitrato | -0,41 | -0,42 | -0,34 | -0,46 | -0,29 | 0,00 |
| Fósforo | -0,24 | -0,23 | -0,01 | 0,19 | 0,24 | 0,27 |
| DQO | 0,03 | -0,20 | 0,39 | -0,42 | -0,09 | 0,10 |
| DBO | -0,36 | 0,15 | 0,25 | -0,54 | -0,13 | -0,43 |
| OD | 0,23 | -0,20 | -0,14 | -0,31 | -0,19 | -0,38 |
| TOC | -0,40 | -0,07 | -0,16 | -0,29 | 0,20 | 0,00 |
| Vazão | 0,24 | -0,43 | -0,46 | -0,26 | -0,36 | -0,39 |
| SUVA 254 | -0,25 | 0,53 | 0,31 | 0,62 | -0,07 | 0,87 |
| SUVA 285 | -0,28 | 0,53 | 0,31 | 0,62 | -0,06 | 0,86 |
| S298 | -0,38 | 0,75 | 0,67 | 0,21 | 0,15 | 0,93 |
| FR | -0,52 | -0,22 | 0,55 | 0,11 | 0,41 | -0,88 |
| Vazão | Vazão | Vazão | Vazão | Vazão | Vazão | Vazão |
| Turbidez | 0,28 | 0,84 | 0,64 | 0,54 | 0,20 | 0,36 |
| P. Secchi | 0,24 | -0,43 | -0,46 | -0,26 | -0,36 | -0,39 |
| S.S.T | -0,26 | 0,33 | 0,07 | 0,23 | 0,03 | 0,14 |
| S.D.T. | 0,09 | -0,04 | -0,20 | -0,26 | -0,25 | -0,15 |
| Cond. | -0,18 | -0,52 | -0,67 | -0,74 | -0,61 | -0,56 |
| pH | -0,49 | -0,41 | -0,55 | -0,65 | -0,66 | -0,47 |
| Temp. | -0,34 | -0,15 | -0,28 | -0,23 | -0,05 | -0,28 |
| N_Org | 0,17 | -0,05 | -0,03 | -0,03 | -0,01 | 0,12 |
| N_NH ₃ | -0,08 | -0,26 | -0,29 | -0,26 | -0,19 | -0,37 |
| Nitrito | 0,04 | 0,37 | 0,68 | 0,33 | 0,35 | 0,38 |
| Nitrato | -0,15 | 0,40 | 0,52 | -0,12 | -0,15 | -0,12 |
| Fósforo | 0,12 | -0,37 | -0,56 | -0,44 | -0,50 | -0,63 |
| DQO | 0,17 | 0,00 | -0,65 | -0,27 | -0,22 | 0,02 |
| DBO | 0,12 | -0,08 | -0,29 | -0,09 | -0,15 | 0,07 |
| OD | 0,00 | 0,76 | 0,81 | 0,77 | 0,61 | 0,38 |
| TOC | 0,24 | -0,24 | -0,47 | -0,36 | -0,18 | -0,38 |
| Vazão | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| SUVA 254 | 0,62 | -0,45 | -0,64 | 0,30 | 0,14 | 0,32 |
| SUVA 285 | 0,60 | -0,45 | -0,64 | 0,30 | 0,13 | 0,32 |
| S298 | -0,07 | -0,53 | -0,69 | -0,70 | -0,30 | 0,06 |
| FR | -0,18 | -0,07 | -0,37 | -0,08 | -0,07 | -0,32 |

TABELA A2 - Coeficiente de correlação linear de Pearson – Período de Monitoramento de 2005 a 2008 (cont.)

| Sólidos Suspensos Totais | | P1: | P2: | P3: | P4: | P5: | P6: |
|---|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | S.S.T. | S.S.T. | S.S.T. | S.S.T. | S.S.T. | S.S.T. |
| <p>Radar chart for Sólidos Suspensos Totais. The chart shows correlation coefficients for 16 parameters across six sampling points (P1-P6). The parameters are: Turbidez, P. Secchi, S.S.T., S.D.T., Cond., pH, Temperatura, N_Org, N_NH3, Nitrito, Nitrato, Fósforo, DBO, OD, Vazão, TOC, and SUVA 254. The legend indicates: P1_S.S.T. (square), P2_S.S.T. (triangle), P3_S.S.T. (circle), P4_S.S.T. (cross), P5_S.S.T. (asterisk), P6_S.S.T. (plus).</p> | Turbidez | -0,25 | 0,43 | 0,11 | 0,69 | 0,83 | 0,35 |
| | P. Secchi | -0,29 | -0,43 | -0,03 | -0,58 | -0,48 | -0,58 |
| | S.S.T. | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| | S.D.T. | 0,32 | 0,02 | -0,08 | -0,08 | -0,07 | 0,12 |
| | Cond. | 0,32 | -0,47 | 0,06 | -0,22 | -0,31 | -0,07 |
| | pH | 0,27 | -0,26 | 0,12 | -0,12 | -0,06 | -0,18 |
| | Temp. | -0,18 | -0,11 | -0,11 | -0,24 | -0,33 | 0,01 |
| | N_Org | -0,10 | -0,05 | 0,05 | -0,04 | 0,40 | 0,25 |
| | N_NH3 | 0,07 | -0,25 | -0,32 | -0,18 | -0,04 | 0,03 |
| | Nitrito | -0,14 | -0,14 | -0,23 | 0,22 | -0,15 | 0,32 |
| | Nitrato | 0,36 | 0,25 | -0,09 | 0,07 | 0,45 | 0,00 |
| | Fósforo | -0,38 | -0,10 | -0,23 | -0,27 | -0,05 | -0,42 |
| | DQO | 0,11 | -0,05 | 0,13 | 0,33 | 0,44 | 0,04 |
| | DBO | 0,20 | -0,18 | -0,20 | 0,27 | 0,23 | 0,64 |
| | OD | 0,03 | 0,74 | 0,47 | 0,57 | 0,30 | 0,08 |
| | TOC | -0,23 | -0,16 | 0,02 | 0,23 | -0,11 | -0,07 |
| | Vazão | -0,26 | 0,33 | 0,07 | 0,23 | 0,03 | 0,14 |
| | SUVA 254 | 0,33 | -0,57 | -0,11 | -0,53 | -0,64 | 0,05 |
| | SUVA 285 | 0,35 | -0,56 | -0,11 | -0,53 | -0,63 | 0,03 |
| | S298 | 0,67 | -0,39 | 0,60 | 0,23 | -0,37 | -0,69 |
| FR | -0,50 | 0,24 | 0,25 | -0,47 | 0,19 | 0,28 | |
| Sólidos Dissolvidos Totais | | P1: | P2: | P3: | P4: | P5: | P6: |
| | | S.D.T. | S.D.T. | S.D.T. | S.D.T. | S.D.T. | S.D.T. |
| <p>Radar chart for Sólidos Dissolvidos Totais. The chart shows correlation coefficients for 16 parameters across six sampling points (P1-P6). The parameters are: Turbidez, P. Secchi, S.S.T., S.D.T., Cond., pH, Temperatura, N_Org, N_NH3, Nitrito, Nitrato, Fósforo, DBO, OD, Vazão, TOC, and SUVA 254. The legend indicates: P1_S.D.T. (square), P2_S.D.T. (triangle), P3_S.D.T. (circle), P4_S.D.T. (cross), P5_S.D.T. (asterisk), P6_S.D.T. (plus).</p> | Turbidez | -0,04 | -0,10 | -0,19 | -0,27 | -0,24 | -0,27 |
| | P. Secchi | -0,36 | 0,10 | -0,33 | 0,07 | 0,01 | 0,25 |
| | S.S.T. | 0,32 | 0,02 | -0,08 | -0,08 | -0,07 | 0,12 |
| | S.D.T. | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| | Cond. | 0,29 | 0,07 | 0,28 | 0,29 | 0,15 | 0,16 |
| | pH | 0,06 | 0,26 | 0,27 | 0,38 | 0,25 | 0,29 |
| | Temp. | 0,32 | 0,35 | -0,05 | -0,25 | 0,09 | 0,18 |
| | N_Org | -0,04 | -0,41 | -0,39 | -0,35 | 0,03 | -0,30 |
| | N_NH3 | 0,05 | -0,11 | 0,09 | -0,13 | 0,16 | -0,09 |
| | Nitrito | 0,22 | -0,21 | 0,05 | -0,10 | 0,10 | 0,10 |
| | Nitrato | 0,07 | 0,07 | -0,05 | -0,19 | -0,03 | 0,25 |
| | Fósforo | -0,04 | 0,04 | 0,37 | 0,42 | -0,19 | -0,09 |
| | DQO | -0,23 | 0,19 | 0,18 | 0,17 | 0,11 | -0,01 |
| | DBO | 0,06 | -0,27 | 0,00 | 0,00 | 0,25 | -0,14 |
| | OD | -0,33 | -0,39 | -0,28 | -0,31 | -0,28 | -0,02 |
| | TOC | 0,37 | -0,21 | 0,60 | 0,21 | -0,39 | -0,17 |
| | Vazão | 0,09 | -0,04 | -0,20 | -0,26 | -0,25 | -0,15 |
| | SUVA 254 | -0,13 | -0,85 | -0,31 | -0,36 | 0,06 | 0,92 |
| | SUVA 285 | -0,15 | -0,84 | -0,32 | -0,36 | 0,06 | 0,92 |
| | S298 | 0,00 | -0,08 | -0,59 | -0,74 | 0,08 | 0,83 |
| FR | -0,68 | 0,84 | 0,79 | 0,92 | 0,47 | -0,98 | |
| Condutividade | | P1: | P2: | P3: | P4: | P5: | P6: |
| | | Cond. | Cond. | Cond. | Cond. | Cond. | Cond. |
| <p>Radar chart for Condutividade. The chart shows correlation coefficients for 16 parameters across six sampling points (P1-P6). The parameters are: Turbidez, P. Secchi, S.S.T., S.D.T., Cond., pH, Temperatura, N_Org, N_NH3, Nitrito, Nitrato, Fósforo, DBO, OD, Vazão, TOC, and SUVA 254. The legend indicates: P1_Cond. (square), P2_Cond. (triangle), P3_Cond. (circle), P4_Cond. (cross), P5_Cond. (asterisk), P6_Cond. (plus).</p> | Turbidez | -0,26 | -0,64 | -0,53 | -0,45 | -0,49 | -0,65 |
| | P. Secchi | -0,42 | 0,22 | 0,19 | 0,28 | 0,27 | 0,19 |
| | S.S.T. | 0,32 | -0,47 | 0,06 | -0,22 | -0,31 | -0,07 |
| | S.D.T. | 0,29 | 0,07 | 0,28 | 0,29 | 0,15 | 0,16 |
| | Cond. | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| | pH | 0,39 | 0,64 | 0,61 | 0,72 | 0,53 | 0,73 |
| | Temp. | 0,36 | 0,22 | -0,01 | 0,11 | -0,01 | 0,06 |
| | N_Org | 0,51 | 0,06 | 0,05 | 0,02 | 0,03 | 0,06 |
| | N_NH3 | 0,31 | 0,30 | 0,34 | 0,24 | 0,26 | 0,46 |
| | Nitrito | 0,11 | -0,27 | -0,27 | -0,16 | -0,16 | -0,26 |
| | Nitrato | 0,23 | -0,40 | -0,30 | 0,18 | -0,09 | -0,19 |
| | Fósforo | -0,20 | 0,50 | 0,64 | 0,48 | 0,56 | 0,58 |
| | DQO | -0,40 | 0,35 | 0,62 | 0,19 | -0,02 | 0,05 |
| | DBO | 0,18 | 0,29 | 0,31 | 0,16 | 0,15 | 0,02 |
| | OD | 0,06 | -0,63 | -0,57 | -0,58 | -0,37 | -0,03 |
| | TOC | -0,03 | 0,45 | 0,53 | 0,43 | 0,28 | 0,38 |
| | Vazão | -0,18 | -0,52 | -0,67 | -0,74 | -0,61 | -0,56 |
| | SUVA 254 | 0,65 | 0,68 | 0,17 | 0,19 | 0,66 | 0,28 |
| | SUVA 285 | 0,67 | 0,69 | 0,17 | 0,19 | 0,66 | 0,33 |
| | S298 | 1,00 | 0,98 | 0,90 | 0,57 | 0,93 | 0,28 |
| FR | -0,56 | 0,36 | 0,26 | -0,16 | -0,19 | -0,25 | |

TABELA A2 - Coeficiente de correlação linear de Pearson – Período de Monitoramento de 2005 a 2008 (cont.)

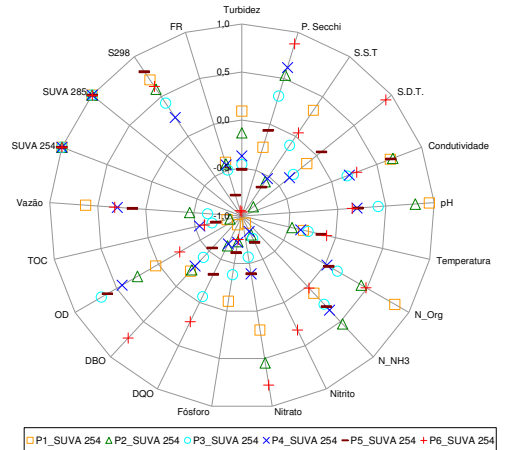
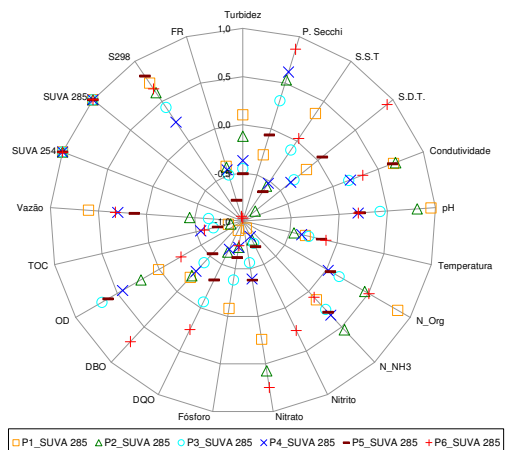
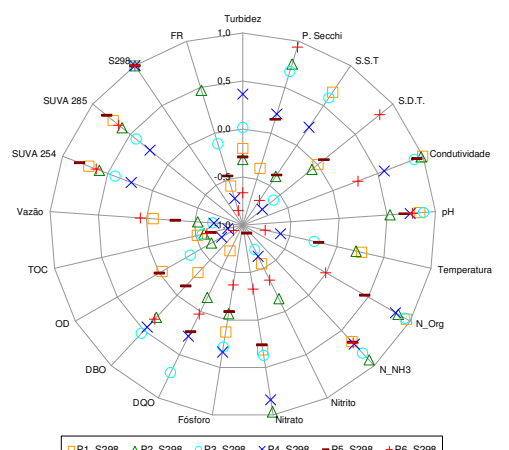
| | P1: SUVA 254 | P2: SUVA 254 | P3: SUVA 254 | P4: SUVA 254 | P5: SUVA 254 | P6: SUVA 254 |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| SUVA 254 | | | | | | |
| Turbidez | 0,09 | -0,13 | -0,46 | -0,37 | -0,51 | -0,96 |
| P. Secchi | -0,25 | 0,53 | 0,31 | 0,62 | -0,07 | 0,87 |
| S.S.T | 0,33 | -0,57 | -0,11 | -0,53 | -0,64 | 0,05 |
| S.D.T. | -0,13 | -0,85 | -0,31 | -0,36 | 0,06 | 0,92 |
| Cond. | 0,65 | 0,68 | 0,17 | 0,19 | 0,66 | 0,28 |
| pH | 0,95 | 0,80 | 0,42 | 0,20 | 0,21 | 0,15 |
| Temp. | -0,34 | -0,47 | -0,29 | -0,37 | -0,15 | -0,10 |
| N_Org | 0,83 | 0,43 | 0,15 | 0,02 | 0,04 | 0,49 |
| N_NH ₃ | 0,09 | 0,53 | 0,25 | 0,34 | 0,28 | 0,02 |
| Nitrito | -0,92 | -0,79 | -0,74 | -0,82 | -0,70 | 0,32 |
| Nitrato | 0,20 | 0,54 | -0,57 | -0,39 | -0,39 | 0,78 |
| Fósforo | -0,10 | -0,73 | -0,38 | -0,72 | -0,62 | -0,75 |
| DQO | -0,90 | -0,66 | -0,07 | -0,68 | -0,33 | 0,22 |
| DBO | -0,22 | -0,24 | -0,42 | -0,29 | -0,55 | 0,73 |
| OD | 0,03 | 0,25 | 0,68 | 0,44 | 0,61 | -0,26 |
| TOC | -0,84 | -0,87 | -0,68 | -0,55 | -0,72 | -0,60 |
| Vazão | 0,62 | -0,45 | -0,64 | 0,30 | 0,14 | 0,32 |
| SUVA 254 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| SUVA 285 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| S298 | 0,71 | 0,59 | 0,42 | 0,24 | 0,81 | 0,63 |
| FR | -0,41 | -0,43 | -0,50 | -0,44 | -0,77 | -0,94 |
|  | | | | | | |
| SUVA 285 | | | | | | |
| Turbidez | 0,10 | -0,12 | -0,46 | -0,37 | -0,51 | -0,97 |
| P. Secchi | -0,28 | 0,53 | 0,31 | 0,62 | -0,06 | 0,86 |
| S.S.T | 0,35 | -0,56 | -0,11 | -0,53 | -0,63 | 0,03 |
| S.D.T. | -0,15 | -0,84 | -0,32 | -0,36 | 0,06 | 0,92 |
| Cond. | 0,67 | 0,69 | 0,17 | 0,19 | 0,66 | 0,33 |
| pH | 0,95 | 0,81 | 0,43 | 0,20 | 0,22 | 0,20 |
| Temp. | -0,34 | -0,46 | -0,30 | -0,37 | -0,17 | -0,12 |
| N_Org | 0,85 | 0,46 | 0,15 | 0,02 | 0,05 | 0,51 |
| N_NH ₃ | 0,11 | 0,54 | 0,26 | 0,33 | 0,29 | 0,08 |
| Nitrito | -0,92 | -0,78 | -0,74 | -0,82 | -0,71 | 0,26 |
| Nitrato | 0,24 | 0,57 | -0,56 | -0,39 | -0,38 | 0,75 |
| Fósforo | -0,08 | -0,72 | -0,38 | -0,72 | -0,61 | -0,74 |
| DQO | -0,89 | -0,64 | -0,07 | -0,68 | -0,32 | 0,25 |
| DBO | -0,20 | -0,23 | -0,41 | -0,29 | -0,54 | 0,71 |
| OD | 0,01 | 0,22 | 0,68 | 0,44 | 0,61 | -0,26 |
| TOC | -0,85 | -0,87 | -0,69 | -0,55 | -0,73 | -0,59 |
| Vazão | 0,60 | -0,45 | -0,64 | 0,30 | 0,13 | 0,32 |
| SUVA 254 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| SUVA 285 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| S298 | 0,73 | 0,61 | 0,42 | 0,24 | 0,81 | 0,65 |
| FR | -0,41 | -0,42 | -0,50 | -0,44 | -0,77 | -0,95 |
|  | | | | | | |
| S 298 | | | | | | |
| Turbidez | -0,20 | -0,32 | 0,02 | 0,36 | -0,29 | -0,66 |
| P. Secchi | -0,38 | 0,75 | 0,67 | 0,21 | 0,15 | 0,93 |
| S.S.T | 0,67 | -0,39 | 0,60 | 0,23 | -0,37 | -0,69 |
| S.D.T. | 0,00 | -0,08 | -0,59 | -0,74 | 0,08 | 0,83 |
| Cond. | 1,00 | 0,98 | 0,90 | 0,57 | 0,93 | 0,28 |
| pH | 0,84 | 0,53 | 0,88 | 0,74 | 0,68 | 0,76 |
| Temp. | 0,26 | 0,20 | -0,24 | -0,60 | -0,19 | -0,76 |
| N_Org | 0,96 | 0,86 | 0,94 | 0,83 | 0,46 | -0,01 |
| N_NH ₃ | 0,66 | 0,92 | 0,82 | 0,69 | 0,67 | 0,68 |
| Nitrito | -0,55 | -0,15 | -0,72 | -0,64 | -0,91 | -0,36 |
| Nitrato | 0,32 | 0,97 | 0,37 | 0,84 | 0,26 | 0,32 |
| Fósforo | 0,13 | -0,06 | 0,28 | 0,34 | -0,09 | -0,37 |
| DQO | -0,70 | -0,16 | 0,71 | 0,29 | 0,24 | 0,03 |
| DBO | -0,32 | 0,31 | 0,54 | 0,45 | -0,14 | 0,34 |
| OD | -0,04 | -0,63 | -0,37 | -0,75 | 0,00 | -0,89 |
| TOC | -0,52 | -0,59 | -0,57 | -0,84 | -0,66 | -0,62 |
| Vazão | -0,07 | -0,53 | -0,69 | -0,70 | -0,30 | 0,06 |
| SUVA 254 | 0,71 | 0,59 | 0,42 | 0,24 | 0,81 | 0,63 |
| SUVA 285 | 0,73 | 0,61 | 0,42 | 0,24 | 0,81 | 0,65 |
| S298 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| FR | -0,58 | 0,47 | -0,12 | -0,71 | -0,47 | -0,84 |
|  | | | | | | |

FIGURA A1 – Distribuição de frequência - Período de Monitoramento de 2005 a 2008

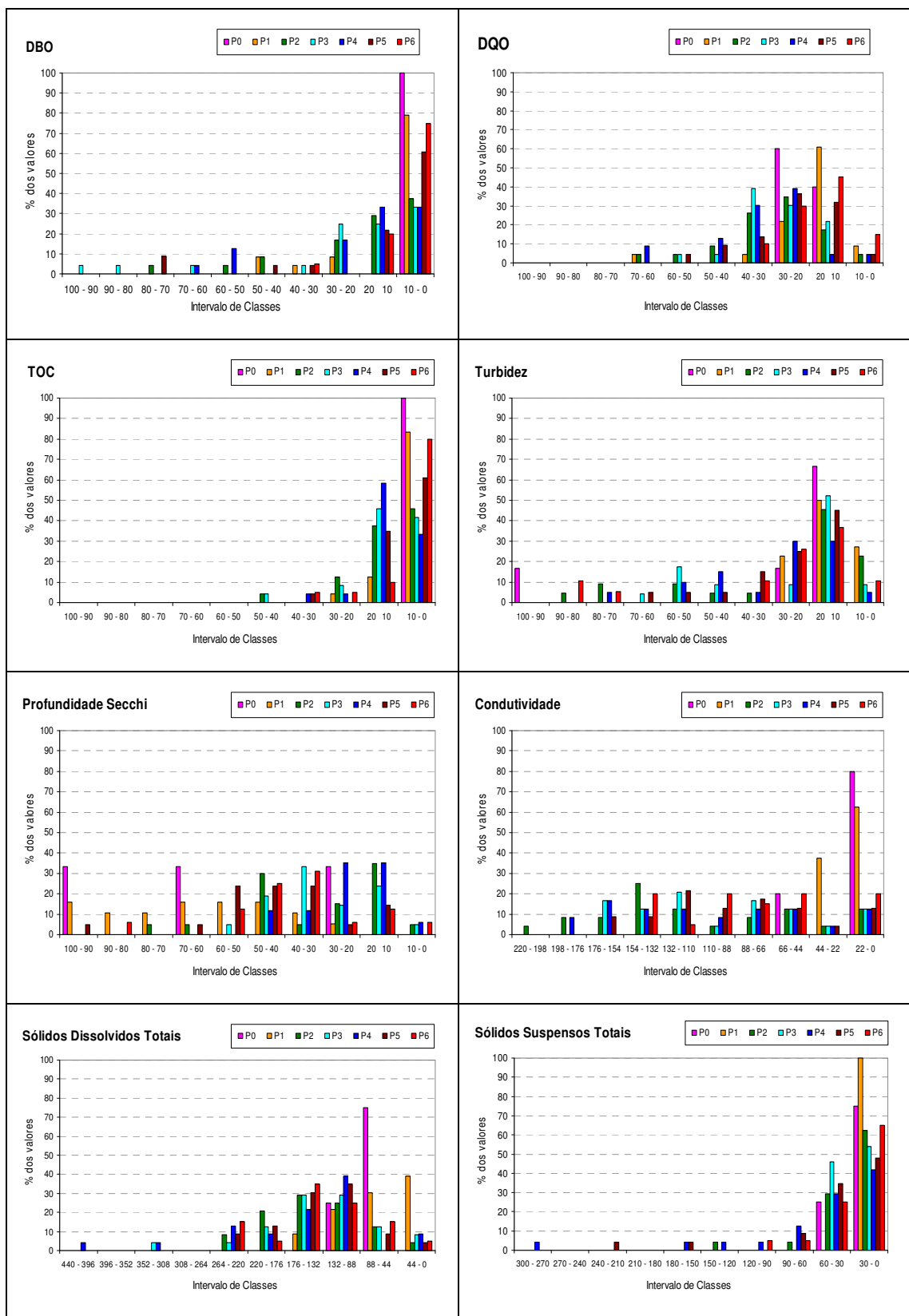
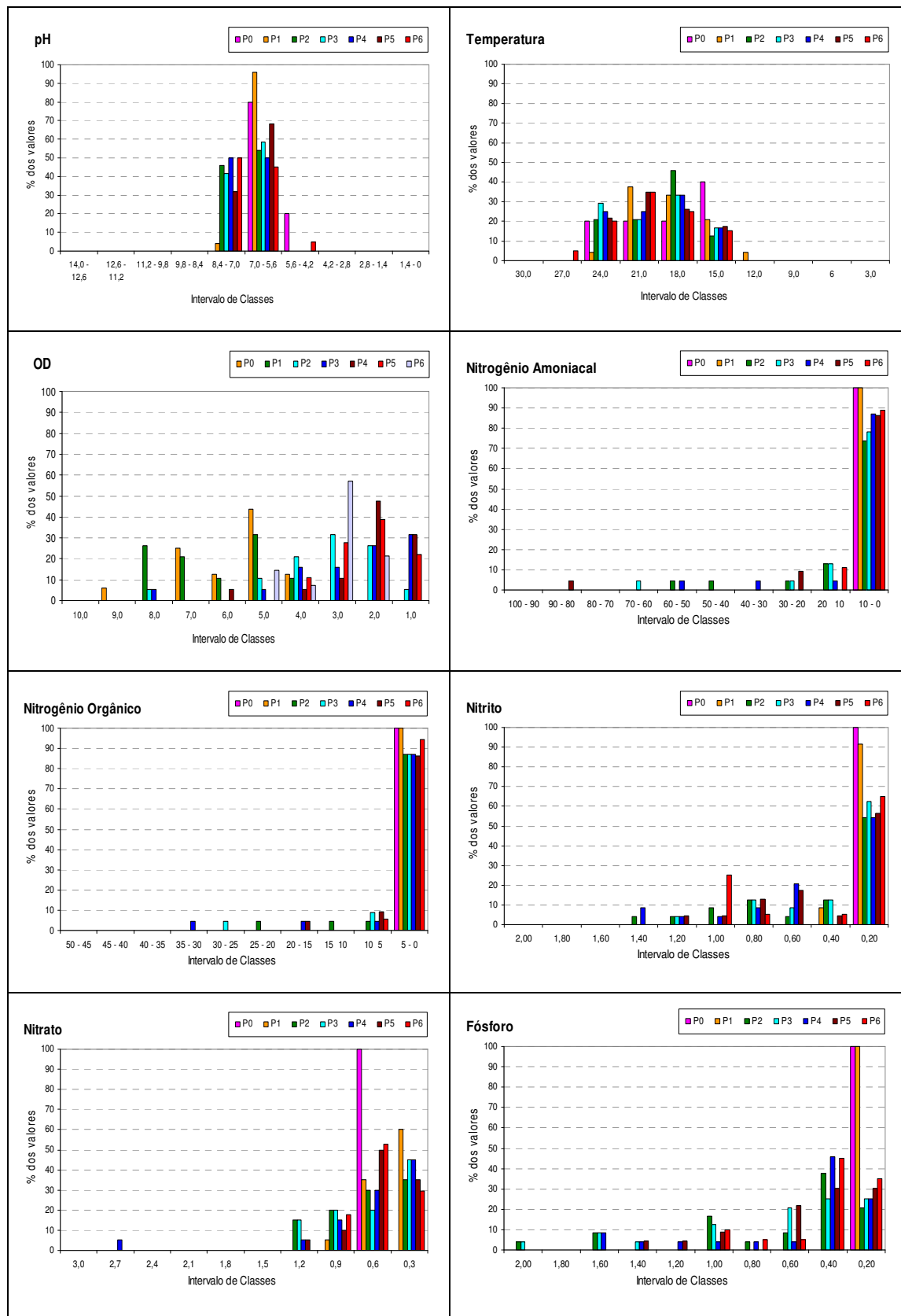


FIGURA A1 – Distribuição de frequência - Período de Monitoramento de 2005 a 2008 (cont.)

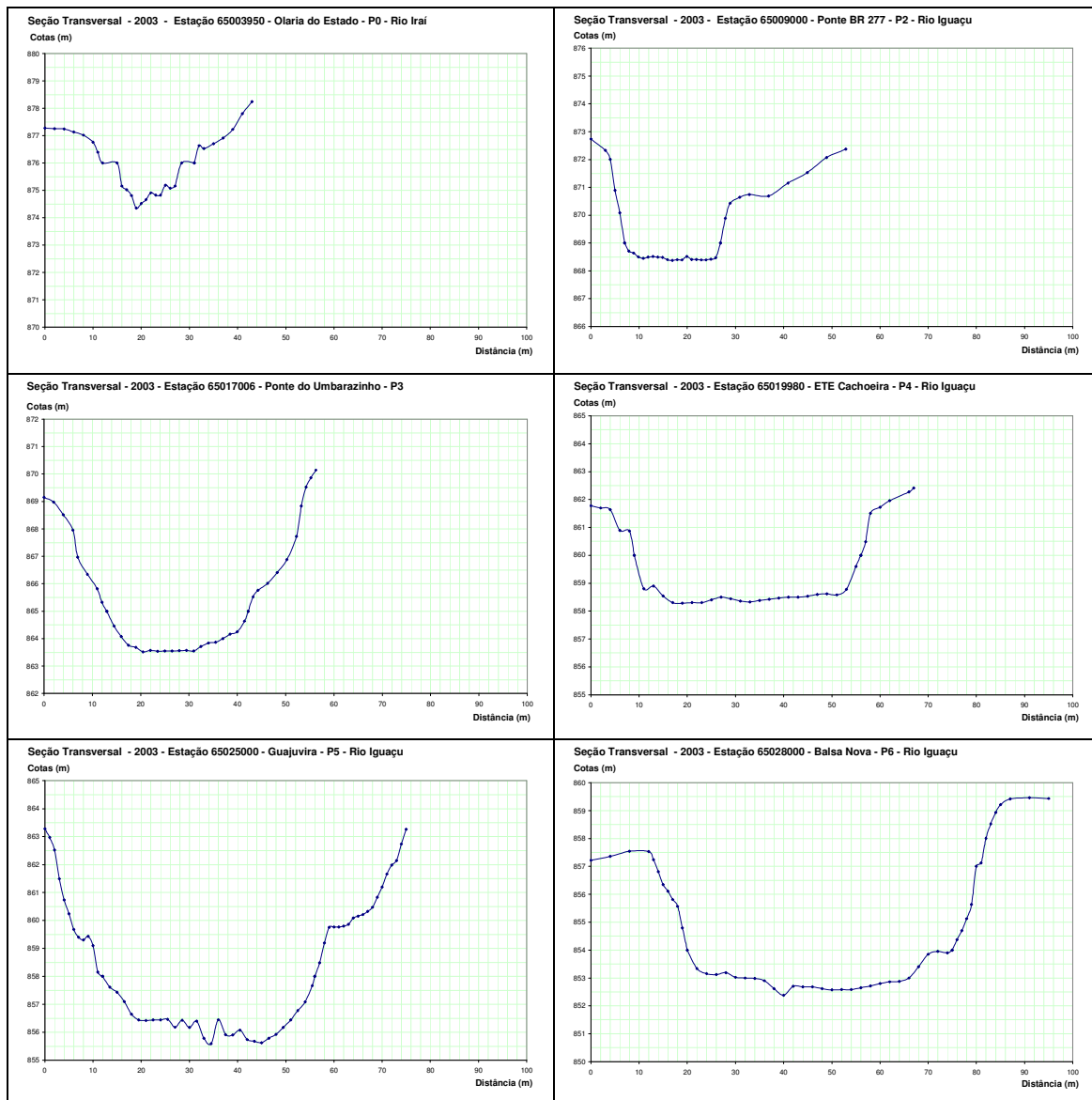


Apêndice III

Dados auxiliares no cálculo do coeficiente de reaeração, K_2

Seção transversal dos pontos de monitoramento utilizados no cálculo do coeficiente de reaeração, K_2 .

FIGURA A2 –Perfil da seção transversal



Apêndice IV

Dados auxiliares na calibração da vazão

Dados utilizados no ajuste da vazão de campo (vazão de calibração). O coeficiente de ajuste foi estimado pela razão entre as vazões incrementais com os valores de máximo, mínimo, mediana, 1º e 3º quartis dos 7 pontos de monitoramento, sendo posteriormente aplicado nos tramos a montante de cada ponto e nos afluentes presentes nas respectivas áreas de influência.

TABELA A3 – Procedimento de cálculo do coeficiente de ajuste da vazão

| Pontos/ Coletas | Vazão (m³/s) | | | | | | |
|---------------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|
| | Olaria | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 | P6 |
| Coleta 1 | 2,04 | 4,6 | 11 | 19,96 | 51,11 | 69,4 | |
| Coleta 2 | 1,5 | 3,73 | 13 | 13 | 19,62 | 38,22 | |
| Coleta 3 | 3,25 | 6 | 11 | 12 | 19,22 | 26,7 | |
| Coleta 4 | | 12,32 | 40,5 | 74,7 | 100,03 | 71,8 | 73,5 |
| Coleta 6 | | | 33,75 | 87,23 | 161,28 | 153,2 | 175,04 |
| Coleta 7 | 6,24 | 11,41 | 106,8 | 78,34 | 101,34 | 97,1 | 120,2 |
| Coleta 8 | 4,04 | 7,82 | 12 | 24,59 | 74,22 | 84,04 | 103,38 |
| Coleta 9 | 8 | 16,31 | 33,25 | 91,4 | 152,08 | 166,6 | 204,74 |
| Coleta 10 | 3,15 | 3,18 | 11,25 | 21,54 | 30,16 | 13,4 | 27,27 |
| Coleta 11 | 2,52 | 4,84 | 10,04 | 12,29 | 25,01 | 31,2 | 35,19 |
| Coleta 12 | 2,52 | 2,46 | 12,72 | 30,04 | 22,57 | 27,6 | 30,78 |
| Coleta 13 | | 1,71 | 12,24 | 20,75 | 59,97 | 76,2 | 103,38 |
| Coleta 14 | 1,59 | 1,93 | 8,6 | 9,06 | 24,26 | 26,7 | 29,73 |
| Coleta 15 | 3,86 | 3,02 | 8,6 | 8,54 | 17,03 | 19,3 | 20,07 |
| Coleta 16 | 1,74 | 2,55 | 9,08 | 8,54 | 17,69 | | |
| Coleta 17 | 4,04 | 2,52 | 8,6 | 8,89 | 20,97 | 27 | 30,44 |
| Coleta 18 | 4,70 | 2,4 | 7,76 | 9,06 | 17,03 | 19,98 | 8,11 |
| Coleta 19 | 5,44 | 2,48 | 7,55 | 8,54 | 14,73 | 14,6 | 16,47 |
| Coleta 20 | 3,40 | 2,48 | 6,92 | 8,71 | 16,37 | 15,8 | 11,78 |
| Coleta 21 | 2,40 | 4,11 | 40,5 | 41,77 | 103,31 | 192,92 | 77,62 |
| Coleta 22 | 1,44 | 3,98 | 11 | 13,26 | 30,16 | 15,2 | 53,74 |
| Coleta 23 | 8,00 | 13,71 | 14 | 33,94 | 108,57 | 131,86 | 171,51 |
| Coleta 24 | 3,98 | 8,01 | 34,5 | 59,77 | 83,67 | 56,8 | 56,36 |
| Coleta 25 | 3,00 | 6,36 | 12,25 | 20,22 | 21,63 | 81 | 113,04 |
| 3º QUARTIL | 4,04 | 7,09 | 18,8125 | 35,8975 | 87,76 | 82,52 | 105,795 |
| MÁXIMO | 8 | 16,31 | 106,8 | 91,4 | 161,28 | 192,92 | 204,74 |
| MÍNIMO | 1,44 | 1,71 | 6,92 | 8,54 | 14,73 | 13,4 | 8,11 |
| MEDIANA | 3,25 | 3,98 | 11,625 | 20,09 | 27,585 | 38,22 | 55,05 |
| 1º QUARTIL | 2,4 | 2,5 | 8,96 | 9,06 | 19,52 | 23,34 | 29,115 |
| Q_95% (m³/s) | 2,42 | 4,42 | 2,81 | 7,98 | 11,98 | 13,32 | 14,4 |
| Q / 3º quartil | 0,60 | 0,62 | 0,15 | 0,22 | 0,14 | 0,16 | 0,14 |
| Q / maximo | 0,30 | 0,27 | 0,03 | 0,09 | 0,07 | 0,07 | 0,07 |
| Q / minimo | 1,68 | 2,58 | 0,41 | 0,93 | 0,81 | 0,99 | 1,78 |
| Q / mediana | 0,74 | 1,11 | 0,24 | 0,40 | 0,43 | 0,35 | 0,26 |
| Q / 1º quartil | 1,01 | 1,77 | 0,31 | 0,88 | 0,61 | 0,57 | 0,49 |
| Coefficiente Médio | 0,87 | 1,27 | 0,23 | 0,50 | 0,41 | 0,43 | 0,55 |

TABELA A4 – Áreas de influência para aplicação do coeficiente de ajuste da vazão

| Ponto | Afluentes | Tramos rios Iraí e Iguaçu |
|--------|---|---------------------------|
| Olaria | Piraquara e Iraizinho | 1 ao 6 |
| P1 | Palmital | 7 |
| P2 | Atuba e Belém | 8 ao 12 |
| P3 | Canal Paralelo, Cotia, Despique, Divisa, Itaqui, Mascate, Miringuava, Miringuava Mirim, Padilha, Pequeno, Ressaca | 13 ao 23 |
| P4 | Barigüi, Faxinal, Maurício, Passaúna | 24 ao 32 |
| P5 | Isabel Alves, Pianduva, Onças | 33 ao 36 |
| P6 | Cambuí e Verde | 37 e 38 |

...

Tanto que choveu

Parte infiltrou, atingiu a capacidade de campo e escoou

O que não evaporou, ribeirão levou

Ao chegar no oceano, uma parcela evaporou

E mais uma vez o ciclo hidrológico continuou

...

Livros Grátis

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

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

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

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

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