

ALESSANDRA TATHIANA VILLA

**AVALIAÇÃO AMBIENTAL DE QUALIDADE DA ÁGUA DO LAGO DO
PARQUE BARIGÜI: POTENCIAL DE POLUIÇÃO ORGÂNICA**

**CURITIBA
NOVEMBRO DE 2005**

ALESSANDRA TATHIANA VILLA

**AVALIAÇÃO AMBIENTAL DE QUALIDADE DA ÁGUA DO LAGO DO
PARQUE BARIGÜI: POTENCIAL DE POLUIÇÃO ORGÂNICA**

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

Orientador: Cristovão Vicente Scapulatempo Fernandes, Ph.D.

Co-Orientador: José Eduardo Gonçalves, Dr.

**CURITIBA
NOVEMBRO DE 2005**

Ao meu amor Nicolás,

pela vida que vamos compartilhar juntos.

AGRADECIMENTOS

Ao Fundo Setorial de Recursos Hídricos do Ministério de Ciência e Tecnologia (CT-Hidro) e à FINEP, pelos recursos oferecidos ao Projeto Barigüi.

À CAPES, pela bolsa de estudos oferecida para este estudo.

Ao Departamento de Parques e Praças da Secretaria Municipal do Meio Ambiente de Curitiba, pela autorização para a realização das campanhas de monitoramento no Parque Barigüi.

Ao Prof. Fábio Zorzal, da Universidade Tuiuti do Paraná, pelo fornecimento de dados de batimetria do lago.

À Gilmara e Cristiane, pela dedicação aos alunos do Laboratório de Engenharia Ambiental.

À Josmaria, pela disposição em ajudar e pela troca de idéias sobre matéria orgânica e ensaios de laboratório.

À Maria Cristina e ao Prof. Sanquetta, do Laboratório de Inventário Florestal da UFPR, pela simpatia e pelas análises de carbono no sedimento.

À Vanessa e ao Prof. Marco Grassi, do Laboratório de Engenharia Química da UFPR, pela atenção nas análises de fluorescência.

Ao Prof. Alessandro Kormann, pela atenção especial, disponibilização de equipamentos para coleta de sedimentos e indicação dos ensaios de solos.

Ao Centro de Hidráulica e Hidrologia Professor Parigot de Souza - CEHPAR/LACTEC, e especialmente à Prof. Regina Kishi, pela disponibilização da draga para coleta de sedimentos, e ao Prof. Irani dos Santos, pela amizade, disponibilização de equipamentos e apoio pela realização de campanha com o ADCP.

Ao Laboratório de Materiais e Estrutura - LAME/LACTEC, em nome do Prof. Paulo Roberto Chamecki, pela disponibilização dos ensaios de solos.

Ao Instituto Ambiental do Paraná, por meio da pesquisadora Leda Neiva Dias, pelo fornecimento de dados de qualidade da água.

À SUDERHSA, pelo fornecimento de dados de quantidade e qualidade da água.

À toda equipe do Departamento de Hidráulica e Saneamento da UFPR, especialmente ao Srs. Nelson e Luís, pelo apoio logístico e amizade.

Ao Instituto Tecnológico Simepar, pelo fornecimento de dados meteorológicos.

Ao Centro de Computação Científica da UFPR pelo acesso ao cluster Nautilus (CT-INFRA/FINEP), especialmente ao Prof. Márcio Bettega e Prof. Carlos Carvalho.

Ao Prof. Júlio César Azevedo, do Departamento de Química e Biologia do CEFET-PR, pela amizade, paciência e importante contribuição à este trabalho, especialmente quanto à matéria orgânica e análises estatísticas.

À Prof. Maria Cristina, pelo apoio, artigos e empenho em disponibilizar os recursos necessários às análises no Laboratório de Engenharia Ambiental.

Ao Prof. José Eduardo Gonçalves, pela dedicação em me ajudar nas simulações hidrodinâmicas, pela amizade e co-orientação deste trabalho.

Ao Prof. Cristovão Fernandes, por se preocupar comigo, e ser meu orientador não apenas neste trabalho.

Ao meu irmão Eng. Luiz Fernando Villa, pela orientação na solução das equações de espaço de estado e no métodos de identificação de sistemas.

Aos meus pais, Inez e Laercio, que me deram apoio incondicional à realização deste trabalho, incentivo, amizade e amor, e que suportaram a minha ausência nos momentos em que precisava dedicar-me à este trabalho.

Ao meu 'futuro' marido, Nicolás, que sem dúvida foi o melhor 'resultado' do meu mestrado.

A todas as outras pessoas que eu não citei aqui, mas que de alguma forma ajudaram e/ou acreditaram neste trabalho.

CONTEÚDO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE SIGLAS	xvi
LISTA DE SÍMBOLOS	xvii
RESUMO	xix
ABSTRACT	xx
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 EVIDÊNCIAS DE INTERESSE	2
1.2 OBJETIVOS	3
1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	4
2 POLUIÇÃO POR MATÉRIA ORGÂNICA	6
2.1 MATÉRIA ORGÂNICA NOS CORPOS D'ÁGUA	7
2.1.1 Dinâmica da Matéria Orgânica em Águas Naturais	9
2.2 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO	12
2.2.1 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	12
2.2.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	13
2.2.3 Carbono Orgânico Total (COT)	14
2.3 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA	17
2.3.1 Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível	18
2.3.2 Espectroscopia de Fluorescência	19
2.4 SÍNTESE DO CAPÍTULO	21
3 CARACTERIZAÇÃO E MODELAGEM DO CARBONO EM ECOSISTEMAS	

AQUÁTICOS.....	23
3.1 MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA	24
3.1.1 Procedimento de Coleta	26
3.1.2 Variáveis Analisadas	27
3.1.2.1 Fatores Climatológicos e Caracterização Hidrológica	27
3.1.2.2 Transparência da coluna d'água	28
3.1.2.3 Temperatura da Água, pH, Condutividade e Oxigênio Dissolvido	28
3.1.2.4 Alcalinidade	28
3.1.2.5 Carbono Inorgânico Dissolvido (CID).....	28
3.1.2.6 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	29
3.1.2.7 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	29
3.1.2.8 Carbono Orgânico Total (COT), Particulado (COP) e Dissolvido (COD)	29
3.1.2.9 Sólidos Totais, Suspensos e Dissolvidos	30
3.1.2.10 Espectroscopia Ultravioleta-Visível	30
3.1.2.11 Espectroscopia de Fluorescência	30
3.1.2.12 Nutrientes	30
3.1.2.13 Granulometria do Sedimento, Densidade Real dos Grãos e Teor de Umidade ...	31
3.1.2.14 Teor de Carbono do Sedimento	31
3.1.3 Análises Estatísticas	31
3.1.3.1 Coeficiente de Correlação de Pearson	32
3.1.3.2 Análise de Componentes Principais	33
3.2 MODELO DE QUALIDADE DA ÁGUA	34
3.2.1 Modelo Hidrodinâmico	35
3.2.2 Modelo de Balanço de Massa	38
3.2.2.1 Definição do Sistema	39
3.2.2.2 Diagrama Conceitual	39
3.2.2.3 Formulação Matemática dos Processos	41
3.2.2.4 Método Numérico	44
3.2.2.5 Verificação da Solução Numérica.....	45
3.3 SÍNTESE DO CAPÍTULO.....	47
4 O LAGO E A BACIA DO RIO BARIGÜI.....	49

4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA BACIA DO BARIGÜI	50
4.1.1	Localização	50
4.1.2	Clima	50
4.1.3	Fisiografia	53
4.1.4	Relevo	53
4.1.5	Pedologia	55
4.1.6	Vegetação e uso do solo	58
4.1.7	Rede urbana	58
5	AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA MATÉRIA ORGÂNICA NO LAGO DO PAR- QUE BARIGÜI	61
5.1	MONITORAMENTO	61
5.1.1	Fatores Climatológicos e Caracterização Hidrológica	61
5.1.2	Transparência da Coluna d'Água	64
5.1.3	pH	65
5.1.4	Alcalinidade	66
5.1.5	Carbono Inorgânico Dissolvido	68
5.1.6	Condutividade Elétrica	68
5.1.7	Oxigênio Dissolvido	70
5.1.8	Demanda Bioquímica de Oxigênio	73
5.1.9	Demanda Química de Oxigênio	75
5.1.10	Carbono Orgânico Total, Particulado e Dissolvido	77
5.1.11	Sólidos Totais, Suspensos e Dissolvidos	79
5.1.12	Absorvância	82
5.1.13	Fluorescência	86
5.1.14	Nutrientes	90
5.1.15	Granulometria do Sedimento, Densidade Real dos Grãos e Teor de Umidade	90
5.1.16	Matéria Orgânica no Sedimento	92
5.1.17	Análise de Componentes Principais	92
5.1.18	Resumo dos Parâmetros	96
5.2	MODELAGEM	98
5.2.1	Modelagem Hidrodinâmica	98

5.2.2	Modelagem da Qualidade da Água	107
5.3	SÍNTESE DO CAPÍTULO.....	112
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	115
6.1	QUALIDADE DA ÁGUA DO LAGO	115
6.2	IMPLICAÇÕES SOB O PONTO DE VISTA DA GESTÃO DE RECURSOS HÍ- DRICOS	117
6.3	RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISA	117
	REFERÊNCIAS.....	119
	APÊNDICE A – DADOS DO MONITORAMENTO.....	124
	APÊNDICE B – SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DO MODELO DE BALANÇO DE MASSA.....	126
	APÊNDICE C – CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE AS VARIÁVEIS DO MONITO- RAMENTO.....	129
	APÊNDICE D – DOCUMENTÁRIO FOTOGRÁFICO DAS COLETAS.....	138
	ANEXO A – TERMO DE USO DOS DADOS DO INSTITUTO TECNOLÓGICO SI- MEPAR.....	144
	ANEXO B – MODELOS MATEMÁTICOS PARA QUALIDADE DA ÁGUA	146

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1	EXEMPLOS DE CADEIA ALIFÁTICA E AROMÁTICA.	9
FIGURA 2.2	ESTRUTURA QUÍMICA DA LIGNINA.	9
FIGURA 2.3	FONTES E RESERVATÓRIOS DE MATÉRIA ORGÂNICA EM AMBI- ENTES AQUÁTICOS.	10
FIGURA 2.4	FRAÇÕES DE CARBONO CONSIDERADAS NA ANÁLISE QUANTI- TATIVA DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).	15
FIGURA 3.1	BATIMETRIA E LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES DE MONITORA- MENTO NO LAGO E NO RIO.	26
FIGURA 3.2	SISTEMA DE MODELAGEM DO ECOMSED.	36
FIGURA 3.3	CICLO DO CARBONO EM ÁGUAS NATURAIS APRESENTADO EM CHAPRA (1997), P.527.	40
FIGURA 3.4	DIAGRAMA CONCEITUAL DO MODELO DE BALANÇO DE MASSA PROPOSTO.	40
FIGURA 3.5	DADOS DE ESTADO (CONCENTRAÇÕES) FICTÍCIOS (MEDIDO) E OS RESULTADOS DO AJUSTE DO MODELO (SIMULADO).	46
FIGURA 4.1	LAGO DO PARQUE BARIGÜI.	49
FIGURA 4.2	LOCALIZAÇÃO DA BACIA DO RIO BARIGÜI (ESTADO DO PARANÁ).	51

FIGURA 4.3	HIPSOMETRIA DA BACIA DO RIO BARIGÜI.	54
FIGURA 4.4	DECLIVIDADE DA BACIA DO RIO BARIGÜI.	55
FIGURA 4.5	CLASSES DE SOLOS DA BACIA DO RIO BARIGÜI.	57
FIGURA 4.6	USO DO SOLO DA BACIA DO RIO BARIGÜI.	59
FIGURA 5.1	VARIÁVEIS CLIMATOLÓGICAS E HIDROLÓGICAS DURANTE O PE- RÍODO DE ESTUDO.	62
FIGURA 5.2	CURVAS COTA-VOLUME (A) E COTA-VAZÃO DO VERTEDOR (B) DO LAGO DO PARQUE BARIGÜI.	63
FIGURA 5.3	COMPORTAMENTO HIDROLÓGICO DO LAGO DO PARQUE BARIGÜI.	63
FIGURA 5.4	TURBIDEZ E PROFUNDIDADE DO DISCO DE SECHI DURANTE O PERÍODO DE MONITORAMENTO.	64
FIGURA 5.5	CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE A PROFUNDIDADE DO DISCO DE SECHI E OS PARÂMETROS SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS (A) E DBO (B).	65
FIGURA 5.6	POTENCIAL HIDROGENIÔNICO NAS ESTAÇÕES DO LAGO E DO RIO.	66
FIGURA 5.7	CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE O PH E AS VARIÁVEIS VAZÃO AFLU- ENTE AO RESERVATÓRIO (A) E TEMPERATURA MÉDIA DO AR DAS 48H ANTERIORES À COLETA (B).	66
FIGURA 5.8	CONCENTRAÇÕES DE ALCALINIDADE NAS ESTAÇÕES DO LAGO E DO RIO.	67

FIGURA 5.9 CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE A ALCALINIDADE E OS PARÂMETROS CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (A) E PROPORÇÃO DE MATERIAL AUTÓCTONE/ALÓCTONE (B).	68
FIGURA 5.10 VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.	69
FIGURA 5.11 CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS CONDUTIVIDADE ELÉTRICA, COD, ABSORVÂNCIA UV254, FR E VAZÃO AFLUENTE.	69
FIGURA 5.12 CONCENTRAÇÕES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO NO LAGO E NO RIO.	71
FIGURA 5.13 PERFIS VERTICAIS DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO NA COLUNA D'ÁGUA DURANTE O PERÍODO DE ESTUDO.	71
FIGURA 5.14 RELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS OD, COD, VENTO48H, DBO, DQO E CID.	72
FIGURA 5.15 CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE O OD E OS PARÂMETROS COD (A), CID (B), DBO (C) E DQO (D).	73
FIGURA 5.16 DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO.	74
FIGURA 5.17 CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE A DBO E OS PARÂMETROS COD (A) E FR (B).	75
FIGURA 5.18 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO.	76
FIGURA 5.19 VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DQO, SST, COD E UV254.	76
FIGURA 5.20 CONCENTRAÇÕES DE COT E COD (A) E VALORES MÉDIOS DE COT, COD E COP (B) DURANTE O PERÍODO DE MONITORAMENTO.	77
FIGURA 5.21 Correlação entre os parâmetros COT, COP, STF e SSF e SUVA254.	78

FIGURA 5.22 CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS COD, SUVA ₂₅₄ , DBO E OD.	79
FIGURA 5.23 SÓLIDOS DISSOLVIDOS, SUSPENSOS E TOTAIS.	80
FIGURA 5.24 CORRELAÇÃO ENTRE SÓLIDOS TOTAIS, DQO, COT E COP.	80
FIGURA 5.25 SÓLIDOS TOTAIS, SÓLIDOS TOTAIS FIXOS E SÓLIDOS TOTAIS VO- LÁTEIS.	81
FIGURA 5.26 CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE A ABSORVÂNCIA UV ₂₅₄ E OS PARÂ- METROS VAZÃO AFLUENTE (A), CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (B), FR (C) E DQO (D).	83
FIGURA 5.27 ESPECTROS DE ABSORTIVIDADE DE AMOSTRAS DO LAGO E DO RIO.	84
FIGURA 5.28 ESPECTRO DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA NORMALIZADO PELO COD (EXCITAÇÃO 370 NM).	87
FIGURA 5.29 ESPECTRO DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA NORMALIZADO PELO COD (EXCITAÇÃO 314 NM).	88
FIGURA 5.30 ESPECTRO SINCRONIZADO DE FLUORESCÊNCIA NORMALIZADO PELO COD ($\Delta\lambda=18$ NM).	89
FIGURA 5.31 CLASSIFICAÇÃO DE SEDIMENTOS E SOLOS SEGUNDO A GRANU- LOMETRIA.	91
FIGURA 5.32 CURVA GRANULOMÉTRICA DO SEDIMENTO DA COLETA 3.	92
FIGURA 5.33 CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS LIMNOLÓGICAS E OS COM- PONENTES PRINCIPAIS.	94

FIGURA 5.34 ORDENAÇÃO DAS COLETAS SEGUNDO OS COMPONENTES PRINCIPAIS.	95
FIGURA 5.35 BATIMETRIA PARA A MALHA RETANGULAR REGULAR DE ESPAÇAMENTO 5 METROS.	99
FIGURA 5.36 HISTOGRAMA DA DIREÇÃO DE VENTOS DE PERMANÊNCIA DIÁRIA PARA O PERÍODO DE 03/11/2001 A 13/08/2002.	100
FIGURA 5.37 CAMPO DE VELOCIDADES DEVIDO À FORÇANTE EXTERNA NULA (CENÁRIO A1).	101
FIGURA 5.38 CAMPO DE VELOCIDADES RESULTANTE DA AÇÃO DE VENTO DE MAGNITUDE 2 M S^{-1} E DIREÇÃO OESTE-LESTE (CENÁRIO A2). ...	102
FIGURA 5.39 CAMPO DE VELOCIDADES RESULTANTE DA AÇÃO DE VENTO DE 10 M S^{-1} E DIREÇÃO LESTE-OESTE (CENÁRIO A3).	103
FIGURA 5.40 CAMPO DE VELOCIDADES GERADO DEVIDO ÀS VAZÕES AFLUENTE E EFLUENTE DE $2 \text{ M}^3 \text{ S}^{-1}$ (CENÁRIO A4).	104
FIGURA 5.41 CAMPO DE VELOCIDADES GERADO DEVIDO ÀS VAZÕES MÁXIMAS DE ENTRADA E SAÍDA NO LAGO (CENÁRIO A5).	105
FIGURA 5.42 CAMPO DE VELOCIDADES PREDOMINANTE NO LAGO DO PARQUE BARIGÜI (CENÁRIO A6).	106
FIGURA 5.43 CONCENTRAÇÕES DE CID E COT NO RIO COMO DADOS DE ENTRADA DO MODELO DE BALANÇO DE MASSA.	108
FIGURA 5.44 PARÂMETROS DO MODELO IDENTIFICADOS NA SIMULAÇÃO DE BALANÇO DE MASSA.	109

FIGURA 5.45 RESULTADO DA MODELAGEM DO BALANÇO DE MASSA PARA A MATÉRIA ORGÂNICA NO LAGO.	110
FIGURA 5.46 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO BALANÇO DE MASSA CONSI- DERANDO A CONCENTRAÇÃO DECRESCENTE DE COT NO SEDIMENTO.	111
FIGURA 5.47 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO BALANÇO DE MASSA PARA O AJUSTE LINEAR DOS DADOS DE ENTRADA PARA UM PERÍODO DE 360 DIAS.	111
FIGURA B.1 IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO SISTEMA.MDL NO SIMULINK/MATLAB.	128

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1	PARÂMETROS ANALISADOS NO PERÍODO DE MONITORAMENTO.	25
TABELA 3.2	ARQUIVOS DE DADOS DE ENTRADA E SAÍDA DO MODELO HIDRODINÂMICO ECOMSED.	38
TABELA 3.3	PROCESSOS DA DINÂMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA REPRESENTADOS PELAS TAXAS DE REAÇÃO ENTRE OS COMPARTIMENTOS DO MODELO.	41
TABELA 4.1	CLASSES DE SOLOS NA BACIA DO RIO BARIGÜI.	56
TABELA 5.1	VARIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO (MG L^{-1}) E DE GRAU DE SATURAÇÃO (%) DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO DURANTE O PERÍODO DE MONITORAMENTO.	70
TABELA 5.2	CONCENTRAÇÕES DE COP (MG L^{-1}) E PROPORÇÃO EM RELAÇÃO AO CARBONO ORGÂNICO TOTAL (%)	78
TABELA 5.3	ABSORVÂNCIA UV_{254} (U.A.).	82
TABELA 5.4	ABSORTIVIDADE SUVA_{254} ($\text{L MG}^{-1} \text{M}^{-1}$).	85
TABELA 5.5	RAZÃO A_{285}/COD (G L^{-1}).	85
TABELA 5.6	RAZÃO E4/E6.	86
TABELA 5.7	RAZÃO DE FLUORESCÊNCIA (FR).	88

TABELA 5.8	CONCENTRAÇÕES DE NITROGÊNIO E FÓSFORO NO LAGO DO PARQUE BARIGÜI.	90
TABELA 5.9	CONTEÚDO DE CARBONO ORGÂNICO NO SEDIMENTO.	92
TABELA 5.10	CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS AVALIADAS E OS COMPONENTES PRINCIPAIS 1 E 2.	94
TABELA 5.11	RESUMO DOS PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA ANALISADOS DURANTE O PERÍODO DE MONITORAMENTO.	97
TABELA 5.12	PARÂMETROS DE SIMULAÇÃO UTILIZADOS NA MODELAGEM HIDRODINÂMICA COM O ECOMSED.	100
TABELA 5.13	CENÁRIOS DE SIMULAÇÃO HIDRODINÂMICA.	101

LISTA DE SIGLAS

IAP	Instituto Ambiental do Paraná
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
OD	Oxigênio Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
MON	Matéria orgânica de origem natural
MOR	Matéria Orgânica Refratária
SH	Substâncias Húmicas
MORP	Matéria Orgânica Refratária Pedogênica
MORA	Matéria Orgânica Refratária Aquogênica
DBO _C	Demanda Bioquímica Carbonácea de Oxigênio
DBO _N	Demanda Bioquímica Nitrogenácea de Oxigênio
DBO _u	Demanda Última de Oxigênio
CT	Carbono Total
CID	Carbono Inorgânico Dissolvido
pH	Potencial Hidrogeniônico
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COP	Carbono Orgânico Particulado
CONV	Carbono Orgânico Não-Volátil
COV	Carbono Orgânico Purgável ou Volátil
UV/Vis	Regiões do Ultravioleta e Visível
UV ₂₅₄	Absorvância em $\lambda = 254$ nm
SUVA ₂₈₅	Absortividade em $\lambda = 285$ nm
CEPPA	Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos
ACP	Análise de Componentes Principais
CP	Componente Principal
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas

LISTA DE SÍMBOLOS

Al^{3+}	Íon alumínio
Fe^{3+}	Íon ferro
$CaCO_3$	Carbonato de Cálcio
$C_6H_{12}O_6$	Glicose
$Cr_2O_7^{-2}$	Íon dicromato
Cr^{+3}	Íon crômico
Ag_2SO_4	Sulfato de prata
$HgSO_4$	Sulfato de mercúrio
CO_2	Dióxido de Carbono ou Gás Carbônico
λ	Comprimento de onda
Q_a	Vazão afluyente ao lago
Q_v	Vazão vertida ou efluente ao lago
$\frac{\delta V}{\delta t}$	Vazão armazenada no intervalo de tempo considerado
r	Coefficiente de correlação de Pearson
σ	Coordenada vertical Sigma
V	Volume do lago
C_i	Concentração do componente i
t	Tempo
Q	Vazão volumétrica
$C_{i,n}$	Concentração influente do componente i
k_{mn}	Taxa de reação do componente m em n
k_{nm}	Taxa de reação do componente n em m
k_{kj}	Taxa de sedimentação do componente k
k_{jk}	Taxa de ressuspensão do componente j
$\dot{\mathbf{x}}(t)$	Derivada temporal do vetor $\mathbf{x}(t)$
$\mathbf{x}(t)$	Vetor de estado de dimensão (n x 1) para um sistema de ordem n)
$\mathbf{u}(t)$	Vetor de entrada de dimensão (r x 1) compostos pelos sinais de entrada do sistema
$\mathbf{y}(t)$	Vetor de saída de dimensão (p x 1) composto pelos sinais de saída definidos
\mathbf{A}	Matriz (n x n) do sistema

- B** Matriz de entrada ($n \times r$)
- C** Matriz de saída ($p \times n$)
- D** Matriz de ordem ($p \times r$) que representa a união direta entre as entradas e saídas do sistema

RESUMO

Esta pesquisa centrou-se na investigação da interação rio-lago-rio do lago do Parque Barigüi em Curitiba, destacando a influência das diversas etapas do ciclo da matéria orgânica em ambientes com estas características em uma bacia tipicamente urbana, mas com forte influência de atividades rural e industrial. Mais especificamente, propôs-se a modelagem hidrodinâmica, o monitoramento de distintas variáveis e o desenvolvimento de um modelo unidimensional para avaliação dos mecanismos de transporte de matéria orgânica. Adicionalmente, a análise de componentes principais como proposta metodológica para avaliação da qualidade da água do lago. Os resultados evidenciaram a pouca circulação existente no lago, a sensibilidade de forçantes externas (vento), a significativa sedimentação, a pouca ressuspensão do sedimento para a coluna d'água, a instabilidade dos parâmetros convencionais e importância de se analisar diferentes parâmetros de qualidade da água na gestão de bacias urbanas.

Palavras-chave: Modelagem Matemática, Qualidade da Água, Matéria Orgânica, Sedimento, Lago Raso.

ABSTRACT

This study focus on the evaluation of river-lake-river interaction of the lake of Barigüi Park in Curitiba, highlighting the influence of the different stages of the cycle of organic matter in environments thus is a special watershed typically urban, but with strong agricultural and industrial influence. More specifically, it is considered hydrodynamics modeling, water quality monitoring and the development of a 1D model for evaluation of the organic matter transport mechanisms. Additionally, it is used the Principal Component Analysis (PCA) as a proposal of a methodological evaluation of the water quality in the lake. The results evidenced weak circulation, sensitivity to external forces (wind), significant sedimentation, little resuspension of the sediment, instability of conventional parameters for water quality analysis and the importance of analyzing additional water quality parameters for urban basins management.

Key-words: Mathematical Modeling, Water Quality, Organic Matter, Sediment, Shallow Lake.

1 INTRODUÇÃO

A humanidade sempre procurou viver próxima aos corpos d'água. A maioria das grandes cidades foi desenvolvida próxima a rios. Além de serem fonte de água potável, colaboram com o desenvolvimento por meio da navegação. São também fontes de recursos para outros usos necessários ao desenvolvimento da atividade humana, como o consumo de água para agricultura, indústria e geração de energia. Todos estes usos geram poluição, e os corpos d'água são responsáveis por receber e 'decompor' grande parte deste passivo.

O estudo da poluição e da degradação da qualidade da água não depende apenas do estudo do aumento da poluição, causado pelo desenvolvimento do homem e de suas atividades, mas também da complexidade de suas fontes poluidoras. Antes do desenvolvimento industrial em larga escala, a principal fonte de poluição eram os esgotos domésticos. A degradação da qualidade da água devido à essa fonte tinha, em geral, caráter local e não excediam a capacidade de suporte do meio que as recebiam.

Com a diversificação das atividades poluidoras, novos problemas de qualidade da água foram surgindo, antes mesmo de se encontrar soluções para os problemas anteriores. Problemas cada vez mais complexos, como a poluição difusa, a acidificação dos corpos d'água e as mudanças climáticas, apresentam-se como um desafio à manutenção da qualidade dos corpos d'águas e das condições de vida.

Quando se estuda um lago ou um reservatório, não se pode esquecer que é um sistema aberto, que troca matéria e energia com o meio ambiente (JØRGENSEN; VOLLENWEIDER, 1989). Desta forma, este ecossistema sofrerá influência da dinâmica da bacia hidrográfica na qual está inserido, assim como exercerá modificações físicas, químicas e biológicas sobre ela. A intensidade e abrangência dessas alterações, que podem ser quantitativas e qualitativas, irão depender, principalmente, do uso e ocupação do solo e dos usos da água da bacia.

A avaliação da qualidade da água de um reservatório urbano, o lago do Parque Barigüi por exemplo, foi realizada de forma sistêmica, considerando os usos principais do corpo d'água e a influência da bacia hidrográfica e das atividades ali desenvolvidas na qualidade da água. Para conhecer o lago e o seu funcionamento, este estudo propôs a utilização da modelagem matemática como ferramenta de avaliação que, em conjunto com o monitoramento de parâmetros

de qualidade da água, foi capaz de auxiliar o entendimento dos processos de troca de matéria e energia que ocorrem na estrutura física do reservatório.

1.1 EVIDÊNCIAS DE INTERESSE

O lago do Parque Barigüi está localizado em um dos maiores e mais freqüentados parques da cidade de Curitiba, estado do Paraná. Com uma área superficial de aproximadamente 270 mil m², este lago possui grande importância paisagística e de recreação, além de fazer parte do habitat de diversas aves e outros animais que vivem na mata nativa existente ao seu redor.

Nos últimos anos, porém, o lago tem sido alvo de atenção da população por apresentar sintomas de degradação da qualidade da água. Têm sido divulgados pela mídia alertas sobre problemas como assoreamento e mortandade de peixes. São também freqüentes as reclamações pelos freqüentadores do parque do ‘mau cheiro’ exalado pelo lago especialmente nos dias mais quentes (GAZETA DO POVO, 2005). Estes problemas têm resultado em intervenções na estrutura física do lago, a mais recente tendo ocorrido no segundo semestre de 2004, com a recuperação de ilhas e a realização de dragagem para rebaixamento do leito do lago.

A qualidade da água do Rio Barigüi tem sido avaliada desde 1991 pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP), em 6 estações de monitoramento, três delas localizadas à montante do Parque Barigüi (SITA, 2001). O IAP também verifica, desde 1999, a qualidade da água do lago por meio do programa de “Monitoramento da Qualidade das Águas dos Reservatórios do Estado do Paraná” (IAP, 2004). De acordo com a classificação do IAP, o nível de comprometimento atual do lago corresponde a criticamente degradado a poluído, devido ao grande aporte de matéria orgânica e nutrientes, tendência à eutrofização e à depleção crítica dos níveis de oxigênio dissolvido na coluna d’água, além da alta turbidez biogênica. No biênio 2001/2002, o lago do Parque Barigüi esteve classificado como muito poluído.

Embora exista o monitoramento da qualidade da água, este não é realizado de maneira contínua, o que resulta em uma série de dados de monitoramento incompleta. Conforme Vasconcelos Neto (2003) comprovou, apenas a estação de monitoramento localizada mais a jusante do Rio Barigüi, na Cidade Industrial de Curitiba, possuía uma série contínua de dados. Além de não ser contínuo, o monitoramento do rio e do lago não é realizado de forma concomitante, ou em períodos semelhantes, impossibilitando uma análise sobre a interação entre as duas fases do corpo d’água por meio dos dados históricos. Este tipo de análise é também impossibilitado devido à ausência de informações sobre níveis e vazões nas estações de monitoramento (dados de quantidade).

Portanto, entender a troca de matéria e energia entre o rio e o lago, e o comportamento físico, químico e biológico é essencial para uma investigação mais profunda sobre as causas da degradação da qualidade da água do lago do Parque Barigüi. O enfoque desta pesquisa está voltado para a dinâmica da matéria orgânica, representado pelo parâmetro carbono orgânico total. Este parâmetro foi escolhido devido ao carbono ser o nutriente mais abundante no meio ambiente, estando envolvido na maioria dos problemas de poluição de corpos d'água, como depleção dos níveis de oxigênio, assoreamento, aumento da turbidez, transporte de substâncias tóxicas, acidificação, entre outros.

Uma motivação adicional a este trabalho fundamentou-se nos resultados do diagnóstico ambiental no trecho do Rio Barigüi a montante do lago do Parque, proposto por Vasconcelos Neto (2003), que evidenciou não só a instabilidade dos parâmetros OD e DBO em seu monitoramento, como também a dificuldade de representar matematicamente a inserção do lago em seu experimento computacional.

Cumprir destacar, que o estudo da dinâmica da matéria orgânica em águas naturais é ainda um tema de pesquisa em desenvolvimento. Devido à dificuldade que existia em se medir este parâmetro, apenas recentemente o carbono orgânico tem sido considerado como variável principal nos modelos de qualidade da água (CHAPRA, 1999). Portanto, o estudo da matéria orgânica por meio do parâmetro carbono total e suas frações teve o intuito de compreender os fatores que influenciam na qualidade da água no lago, e quais os processos que contribuem para a degradação da qualidade da água.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste estudo foi avaliar a qualidade da água do lago do Parque Barigüi por meio de monitoramento e modelagem matemática. Este objetivo fez parte das metas do projeto “Avaliação de Benefício-Custo de Medidas de Controle de Cheias e Despoluição Urbana – Estudo de Caso da Bacia do Rio Barigüi” (Projeto Barigüi), que permitiu o aporte de recursos para o desenvolvimento desta pesquisa (DHS, 2005).

Pretendeu-se atender à etapa de “Caracterização de Modelos Matemáticos de Qualidade da Água em Reservatórios” da MF6, consolidando com isso as atividades experimentais de fenômenos básicos em mecânica dos fluidos com base na teoria de difusão e dispersão em meios aquáticos. O estudo da modelagem matemática da qualidade da água contemplou duas abordagens, a circulação do lago (modelagem hidrodinâmica) e o modelo de qualidade da água propriamente dito, através de balanço de massa, com enfoque na dinâmica da matéria orgânica no ecossistema aquático.

A expectativa foi, a partir desse estudo, desenvolver uma linha de pesquisa que produza instrumentos conceituais de representação da realidade física dos processos de poluição. Para isso, os objetivos específicos deste trabalho, e, conseqüentemente, as principais contribuições desta pesquisa foram:

1. a caracterização ambiental do lago;
2. a avaliação dos mecanismos de circulação (características físicas); e
3. a identificação da dinâmica da matéria orgânica no ecossistema.

Deve ser salientado que o enfoque científico aqui indicado possui caráter inovador em termos de literatura nacional, pois aborda um procedimento de avaliação quantitativa e qualitativa de matéria orgânica pouco utilizado em pesquisas similares.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação teve como objetivo realizar uma avaliação ambiental com o uso de ferramentas de modelagem matemática capazes de descrever, de maneira simplificada, os principais processos envolvidos na degradação da qualidade da água do lago do Parque Barigüi. Um número cada vez maior de modelos matemáticos tem sido desenvolvido e utilizado para avaliação, controle e gerenciamento da qualidade da água em diversos tipos de corpos d'água. Uma revisão completa sobre os modelos matemáticos para qualidade da água foi realizada pela autora em trabalho anterior (VILLA, 2003).

Como revisão bibliográfica complementar para o desenvolvimento deste trabalho, o Capítulo 2 apresenta uma descrição da presença da matéria orgânica está presente nos corpos d'água, da interação com outros componentes presentes no ecossistema, e apresenta, também, métodos tradicionais e atuais para quantificação e caracterização da matéria orgânica em águas naturais.

O Capítulo 3 apresenta os métodos e as ferramentas utilizadas no monitoramento e no desenvolvimento do modelo para avaliação da qualidade da água.

No Capítulo 4 é apresentada a descrição da bacia do Rio Barigüi desenvolvida pelo Projeto Barigüi.

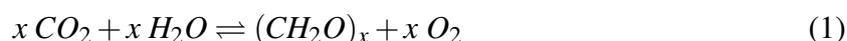
No Capítulo 5 são apresentados os resultados do monitoramento, do modelo hidrodinâmico e de balanço de massa de carbono no lago, onde também foi feita uma análise crítica com base em estudos de outros autores, priorizando uma visão sistêmica. Objetivou-se desta

maneira apresentar os pontos fortes e fracos de cada estratégia de avaliação (monitoramento, modelagem hidrodinâmica e de qualidade da água).

O Capítulo 6 apresenta as conclusões e recomendações para pesquisas futuras.

2 POLUIÇÃO POR MATÉRIA ORGÂNICA

A vida do planeta está ligada diretamente aos fluxos de matéria e energia. A biosfera pode ser vista como um grande ciclo de nascimento e morte movido pela energia solar, onde seres autótrofos respondem pela síntese de matéria orgânica e microconsumidores heterótrofos por sua decomposição. Uma vez que estes recursos são finitos, toda a vida depende do equilíbrio deste ciclo. Desta forma, todos os problemas ambientais estão diretamente ligados com o ciclo natural da produção e decomposição de matéria orgânica. Este ciclo pode ser representado simplificadaamente pela seguinte expressão (RECKHOW; CHAPRA, 1999; CHAPRA, 1999; BRAGA, 2002; BROWN, 2003):



A matéria orgânica é basicamente formada por compostos constituídos de carbono. Originalmente provenientes de organismos vivos, a matéria orgânica ou compostos orgânicos podem ser também sintetizados (BRAGA, 2002; BROWN, 2003; MANAHAN, 1991). Podemos classificá-la, portanto, em natural ou sintética. A matéria orgânica de origem natural é composta por uma complexa mistura de substâncias, formadas especialmente por proteínas, lipídios, carboidratos e ligninas, que são os componentes básicos dos organismos vivos. A composição desta mistura é extremamente dependente de sua origem no meio ambiente (HEM, 2001; NEWCOMBE, 1997).

A presença dos compostos orgânicos nos corpos d'água merecem especial atenção devido à sua interação com outras substâncias, que poderá influenciar em diversos aspectos do ecossistema (HEM, 2001; OUYANG, 2003):

- Acidez de águas naturais, por meio de ácidos orgânicos;
- Atividade biológica, por meio da absorção de luz;
- Química da água, por meio da complexação de metais e produção de compostos tóxicos pela interação com outras substâncias;
- Disponibilidade de nutrientes, pela formação de compostos orgânicos;

- Solubilidade e toxicidade de contaminantes.

Quando se trata da avaliação da matéria orgânica na água, os parâmetros mais utilizados são a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e a Demanda Química de Oxigênio (DQO). A DBO e a DQO quantificam o efeito principal dos compostos orgânicos no ambiente aquático, que é o consumo de oxigênio dissolvido (OD) pela oxidação da matéria orgânica, sendo que este é um importante determinante da saúde de um ambiente aquático (USEPA, 1985; CHAPRA, 1999).

Como alternativa aos parâmetros DBO e DQO, foi proposto na década de 1970 o parâmetro Carbono Orgânico Total (COT). A análise de COT fornece a concentração total de carbono orgânico de uma amostra de água natural ou efluente líquido. O COT é considerado um parâmetro direto, pois teoricamente abrange todos os componentes orgânicos de uma amostra, independente de seu estado de oxidação. Além disso, não mede outros compostos ligados à matéria orgânica, tais como nutrientes e hidrogênio, e compostos inorgânicos que podem contribuir para a demanda de oxigênio nas análises de DBO e DQO (THOMAS, 1999; APHA, 1999).

Em muitas situações, além de conhecer a concentração de carbono orgânico em um corpo d'água, é interessante conhecer o grau de estabilidade ou estado de oxidação da matéria orgânica e a origem ou matriz orgânica dos componentes avaliados. Surge aí a necessidade de utilização de parâmetros adicionais para a caracterização. Exemplos destes parâmetros são a Absorvância em Ultravioleta e a Fluorescência.

2.1 MATÉRIA ORGÂNICA NOS CORPOS D'ÁGUA

Todas os corpos d'água naturais contêm matéria orgânica. Este fato deve-se principalmente à troca de matéria e energia na bacia hidrográfica por meio do ciclo hidrológico (poluição difusa) e pela ação antrópica direta (poluição pontual), como despejos de poluentes. Além das fontes alóctones, fontes de matéria orgânica autóctones podem ser relevantes em alguns ecossistemas. A produção de matéria orgânica pela biota aquática e a ressuspensão do sedimento podem representar importantes fontes de matéria orgânica ao sistema.

A matéria orgânica de origem natural (MON) tem sido foco de diversos estudos em ambientes aquáticos devido à sua atuação como tampões em águas com baixos teores de alcalinidade, no transporte e degradação de substâncias orgânicas e/ou inorgânicas vitais e tóxicas ao sistema, na mobilização e transporte de espécies hidrofóbicas, metais pesados e radionuclídeos (OLIVEIRA, 2005). A MON pode ser dividida em duas grandes categorias (ZUMSTEIN; BUFFLE, 1989):

- **Matéria Orgânica Lábil ou Ativa:** é formada pela fração da matéria orgânica que pode ser ativamente utilizada e transformada por organismos vivos. Geralmente são compostos bem definidos bioquimicamente, como polissacarídeos, proteínas, peptídeos e lipídios; e
- **Matéria Orgânica Refratária (MOR):** é formada por compostos que sofreram decomposição e estão estáveis.

As substâncias húmicas (SH) compõem cerca de 70-80% da MON. Representam um grupo de compostos orgânicos com propriedades polieletrólíticas e resistência à degradação em ambientes aquáticos (ARTINGER, 2000). São substâncias heterogêneas, de coloração amarela a preta, formadas pela transformação de biomoléculas durante o processo de decomposição de resíduos vegetais e animais presentes no ambiente. São as responsáveis pela formação dos trihalometanos durante o processo de tratamento de água (cloração), e pelo transporte e destinação de substâncias orgânicas e inorgânicas por meio de reações de partição/adsorção, reações catalíticas e fotolíticas (APHA, 1999; ARTINGER, 2000).

Considerando apenas a presença de MON em um ecossistema aquático, as substâncias húmicas também são denominadas de MOR (ARTINGER, 2000). A MOR pode ser dividida em duas classes (ZUMSTEIN; BUFFLE, 1989):

- **Matéria orgânica refratária pedogênica (MORP):** caracteriza-se pela estrutura química com um grupo funcional aromático. Geralmente tem origem no solo;
- **Matéria orgânica refratária aquogênica (MORA):** caracteriza-se pela estrutura química com uma cadeia alifática. Origina-se da biota aquática (produtividade primária).

As duas classes diferem-se em sua estrutura química, sendo que a MORP é essencialmente aromática, enquanto que a MORA alifática. Estruturas aromáticas são aquelas que contêm o hidrocarboneto benzeno (anel benzênico), enquanto que estruturas alifáticas não contêm o anel benzênico e não são cíclicas. Os compostos alifáticos são geralmente de origem aquogênica, podendo, no entanto, incluir uma pequena fração de polissacarídeos e proteínas de origem pedogênica (BROWN, 2003). A proporção entre MORP e MORA é variável e depende das características do sistema (ZUMSTEIN; BUFFLE, 1989).

A Figura 2.1 ilustra um exemplo de aminoácidos de cadeia alifática (lisina) e cíclica (tirosina). Possuindo apenas um anel benzênico, a tirosina (MORA) apresenta baixa absorvância e fluorescência. Compostos com maior aromaticidade absorvem luz ultravioleta e emitem parte de sua energia como fluorescência, como é o caso na lignina, substância que compõe os tecidos vegetais apresentada pela Figura 2.2 (BROWN, 2003; PEURAVUORI, 2002).

FIGURA 2.1: EXEMPLOS DE CADEIA ALIFÁTICA E AROMÁTICA.

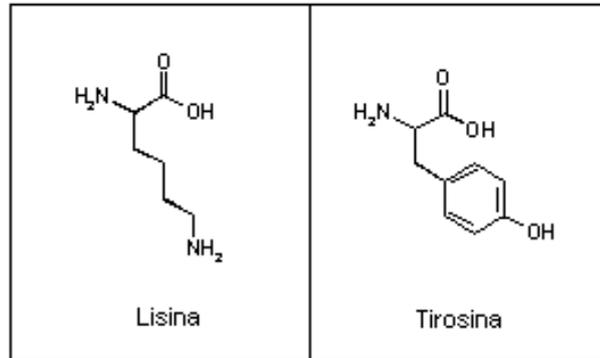
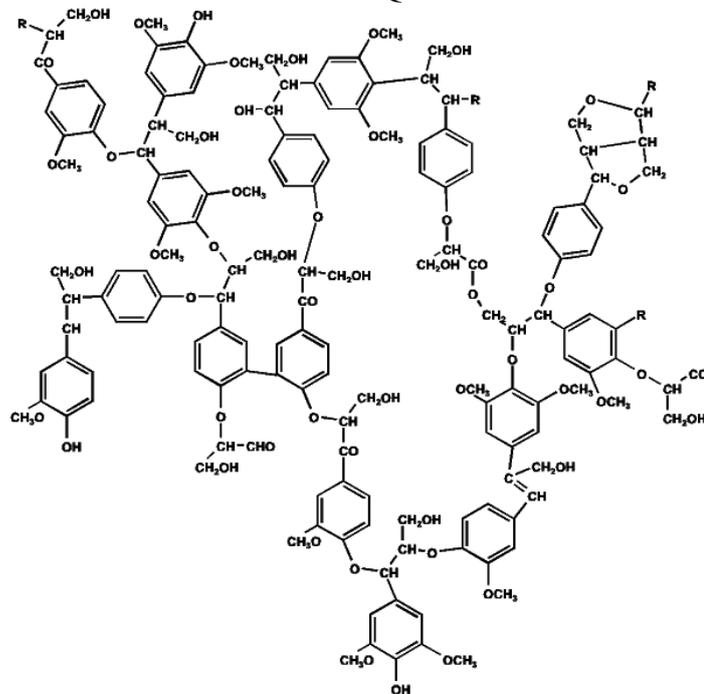


FIGURA 2.2: ESTRUTURA QUÍMICA DA LIGNINA.



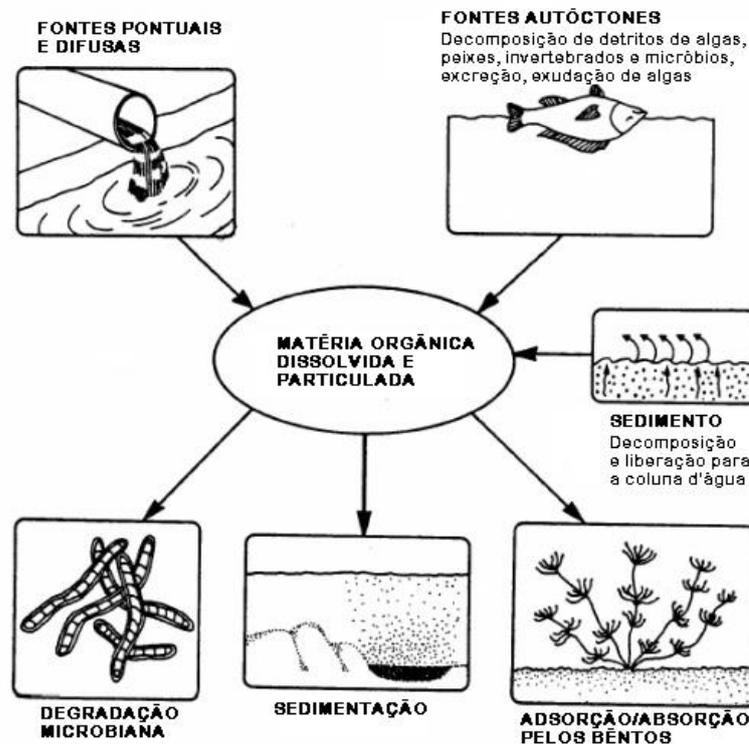
Estas propriedades da matéria orgânica natural são utilizadas para a caracterização de sua composição e suas fontes, conforme será mostrado na Seção 2.3.

2.1.1 Dinâmica da Matéria Orgânica em Águas Naturais

A dinâmica da matéria orgânica em ecossistemas aquáticos é determinada por diversos processos físicos, químicos e biológicos. Conhecer esta dinâmica é importante pois estes processos estão intrinsicamente ligados com a fonte e destinação da matéria orgânica, e também interagem com outros parâmetros de qualidade da água.

A Figura 2.3 apresenta uma síntese dos principais ‘reservatórios’ de matéria orgânica em corpos d’água. A matéria orgânica é encontrada sob a forma de carbono orgânico dissolvido, carbono inorgânico dissolvido, carbono orgânico particulado, nos sedimentos e na biota aquática. O ciclo da matéria orgânica em ecossistemas aquáticos podem ser definidos pelos principais processos físicos, químicos e biológicos apresentados a seguir, conforme proposto por Sommer (2005) e USEPA (1985).

FIGURA 2.3: FONTES E RESERVATÓRIOS DE MATÉRIA ORGÂNICA EM AMBIENTES AQUÁTICOS.



Fonte: USEPA (1985).

1. Processos Físicos

- **Fragmentação mecânica:** fragmentação por forças mecânicas, como aquelas exercidas pela ação de ondas, vento ou mesmo pela ação antrópica.
- **Sedimentação e ressuspensão:** os fragmentos de matéria orgânica, detritos e algas são mantidos em suspensão pela turbulência, mas devido à ação da gravidade, irão assentar no fundo em períodos de estratificação. A ressuspensão de sedimentos depositados no fundo, sejam orgânicos ou inorgânicos, geralmente ocorre devido à turbulência, e dependerá da morfologia do corpo d’água, das condições meteorológicas e do tamanho das partículas.

2. Processos químicos

- **Floculação:** a floculação da matéria orgânica dissolvida ou coloidal ocorre quando esta entra em contato com íons altamente carregados tais como o Al^{3+} ou o Fe^{3+} , que agem como coagulantes. Os flocos formados são depositados no sedimento de fundo.
- **Adsorção:** compostos orgânicos como aminoácidos, ácidos graxos e substâncias húmicas podem ser removidos da coluna d'água por meio da adsorção à carbonato de cálcio (CaCO_3) ou à partículas de argila.
- **Precipitação:** substâncias dissolvidas podem ser convertidas em formas insolúveis por meios físicos, químicos ou biológicos. Isto ocorre, por exemplo, com o carbono inorgânico no processo de fotossíntese.
- **Difusão:** é o movimento passivo de componentes dissolvidos e coloidais de uma região de maior para uma de menor concentração. As taxas de difusão são maiores quanto maior for a diferença de concentração existente.
- **Fotólise:** é a degradação do carbono orgânico dissolvido pela luz solar, resultando em componentes mais biodisponíveis.
- **Hidrólise:** é a quebra de moléculas de carbono orgânico em duas partes, pela adição de uma molécula de água.

3. Processos biológicos

- **Exudação:** durante a fotossíntese e o crescimento ativo de plantas aquáticas, e em particular algas, são secretados compostos orgânicos dissolvidos.
- **Autólise:** uma quantidade significativa de matéria orgânica dissolvida é liberada na quebra de células de plantas e animais quando estes morrem.
- **Excreção:** substâncias orgânicas e inorgânicas são expelidas pelos organismos aquáticos.
- **Consumo por animais:** as comunidades aquáticas podem ser divididas em consumidores primários, secundários ou produtores. O carbono 'armazenado' nesta biota é liberado pela excreção e finalmente pela morte dos organismos.
- **Decomposição:** é a redução de componentes orgânicos de alto peso molecular em componentes orgânicos de peso molecular cada vez menor. Por meio de mecanismos enzimáticos, conduz à transformação final destes substratos orgânicos em blocos inorgânicos. Pode ser realizada por organismos aeróbios, anaeróbios ou facultativos.

2.2 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO

Nesta seção será feita uma breve apresentação dos parâmetros mais utilizados na determinação quantitativa de carbono orgânico em ecossistemas aquáticos, que são: Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COT).

2.2.1 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

O principal efeito ecológico da poluição orgânica em um corpo d'água é o decréscimo dos teores de oxigênio dissolvido. Em ecossistemas naturais, a presença de um alto teor de matéria orgânica pode induzir à completa extinção do oxigênio na água, provocando o desaparecimento de peixes e outras formas de vida aquática. Elevadas concentrações de matéria orgânica pode também resultar em um incremento da micro-flora e interferir no equilíbrio da vida aquática, além de causar prejuízos à potabilidade e ao tratamento das águas (DERÍSIO, 1992).

A DBO surgiu com o objetivo de quantificar a potencialidade de um determinado despejo em causar impacto em um corpo d'água, em termos de consumo de oxigênio. Teoricamente, essa quantificação poderia ser realizada por meio de cálculos estequiométricos, tendo como base as reações de oxidação da matéria orgânica. Assim, tomando-se como base a Equação 1 e tendo a glicose ($C_6H_{12}O_6$) como representação da matéria orgânica, seria possível determinar estequiometricamente a quantidade de oxigênio consumida no processo de oxidação.

No entanto, devido à grande complexidade da matéria orgânica presente nos efluentes líquidos e corpos d'água, torna-se muito difícil quantificar por meio de equações teóricas a demanda de oxigênio. Como solução à esta questão, foi desenvolvido o conceito da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). O princípio da DBO baseia-se na quantificação do oxigênio dissolvido consumido por microorganismos aquáticos (geralmente bactérias) para metabolizar a matéria orgânica biodegradável, oxidar o nitrogênio reduzido (nitrogênio orgânico e amônia) e espécies minerais reduzidas tais como íons de ferro (USEPA, 1985).

Em geral, desconsiderando as concentrações de minerais reduzidos presentes, a DBO pode ser dividida em duas frações: aquela provocada pela matéria orgânica carbonácea (DBO_C), e aquela decorrente da matéria nitrogenada (DBO_N). As duas demandas podem ocorrer simultaneamente ou em dois estágios; em geral, em efluentes domésticos, a DBO_C ocorre anteriormente à DBO_N , além desta primeira ser a fração predominante nesta situação.

A estabilização completa da matéria orgânica pode exigir um grande período de tempo, conforme a origem da matéria orgânica. O consumo de oxigênio necessário para que isto aconteça corresponde à Demanda Última de Oxigênio (DBO_u). Entretanto, para evitar que o teste de laboratório fique inviável, convencionou-se um período de análise e uma temperatura de incubação.

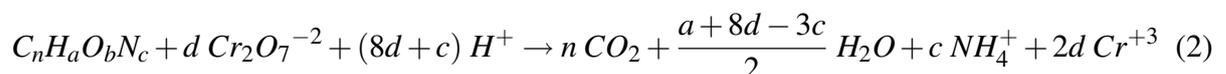
Simplificadamente, o método consiste na incubação de uma amostra à 20°C por cinco dias, fazendo a medição da concentração de OD no início e no fim da incubação. A DBO é computada pela diferença entre as concentrações iniciais e finais de OD, e é também expressa como $DBO_{5,20}$. A medida de OD pode ser realizada de diversas maneiras, e os métodos de incubação variam de acordo com a amostra a ser analisada.

As concentrações de OD podem ser obtidas por meio dos seguintes métodos (APHA, 1999): método iodométrico ou de Winkler, método do permanganato de potássio, método eletrolítico e método respirométrico.

Muitos fatores podem influenciar a precisão da determinação de DBO, como a proporção entre orgânicos solúveis e particulados, entre sólidos suspensos e sedimentáveis, oxidação de íons de ferro, de componentes sulfatados e de formas reduzidas de nitrogênio (nitrogênio orgânico e amônia) (APHA, 1999). A intensidade da demanda nitrogenácea durante o período de incubação de 5 dias do teste convencional irá depender da concentração e do tipo de microorganismos capazes de realizar esta oxidação. Em alguns casos recomenda-se o uso de agentes inibidores da nitrificação, como a azida. Outras modificações usuais e os respectivos interferentes são a adição de permanganato (ferrosos) e floculação por sulfato de alumínio (sólidos).

2.2.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Segundo APHA (1999), a Demanda Química de Oxigênio é definida como a quantidade de um oxidante específico que reage com uma amostra, sob determinadas condições. A quantidade de oxidante consumido é expressa em termos de oxigênio equivalente. O íon dicromato ($Cr_2O_7^{-2}$) é o oxidante utilizado em todos os métodos de determinação da DQO, devido ao seu poder de oxidação superior, a sua aplicabilidade para uma grande variedade de amostras e à facilidade de manipulação. A principal reação resultante da utilização do dicromato como agente oxidante está representada pela Equação 2. A forma reduzida do íon dicromato resultante da oxidação da matéria orgânica é o íon crômico (Cr^{+3}).



Tanto os componentes orgânicos quanto os inorgânicos serão oxidados, mas na maioria dos casos os componentes orgânicos são predominantes e de maior interesse. Se é desejado avaliar apenas a fração orgânica ou inorgânica da DQO, procedimentos adicionais devem ser realizados para que se possa distinguir uma fração da outra.

A DQO é geralmente utilizada como uma medida indireta de poluentes em efluentes líquidos e águas naturais. O teste não é afetado pela nitrificação, dando uma indicação da oxidação apenas da matéria orgânica carbonácea. A oxidação dos compostos orgânicos por meio do método do refluxo do dicromato é de 95 a 100% do valor teórico. Alguns compostos resistem à oxidação; outros são oxidados de acordo com o grau em que permanecem em contato com o oxidante (SALDANHA, 2004).

Os compostos alifáticos de cadeia linear voláteis, por estarem presentes do espaço de vapor e não entrarem em contato com o líquido da reação, não são oxidados apreciavelmente. A adição de sulfato de prata (Ag_2SO_4) como catalisador faz com que estes compostos sejam oxidados mais efetivamente. No entanto, o sulfato de prata pode reagir com cloretos, brometos e iodetos formando precipitados que serão oxidados apenas parcialmente. As dificuldades causadas pela presença desses compostos pode ser eliminada, mas não totalmente, pela adição de sulfato de mercúrio (HgSO_4) (SALDANHA, 2004).

A amônia e seus derivados, encontrada em efluentes ou geradas a partir de matéria orgânica nitrogenada, não são oxidadas. No entanto, o cloro elementar reage com estes componentes, e correção para este interferente é difícil. O nitrito exerce uma pequena DQO, mas como as concentrações de nitrito em águas geralmente são baixas, esta interferência é considerada insignificante e usualmente é ignorada (SALDANHA, 2004).

Espécies reduzidas de compostos inorgânicos, tais como o íons de ferro, manganês e sulfetos, são oxidados nas condições de análise. Para amostras contendo níveis significativos dessas espécies, estas devem ser consideradas no cálculo da DQO, fazendo-se a correção por meio de relações estequiométricas a partir das concentrações iniciais conhecidas. A análise de DQO gera resíduos tóxicos de mercúrio, cromo hexavalente, ácido sulfúrico, prata e ácidos.

2.2.3 Carbono Orgânico Total (COT)

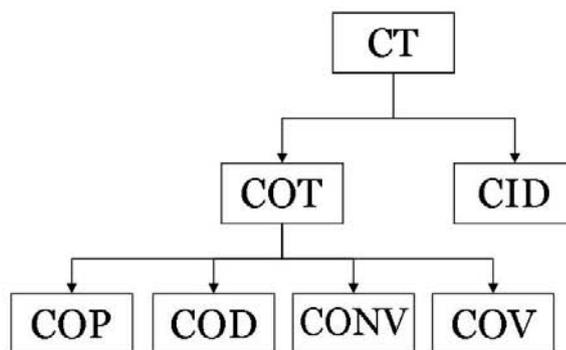
O Carbono Orgânico Total (COT) foi proposto na década de 1970 como uma alternativa aos parâmetros DBO e DQO. O COT permite uma medida direta da quantidade de carbono existente na água, enquanto que os demais parâmetros quantificam o seu efeito principal, o consumo de oxigênio dissolvido pela oxidação da matéria orgânica. Por isso o COT é geralmente considerado o parâmetro verdadeiro, pois teoricamente abrange todos os componentes orgânicos de uma amostra de água, independente de seu estado de oxidação. Além disso, não mede

outros compostos ligados à matéria orgânica, tais como nutrientes e hidrogênio, e compostos inorgânicos que podem contribuir para a demanda de oxigênio nas análises de DBO e DQO (THOMAS, 1999; APHA, 1999).

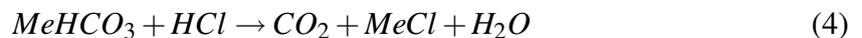
O princípio da análise de COT é a quebra das moléculas orgânicas e conversão destas em um único tipo de molécula capaz de ser medido quantitativamente, o dióxido de carbono ou gás carbônico (CO_2) (APHA, 1999; SHIMADZU CORPORATION, 2003). Os métodos podem utilizar de diversos meios para converter a matéria orgânica em CO_2 , tais como a queima à alta temperatura com o uso de catalisadores e presença de oxigênio, ou a oxidação à baixas temperaturas ($<100^\circ$) por meio de irradiação ultravioleta, de oxidantes químicos ou da combinação destes. O CO_2 deverá ser eliminado da amostra, secado, e transferido por meio de um gás de arraste a um detector, geralmente um quantificador infravermelho não-dispersivo. Alternativamente, o CO_2 pode ser separado da amostra em fase líquida por meio de uma membrana seletiva, que irá transferi-lo para uma água ultra-pura cujo incremento da condutividade é relacionado ao CO_2 que atravessa a membrana (APHA, 1999).

Os métodos e instrumentos utilizados para medir a concentração de COT analisam na realidade frações do carbono total em uma determinada amostra. Dependendo do método, pode ser necessária mais de uma determinação de conteúdo de carbono destas frações. O carbono total pode ser dividido nas frações apresentadas na Figura 2.4. A análise pelo método da combustão à alta temperatura, com o uso de catalisadores e na presença de oxigênio e detector infravermelho não-dispersivo, é um método amplamente difundido e de alta precisão. Os princípios das análises das frações de carbono total serão descritos de acordo com este método (APHA, 1999; SHIMADZU CORPORATION, 2003).

FIGURA 2.4: FRAÇÕES DE CARBONO CONSIDERADAS NA ANÁLISE QUANTITATIVA DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).



1. Carbono Total (CT): abrange as frações de carbono orgânico e inorgânico. A amostra é inserida em um tubo de combustão, este preenchido com um catalisador de oxidação e à temperatura 680°C. A amostra é então queimada no tubo de combustão, e como resultado, todos os componentes de CT da amostras são convertidos em CO₂. O gás de arraste leva os produtos do tubo de combustão para um desumidificador eletrônico, onde o gás é resfriado e seco, e em seguida para um sistema de lavagem de gases para remoção do cloro e outros halogênios. Finalmente, a amostra é transferida pelo gás de arraste para o detector infra-vermelho não-dispersivo para gases, onde o CO₂ é detectado e quantificado a partir de uma curva de calibração.
2. Carbono Inorgânico Dissolvido (CID): A análise de CID consiste na quantificação do carbono existente sob a forma de carbonatos e gás carbônico dissolvidos na água. O método consiste em acidificar a amostra por meio de uma pequena quantidade de ácido clorídrico com o objetivo de obter um pH menor que 3. Desta maneira, todos os compostos carbonatados são convertidos em CO₂ pelas seguintes reações:



O dióxido de carbono da amostra é então volatizado por meio de borbulhamento com ar ou gás nitrogênio, que não contém gás carbônico, e carregado para o detector infravermelho não-dispersivo onde será quantificado.

3. Carbono Orgânico Total (COT): São quantificados todos os átomos de carbono com ligação covalente em moléculas orgânicas. A análise de COT considera a presença de duas formas principais de carbono na água: carbono orgânico e carbono inorgânico (SHIMADZU CORPORATION, 2003). As duas frações somadas resulta na fração de Carbono Total (CT), e é válida a relação: $COT = CT - CID$.
4. Carbono Orgânico Dissolvido (COD): é a fração do COT que passa por uma membrana de porosidade 0,45 μm. A amostra é filtrada e então procede-se as análises de maneira semelhante à determinação de COT.
5. Carbono Orgânico Suspenso ou Particulado (COP): fração COT retida por uma membrana de porosidade 0,45 μm. Pode ser determinado pela diferença entre as frações total e dissolvida: $COP = COT - COD$.

6. Carbono Orgânico Não Volátil ou Não-Purgável (CONV): é a fração do COT removida de uma solução aquosa por meio de borbulhamento em condições ácidas (pH da amostra entre 2 e 3) para eliminação do carbono inorgânico. O carbono remanescente da amostra é quantificado de maneira semelhante à determinação de CT, e o resultado é referenciado como CONV de modo a distinguir-se da fração de COT obtida pela diferença entre as concentrações de CT e CID. Substâncias orgânicas voláteis podem ser eliminadas durante o borbulhamento da amostra, por isso este método não é recomendado para amostras que contêm concentrações significativas dessas substâncias.
7. Carbono Orgânico Purgável ou Volátil (COV): é a fração volatizada do COT, produzida durante o processo de borbulhamento da análise de CONV. O gás espargido, contendo componentes orgânicos voláteis e CO₂, passa por uma solução absorvente de hidróxido de lítio para eliminação de CO₂ proveniente da fração inorgânica. O gás resultante, agora contendo apenas o componente purgável ou volátil da amostra, passa pelo tubo de combustão e é convertido em dióxido de carbono, que será quantificado pelo detector infravermelho não-dispersivo. O COV não é precisamente definido, e diversos fatores podem influenciar sua quantificação, como o tipo composto orgânico, tipo de gás de borbulhamento, temperatura do ambiente, entre outros.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

Devido à grande variedade de fontes e mecanismos de transformação e degradação da matéria orgânica, esta é resultado de uma complexa mistura de substâncias de diferentes composições estruturais. Apesar de tentativas de aplicação de métodos analíticos avançados, como a Espectrofotometria Infravermelha por Transformada de Fourier, Pirólise Acoplada à Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa e Ressonância Magnética Nuclear em fase sólida, a identificação da composição estrutural molecular da matéria orgânica ainda não é possível (FRIMMEL, 1998).

Apesar disso, existem algumas propriedades da matéria orgânica identificadas como típicas, especialmente das substâncias húmicas, e que caracterizam a MON, 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 (FRIMMEL, 1998).

A análise de COT fornece a concentração total de carbono orgânico em uma amostra de água natural ou efluente líquido, mas existem situações que exigem o maior conhecimento sobre as fontes e as características da matéria orgânica. Um exemplo é que amostras com mesma concentração de matéria orgânica dada pelo COT podem apresentar características e

dinâmica completamente distintas umas das outras. Nesta situação, informações adicionais de outros parâmetros podem ser relevantes (THOMAS, 1999).

Nesta seção são apresentados parâmetros complementares necessários para a caracterização do carbono orgânico em ambientes aquáticos, que poderão fornecer maiores informações sobre a influência da matéria orgânica em ecossistemas naturais, como a sua interação com outras substâncias (compostos orgânicos sintéticos, íons metálicos) e reações de oxidação.

2.3.1 Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível

A matéria orgânica natural (MON) absorve a luz em diversos comprimentos de onda (λ), enquanto que outras substâncias inorgânicas não absorvem luz de maneira significativa em $\lambda > \sim 230$ nm (KORSHIN, 1997). 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, 1999). Desta forma, a absorvância de luz em águas naturais é um indicador semi-quantitativo da concentração de matéria orgânica em um corpo d'água.

Os grupos funcionais que contêm os elétrons que são excitados quando uma molécula absorve luz, são denominados cromóforos. Em moléculas de MON, a maioria dos cromóforos que absorvem luz na região UV ($\lambda < 400$ nm) são grupos aromáticos com vários graus e tipos de substituição, incluindo fenóis e diversos ácidos aromáticos. Estes cromóforos são associados principalmente à fração húmica (ou refratária) da matéria orgânica (KORSHIN, 1997).

Altas correlações podem existir entre a absorvância na região do ultravioleta e visível (UV/Vis) e o conteúdo de carbono orgânico, cor, e substâncias húmicas ou outros subprodutos da desinfecção da água (APHA, 1999). Usualmente, a absorvância é medida no comprimento de onda 253,7 nm (254 nm). Este comprimento de onda tem sido muito utilizado no monitoramento de concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) por correlacionar-se fortemente com a absorvância da luz à 254 nm (UV_{254}) (KORSHIN, 1997). No entanto, especialistas podem escolher outro comprimento de onda de forma a minimizar a interferência de componentes indesejados (APHA, 1999).

O espectro de absorvância pode também ser avaliado em termo de absorvância específica ou absortividade, normalizado em termos do COD e do caminho ótico da amostra (WESTERHOFT; ANNING, 2000). Desta forma, é possível obter informações a composição da matéria orgânica e indícios sobre as suas fontes.

Conforme apresentado na Seção 2.1, a matéria orgânica refratária pode ser classificada em dois grupos: MORA (aquogênica, alifática) e MORP (pedogênica, aromática). A fácil

distinção conceitual entre a MORA e a MORP por meio do método de espectroscopia pode ser útil no entendimento de mudanças temporais da matéria orgânica em corpos d'água, assim como o transporte de matéria orgânica no contexto da bacia hidrográfica. A absorvidade no comprimento de onda 285 nm ($SUVA_{285}$) é um dos parâmetros utilizados como referência na caracterização do grau de aromaticidade da matéria orgânica. Quanto maior o número de anéis benzênicos em sua composição, maior a absorvância e a absorvidade da matéria orgânica.

A caracterização da matéria orgânica pode ser feita tanto pela absorção específica à 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 permite uma descrição qualitativa da curvatura do espectro de absorção. A razão entre os comprimentos de onda 465 e 665 nm, denominada de E4/E6, é também sugerida por diversos autores como um indicativo qualitativo da composição da matéria orgânica (SENESI, 1989; CHEN, 2002).

Os principais interferentes nas medições de Absorbância UV são a presença de partículas coloidais, compostos orgânicos além daqueles de interesse, e compostos inorgânicos capazes de absorver a radiação UV. Estes últimos, em especial os íons ferro, nitrato, nitrito e bromo. Outros agentes oxidantes e redutores, tais como o ozônio, clorato, clorito e cloraminas, e tiosulfato, irão também absorver a radiação UV no comprimento de onda 253,7 nm. A absorvância UV pela matéria orgânica pode variar quando o pH for abaixo de 4 ou acima de 10, por isso recomenda-se evitar estas faixas de pH.

2.3.2 Espectroscopia de Fluorescência

Diversos compostos orgânicos e alguns inorgânicos têm como propriedade a capacidade de absorver energia radiante em um comprimento de onda e emitir a radiação a um comprimento de onda maior. Este fenômeno é conhecido como fluorescência (SAWYER; MCCARTY, 1994). A fluorescência, em essência, é o inverso da absorção (SENESI, 1990).

A fluorescência é extremamente sensível à diversos fatores ambientais como tipo de solução, pH, força iônica, temperatura, potencial redox do meio e interações com íons metálicos e substâncias orgânicas (SENESI, 1990). A estrutura molecular influencia de maneira particular a intensidade de fluorescência, que irá diminuir com o aumento do tamanho molecular dos compostos húmicos, por exemplo (HAUTALA, 2000).

Para diferenciar e classificar os diferentes tipos de substâncias que compõem a matéria orgânica, a fluorescência pode ser aplicada nos modos de emissão, excitação, espectros sincronizados e matrizes de excitação-emissão (CABANISS; SHUMAN, 1987). O espectro de emissão é obtido pela medida da intensidade relativa de radiação emitida como uma função do comprimento de onda para um comprimento de onda fixo de excitação. O espectro de excitação é

obtido pela medida da intensidade de emissão à um comprimento de onda fixo, com a variação do comprimento de onda de excitação, e deve ser semelhante ao espectro de absorção (SENESI, 1990).

Alguns autores caracterizaram matéria orgânica para os comprimentos de onda de excitação de 370 nm (WESTERHOFT; ANNING, 2000; OLIVEIRA, 2005; AZEVEDO, 2005) e 314 nm (FRIMMEL, 1998; OLIVEIRA, 2005). De forma análoga à absorvância, a intensidade de fluorescência à um dado comprimento de onda de emissão, geralmente 450 nm, é um indicativo da presença de compostos aromáticos (MOR). A razão entre dois comprimentos de onda de emissão, ou inclinação do espectro de fluorescência entre os comprimentos de onda 450 e 500 nm também é utilizada para a caracterização da origem da matéria orgânica (FRIMMEL, 1998; OLIVEIRA, 2005).

O espectro de emissão sempre ocorre em comprimentos de onda mais longos que o espectro de excitação pois as transições de energia envolvidas na fluorescência são menores que as envolvidas na absorção. A diferença máxima entre os comprimentos de onda de excitação e emissão é uma constante física característica da molécula fluorescente denominada desvio de Stokes. Os espectros sincronizados são obtidos pela medida da intensidade de fluorescência enquanto são mapeados simultaneamente os comprimentos de onda de excitação e emissão, e mantendo um valor de diferença de comprimento de ondas ótimo entre eles, $\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{exc}$ (SENESI, 1990).

Diversos estudos têm utilizado o espectro sincronizado de fluorescência por fornecer a ‘impressão digital’ do material húmico (FRIMMEL, 1994; PEURAVUORI, 2002; SENESI, 1990). A diferença entre os espectros de emissão e excitação adotada por estes autores é de $\Delta\lambda = 18\text{nm}$. Outros valores para o $\Delta\lambda$, como 20 nm e 60 nm, foram utilizados para a caracterização da matéria orgânica (AHMAD; REYNOLDS, 1995; PONS, 2004; BAKER, 2004).

O espectro de fluorescência pode apresentar picos devido ao fenômeno de espalhamento de luz. O fenômeno de Rayleigh e Tyndall pode ser observado no espectro de emissão no mesmo comprimento de onda que o comprimento de excitação e também no dobro deste valor. Uma forma deste efeito ser minimizado é trabalhar em comprimentos de onda maiores. Outra forma de dispersão de emissão é o efeito Raman, que deve-se ao efeito de ressonância com a água. O pico devido ao efeito Raman comumente situa-se em comprimentos de onda maiores no espectro, mas também pode situar-se em comprimentos de onda menores (SENESI, 1990).

2.4 SÍNTESE DO CAPÍTULO

O ciclo da matéria orgânica está ligado intimamente aos principais problemas de poluição em corpos d'água naturais. Por muitas décadas, não foi possível medir diretamente a matéria orgânica, ou carbono orgânico. Os parâmetros DBO e DQO caracterizam-se por quantificar o efeito do carbono orgânico em termos de consumo de oxigênio. A interpretação destes parâmetros foi, e ainda hoje é, a principal fonte de informações sobre a quantidade e sobre a biodegradabilidade da matéria orgânica em efluentes e ecossistemas aquáticos. No entanto, não necessariamente a análise convencional destes dois parâmetros pode retratar os reais efeitos de degradação ambiental, como aparentemente é o caso do lago do Parque Barigüi.

O surgimento de métodos capazes de mensurar o carbono orgânico e inorgânico em ecossistemas aquáticos permite, além de uma quantificação mais precisa da matéria orgânica, que estes parâmetros sejam considerados não só como elementos-chave na representação de ecossistemas, como na modelagem matemática para a qualidade da água, mas também permitir uma melhor caracterização das transformações dentro do corpo aquático, em especial, em sua interação com os sedimentos.

Adicionalmente aos parâmetros quantitativos, métodos qualitativos como a espectroscopia ultravioleta-visível e de fluorescência são capazes de fornecer indícios não apenas sobre a biodegradabilidade, mas sobre a composição da matéria orgânica baseado no grau de aromaticidade de seus componentes. Estes métodos são também considerados como semi-quantitativos devido à forte correlação com a DBO e a DQO (AHMAD; REYNOLDS, 1999; REYNOLDS; AHMAD, 1997), embora possam sofrer a ação de alguns interferentes (REYNOLDS; AHMAD, 1995), como por exemplo a presença de íons metálicos.

Diversos estudos já citados neste trabalho utilizam-se da espectroscopia para caracterizar a origem e as fontes de matéria orgânica em águas naturais e efluentes. Mas quando se trata de corpos d'água que sofrem influência direta da atividade antrópica, esta caracterização pode ser um pouco mais subjetiva.

Sabe-se, por exemplo, que a intensidade de fluorescência em comprimentos de ondas menores é maior com o aumento de fontes antrópicas de matéria orgânica (matéria orgânica biodegradável), tais como efluentes domésticos e agrícolas (BAKER, 2004). Quando começamos a considerar componentes sintéticos, e especialmente compostos refratários (não-biodegradáveis), a determinação da fonte é um pouco mais complexa, e demanda maior pesquisa em efluentes de atividades industriais específicas, utilizando inclusive técnicas analíticas distintas.

No contexto da modelagem matemática de qualidade da água, a caracterização da matéria orgânica em conjunto com a quantificação é importante pois, em geral, a matéria orgânica de origem aquogênica e pedogênica possuem propriedades hidrodinâmicas distintas, como também são as influências sobre o ciclo do carbono orgânico. Conforme demonstrou (ZUMSTEIN; BUFFLE, 1989), a maioria da MORP faz um caminho horizontal, a partir do solo até rios, lagos e oceanos, enquanto que a MORA segue um caminho mais vertical, com rápida sedimentação dentro do corpo d'água.

3 CARACTERIZAÇÃO E MODELAGEM DO CARBONO EM ECOSISTEMAS AQUÁTICOS

Por definição, “modelo é uma simplificação da realidade que supostamente apresenta, de forma generalizada, características ou relações importantes. Os modelos são aproximações altamente subjetivas, por não incluírem todas as observações ou medidas associadas, mas são valiosos pois quando desprezam detalhes permitem o aparecimento dos aspectos fundamentais da realidade” (CHRISTOFOLETI, 1999).

Desta forma, os modelos matemáticos têm sido utilizados de forma crescente em ecologia como ferramenta de estudo e gestão. Sua aplicação tem se revelado útil pelos seus aspectos inerentes, tais como (VILLA, 2003):

- São eficazes na fiscalização de sistemas complexos;
- Revelam as propriedades do sistema;
- Indicam as deficiências do conhecimento sobre o sistema em estudo, e podem ser utilizados para estabelecer as prioridades de pesquisa;
- São úteis para testar hipóteses científicas e podem simular reações de ecossistemas, as quais podem ser comparadas com observações.

Atualmente, as maiores causas de poluição nos corpos d’água são devidas aos impactos da urbanização, da industrialização e da agricultura de grande escala. Em lagos e reservatórios, os cinco problemas principais que ocorrem em escala global, segundo Straskraba e Tundisi (2000) *apud* Kira (1993), são a rápida sedimentação, a contaminação por produtos químicos, a eutrofização, a depleção dos níveis e volumes de água e a acidificação. Todos estes problemas estão, de uma forma ou de outra, ligados à dinâmica da matéria orgânica em águas naturais. No entanto, poucos estudos têm considerado o carbono orgânico como variável principal (CHAPRA, 1999).

Dentro deste contexto, os esforços para o entendimento da degradação da qualidade da água no Lago do Parque Barigüi foram realizados a partir do monitoramento e da modelagem

do carbono neste ecossistema. A Seção 3.1 descreve a metodologia utilizada no monitoramento dos parâmetros para qualidade da água e as análises estatísticas utilizadas na interpretação das informações geradas. A modelagem de carbono foi realizada com a implementação de um modelo hidrodinâmico, o ECOMSED, e de um modelo simplificado de balanço de massa, os quais são descritos na Seção 3.2.

3.1 MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA

O monitoramento da qualidade da água teve como objetivo quantificar e caracterizar a matéria orgânica no lago do Parque Barigüi. Um total de 35 parâmetros físicos-químicos foram avaliados em 6 coletas realizadas no período entre abril e junho de 2005, conforme mostra a Tabela 3.1 e dados no Apêndice A.

Duas estações de monitoramento foram definidas, uma na região central do lago, e outra no rio Barigüi a montante do lago, conforme ilustra a Figura 3.1. Na estação do lago foram monitoradas três regiões da coluna d'água, que dividida em três partes iguais resultou nos pontos de amostragem de 'Superfície', 'Meio' e 'Fundo', e o sedimento de fundo. Na estação do rio foi monitorado apenas um ponto no meio da seção (ponto de amostragem 'Rio'). As coordenadas das estações de monitoramento são: Rio ($25^{\circ} 25' 4,9945''$ Sul e $49^{\circ} 18' 30,5182''$ Oeste) e Lago ($25^{\circ} 25' 41,9268''$ Sul e $49^{\circ} 18' 42,1812''$ Oeste).

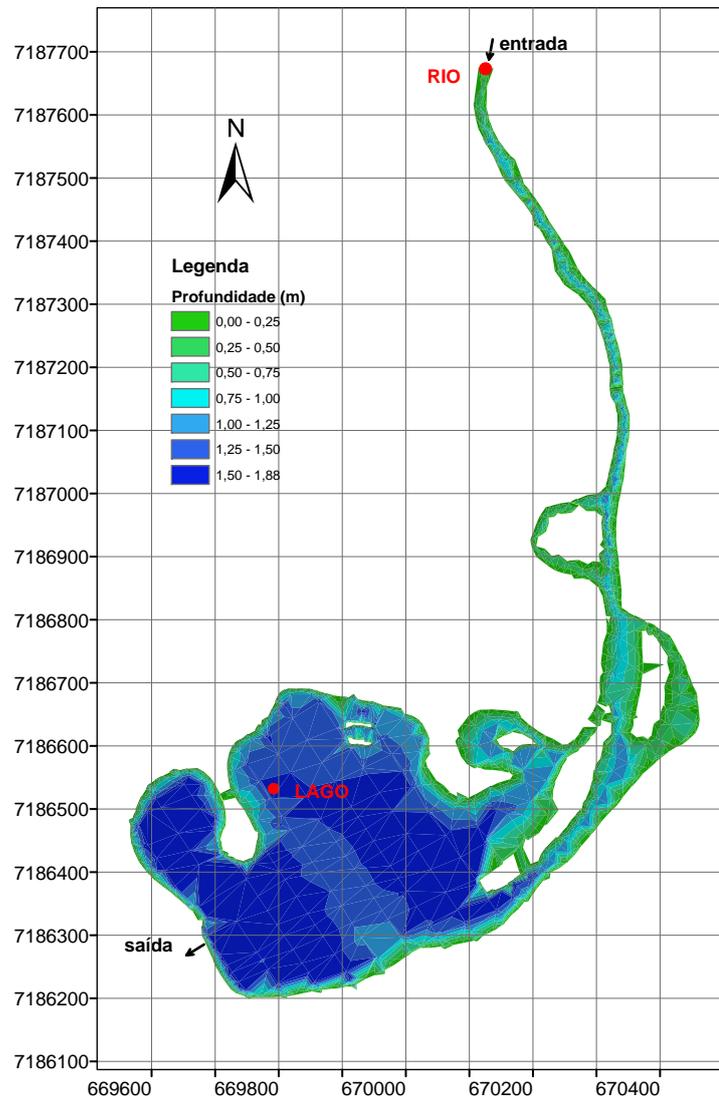
A decisão de avaliar três regiões na coluna d'água do lago foi tomada com o objetivo de obter informações sobre a ressuspensão do sedimento de fundo e sobre a distribuição vertical de matéria orgânica. Esta informação era importante para a modelagem do balanço de massa de carbono, pois não havia o conhecimento sobre a existência de qualquer estratificação na coluna d'água, e sobre a profundidade adequada para a representação das concentrações de matéria orgânica no modelo de balanço de massa. Devido a restrições orçamentárias não foi possível caracterizar um número maior de pontos.

TABELA 3.1: PARÂMETROS ANALISADOS NO PERÍODO DE MONITORAMENTO.

Parâmetro	Col. 1	Col. 2	Col. 3	Col. 4	Col. 5	Col. 6
	13/abr	26/abr	11/mai	1/jun	10/jun	22/jun
Absorvância	N	S	S	S	S	S
Alcalinidade Total	N	N	S	S	S	S
Carbono Inorgânico Dissolvido	N	N	S	S	S	S
Carbono Orgânico Dissolvido	N	S	S	S	S	S
Carbono Orgânico Particulado	N	S	S	S	S	S
Carbono Orgânico Total	S	S	S	S	S	S
Condutividade	S	S	S	S	S	S
Demanda Bioquímica de Oxigênio	S	S	N	S	S	S
Demanda Química de Oxigênio	S	S	S	S	S	S
Fluorescência	N	S	S	S	S	S
Fosfato	N	N	N	N	N	S
Fósforo Total	N	N	N	N	N	S
Nitrato	N	N	N	N	N	S
Nitrito	N	N	N	N	N	S
Nitrogênio Amoniacal	N	N	N	N	N	S
Oxigênio Dissolvido	S	S	S	S	S	S
pH	S	S	S	S	S	S
Profundidade do Disco de Sechi	S	S	S	S	S	S
Sólidos Dissolvidos Fixos	S	S	S	S	S	S
Sólidos Dissolvidos Totais	S	S	S	S	S	S
Sólidos Dissolvidos Voláteis	S	S	S	S	S	S
Sólidos Sedimentáveis	N	N	S	S	S	S
Sólidos Suspensos Fixos	S	S	S	S	S	S
Sólidos Suspensos Totais	S	S	S	S	S	S
Sólidos Suspensos Voláteis	S	S	S	S	S	S
Sólidos Totais	S	S	S	S	S	S
Sólidos Totais Fixos	S	S	S	S	S	S
Sólidos Totais Voláteis	S	S	S	S	S	S
Temperatura da Água	S	N	S	S	S	S
Turbidez	N	N	N	S	S	S
Conteúdo de Carbono do Sedimento	S	S	S	S	S	S
Granulometria do Sedimento	N	N	S	N	N	S
Densidade Real dos Grãos	N	N	S	N	N	S
Teor de Umidade	N	N	S	N	N	S
Nível do Reservatório	S	S	S	S	S	S

Legenda: S: Sim, N: Não.

FIGURA 3.1: BATIMETRIA E LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES DE MONITORAMENTO NO LAGO E NO RIO.



3.1.1 Procedimento de Coleta

A amostragem da coluna d'água, tanto no rio quanto no lago, foi realizada com o uso de uma garrafa do tipo Van Dorn com capacidade para 2 L. As amostras foram armazenadas em frascos de polietileno de 1 L, enxaguados previamente com a água do próprio ponto de amostragem. O sedimento de fundo do lago foi coletado por meio de uma draga do tipo Petersen e armazenado em frascos de vidro. As amostras foram mantidas em caixa térmica até a chegada ao laboratório para análise. Em campo, foram medidos a profundidade do ponto de coleta, por meio de uma régua graduada, e a profundidade do disco de Secchi. Os dados do nível do reservatório foram obtidos visualmente por meio da régua limétrica instalada da crista do vertedouro, observados no início e no final da amostragem no lago.

3.1.2 Variáveis Analisadas

3.1.2.1 Fatores Climatológicos e Caracterização Hidrológica

Em razão da ausência de uma estação meteorológica localizada próxima ao local de estudo, os registros de precipitação, intensidade e direção do vento, radiação solar e temperatura do ar utilizados neste trabalho foram obtidos junto ao Instituto Tecnológico Simepar (ver ‘Termo de Uso’ no Anexo A). Os dados são referentes à estação meteorológica instalada no Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná, e possuem periodicidade horária.

A caracterização hidrológica do lago do Parque Barigüi foi realizada para o período entre 03 de novembro de 2001 e 13 de agosto de 2002, intervalo de tempo menor que 1 (um) ano. Este foi o maior período em que houve dados confiáveis e contínuos do nível do reservatório, sendo que esta variável atualmente não tem sido monitorada.

Os dados de nível para a caracterização hidrológica foram obtidos por meio de uma estação automática instalada próximo ao vertedouro, resultado do projeto “Modelagem Hidrológica e Ambiental de Bacias Hidrográficas” – PEN04 (FILL; SANTOS, 2002). Recentemente, durante o Projeto Barigüi (DHS, 2005), esta estação foi encontrada sem resposta ou possibilidade de comunicação, provavelmente devido à falta de manutenção.

A análise da morfometria do lago do Parque Barigüi foi realizada a partir das informações de Oliveira e Silva (2002), que realizaram estudos batimétricos nos principais lagos dos parques da cidade de Curitiba. As informações da batimetria do lago foram interpoladas pelo método de grade triangular irregular, que resultou na grade numérica para a modelagem hidrodinâmica.

A vazão afluente ao lago foi calculada pelo balanço hídrico do reservatório. Foi utilizado o método de cálculo simplificado, tendo sido desprezadas a precipitação direta sobre o lago e as perdas por evaporação e infiltração/recarga do lençol freático. A equação de balanço hídrico resumiu-se em:

$$Q_a = Q_v + \frac{\delta V}{\delta t} \quad (1)$$

onde:

Q_a é a vazão afluente ao lago;

Q_v é a vazão vertida ou vazão efluente;

$\frac{\delta V}{\delta t}$ é a vazão correspondente ao volume armazenado no intervalo de tempo considerado.

A vazão efluente ao reservatório foi calculada por meio da curva de descarga do vertedouro desenvolvida pelo projeto PEN04 (FILL; SANTOS, 2002), dados os valores de nível do reservatório. De maneira semelhante, o cálculo do volume do reservatório foi realizado por meio de uma curva cota-volume, criada a partir da grade numérica do modelo hidrodinâmico.

Para caracterizar o comportamento hidrológico do lago, as vazões afluente e efluente e os valores de nível do reservatório foram comparados com dados de precipitação fornecidos pela estação meteorológica do Instituto Tecnológico Simepar. O tempo de residência do lago foi calculado considerando a média anual dos volumes pela vazão efluente média no período de caracterização. Para o cálculo foram considerados os valores médios diários destes parâmetros.

3.1.2.2 Transparência da coluna d'água

As medidas de transparência (m) da água foram obtidas por meio de um disco de Secchi de 0,30 m de diâmetro. A turbidez (NTU) referente às coletas 3, 4 e 5 foi determinada pelo Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA) segundo APHA (1999).

3.1.2.3 Temperatura da Água, pH, Condutividade e Oxigênio Dissolvido

A temperatura da água e o pH foram medidos por meio de um pH-metro digital modelo pH 330i, marca WTM. A condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) foi medida por um condutivímetro portátil modelo Handylab, marca Schott, e oxigênio dissolvido (mg L^{-1}) foi medido com oxímetro modelo Ox1 Set, marca Schott-Geräte GmbH. Todos estes equipamentos foram aferidos segundo os procedimentos do Laboratório de Engenharia Ambiental Prof. Francisco Borsari Netto, pertencente ao Departamento de Hidráulica e Saneamento, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná. Os equipamentos do Laboratório de Engenharia Ambiental foram utilizados para as análises das coletas 1, 2 e 3, realizadas aproximadamente 2 h após a amostragem. As coletas 4, 5 e 6 foram analisadas pelo CEPPA (CEPPA, 2005).

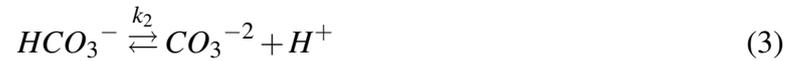
3.1.2.4 Alcalinidade

As medidas de alcalinidade total (mg CaCO_3) da coleta 3 foram realizadas no Laboratório de Engenharia Ambiental pelo método potenciométrico (APHA, 1999). Para as coletas 4, 5 e 6, o método utilizado pelo CEPPA foi o método titulométrico (APHA, 1999).

3.1.2.5 Carbono Inorgânico Dissolvido (CID)

O carbono inorgânico dissolvido em águas naturais é considerado como a soma do dióxido de carbono (CO_2) e dos íons carbonatos (CO_3^{-2}) e bicarbonatos (HCO_3^{-}) (USEPA, 1985).

Sua concentração pode ser estimada a partir da alcalinidade e das constantes de equilíbrio das reações de dissociação do ácido carbônico. Estas constantes são sujeitas à influência da temperatura e do pH (SAWYER; MCCARTY, 1994; CARMOUZE, 1994; CHAPRA, 1999; USEPA, 1985):



$$alcalinidade = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \quad (5)$$

$$alcalinidade = [CID] \left(\frac{1 + \frac{2k_2}{[H^+]}}{1 + \frac{[H^+]}{k_1} + \frac{k_2}{[H^+]}} + \frac{k_w}{[H^+]} - [H^+] \right) \quad (6)$$

As concentrações de carbono inorgânico dissolvido ($mg\ C\ L^{-1}$) para este estudo foram calculadas por meio do programa Carbdoce (CARMOUZE, 1994), que implementa as relações apresentadas pelas Equações 2 a 6. Os dados de entrada para o programa foram a temperatura da água, a alcalinidade e o pH.

3.1.2.6 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A DBO ($mg\ O_2\ L^{-1}$) das três primeiras coletas foi determinada no Laboratório de Engenharia Ambiental, segundo APHA (1999). Na Coleta 1, o OD foi quantificado pelo método de Winckler. Já nas coletas 2 e 3, foi utilizado o método respirométrico (Oxi-Top). Destaca-se aqui o fato de terem sido obtidos valores de DBO muito baixos com a utilização deste último método. A análise da Coleta 3 falhou devido à alterações de temperatura na incubadora de DBO. As amostras das coletas 4, 5 e 6 foram analisadas pelo CEPPA, segundo APHA (1999).

3.1.2.7 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO ($mg\ O_2\ L^{-1}$) foi determinada pelo método de refluxo aberto segundo APHA (1999). As amostras das coletas 1, 2 e 3 foram analisadas pelo Laboratório de Engenharia Ambiental e das coletas 4, 5 e 6, pelo CEPPA.

3.1.2.8 Carbono Orgânico Total (COT), Particulado (COP) e Dissolvido (COD)

O COT, COP e COD ($mg\ C\ L^{-1}$) foram determinados no Laboratório de Engenharia Ambiental para todas as coletas. Utilizou-se o método de combustão à alta temperatura, empregando o equipamento TOC- V_{CPH} , marca Shimadzu (APHA, 1999; SHIMADZU CORPORATION, 2003). As amostras para a determinação do COD foram filtradas em membrana de ésteres de

celulose com porosidade 0,45 μm , marca Millipore. A princípio foi testado o uso de membranas de acetato de celulose, com a mesma porosidade, entretanto foi observado ‘contaminação’ das amostras, que passaram a apresentar altas concentrações de carbono orgânico dissolvido. As membranas foram previamente lavadas com água deionizada. O COP foi estimado pela diferença $COP = COT - COD$.

3.1.2.9 Sólidos Totais, Suspensos e Dissolvidos

A formas de sólidos totais, suspensos e dissolvidos, fixos e voláteis (mg L^{-1}), foram determinadas por método gravimétrico segundo APHA (1999). As análises das coletas 1, 2, e 3 foram realizadas no Laboratório de Engenharia Ambiental e as demais pelo CEPPA (coletas 4, 5, 6).

3.1.2.10 Espectroscopia Ultravioleta-Visível

Os espectros da absorvância na região do ultravioleta e visível foram obtidos na faixa de 200 a 800 nm, com o uso do espectrofotômetro UV-1601 PC, marca Shimadzu, cubeta de quartzo de 1 cm e água deionizada como branco. As amostras analisadas foram filtradas em membrana ésteres de celulose com porosidade 0,45 μm , previamente lavadas com água deionizada. As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia Ambiental.

3.1.2.11 Espectroscopia de Fluorescência

As análises de fluorescência foram realizadas com a utilização do equipamento Fluorescence Spectrophotometer F-4500, marca Hitachi, no Laboratório de Química Ambiental do Departamento de Química da UFPR. Foram obtidos espectros de emissão na região de 300 a 600 nm, considerando os comprimentos de onda de excitação de 314 e 370 nm. Para os espectros de varredura sincronizada adotou-se comprimentos de onda de excitação de 250 a 600 nm ($\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$), aplicando velocidade de varredura de 240 nm min^{-1} , fenda de 5 nm, cubeta de quartzo de 1 cm e água Milli-Q como branco (OLIVEIRA, 2005).

3.1.2.12 Nutrientes

As concentrações de nitrato (mg N L^{-1}), nitrito (mg N L^{-1}), nitrogênio amoniacal (mg N L^{-1}), fosfato (mg P L^{-1}) e fósforo total (mg P L^{-1}), no lago e no rio, foram realizadas pelo CEPPA. Os métodos utilizados por este laboratório são os de APHA (1999), com exceção do nitrato, que segue a metodologia de “CENTRO DE TECNOLOGIA EM SANEAMENTO E MEIO AMBIENTE. Análises de Águas Residuárias. Curitiba. p. 26, 27, 28, 29, 30.”, conforme

CEPPA (2005). Como a análise destes parâmetros não estava prevista no planejamento do monitoramento, estas foram realizadas a título de caracterização apenas para a Coleta 6.

3.1.2.13 Granulometria do Sedimento, Densidade Real dos Grãos e Teor de Umidade

As análises de granulometria, densidade real dos grãos e teor de umidade das amostras de sedimento das coletas 3 e 6 foram realizadas pelo Laboratório de Materiais e Estruturas – LAME, pertencente ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC. Os ensaios atenderam às seguintes normas: NBR 6457/86 (teor de umidade), DNER DPT M 93-63 (densidade real dos grãos) e NBR-7181/84 (análise granulométrica).

3.1.2.14 Teor de Carbono do Sedimento

Três formas de carbono podem estar presentes em sedimentos: elementar, inorgânico e orgânico. O princípio básico para quantificação de carbono orgânico total é a destruição da matéria orgânica presente no sedimento, que pode ser feita quimicamente (via úmida) ou à altas temperatura (via seca). Todas as formas de carbono da amostra são convertidas a CO₂ para serem então medidas, de maneira semelhante ao método de análise das amostras líquidas (GREAT LAKES NATIONAL PROGRAM OFFICE, 2003).

A preparação das amostras de sedimento envolveu a remoção de grandes partículas (maiores que 2 mm), homogeneização do material coletado e secagem em estufa à 100°C. Após secas, as amostras foram destorroadas com o auxílio de um almofariz de porcelana com pistilo, e passadas pela peneira com abertura de malha de 125 µm (115 mesh).

Testes foram realizados para detectar a presença de compostos carbonatados (carbono inorgânico) por meio da adição de algumas gotas de ácido clorídrico 1 N. Porém, em nenhuma das amostras foram encontrados sinais da presença de carbono inorgânico (efervescência), e desta forma não foi necessário a realização do pré-tratamento (acidificação para eliminação do carbono inorgânico) para as análises de carbono orgânico total.

O teor de carbono orgânico do sedimento para cada uma das coletas foi determinado pelo quantificador de carbono LECO C-144 do Laboratório de Inventário Florestal da UFPR, segundos os procedimentos sugeridos por Great Lakes National Program Office (2003).

3.1.3 Análises Estatísticas

O monitoramento da qualidade da água geralmente envolve um grande número de variáveis, como é o caso deste estudo. Estas variáveis dividem-se em parâmetros físicos, químicos e biológicos que, avaliados dentro do ecossistema, apresentam relações entre si. Estas relações

ocorrem devido à interação entre os diversos componentes do meio, por meio, por exemplo, da cadeia alimentar e dos ciclos biogeoquímicos.

Para evidenciar e auxiliar na compreensão das relações entre os parâmetros de qualidade da água, adotou-se os métodos do Coeficiente de Correlação de Pearson e a Análise de Componentes Principais, descritos a seguir.

3.1.3.1 Coeficiente de Correlação de Pearson

O coeficiente de correlação de Pearson (r) é um indicador que descreve a interdependência linear entre duas variáveis (x e y). É definido por (LIRA, 2004):

$$r = \frac{\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x - \bar{x})^2 \sum(y - \bar{y})^2}} \quad (7)$$

A interpretação do coeficiente de Pearson quando $r = 1$ é de que existe a correlação linear perfeita entre as duas variáveis avaliadas, ao contrário de $r = 0$. A correlação linear é positiva quando $r > 0$ e negativa quando $r < 0$.

A avaliação dos valores do coeficiente de Pearson depende dos objetivos da análise. Em análises ambientais, os coeficientes podem ser avaliados qualitativamente segundo a classificação sugerida por Lira (2004) *apud* Callegari-Jacques (2003):

Se $0,00 < r < 0,30$, existe fraca correlação linear;

Se $0,30 \leq r < 0,60$, existe moderada correlação linear;

Se $0,60 \leq r < 0,90$, existe forte correlação linear;

Se $0,90 \leq r < 1,00$, existe correlação linear muito forte.

Entre os fatores que afetam a intensidade do coeficiente de correlação de Pearson podem ser citados o tamanho da amostra (especialmente pequenas amostras), a existência de valores muito discrepantes, a restrição da amplitude de uma das variáveis ou de ambas (amostras homogêneas) e erros de medição.

Neste estudo, as interações entre os diversos parâmetros monitorados foram evidenciadas por meio do coeficiente de correlação de Pearson. No final da seção de apresentação dos resultados de cada parâmetro, são mostradas as correlações entre dado parâmetro e os demais parâmetros avaliados no estudo.

No caso de falhas no histórico de dados, estes foram preenchidos com os valores médios obtidos na estação e ponto de monitoramento correspondentes. Esta é uma consideração válida quando o número de falhas é menor que 10% do número total de casos (amostras) (Stat-Soft, Inc., 2001). Este preenchimento de casos foi necessário pois o histórico de dados de moni-

toramento seria muito reduzido se considerados apenas os casos que não possuísem falhas para nenhum dos parâmetros avaliados. A inexistência de falhas é condição imprescindível para a execução da análise de componentes principais, apresentada a seguir.

3.1.3.2 Análise de Componentes Principais

Quando se tem um conjunto de dados representados por um grande número de variáveis, como os 35 parâmetros monitorados neste estudo, pode ser adequado tentar agrupar estas variáveis, identificar e localizar possíveis erros de medição e identificar novas variáveis ‘fundamentais’. A Análise de Componentes Principais (ACP) envolve um procedimento matemático que transforma um conjunto de variáveis de respostas correlacionadas, em um conjunto menor de variáveis não-correlacionadas denominados ‘componentes principais’ (CPs). Os CPs são combinações lineares das variáveis originais, obtidas de tal modo a descrever a variabilidade total existente, e podem ser representados por (LIRA, 2004; JOHNSON, 1998; CHAU, 2001):

$$CP_j = a_{j1}X_1 + a_{j2}X_2 + \dots + a_{jn}X_n \quad (8)$$

onde

$$\sum_i^n a_{ji}^2 = 1.$$

Os coeficientes a_{ji} , $i = 1, \dots, n$ são denominados pesos (loadings) das variáveis ou ‘fatores’. Tais pesos podem ser considerados como uma medida da importância relativa de cada variável em relação aos CPs, e os respectivos sinais, positivos ou negativos, indicam relações diretamente ou inversamente proporcionais.

A transformação linear das variáveis originais em novas variáveis é feita de tal modo que a primeira nova variável computada seja responsável pela maior variação possível existente no conjunto de dados, a segunda pela maior variação possível restante e assim por diante, até que toda a variação do conjunto tenha sido explicada.

A análise é feita pelo cálculo dos autovalores e correspondentes autovetores de uma matriz de variâncias-covariâncias ou de uma matriz de coeficientes de correlação entre as variáveis. Os autovetores correspondem aos componentes principais e são o resultado dos pesos das variáveis originais em cada um deles.

A matriz de pesos de cada variável nos CPs, ao ser multiplicada pela matriz de dados originais, fornecerá a matriz de contagens (scores) de cada caso (neste trabalho, cada caso corresponde à uma amostra) em relação aos CPs. Dispostos em um diagrama de dispersão, em que os eixos são os dois CPs mais importantes, estes valores poderão mostrar o relacionamento entre os casos, condicionados pelas variáveis medidas.

A ACP só é apropriada quando as variáveis apresentam algumas regularidades: (1) são medidas na mesma unidade (ou em unidades comparáveis) e (2) possuem magnitudes de variância semelhantes. Se as respostas das variáveis devem-se à escalas diferentes de mensuração, estas não podem ser diretamente comparadas. Da mesma forma, se uma variável apresenta variância muito maior que as outras variáveis, esta irá dominar o primeiro componente principal sem levar em consideração a estrutura de covariância das variáveis. Nesses casos, muitos pesquisadores aplicam a ACP à matriz de coeficientes de correlação ao invés da matriz de variância-covariância. Isto é equivalente a aplicar a ACP à dados padronizados (média zero e variância unitária) ao invés dos dados brutos. Quando se escolhe analisar por meio da matriz de coeficientes correlação, assume-se que todas as variáveis são igualmente importantes, pois todas irão variar da mesma maneira (JOHNSON, 1998).

Os dados de monitoramento brutos foram normalizados em base logarítmica, exceto os de pH, e a análise de componentes principais foi aplicada à matriz de coeficientes de correlação. Desta forma reduz-se a heterogeneidade das variâncias e assume-se que todas as variáveis são igualmente importantes na análise. Os fatores considerados para a ACP foram: Alcalinidade, DQO, COT, COD, COP, CID, UVA₂₅₄, SUVA₂₅₄, PW, FR e $Fl_{\lambda_{em}=450nm}/DOC$. O resultado da ACP é mostrado ao final da apresentação dos resultados do monitoramento.

3.2 MODELO DE QUALIDADE DA ÁGUA

Um modelo matemático para qualidade da água pode ser composto basicamente por dois módulos, de acordo com o seu grau de complexidade: o hidrodinâmico e o de qualidade da água propriamente dito. O módulo hidrodinâmico é responsável pela determinação das características dinâmicas da água no ecossistema, sendo baseado nas equações de conservação de massa, quantidade de movimento e energia. O módulo de qualidade da água geralmente é acoplado ao módulo hidrodinâmico, e responde pela avaliação do movimento e da interação de substâncias ou poluentes no meio aquático. Um modelo de qualidade da água pode também incluir um módulo de sedimentação, que simula a advecção-dispersão, sedimentação e ressuspensão de partículas no corpo d'água (RAJAR; CETINA, 1997). Uma revisão sobre modelagem hidrodinâmica e de qualidade da água pode ser encontrada em Villa (2003), e em formato resumido no Anexo B.

Para solucionar as equações de balanço de massa, quantidade de movimento e energia da modelagem hidrodinâmica, adotou-se o modelo ECOMSED. Este modelo permite a integração do módulo hidrodinâmico à outros módulos de qualidade da água, possui código aberto e foi desenvolvido para ser aplicado à corpos de águas rasas (HYDROQUAL, INC., 2002).

A proposição do modelo matemático de qualidade da água para a dinâmica do carbono no lago do Parque Barigüi será representado por meio de equações de balanço de massa, cujas variáveis de estado são as concentrações de carbono orgânico (COT) e inorgânico (CID) na coluna d'água e no sedimento, e as variáveis externas são as entradas e saídas de carbono orgânico e inorgânico na coluna d'água e a interação com o sedimento (sedimentação/ressuspensão).

3.2.1 Modelo Hidrodinâmico

O ECOMSED (Estuarine Coastal Ocean Model-Sediment) é um modelo transiente tridimensional desenvolvido pela HydroQual Inc., para aplicação em águas rasas. Originou-se na década de 1980, a partir do Princeton Ocean Model (POM), desenvolvido por Blumberg e Mellor para simulação hidrodinâmica, e do SEDZL desenvolvido por Ziegler e Lick na Universidade da Califórnia (HYDROQUAL, INC., 2002).

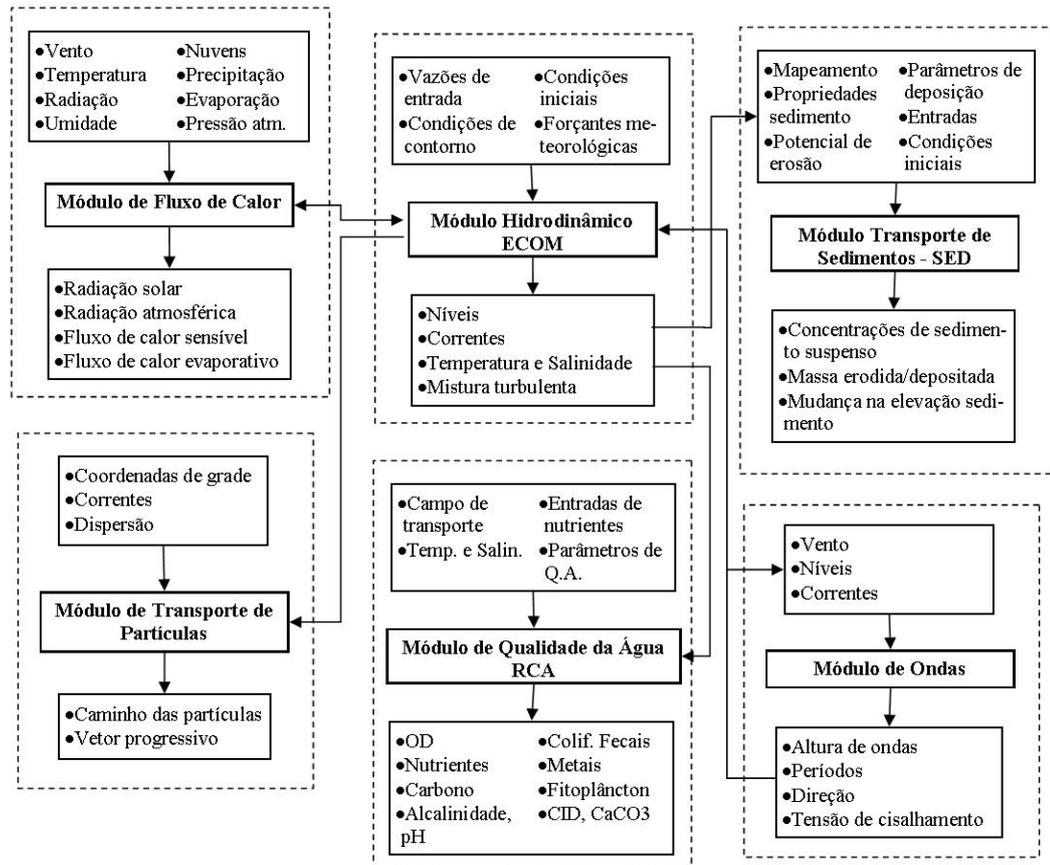
O ECOMSED foi criado com o objetivo de simular, com o maior realismo possível, distribuições não-permanentes de níveis d'água, correntes, temperaturas, teores de salinidade, traçadores, sedimentos coesivos e não-coesivos, e ondas, em sistemas de águas doce ou marinhas. Possui três sub-modelos, hidrodinâmico, qualidade da água e transporte de sedimentos, que podem ser utilizados em conjunto ou de maneira independente. A Figura 3.2 representa o relacionamento entre os diferentes módulos do modelo. Todos os módulos e sub-modelos utilizam a mesma estrutura de grade computacional e técnica de solução numérica, podendo ser integrados entre si com facilidade.

O modelo utiliza uma grade numérica de diferenças finitas para a representação do corpo d'água. Esta grade pode ser gerada tanto por um sistema de coordenadas cartesianas quanto por coordenadas curvilíneas ortogonais, úteis para o caso de contornos irregulares. No domínio vertical, o ECOMSED utiliza o sistema sigma de coordenadas.

Estas e outras características principais do modelo são apresentadas a seguir (HYDROQUAL, INC., 2002):

1. Escala de simulação regional – Simula fenômenos de mesoescala, geralmente caracterizados pela escala horizontal de 1 a 100 km e escalas de maré de 30 dias, comumente observadas em estuários e sistemas oceânicos muito próximos ao continente.
2. Modelo oceânico costeiro transiente tridimensional – Utiliza as equações de Navier-Stokes. As variáveis prognósticas são as três componentes da velocidade, temperatura, salinidade, energia cinética turbulenta e turbulência de macroescala. Utiliza um modelo de turbulência de segunda ordem para mistura vertical, e a difusão horizontal é calculada pelo método de Smagorinsky (HYDROQUAL, INC., 2002).

FIGURA 3.2: SISTEMA DE MODELAGEM DO ECOMSED.



Fonte: HydroQual, Inc. (2002)

3. Modelo de águas rasas – Admite uma distribuição hidrostática de pressões e adota a aproximação de Boussinesq. A aproximação de Boussinesq é uma simplificação das equações que governam o escoamento baseada na suposição de que a variação da densidade não é importante para a dinâmica exceto quando a densidade está associada com a gravidade. Estas considerações deixam implícito que as dimensões horizontais do corpo d'água em consideração são muito maiores do que a dimensão vertical, daí a designação de águas rasas.
4. Modo barotrópico (externo) e baroclínico (interno) – Para economizar esforço computacional, o modelo faz o cálculo da hidrodinâmica a dois intervalos de tempo distintos, um para o modo de oscilação externo e outro para o interno. O modo externo (barotrópico) é bidimensional e usa um intervalo de tempo menor. O modo interno (baroclínico) é tridimensional e usa um intervalo de tempo mais longo.

5. Diferenças Finitas – O ECOMSED utiliza o método numérico das diferenças finitas, com precisão de segunda ordem, para a solução das equações diferenciais parciais não-lineares de conservação de massa, quantidade de movimento e energia.
6. Sistema Sigma de coordenadas verticais – As coordenadas sigma fazem com que o sistema de coordenadas verticais acompanhem a batimetria da região, normalizando as profundidades de forma que $\sigma = z/d$, onde d é a profundidade local. A vantagem deste sistema é que, no sistema de coordenadas transformado, o fundo corresponde à um valor uniforme da coordenada vertical ($\sigma = -1$), simplificando as equações governantes de transporte e de continuidade. A desvantagem é que um termo extra é introduzido no gradiente de pressões, envolvendo o gradiente da topografia do fundo. O erro de truncagem na representação por diferenças finitas para este termo pode ser considerável próximo à batimetria com grandes variação espacial.
7. Sistema de coordenadas horizontais – O modelo admite a representação da morfometria do corpo d'água por meio de uma grade retangular ou curvilínea ortogonal, regulares ou não.
8. Código-fonte – Código em linguagem de programação FORTRAN para vetorização otimizada e verificado quanto à presença de erros (HYDROQUAL, INC., 2002). Pode ser utilizado nos ambientes Unix, Linux e DOS. O modelo demanda um grande esforço computacional e de tempo, conforme os parâmetros de simulação.

Uma das limitações do ECOMSED é o fato do modelo não ser capaz de simular inundações ou 'secagem' de elementos de grade. Desta forma, deve-se ter cuidado com ondas de grande amplitude e com baixas profundidades. A questão de baixas profundidades também pode causar implicações devido ao sistema sigma de coordenadas verticais, conforme já foi comentado.

Os dados de entrada necessários para a modelagem hidrodinâmica com o ECOMSED são inseridos por meio de três arquivos em formato texto: `model_grid`, `init_tands` e `run_data`, e são gerados três arquivos de saída: `gcmprt`, `gcmplt` e `gcmts`. As descrições destes arquivos encontram-se apresentadas na Tabela 3.2.

TABELA 3.2: ARQUIVOS DE DADOS DE ENTRADA E SAÍDA DO MODELO HIDRODINÂMICO ECOMSED.

Arquivo	Tipo de informações
Model_grid	Níveis Sigma Número de pontos da grade Espaçamento horizontal entre os elementos de grade Profundidade dos elementos de grade Ângulo entre os elementos de grade Latitude, longitude e datum dos elementos de grade
Init_tands	Temperatura para cada nível padrão de profundidade (modo baroclínico) Salinidade para cada nível padrão de profundidade (modo baroclínico)
Run_data	Opções de Simulação Características computacionais da simulação Opções e parâmetros de cálculo Atributos para a impressão dos resultados Propriedades hidrodinâmicas do modelo Descrição dos níveis padrão de profundidade Condições iniciais de temperatura e salinidade (init_tands) Condições de contorno aberto Informações sobre entradas e saídas de descarga Dados meteorológicas
Gcmprt	Dados e parâmetros de entrada, e resultados do modelo
Gcmplt	Resultados apresentados sob a forma de série histórica para todos os elementos de grade
Gcmtsr	Resultados obtidos de elevação, corrente, temperatura e salinidade, e os fluxos entre seções de elementos de grade especificadas pelo usuário. Lista também parâmetros de integração intermediários da simulação

3.2.2 Modelo de Balanço de Massa

Os modelos de qualidade da água geralmente são referenciados como modelos de balanço de massa, e têm como base os campos de transportes gerados pelas simulações hidrodinâmica e de transporte de sedimentos. A equação do balanço de massa deve considerar todas as entradas e saídas materiais, diretas e difusas; transporte advectivo e dispersivo; e transformações físicas, químicas e biológicas (WOOL, 2003). É imprescindível, desta maneira, conhecer a dinâmica do composto a ser modelado, no caso a matéria orgânica.

A seqüência de desenvolvimento do modelo de balanço de massa baseou-se no procedimento revisto em Villa (2003), que sugere as seguintes etapas para a modelagem da qualidade da água: (1) Definição do problema e do sistema; (2) Diagrama Conceitual; (3) Formulação

Matemática dos Processos; (4) Análise de Sensibilidade; (5) Calibração; (6) Validação; (7) Aplicação do modelo como ferramenta científica ou para realizar previsões; (8) Validação da simulação. As etapas (6) a (8) necessitariam de um histórico maior de dados de monitoramento e não serão contempladas neste estudo.

3.2.2.1 Definição do Sistema

O objetivo da modelagem é promover uma maior compreensão sobre o transporte e destinação de matéria orgânica no lago do Parque Barigüi. Para isso, é proposto o uso dos parâmetros carbono orgânico total e carbono inorgânico dissolvido como variáveis de estado do modelo. Serão empregadas as concentrações destes parâmetros obtidas durante o período de monitoramento, nas estações do rio (coluna d'água) e do lago (coluna d'água e sedimento).

Como houve monitoramento em apenas uma estação localizada no centro do lago, decidiu-se desenvolver, por simplificação, um modelo transiente homogêneo. Este é um dos tipos mais simples de representação de um corpo d'água, apropriada a sistemas bem misturados ou completamente misturados. Esses modelos geralmente são utilizados em lagos e reservatórios rasos (STOIANOV, 2000).

3.2.2.2 Diagrama Conceitual

O desenvolvimento do modelo de balanço de massa deste trabalho teve como base o diagrama conceitual apresentado por Chapra (1997) e ilustrado na Figura 3.3. Neste diagrama, são consideradas três frações de carbono na coluna d'água ('compartimentos'): carbono inorgânico dissolvido (CID), carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono orgânico particulado (COP), além do carbonato de cálcio (CaCO_3), forma sob a qual o carbono inorgânico dissolvido precipita.

Com o objetivo de explicitar a interação do sedimento por meio dos processos de sedimentação e ressuspensão, que são processos importantes especialmente em corpos d'água rasos (STOIANOV, 2000), foi reduzido o número de compartimentos de matéria orgânica na coluna d'água e adicionados os compartimentos no sedimento de fundo.

A Figura 3.4 apresenta o modelo transiente (ou não-permanente) de balanço de massa do sistema completamente misturado proposto neste estudo. São considerados quatro espécies de carbono, correspondentes às concentrações de carbono orgânico total (COT) e carbono inorgânico dissolvido (CID), tanto na coluna d'água (1) quanto no sedimento (2). O modelo considera também as entradas de carbono orgânico total e carbono inorgânico dissolvido através do rio (COT_{in} e CID_{in}). Para simplificar a formulação matemática por meio de equações de estado, a troca atmosférica é incluída no modelo pela soma ou subtração à concentração média

do sistema.

Foi considerado, neste estudo, que as trocas de carbono orgânico e inorgânico entre a coluna d'água e o sedimento ocorrem em uma camada de aproximadamente 10 cm no topo do sedimento de fundo, denominada camada ativa do sedimento. Não se pode dizer, no entanto, que a coluna de sedimento esteja sendo modelada, pois os processos de 'enterramento' da matéria orgânica da camada ativa para camadas mais profundas (inativas) não estão sendo considerados (CHAPRA, 1997), assim como não são consideradas as condições aeróbicas ou anaeróbicas das camadas (WANG, 2003).

FIGURA 3.3: CICLO DO CARBONO EM ÁGUAS NATURAIS APRESENTADO EM CHAPRA (1997), P.527.

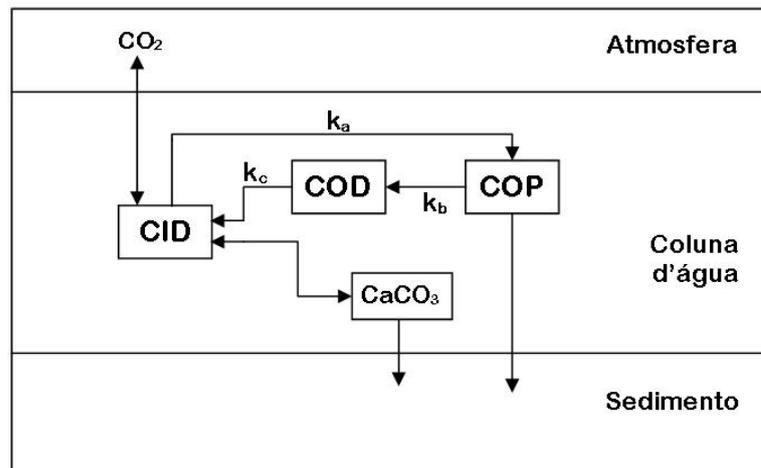
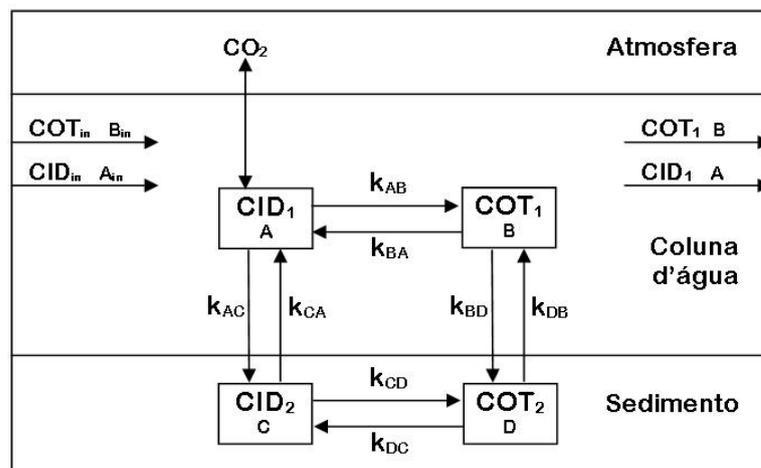


FIGURA 3.4: DIAGRAMA CONCEITUAL DO MODELO DE BALANÇO DE MASSA PROPOSTO.



As concentrações de saída do sistema correspondem às concentrações das variáveis de estado na coluna d'água. As taxas de reação entre os compartimentos do modelo (k_{MN}) englobam os efeitos dos diversos fenômenos da dinâmica da matéria orgânica em águas naturais, conforme mostra a Tabela 3.3.

TABELA 3.3: PROCESSOS DA DINÂMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA REPRESENTADOS PELAS TAXAS DE REAÇÃO ENTRE OS COMPARTIMENTOS DO MODELO.

Processos	k_{AB}	k_{BA}	k_{AC}	k_{CA}	k_{BD}	k_{DB}	k_{CD}	k_{DC}
Fotossíntese	X							
Excreção		X						
Hidrólise		X						
Decomposição de COT		X						
Decomposição no sedimento							X	X
Sedimentação			X		X			
Ressuspensão				X		X		

Fonte: Adaptação de USEPA (1985).

3.2.2.3 Formulação Matemática dos Processos

O diagrama conceitual da Figura 3.4 pode ser representado pelas seguintes equações de balanço de massa, segundo os compartimentos de carbono adotados:

1. A = CID₁

$$V \frac{dC_A}{dt} = QC_{A_{in}} - QC_A - k_{AB}C_A V + k_{BA}C_B V - k_{AC}C_A V + k_{CA}C_C V \quad (9)$$

2. B = TOC₁

$$V \frac{dC_B}{dt} = QC_{B_{in}} - QC_B - k_{BA}C_B V + k_{AB}C_A V - k_{BD}C_B V + k_{DB}C_D V \quad (10)$$

3. C = CID₂

$$V \frac{dC_C}{dt} = QC_{C_{in}} - QC_C - k_{CA}C_C V + k_{AC}C_A V - k_{CD}C_C V + k_{DC}C_D V \quad (11)$$

4. D = COT₂

$$V \frac{dC_D}{dt} = QC_{D_{in}} - QC_D - k_{DB}C_D V + k_{BD}C_B V - k_{DC}C_D V + k_{CD}C_C V \quad (12)$$

onde:

V é o volume do lago [L^3];

C_i é a concentração do componente i [ML^{-3}];

t é o tempo [T];

Q é a vazão volumétrica [L^3T^{-1}];

$C_{i;n}$ é a concentração influente do componente i [ML^{-3}];

k_{mn} é a taxa de reação do componente m em n [T^{-1}];

k_{nm} é a taxa de reação do componente n em m [T^{-1}];

k_{kj} é a taxa de sedimentação do componente k , em termos de velocidade de sedimentação pela profundidade média do lago [T^{-1}];

k_{jk} é a taxa de ressuspensão do componente j [T^{-1}].

As Equações 9 a 12 podem ser representadas por equações de espaço de estado para sistemas contínuos. Este método é adequado para descrever sistemas onde a resposta (sinal) é uma função dos valores de estado $x(t)$ a um dado tempo t . A forma padrão do modelo de espaço de estados é dada pelo conjunto de duas equações (HANGOS, 2004; CHEN, 1993):

1. Equações de Estado – descrevem a evolução dos estados como função das entradas e das variáveis de estado, e são formadas por um conjunto de equações diferenciais ordinárias.

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{A}\mathbf{x}(t) + \mathbf{B}\mathbf{u}(t) \quad (13)$$

2. Equações de Saída – relatam os valores das entradas e saídas ao sistemas, sendo compostas por equações algébricas.

$$\mathbf{y}(t) = \mathbf{C}\mathbf{x}(t) + \mathbf{D}\mathbf{u}(t) \quad (14)$$

Os termos em negrito são vetores e matrizes. O vetor $\dot{\mathbf{x}}(t)$ é a derivada temporal do vetor $\mathbf{x}(t)$. Nestas equações:

$\mathbf{x}(t)$ é o vetor de estado de dimensão ($n \times 1$) para um sistema de ordem n ;

$\mathbf{u}(t)$ é o vetor de entrada de dimensão ($r \times 1$) compostos pelos sinais de entrada do sistema;

$\mathbf{y}(t)$ é o vetor de saída de dimensão ($p \times 1$) composto pelos sinais de saída definidos;

\mathbf{A} é a matriz ($n \times n$) do sistema;

\mathbf{B} é a matriz de entrada ($n \times r$);

C é a matriz de saída ($p \times n$);

D é a matriz de ordem ($p \times r$) que representa a união direta entre as entradas e saídas do sistema.

No modelo de balanço de massa deste estudo, os valores de saída do sistema correspondem ao próprio estado. Desta forma, os termos das equações de estado para o modelo proposto são:

$$\mathbf{x}(t) = \begin{bmatrix} C_A \\ C_B \\ C_C \\ C_D \end{bmatrix}$$

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \begin{bmatrix} \dot{C}_A \\ \dot{C}_B \\ \dot{C}_C \\ \dot{C}_D \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} -\frac{Q}{V} - k_{AB} - k_{AC} & k_{BA} & k_{CA} & 0 \\ k_{AB} & -\frac{Q}{V} - k_{BA} - k_{BD} & 0 & k_{DB} \\ k_{AC} & 0 & -k_{CA} - k_{CD} & k_{DC} \\ 0 & k_{BD} & k_{CD} & -k_{DB} - k_{DC} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{y}(t) = \begin{bmatrix} C_A \\ C_B \\ C_C \\ C_D \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \frac{Q}{V} & 0 \\ 0 & \frac{Q}{V} \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{u}(t) = \begin{bmatrix} C_{Ain} \\ C_{Bin} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Acoplando os parâmetros, a matriz \mathbf{A} resulta em:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{bmatrix}$$

onde:

$$\left\{ \begin{array}{l} a_{21} = k_{AB} \\ a_{12} = k_{BA} \\ a_{31} = k_{AC} \\ a_{13} = k_{CA} \\ a_{42} = k_{BD} \\ a_{24} = k_{DB} \\ a_{43} = k_{CD} \\ a_{34} = k_{DC} \end{array} \right.$$

3.2.2.4 Método Numérico

Conforme descrito, o sistema em estudo é composto por quatro equações diferenciais ordinárias lineares com coeficientes constantes de primeira ordem, e representado por equações de espaço de estado. Os coeficientes são os parâmetros k_{MN} 's, que são as taxas de reação das concentrações entre os compartimentos do modelo.

A solução das equações de espaço de estados podem ser obtidas por diversas abordagens. Em particular, pode-se aplicar a teoria de Laplace e a partir de:

$$\mathbf{X}(s) = (s\mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1}[\mathbf{x}(0) + \mathbf{B}U(s)] \quad (15)$$

$$\mathbf{Y}(s) = \mathbf{C}\mathbf{X}(s) + \mathbf{D}U(s) \quad (16)$$

obter a expressão desejada aplicando a transformada inversa de Laplace. Esta abordagem é utilizada quando se conhece a equação dominante do sinal de entrada (HANGOS, 2004; CHEN, 1993).

Neste estudo os valores dos parâmetros do modelo serão estimados utilizando-se o conjunto de ferramentas de identificação de sistemas do MATLAB 7 (System Identification Toolbox). A identificação de sistemas permite construir modelos matemáticos baseados em dados empíricos por meio de ajustes de parâmetros. Os parâmetros serão estimados a partir da estrutura de espaço de estados do sistema, de modo que os dados de saída seja o mais próximo possível dos estados (concentrações). O conjunto de ferramentas de identificação de sistemas do MATLAB contém as técnicas mais comuns de ajuste de parâmetros para todos os tipos de sistemas lineares (THE MATHWORKS INC., 2004; CHEN, 1993).

A família de métodos que minimizam o erro entre os valores simulados e observados são denominados ‘métodos de predição de erro’ (pem, sigla em inglês). Muitas técnicas de estimação de parâmetros são casos particulares desses métodos. Este é o caso da função ‘pem’ do Simulink/MATLAB, que consiste de um algoritmo iterativo que procura minimizar o erro quadrático da predição. Ou seja, dado os valores observados, o ajuste dos parâmetros é feito de maneira que a soma dos quadrados dos erros de predição seja a menor possível (mínimos quadrados) (THE MATHWORKS INC., 2004; IKONEN; NAJIM, 2002).

As iterações são terminadas quando o número máximo de iterações é alcançado, quando o gradiente do erro de predição é menor que a tolerância, ou quando um valor melhor do critério não pode ser encontrada. Os valores iniciais para a busca iterativa, se não especificados, são determinados por meio de um algoritmo especializado.

3.2.2.5 Verificação da Solução Numérica

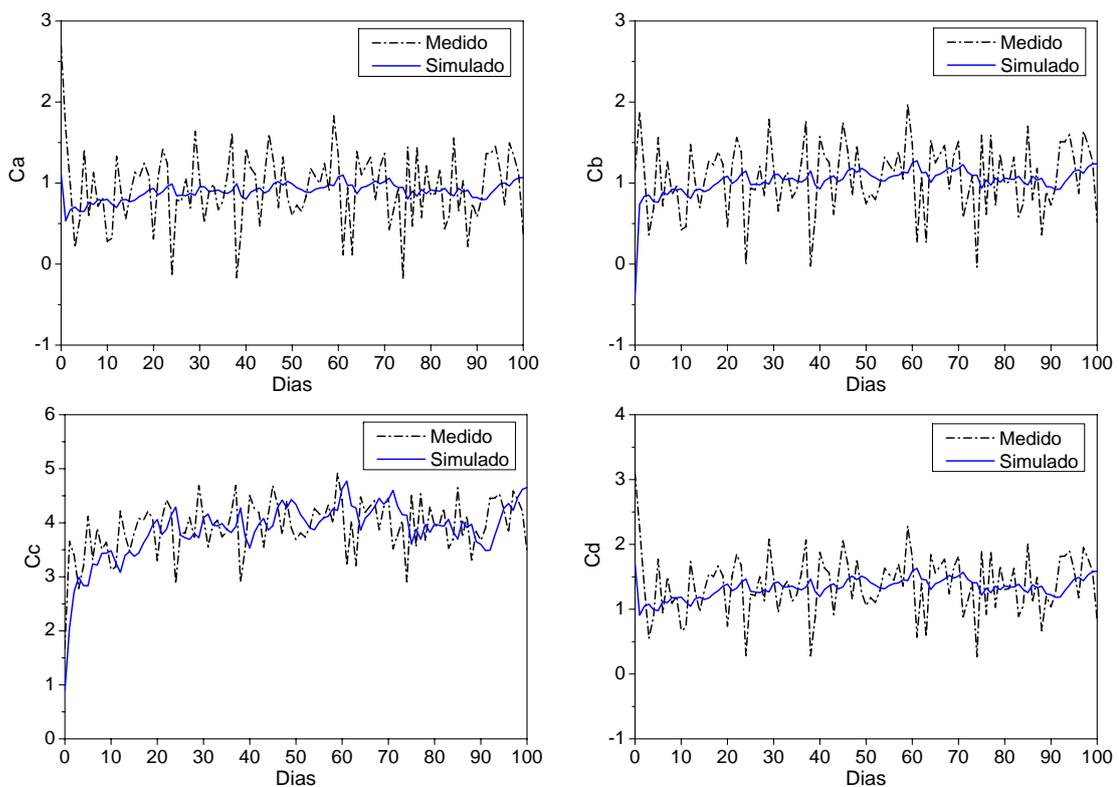
A maioria dos métodos de identificação de sistemas são baseados em gradientes. No entanto, a função custo pode fornecer diversos ótimos locais, e as rotinas de estimação podem convergir a um mínimo local ao invés do mínimo global. A solução comumente adotada é a repetição do método diversas vezes, iniciando com diferentes valores iniciais dos parâmetros. Uma maneira alternativa é utilizar algum método aleatório guiado de busca ao invés do método

baseado em gradientes, ou ambos, em métodos híbridos. Um exemplo de método de busca do mínimo global são os algoritmos genéticos.

A implementação dos métodos de identificação de sistemas para estimação dos parâmetros do modelo de balanço de massa foi desenvolvida anteriormente às atividades de campo. Desta forma, foi necessário gerar dados fictícios para o teste da rotina de estimação, o que foi feito por meio do modelo ‘sistema.mdl’ desenvolvido no Simulink, e a aplicação das rotinas ‘modelo.m’ e ‘ident.m’. As rotinas do modelo encontram-se apresentadas no Apêndice B.

O resultado do teste de ajuste dos parâmetros do modelo a partir de dados fictícios pode ser observado na Figura 3.5. Os estados, ou concentrações dos componentes A, B, C e D da Figura 3.4, obtiveram bom ajuste, com erro máximo de 5% referente ao valor médio de cada componente. Adicionalmente, por meio do cálculo do balanço de massa, considerando o lado direito e esquerdo das equações 9 a 12, verificou que o modelo atendeu às condições de continuidade para a simulação.

FIGURA 3.5: DADOS DE ESTADO (CONCENTRAÇÕES) FICTÍCIOS (MEDIDO) E OS RESULTADOS DO AJUSTE DO MODELO (SIMULADO).



3.3 SÍNTESE DO CAPÍTULO

O monitoramento do lago do Parque Barigüi teve como base 35 parâmetros físico-químicos para a avaliação da matéria orgânica no ecossistema. Estes parâmetros incluíram além dos parâmetros ditos convencionais, como a DBO, DQO, OD, sólidos; parâmetros capazes de fornecer características qualitativas da matéria orgânica, como a Absorvância e a Fluorescência.

Para fortalecer a abordagem ecossistêmica, os parâmetros foram correlacionados por meio de métodos estatísticos. Isto permite prever sobre os impactos de diversas fontes de matéria orgânica no corpo d'água por meio dos reflexos dessas fontes nos parâmetros de monitoramento.

Durante o monitoramento, no entanto, sentiu-se a necessidade da avaliação de parâmetros adicionais, como a clorofila-a, que é um importante indicador sobre a produtividade primária de um corpo d'água. Na época do planejamento da pesquisa, não se tinha ainda uma visão de ecossistema bem definida, nem tampouco conhecimento sobre como este parâmetro seria importante na caracterização das fontes de matéria orgânica e de seus impactos no lago.

Outra necessidade encontrada foi o monitoramento de pontos adicionais no lago, em locais de características hidrodinâmicas distintas, como nas margens e próximo ao vertedor, e um período mínimo de um ano hidrológico para a avaliação. O curto período de monitoramento foi devido ao atraso ocorrido durante a simulação hidrodinâmica, que comprometeu o cronograma do projeto.

O ECOMSED foi escolhido como o modelo hidrodinâmico para este estudo por permitir não apenas a solução das equações da hidrodinâmica, mas também as equações matemáticas de transporte e balanço de massa resultantes da modelagem mecanicista de ecossistemas aquáticos. Além disso, possui todos os códigos-fonte abertos, sendo possível a personalização ou a implementação de novos módulos de balanço de massa de acordo com as características da substância e sua dinâmica no ecossistema modelado.

Apesar disso, os módulos de transporte de sedimentos e de balanço de massa do ECOMSED não puderam ser implementados devido à algumas dificuldades de aplicação do modelo hidrodinâmico, provocadas principalmente pelas pequenas profundidades encontradas no lago. Estas dificuldades devem-se à 'limitações' do modelo, como o fato de não ser capaz de simular a secagem de elementos da grade numérica, e também ao fato de o sistema de coordenadas sigma não ser o mais adequado a este tipo de corpo d'água.

Desta forma, foi desenvolvido um modelo de balanço de massa simplificado, que considera o corpo d'água como completamente misturado. Apesar de simplificado, este modelo foi capaz de fornecer informações adicionais sobre a dinâmica da matéria orgânica no lago, pois

considera o parâmetro carbono orgânico total como elemento-chave da modelagem, e explicita a interação do sedimento no aporte de carbono orgânico para a coluna d'água.

Na identificação dos parâmetros do modelo, o método numérico desenvolvido no MATLAB foi capaz de solucionar as equações de balanço de massa de maneira conservativa. A questão dos mínimos locais é inerente ao método baseado em gradientes. Em estudos futuros pode ser interessante a implementação de método numéricos que buscam o mínimo global. Sugere-se também o acoplamento das equações de balanço de massa ao modelo hidrodinâmico, e ainda o desenvolvimento de modelo de transporte de sedimentos.

A revisão bibliográfica apresentada em Villa (2003) indica que uma das maiores dificuldades da modelagem matemática para a qualidade da água encontra-se na representação dos processos biogeoquímicos, na compartimentação, e no transporte de certas substâncias no corpo d'água. Outra dificuldade é a obtenção de dados confiáveis para a modelagem, e a estimativa de parâmetros do modelo. Também é clara a ausência da aplicação de modelos de uma forma sistêmica, onde os resultados da aplicação sejam claros, principalmente no que tange à calibração e validação dos modelos matemáticos para qualidade da água. Neste contexto, entende-se que o desenvolvimento de modelos matemáticos para qualidade da água ainda é um tema de pesquisa que merece uma atenção mais cuidadosa com uma abordagem sistêmica.

4 O LAGO E A BACIA DO RIO BARIGÜI

A bacia do rio Barigüi é umas das principais bacias hidrográficas da Região Metropolitana de Curitiba. Sua principal peculiaridade é a de concentrar os efeitos dos rápidos e, ao mesmo tempo, impactantes processos de uso e ocupação do solo. A bacia possui uma área de drenagem de aproximadamente 279 km² até sua foz, em uma extensão de 67 km. As suas nascentes situam-se no município de Almirante Tamandaré e sua foz no rio Iguaçu, na divisa entre os municípios de Araucária e Curitiba.

O reservatório do rio Barigüi está localizado em um dos maiores e mais frequentados parques da cidade de Curitiba, o parque Barigüi. Com uma área de aproximadamente 270 mil m², este lago (Figura 4.1) possui grande importância paisagística e de recreação, além de fazer parte do habitat de diversas aves e outros animais que vivem na mata nativa existente ao seu redor.

FIGURA 4.1: LAGO DO PARQUE BARIGÜI.



O parque Barigüi, criado em 1972, faz parte de uma política municipal de preservação de fundos de vale. O objetivo é evitar o assoreamento e a poluição dos rios por meio de monitoramento, proteger a mata ciliar, bem como impedir a ocupação irregular das suas margens, tornando estas áreas abertas à população na forma de parques.

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA BACIA DO BARIGÜI

A caracterização da bacia do Rio Barigüi foi uma das atividades que atenderam à MF4 – Modelagem Hidrológica e Hidrodinâmica, durante o Projeto Barigüi. O texto abaixo foi extraído do relatório referente à esta meta-física (DHS, 2005).

4.1.1 Localização

A bacia do rio Barigüi localiza-se no Primeiro Planalto Paranaense, na Região Metropolitana de Curitiba, entre as coordenadas 25° 13' 24" e 25° 38' 23" Sul e 49° 15' 00" e 49° 22' 29" Oeste, percorrendo no sentido geral norte-sul os municípios de Almirante Tamandaré, Curitiba e Araucária.

A bacia faz divisa com os municípios de Rio Branco de Sul, Almirante Tamandaré, Campo Largo, Araucária, Fazenda do Rio Grande, São José dos Pinhais, Pinhais e Colombo (Figura 4.2).

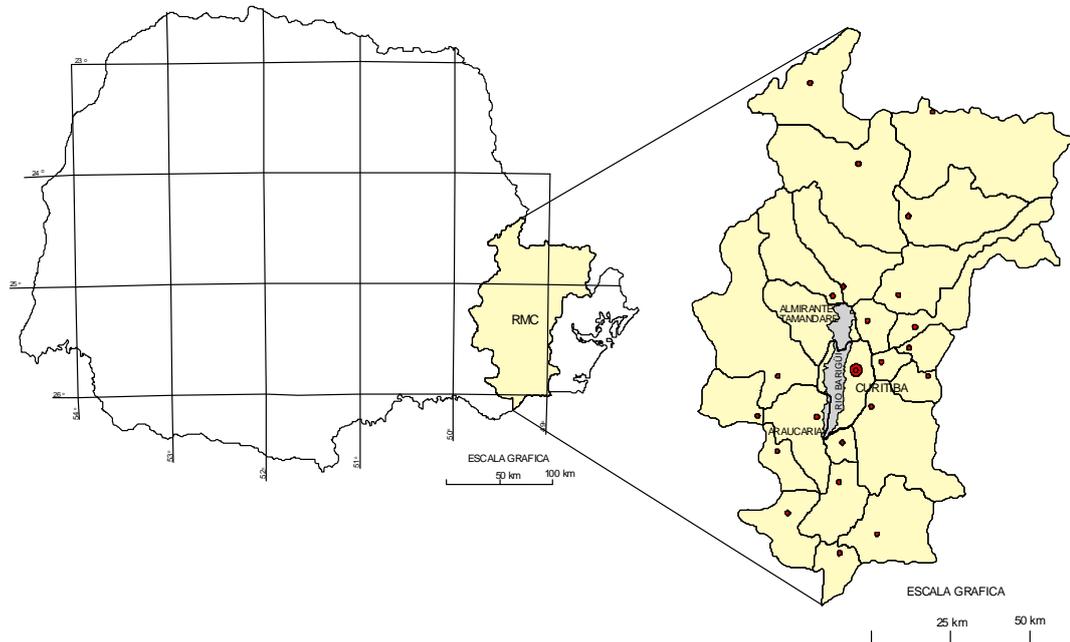
4.1.2 Clima

Na região de Curitiba desenvolvem-se, no decorrer do ano, segundo um ritmo variável, três situações climáticas distintas, resultantes da atuação das massas de ar de importância primária na região, que são a Polar Atlântica, a Tropical Atlântica e a Equatorial Continental.

Durante os meses de outubro a março há em geral uma predominância da massa Tropical Atlântica de baixa pressão, com a ocorrência de frentes quentes que se deslocam em direção ao Sul do Brasil, trazendo instabilidade e umidade. A formação de frentes quentes é devida ao deslocamento da massa tropical em direção à massa polar, caracterizando-se por apresentar nuvens estratiformes e precipitações de menor intensidade e abrangendo grandes áreas.

Entre os meses de abril a setembro a infiltração da massa Polar Atlântica em direção norte, ora provoca tempo bom com pouca nebulosidade, madrugadas frias e secas, ora ocasiona frentes frias devido ao avanço da massa de ar polar sobre a tropical, provocando instabilidades e chuvas de grande intensidade que podem durar vários dias, responsáveis pelas grandes cheias em bacias hidrográficas de média e grande extensão.

FIGURA 4.2: LOCALIZAÇÃO DA BACIA DO RIO BARIGÜI (ESTADO DO PARANÁ).



Fonte: Fill e Santos (2002)

Ocorrem ainda durante o verão, em dias de intenso calor, chuvas de origem convectiva que se caracterizam por apresentar nuvens de desenvolvimento vertical, chuvas de forte intensidade e pequena duração, críticas para ocorrência de enchentes em bacias hidrográficas pequenas.

Na seqüência são apresentadas as principais características relacionadas à precipitação, temperatura, vento, umidade relativa e insolação na região de Curitiba.

A distribuição temporal destes elementos do clima foi analisada com base nos dados da estação meteorológica de Curitiba (02549006), operada pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET).

Dada a extensão limitada da área de estudo não foram analisadas as variações espaciais das características meteorológica, limitando-se o presente estudo a uma análise das variações sazonal e aleatória das séries temporais disponíveis. Subjacente a todas as análises está a hipótese da estacionariedade a nível anual das características meteorológicas. O período de dados utilizados abrange 39 anos (1951 a 1989).

A seguir são apresentadas resumidamente as características de algumas grandezas climáticas baseadas em informações de 1951 a 1989 (FILL; SANTOS, 2002).

- Precipitação:
 - os mínimos totais mensais ocorreram geralmente no período de abril a agosto, observando-se em alguns casos precipitações próximas a zero;
 - os totais mensais médios variam ao longo do ano apresentando no inverno valores inferiores aos de verão. Entretanto, essa sazonalidade pode não se verificar em um ano particular, já que os totais mensais máximos apresentam-se bastante elevados no inverno (maio a julho);
 - pode-se dizer que a variabilidade e em consequência a imprevisibilidade da precipitação é maior de maio a agosto;
 - em Curitiba, em média, 51% de dias no ano são chuvosos;
 - em média, os meses de verão (dezembro a março) apresentam a maior incidência de dias chuvosos (60%), enquanto no inverno (julho a setembro) o percentual de dias chuvosos cai para 43%;
 - a região de Curitiba apresenta clima úmido, temperado e sem estação seca definida, podendo ocorrer chuva em qualquer época do ano.

- Temperatura:
 - a temperatura média de longo período na região de Curitiba é de 16,7°C; a mínima e a máxima observadas foram, respectivamente, -5,4°C (02/09/72) e 37,8°C (02/11/77);
 - a temperatura segue uma sazonalidade bem definida;
 - no quadrimestre mais frio (maio a agosto), para a região de Curitiba, as temperaturas médias mensais variam de 10,6°C a 16,7°C;
 - nos meses mais quentes, de dezembro a março, as temperaturas médias mensais variam de 17°C a 23°C.

- Vento:
 - a velocidade média do vento é maior nos meses de outubro a dezembro;
 - as velocidades médias mensais variam ao longo do ano, de 1,9 m s⁻¹ em maio até 2,8 m s⁻¹, com uma média anual de 2,4 m s⁻¹;
 - as direções predominantes são leste (E) e nordeste (NE).

- Umidade relativa:
 - as umidades relativas variam de 79% em agosto até 83% em fevereiro, março, abril e maio, com uma média de longo período de 81,5%;
 - a sazonalidade da umidade relativa indica índices maiores de janeiro a junho e menores de julho a dezembro;
 - o clima em Curitiba pode ser caracterizado como úmido, já que a umidade relativa média é inferior a 80% em apenas um mês do ano.

- Insolação:
 - as horas de insolação médias variam de 4,5 horas em setembro até 6,1 horas em janeiro, com uma média de 5,4 horas;
 - os dias de menor insolação média ocorrem na primavera (setembro e outubro) e os de maior insolação no verão (dezembro a fevereiro).

4.1.3 Fisiografia

O rio Barigüi é afluente da margem direita do rio Iguaçu, suas nascentes estão localizadas na serra da Betara, próximo à divisa dos municípios de Almirante Tamandaré e Rio Branco do Sul. A extensão do rio Barigüi é de 67 km.

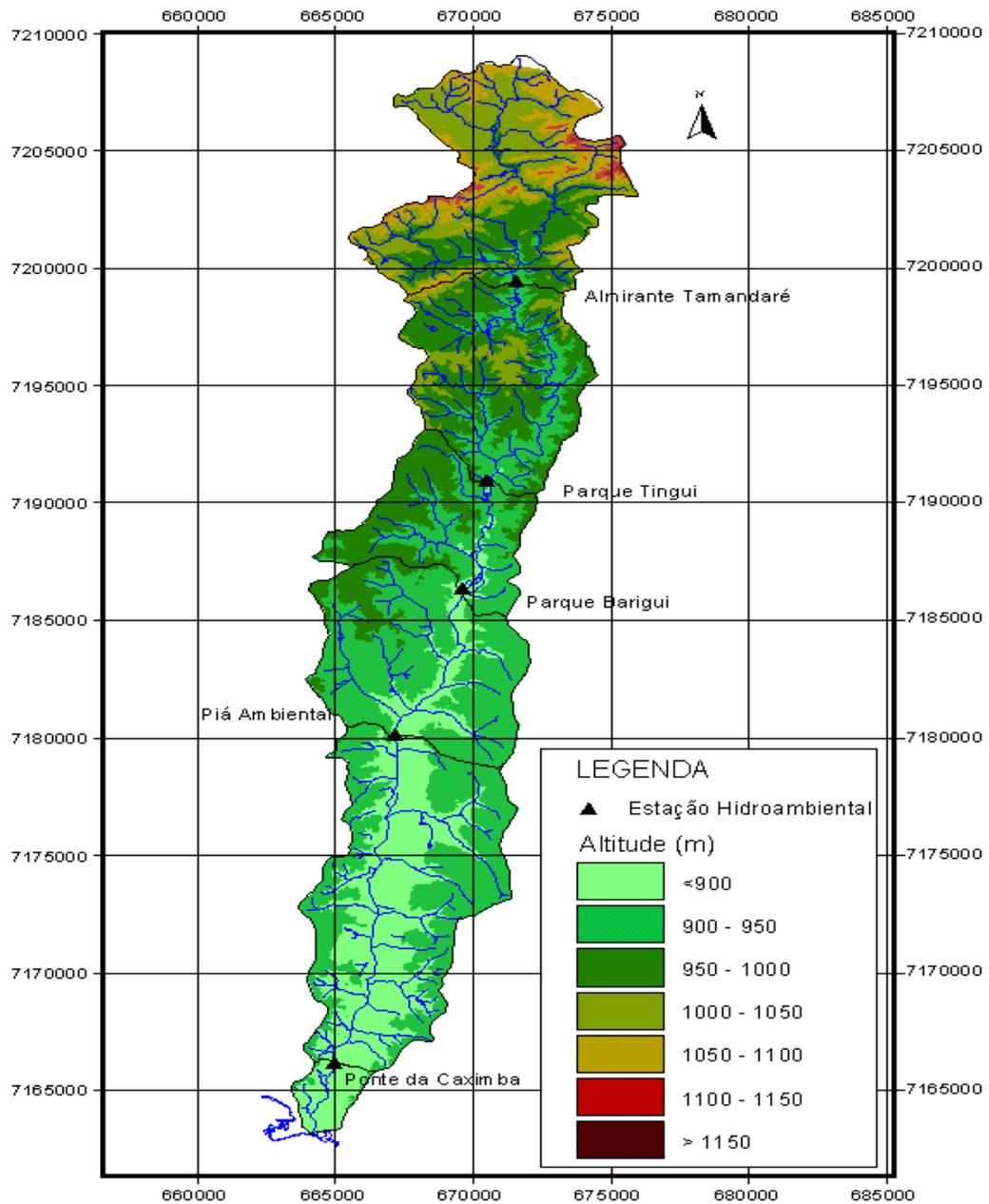
A área total de drenagem da bacia do rio Barigüi é de 279 km², sendo 120 km² no município de Almirante Tamandaré, 144 km² no município de Curitiba, e 15 km², no município de Araucária. Seus afluentes principais são: na margem direita: rio Campo Comprido, rio Pacotuba, rio Tanguá, rio Uvú, ribeirão dos Müller; e na margem esquerda: rio Vila Formosa, rio Passo do França, arroio do Andrada e arroio da Ordem. O padrão de drenagem é predominantemente dendrítico.

4.1.4 Relevo

A região abrangida pela bacia do rio Barigüi, situada no Primeiro Planalto Paranaense, apresenta uma paisagem suavemente ondulada nos terrenos da formação Guabirota, e um relevo abrupto nas regiões onde predominam rochas Pré-Cambrianas. A maior parte da bacia apresenta altitudes em torno de 900 m sobre o nível do mar. As maiores altitudes encontram-se no limite norte da bacia, atingindo o máximo de 1210 m sobre o nível do mar na serra de Betara, município de Almirante Tamandaré, próximo à divisa com o município de Rio Branco do Sul. As altitudes mínimas ficam em torno de 800 m sobre o nível do mar, junto ao leito do

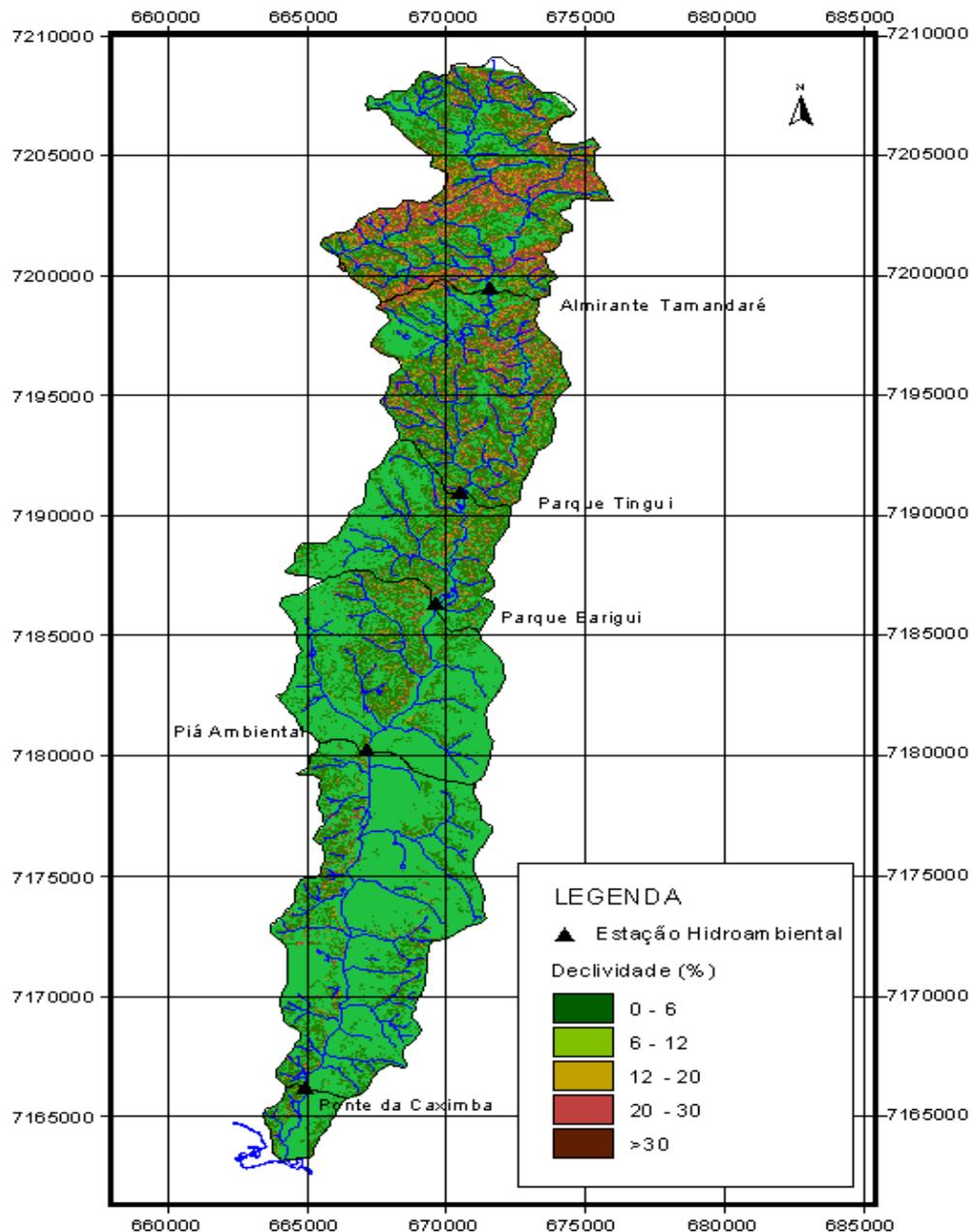
rio Barigüi, no trecho que serve como divisa intermunicipal Araucária - Curitiba. O desnível aproximado do rio Barigüi desde suas nascentes até sua foz é de 97 m. A hipsometria da bacia do rio Barigüi é apresentada na Figura 4.3 e a declividade na Figura 4.4.

FIGURA 4.3: HIPSOMETRIA DA BACIA DO RIO BARIGÜI.



Fonte: Fill e Santos (2002)

FIGURA 4.4: DECLIVIDADE DA BACIA DO RIO BARIGÜI.



Fonte: Fill e Santos (2002)

4.1.5 Pedologia

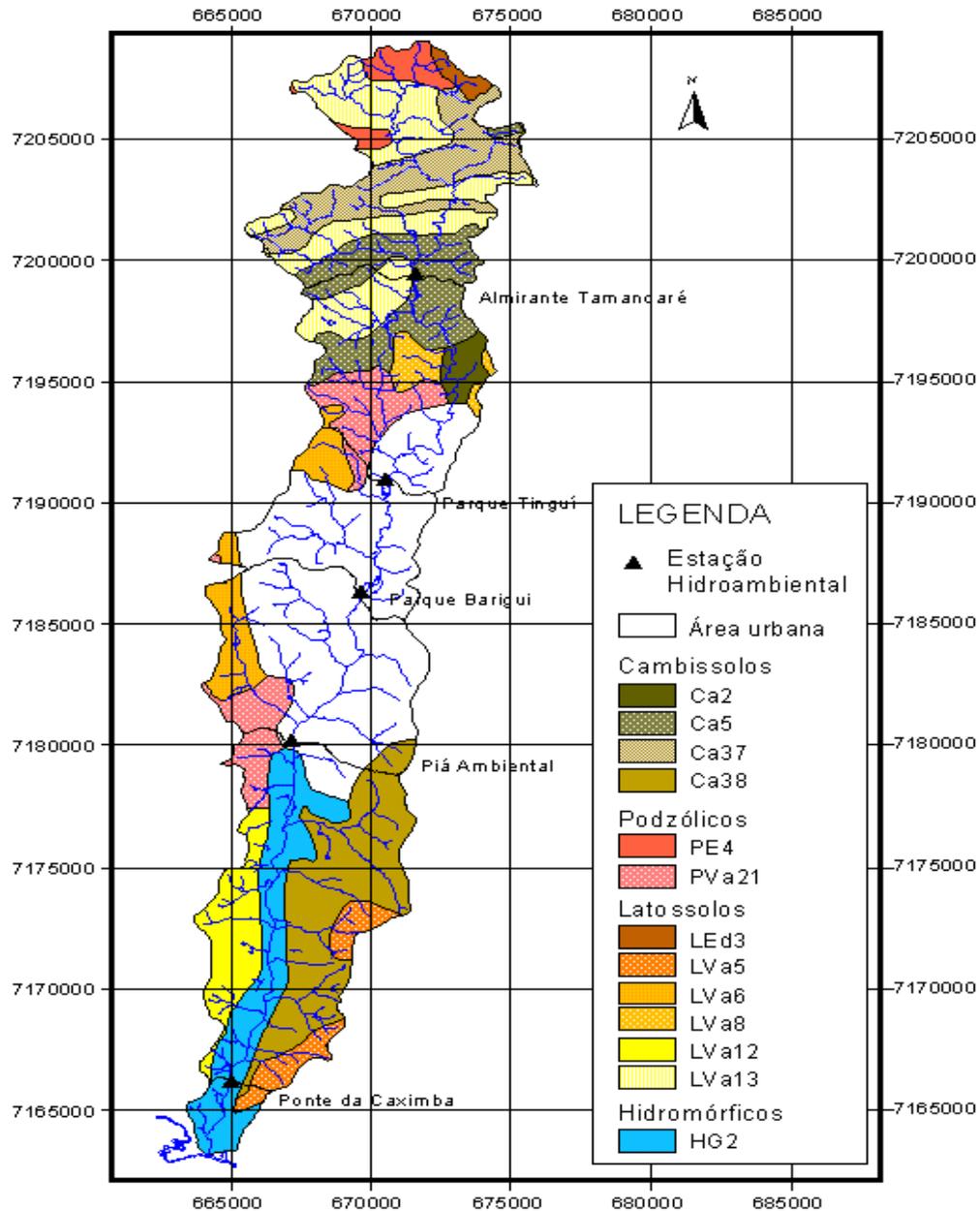
Sob o ponto de vista pedológico, tomando-se por base a primeira parte do levantamento de reconhecimento dos solos do sudoeste do Paraná, pode-se qualificar as principais ocorrências de solos na bacia do rio Barigüi. As classes de solo são apresentadas na Tabela 4.1 e suas localizações na bacia são apresentados na Figura 4.5.

TABELA 4.1: CLASSES DE SOLOS NA BACIA DO RIO BARIGÜI.

Classe de solo	Características
Lva5	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO ÁLICO podzólico A moderado textura argilosa fase floresta subtropical perenifólia relevo ondulado.
Lva6	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO ÁLICO pouco profundo A proeminente textura argilosa fase floresta subtropical perenifólia relevo suave ondulado e ondulado.
Lva8	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO ÁLICO pouco profundo A proeminente textura argilosa fase campo subtropical relevo suave ondulado.
Lva12	Associação LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO ÁLICO + CAMBISSOLO ÁLICO Tb substrato sedimentos pleitocênicos ambos A proeminente textura argilosa fase campo subtropical relevo suave ondulado.
Lva13	Associação LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO ÁLICO relevo ondulado + CAMBISSOLO ÁLICO Tb relevo forte ondulado substrato filitos ambos A proeminente textura argilosa fase campo subtropical.
LEd3	LATOSSOLO VERMELHO-ESCURO DISTRÓFICO A proeminente textura argilosa fase floresta subtropical perenifólia relevo suave ondulado.
PE4	PODZÓLICO VERMELHO-AMARELO EUTRÓFICO Tb A chernozêmico textura média/argilosa fase floresta subtropical perenifólia relevo forte ondulado e montanhoso.
Pva21	Associação PODZÓLICO VERMELHO-AMARELO ÁLICO Tb textura média/argilosa com cascalho relevo forte ondulado + PODZÓLICO VERMELHO-AMARELO ÁLICO latossólico textura argilosa com cascalho relevo ondulado ambos A moderado fase floresta subtropical perenifólia.
Ca2	CAMBISSOLO ÁLICO Tb A proeminente textura argilosa fase floresta subtropical perenifólia relevo suave ondulado substrato migmatitos.
Ca5	CAMBISSOLO ÁLICO Tb A proeminente textura argilosa fase floresta subtropical perenifólia relevo forte ondulado substrato filitos.
Ca37	Associação CAMBISSOLO ÁLICO Tb relevo forte ondulado + SOLOS LITÓLICOS DISTRÓFICOS relevo montanhoso ambos A moderado textura argilosa fase campo subtropical substrato filitos.
Ca38	Associação CAMBISSOLO ÁLICO Tb + SOLOS LITÓLICOS ÁLICOS ambos A proeminente textura média fase campo subtropical relevo suave ondulado de vertentes curtas substrato arenitos.
HG2	SOLOS HIDROMÓRFICOS GLEYZADOS INDISCRIMINADOS textura argilosa fase campo e floresta subtropical de várzea relevo plano.

Fonte: Fill e Santos (2002)

FIGURA 4.5: CLASSES DE SOLOS DA BACIA DO RIO BARIGÜI.



Fonte: Fill e Santos (2002)

Os latossolos apresentam profundidade entre 120 a 200 cm e seqüência A, B e C de horizontes, bem drenados. No controle de erosão, requerem práticas convencionais adequadas, podendo viabilizar a mecanização. Apresentam boa capacidade de retenção de água.

Os podzólicos são solos com 100 cm de profundidade aproximadamente, proveniente de migmatitos com seqüência de horizontes A, B e C bem diferenciados. Apresentam boa capacidade de retenção de água e com maior suscetibilidade à erosão que os latossolos.

Os cambissolos são solos pouco evoluídos, pois os minerais primários de fácil intemperização (feldspatos, micas, etc.) não foram suficientemente meteorizados. Geralmente são pouco profundos (<100 cm). No caso de ocuparem relevos fortes são muito suscetíveis a processos erosivos. Não apresentam déficit ou excesso hídrico em condições normais. São solos bem drenados e com boa capacidade de retenção de água.

Os solos hidromórficos são solos minerais cujas características são devidas à grande influência do lençol freático na superfície ou próximo à ela, por longo período de tempo. São solos mal drenados ou muito mal drenados.

4.1.6 Vegetação e uso do solo

A bacia do rio Barigüi apresenta cobertura vegetal pouco significativa. Pequenas áreas com vegetação densa aparecem principalmente ao norte da bacia. A vegetação é basicamente de florestas caducifólia, subtropical com Araucária Angustifólia, Bracatinga, Mata Pluvial Tropical-Subtropical e Campos. O mapeamento do uso do solo foi realizado a partir da classificação supervisionada por imagem de satélite de 2001 e é apresentado na Figura 4.6.

4.1.7 Rede urbana

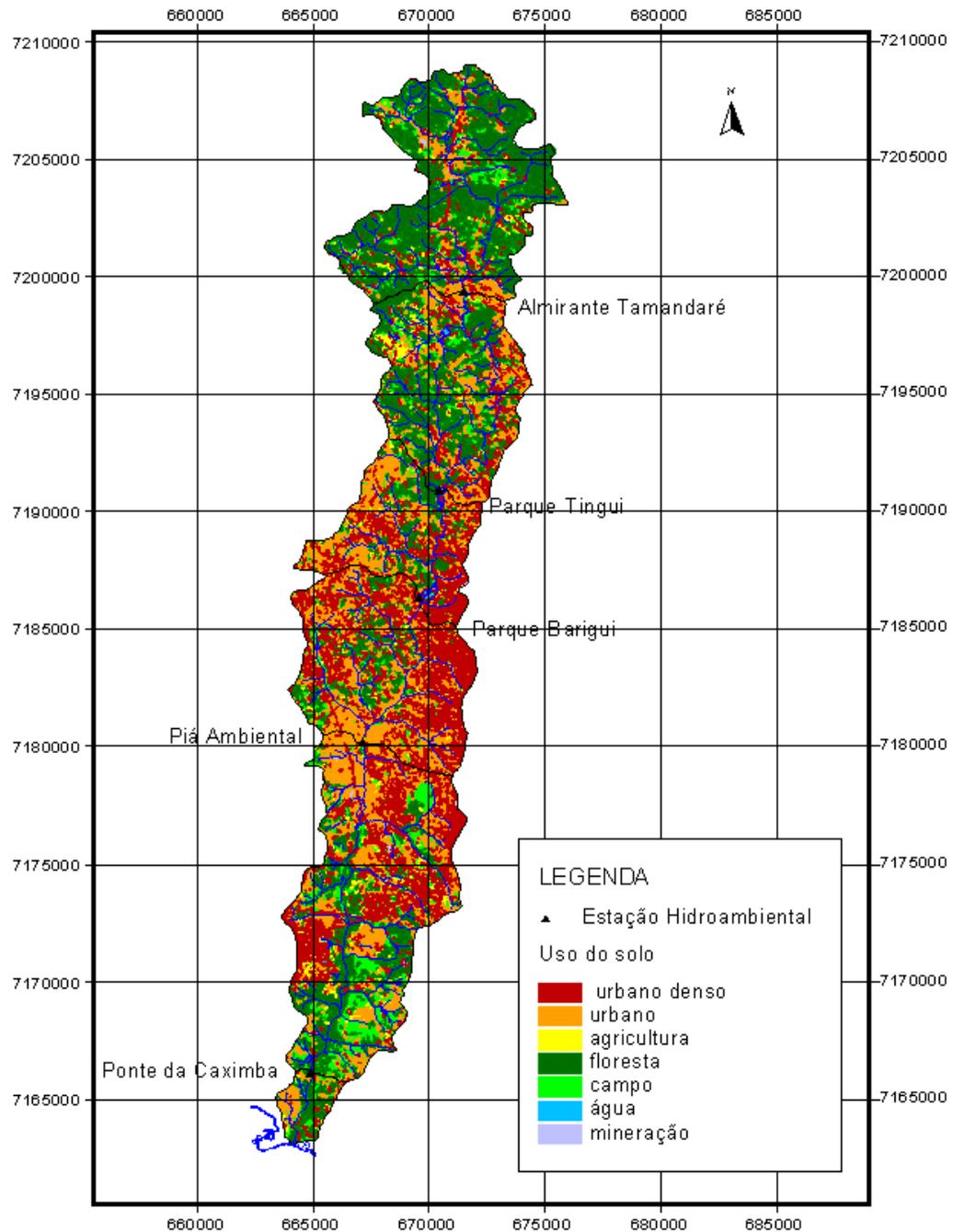
A bacia pode ser caracterizada da seguinte forma: no município de Curitiba, a bacia encontra-se quase que totalmente urbanizada, com exceção da porção Sul, onde aparecem áreas sujeitas a inundação; na porção pertencente ao município de Araucária a urbanização é ainda incipiente, embora a ocupação tenha avançado na direção da bacia, nos últimos dez anos; no município de Almirante Tamandaré, as áreas urbanas são proporcionalmente pequenas, mas apresentam expansão considerável em relação a 1976, preferencialmente na direção de Curitiba, tanto ao longo da linha férrea, quanto da Rodovia dos Minérios (PR-092).

1. Atividades primárias

(a) Agricultura

Conforme Fill e Santos (2002) existem áreas agrícolas na bacia, com extensões e intensidade de usos variáveis. A porção sul, que abrange partes dos municípios de Araucária e Curitiba, compreende áreas rurais com uso agrícola não intensivo. No município de Almirante Tamandaré, as áreas cultivadas são esparsas ao norte da sede municipal, onde a topografia é mais acidentada. Ao sul, entre a sede e o município de Curitiba, encontram-se áreas agrícolas mais significativas da bacia.

FIGURA 4.6: USO DO SOLO DA BACIA DO RIO BARIGÜI.



Fonte: Fill e Santos (2002)

Sabe-se que os três municípios apresentam áreas ocupadas com culturas perenes, principalmente laranja, maçã, pêssego e uva, bem como áreas utilizadas para culturas anuais, principalmente batata-inglesa, feijão, mandioca e milho. Aparecem em menor proporção as culturas de soja, centeio e trigo.

(b) Pecuária

As áreas de pastagens não se destacam na bacia. Nos três municípios, a atividade pecuária mais importante é a criação de aves, vindo em seguida a de suínos e bovinos.

(c) Extração Mineral

A principal exploração mineral na bacia do rio Barigüi ocorre no município de Almirante Tamandaré com a extração de calcário que é empregado como calcário virgem, pulverizado, na agricultura, para a correção da acidez de solos e para a fabricação da cal. Nos três municípios tem-se ainda a exploração da areia, argila e caulim.

2. Atividades secundárias

As atividades industriais na bacia do rio Barigüi são bastante diversificadas. Na bacia em estudo está situado um dos principais pólos industriais da Região Metropolitana de Curitiba, a Cidade Industrial de Curitiba – CIC.

Diversos gêneros de indústrias são encontrados na bacia do rio Barigüi. Os principais gêneros são: produtos de minerais não metálicos; metalúrgica; mecânica; material elétrico e de comunicações; material de transporte; madeira; mobiliário; papel e papelão; borracha; couros, peles e produtos similares; química; produtos farmacêuticos e veterinários; perfumaria, sabões e velas; produtos de matérias plásticas; têxtil; vestuário, calçados e artefatos de tecidos; produtos alimentares; bebidas; fumo; editorial e gráfica.

5 AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA MATÉRIA ORGÂNICA NO LAGO DO PARQUE BARIGÜI

A apresentação dos resultados da avaliação ambiental do lago do Parque Barigüi, com ênfase na matéria orgânica, encontra-se disposta nas seguintes seções:

- Monitoramento

Avaliação dos parâmetros físicos, químicos e biológicos analisados durante o período de 13 de abril a 22 de junho de 2005, no rio e no lago no Parque Barigüi.

- Modelagem Hidrodinâmica

Aplicação do modelo ECOMSED para a representação bidimensional da hidrodinâmica do lago.

- Modelagem de Qualidade da Água

Balço de massa de carbono para o lago do Parque Barigüi, implementado por um modelo transiente homogêneo.

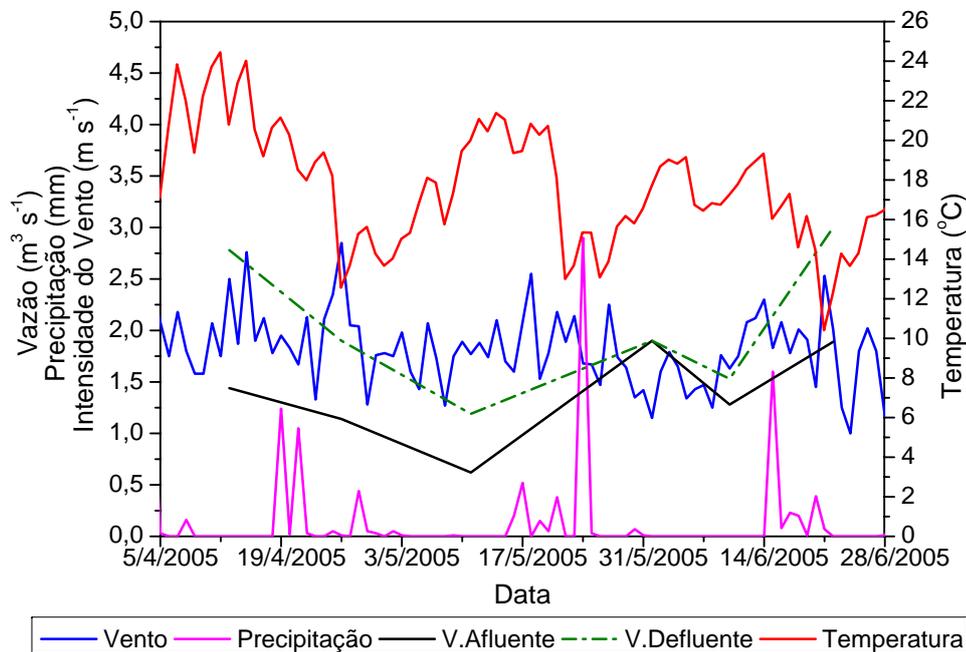
5.1 MONITORAMENTO

5.1.1 Fatores Climatológicos e Caracterização Hidrológica

O lago do Parque Barigüi possui um volume médio, aproximado, de aproximadamente $356 \times 10^3 \text{ m}^3$ e área de $270 \times 10^3 \text{ m}^2$. Caracteriza-se por pequenas profundidades, que variam de apenas 0,10 m a 1,85 m, com profundidade média de 1,00 m. O tempo de residência do lago, considerando a vazão afluyente média, é de aproximadamente 2 (dois) dias.

As variáveis climatológicas e hidrológicas, analisadas durante o período de monitoramento, encontram-se representadas na Figura 5.1. Nesta figura foram considerados os valores médios diários destas variáveis, com exceção às vazões, que tiveram avaliação pontual durante as coletas.

FIGURA 5.1: VARIÁVEIS CLIMATOLÓGICAS E HIDROLÓGICAS DURANTE O PERÍODO DE ESTUDO.



A temperatura média diária do ar foi de $17,44 \pm 2,75^{\circ}\text{C}$, com máxima de $24,02^{\circ}\text{C}$ e mínima de $10,41^{\circ}\text{C}$. A precipitação média diária foi de $0,14 \pm 0,43$ mm, com máxima de 2,9 mm. Estes valores confirmam o período de seca, que ocorre geralmente de abril a agosto. O vento apresentou intensidade média diária de $1,84 \pm 0,35$ m s⁻¹, e direção predominante Noroeste-Sudeste.

A vazão afluente foi calculada por meio do balanço hídrico do lago. As curvas cota-volume e cota-vazão do vertedor são apresentadas na Figura 5.2. As cotas referem-se à leitura da régua limétrica localizada na crista do vertedor.

A vazão afluente média foi de $1,59 \pm 0,42$ m³ s⁻¹, com máxima de $1,92$ m³ s⁻¹ e mínima de $0,98$ m³ s⁻¹. A vazão efluente apresentou média diária de $2,05 \pm 0,70$ m³ s⁻¹, com mínima de $1,19$ m³ s⁻¹ e máxima de 3 m³ s⁻¹. A condição predominante foi de ‘esvaziamento’ do lago, ou período de águas baixas (Figura 5.1). No entanto, o comportamento do lago analisado a partir dos dados obtidos pela estação automática, em funcionamento no período entre 03 de novembro de 2001 e 13 de agosto de 2002, fornece indícios de que o reservatório não é muito eficaz em sua função de regularização, apresentando uma resposta bastante rápida da vazão efluente em relação à variação da vazão afluente (Figura 5.3).

A leitura dos níveis do reservatório, durante o período de monitoramento, foram realizadas de maneira visual. Estas leituras não apresentaram boa precisão, sendo que a régua limétrica necessitava de limpeza, o que não foi possível ser feito durante as coletas. Outro

FIGURA 5.2: CURVAS COTA-VOLUME (A) E COTA-VAZÃO DO VERTEDOR (B) DO LAGO DO PARQUE BARIGÜI.

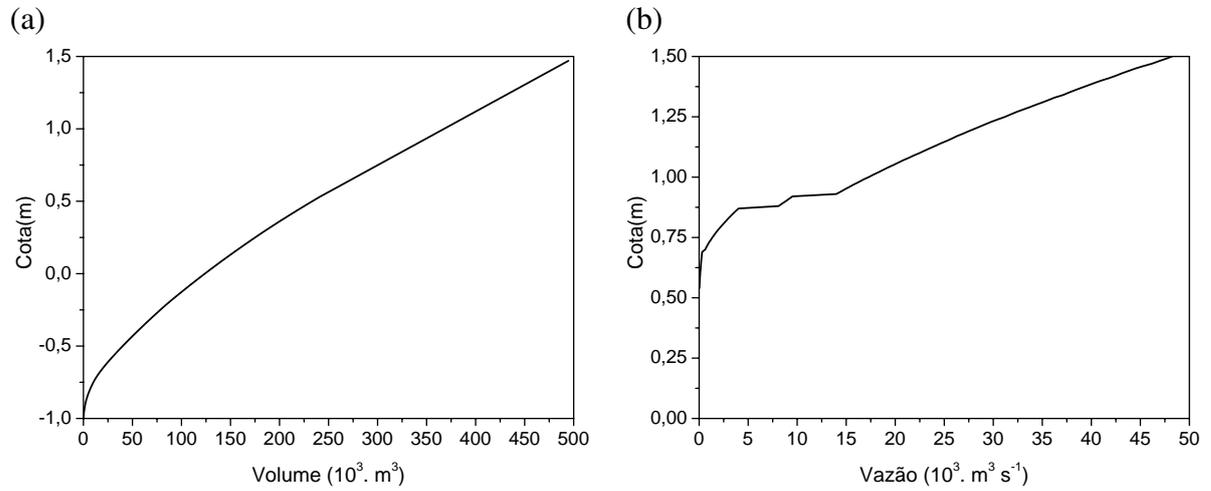
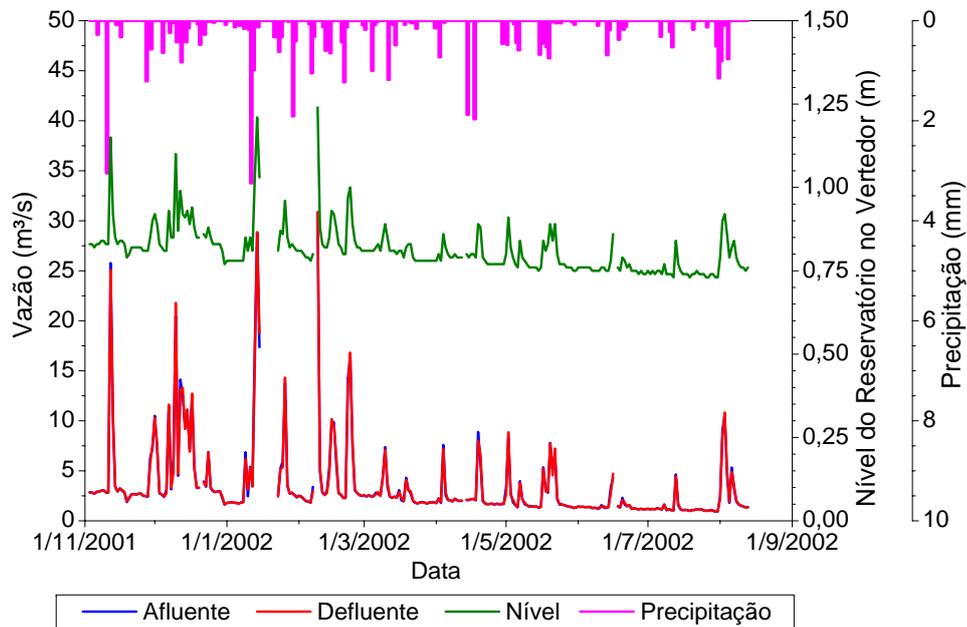


FIGURA 5.3: COMPORTAMENTO HIDROLÓGICO DO LAGO DO PARQUE BARIGÜI.



fator de imprecisão são as curvas cota-vazão (obstrução do vertedor) e cota-volume (precisão da grade numérica).

Procedendo a análise de sensibilidade sobre possíveis erros de leitura, um centímetro de erro foi capaz gerar uma diferença de até $0,60 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ na vazão afluente, que em algumas situações pode significar um erro maior que 100%.

As variáveis temperatura do ar, precipitação, intensidade do vento, vazões afluente e efluente, e nível do reservatório, foram consideradas nas análises estatísticas dos parâmetros de qualidade da água para o período de monitoramento.

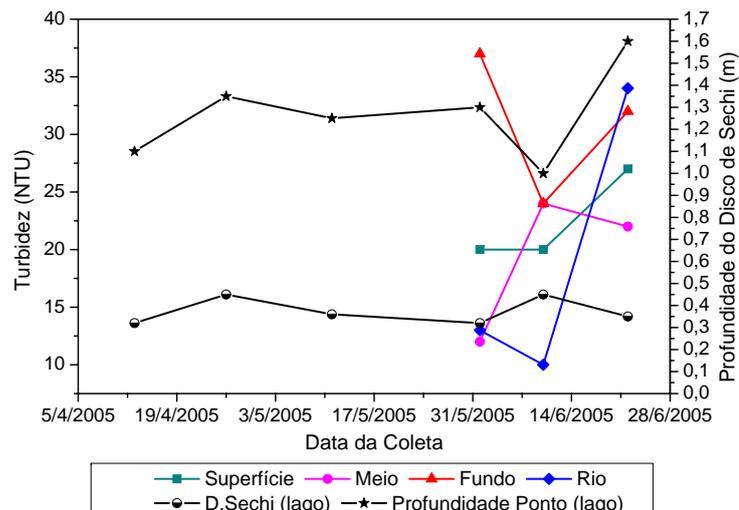
5.1.2 Transparência da Coluna d'Água

A quantidade de luz que chega até a camada de vegetação de fundo é influenciada por muitos fatores. Os parâmetros mais importantes são a concentração e distribuição do tamanho dos sólidos suspensos totais, concentração de ferro e a clorofila-a (fitoplâncton). Em conjunto, esses constituintes diminuem a região fótica e contribuem para a turbidez das águas.

O parâmetro turbidez foi monitorado apenas nas três últimas coletas (do total de 6 coletas). Os resultados oscilaram entre 12 e 37 NTU no lago e entre 10 e 13 NTU no rio. Devido ao pequeno número de amostras, este parâmetro não participou das análises estatísticas.

A transparência da água medida por meio do disco de Secchi variou de 0,32 cm a 0,45 cm, e em média a profundidade do disco representou aproximadamente 1/3 da profundidade da coluna d'água no lago ($0,375 \pm 0,06$ m). No rio, a transparência correspondeu à profundidade total da seção em todas as coletas. A Figura 5.4 apresenta os dados de turbidez e profundidade do disco de Secchi para o período amostrado.

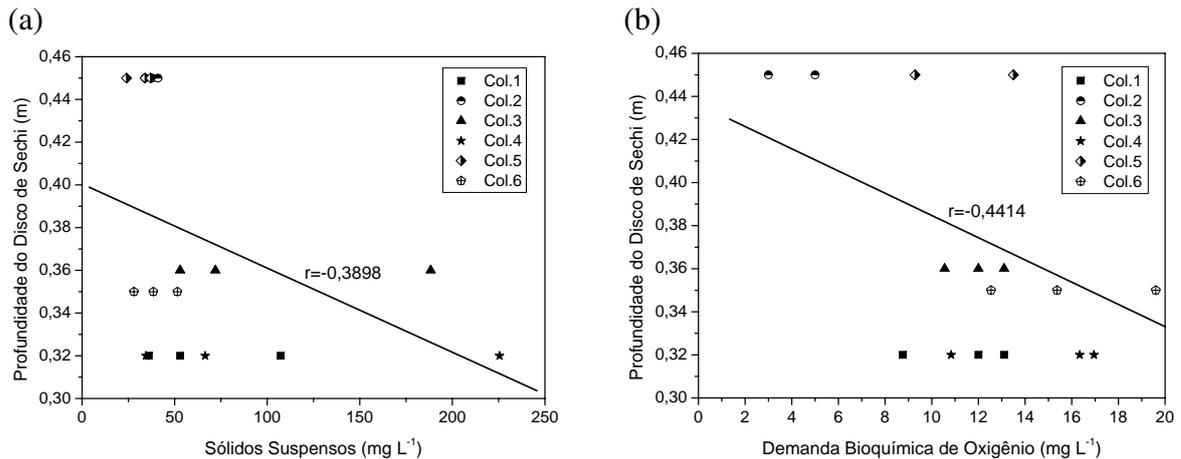
FIGURA 5.4: TURBIDEZ E PROFUNDIDADE DO DISCO DE SECHI DURANTE O PERÍODO DE MONITORAMENTO.



A profundidade do disco de Secchi não apresentou forte correlação linear com outros parâmetros, correlacionando-se apenas moderadamente aos sólidos suspensos totais ($r=-0,3879$, Figura 5.5a) e com os sólidos totais ($r=-0,3598$). Isto indica que quanto maior a profundidade do disco de Secchi, menor a concentração de sólidos suspensos e totais na coluna d'água, carac-

terizando assim uma possível influência da produtividade primária (fitoplâncton). A correlação moderada com a DBO ($r=-0,4414$) pode ser um indicativo de aumento de matéria orgânica proveniente da produção primária ou entrada de matéria orgânica antropogênica (Figura 5.5b).

FIGURA 5.5: CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE A PROFUNDIDADE DO DISCO DE SECHI E OS PARÂMETROS SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS (A) E DBO (B).



5.1.3 pH

O pH no lago e no rio Barigüi apresentou-se levemente básico no período de estudo, com a única exceção do ponto de Fundo da Coleta 1, que esteve levemente ácido. O valor médio do pH no lago foi de $7,48 \pm 0,34$, o mínimo 6,5 e o máximo 9,4. No rio, o valor médio foi semelhante ao lago (7,56), com mínimo de 7,16 e máximo de 7,87 (Figura 5.6a). A Figura 5.6b mostra a mediana, 1° e 3° quartis e 5° e 95° percentis dos dados de pH, não existindo diferença significativa entre os pHs.

O pH correlacionou-se negativamente com a temperatura médias das 48h anteriores à coleta, com $r=-0,8253$ (Figura 5.7). Considerando as correlações moderadas, relacionou-se negativamente com a condutividade ($r=-0,5281$, Figura 5.7) e positivamente com o OD ($r=0,3778$) e com a DBO ($r=0,3263$).

As correlações podem estar indicando que, nos dias de maior temperatura, há maior atividade microbológica (decomposição), reduzindo o pH e aumentando a condutividade. Da maneira inversa, quanto maior o pH, maior a produtividade primária, com maior consumo de OD e DBO. Há a suspeita, no entanto, de os dados de condutividade não serem confiáveis (ver Seção 5.1.6). Um maior histórico de dados de monitoramento seria necessário para observar as tendências de sazonalidade destes parâmetros no lago.

FIGURA 5.6: POTENCIAL HIDROGENIÔNICO NAS ESTAÇÕES DO LAGO E DO RIO.

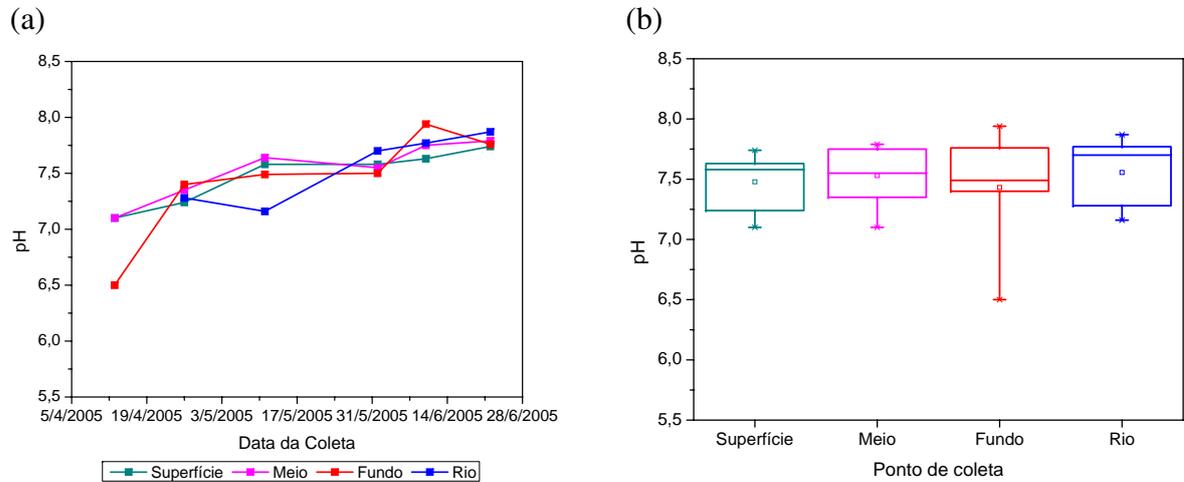
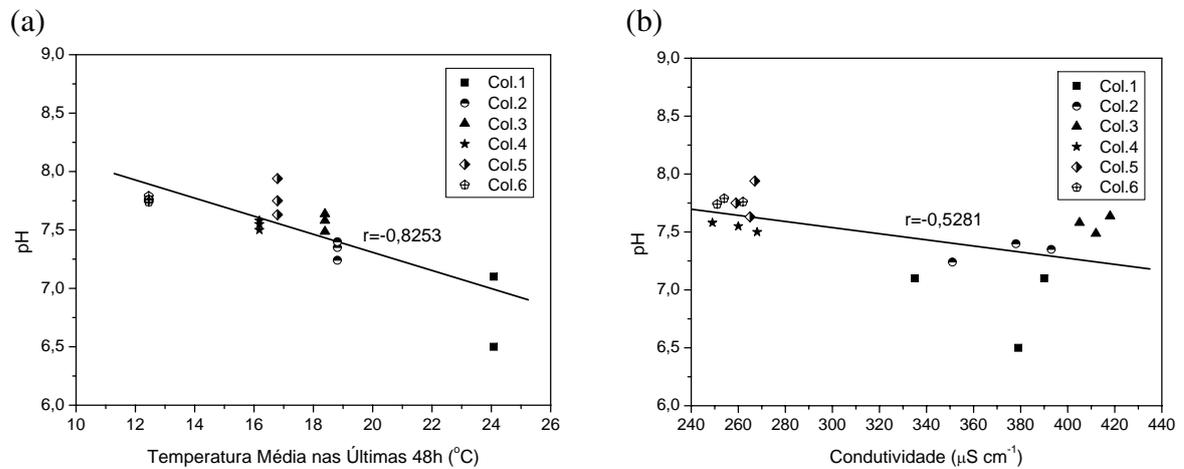


FIGURA 5.7: CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE O PH E AS VARIÁVEIS VAZÃO AFLUENTE AO RESERVATÓRIO (A) E TEMPERATURA MÉDIA DO AR DAS 48H ANTERIORES À COLETA (B).



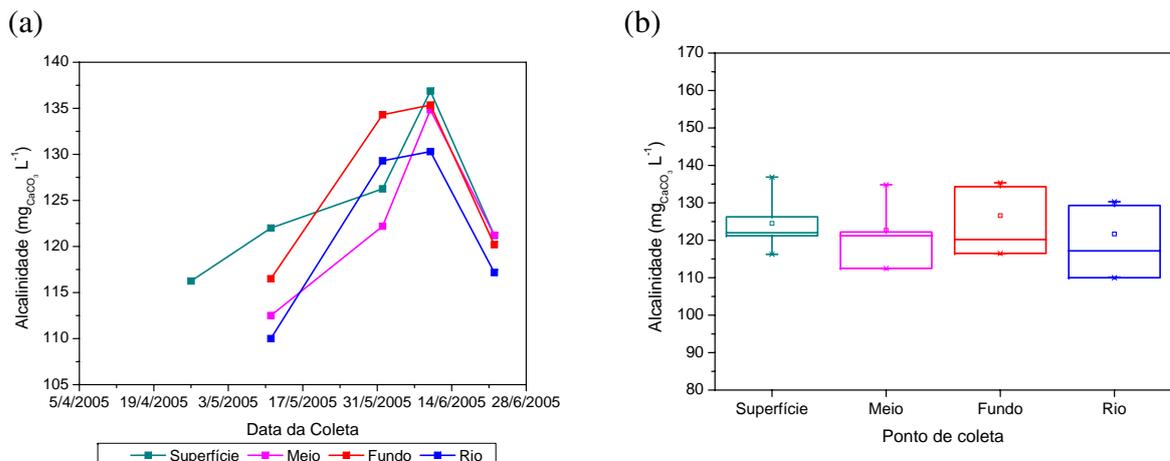
5.1.4 Alcalinidade

A alcalinidade da água é a medida de sua capacidade de neutralizar ácidos. Em águas naturais, esta deve-se principalmente à sais de ácidos fracos, bases fracas ou fortes. Os bicarbonatos representam a forma principal de alcalinidade, por serem formados em quantidades consideráveis pela ação do gás carbônico em materiais básicos no solo.

O valor médio da alcalinidade total, no período amostrado, foi de $124,60 \pm 8,19$ mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para o lago e $121,70 \pm 9,82$ mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para o rio. Os dados de alcalinidade são mostrados na Figura 5.8a. A Figura 5.8b mostra a mediana, 1° e 3° quartis e 5° e 95° percentis dos dados de alcalinidade.

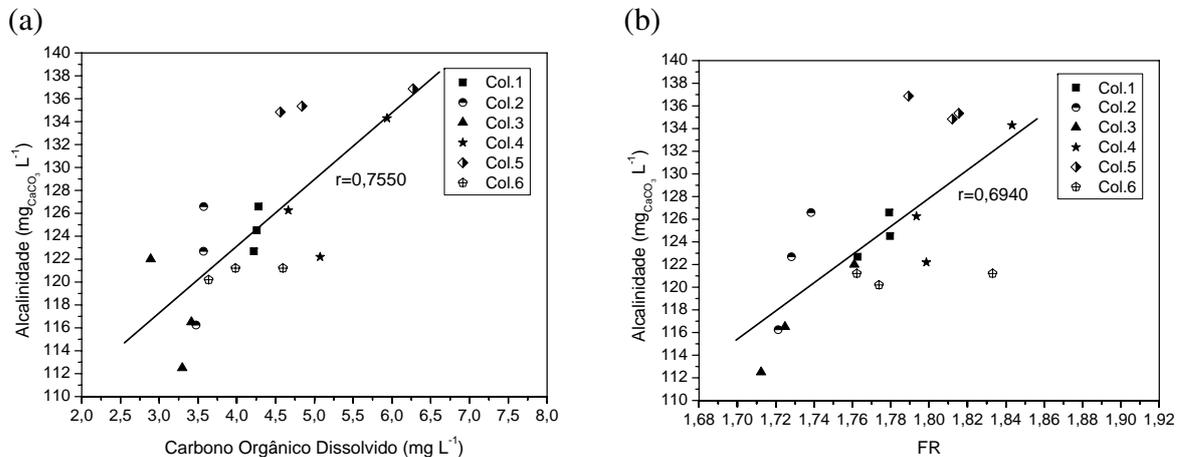
A alcalinidade apresentou forte correlação com os parâmetros CID ($r=0,8878$), COD ($r=0,7550$, Figura 5.9a) e FR, que é a proporção de material autóctone/alóctone obtida nas análises de fluorescência ($r=0,6940$, Figura 5.9b). A análise de correlação mostrou ligação moderada com OD ($r=0,5699$), vento médio das 48h anteriores às coletas ($r=-0,5610$), profundidade ($r=-0,5440$) e condutividade ($r=-0,5150$). A correlação entre estes parâmetros provavelmente indicam a ocorrência do processo de decomposição da matéria orgânica (COD), que provoca o aumento do consumo do OD (decomposição aeróbia), aumento do carbono inorgânico (e conseqüentemente da alcalinidade) e redução da condutividade.

FIGURA 5.8: CONCENTRAÇÕES DE ALCALINIDADE NAS ESTAÇÕES DO LAGO E DO RIO.



O aporte de COD para a coluna d'água do lago pode ter sido causado pela variação do nível do reservatório, com o transporte da matéria orgânica depositada nas margens. Outras hipóteses são a ocorrência de ressuspensão do sedimento de fundo do lago (correlação com o vento), aumento da produtividade primária do ecossistema ou influência da atividade antrópica (esgoto).

FIGURA 5.9: CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE A ALCALINIDADE E OS PARÂMETROS CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (A) E PROPORÇÃO DE MATERIAL AUTÓCTONE/ALÓCTONE (B).



5.1.5 Carbono Inorgânico Dissolvido

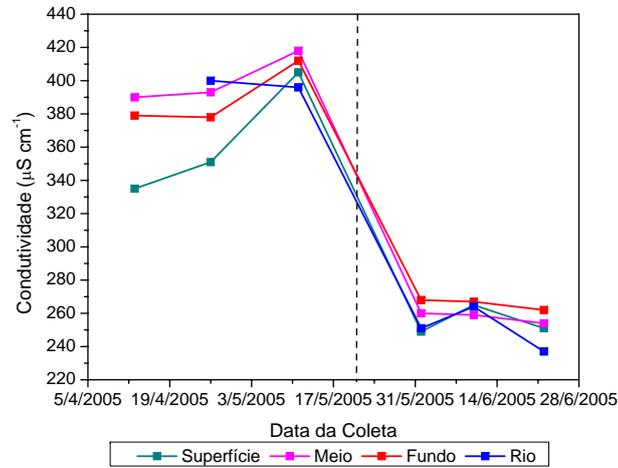
O dióxido de carbono é um componente presente em todas as águas naturais. Ele pode entrar nas águas superficiais pela absorção da atmosfera ou ser produzido por meio da oxidação biológica da matéria orgânica, especialmente em corpos d'água poluídos. Nestes casos, se a atividade fotossintética é limitada, a concentração de gás carbônico na água pode exceder o equilíbrio com a atmosfera e escapar da coluna d'água. O gás carbônico é o produto final tanto da oxidação bacteriana aeróbica quanto da anaeróbica; desta forma, sua concentração não é restringida pela concentração de oxigênio dissolvido presente.

As concentrações de carbono inorgânico dissolvido no rio, durante o período de estudo, variou de 28,90 a 32,53 mg C L⁻¹, com média de $31,15 \pm 1,73$ mg C L⁻¹. No lago, as concentrações mínimas e máximas foram de 28,40 e 34,74 mg C L⁻¹, e média de $31,68 \pm 1,97$ mg C L⁻¹. A correlação do carbono inorgânico no lago com outros parâmetros é semelhante àquela descrita para o parâmetro alcalinidade.

5.1.6 Condutividade Elétrica

Os valores de condutividade elétrica medidos no lago e no rio durante o período de estudo, apresentaram diferença de 'tendência' entre as três primeiras e as três últimas coletas, conforme mostra a Figura 5.10. Estes dois conjuntos de coletas foram analisados em laboratórios distintos. Não pode-se afirmar se esta alteração ocorreu devido à mudanças sazonais ou extremas, como o efeito de diluição, ou à diferença de metodologia entre os dois laboratórios.

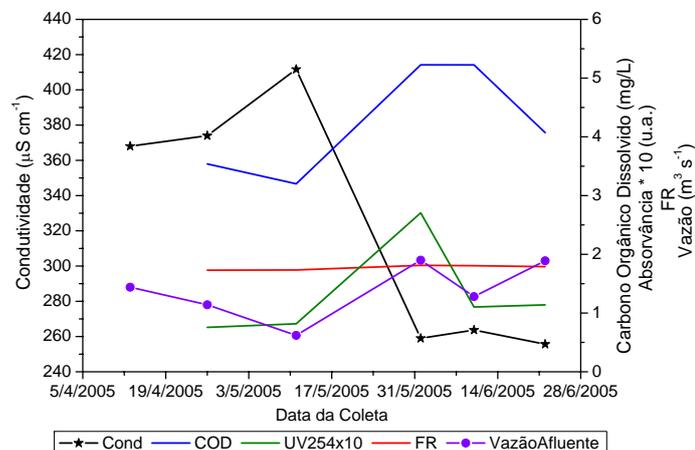
FIGURA 5.10: VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.



Quanto à distribuição vertical, a condutividade apresentou-se homogênea ao longo da coluna d'água do lago. O valor médio da condutividade elétrica no lago foi $322 \pm 67,24 \mu\text{S cm}^{-1}$ e no rio $309.60 \pm 81.27 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Durante o período de estudo no lago, a condutividade correlacionou-se fortemente com a vazão ($r=-0,7975$), com a proporção de material autóctone/alóctone FR ($r=-0,7725$), com a absorvância UV254 ($r=-0,7386$), e com o COD ($r=-0,6762$). Correlacionou-se também com a temperatura média das 48h anteriores às coletas ($r=0,6652$), com a DBO ($r=-0,5616$), com o OD ($r=-0,5720$) e com o pH ($r=-0,5281$). A condutividade teve fraca correlação com todos as concentrações de sólidos (suspensos, dissolvidos e totais). A Figura 5.11 ilustra a interrelação entre estes parâmetros, que deve ser considerada com cautela devido à suspeita de imprecisão dos dados de condutividade.

FIGURA 5.11: CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS CONDUTIVIDADE ELÉTRICA, COD, ABSORVÂNCIA UV254, FR E VAZÃO AFLUENTE.



5.1.7 Oxigênio Dissolvido

Os níveis de oxigênio dissolvido indicam a capacidade de um corpo d'água natural manter a vida aquática. Uma adequada provisão de oxigênio dissolvido é essencial para a manutenção de processos de autodepuração em sistemas aquáticos naturais e estações de tratamento de esgotos. Como característica principal deste parâmetro destaca-se o fato de que o aumento da poluição provoca sua diminuição, portanto pode ser usado como um indicador de poluição (DERÍSIO, 1992).

A série de dados de concentração e de grau de saturação para o oxigênio dissolvido encontra-se listada na Tabela 5.1 e ilustrada na Figura 5.12a. As concentrações mínimas e máximas de oxigênio dissolvido para o lago foram, respectivamente, de 4,2 mg L⁻¹ na superfície do lago durante a Coleta 6 e de 9,4 mg L⁻¹ na superfície do lago e no rio, na Coleta 4. As concentrações médias de OD para o período de estudo foi de 7,08 ± 1,44 mg L⁻¹ (76% de saturação) para o lago, e 7,20 ± 1,60 mg L⁻¹ (77% de saturação) para o rio. A Figura 5.12b mostra a mediana, 1° e 3° quartis e 5° e 95° percentis dos dados de OD.

TABELA 5.1: VARIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO (MG L⁻¹) E DE GRAU DE SATURAÇÃO (%) DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO DURANTE O PERÍODO DE MONITORAMENTO.

Coleta	Ponto de Coleta							
	Superfície		Meio		Fundo		Rio	
	Conc.	Sat.	Conc.	Sat.	Conc.	Sat.	Conc.	Sat.
1 - 13/4/2005	6,3	68	5,8	62	5,8	62	-	-
2 - 26/4/2005	6,7	63	6,3	59	6,2	58	6,7	63
3 - 11/5/2005	6,7	75	6,4	72	5,8	65	6,1	69
4 - 1/6/2005	9,4	100	9,1	97	8,7	92	9,4	100
5 - 10/6/2005	8,7	99	8,7	98	8,5	96	8,2	94
6 - 22/6/2005	4,2	45	6,9	75	7,3	80	5,5	60

No entanto, os dados de OD podem estar incluindo um erro de medição, pois as análises foram realizadas apenas algumas horas após as coletas e não imediatamente no campo. Desta forma, pode ter havido a 'contaminação' da amostra pelo oxigênio atmosférico, elevando o grau de saturação de OD nas amostras.

A Figura 5.13 apresenta os perfis de OD com base na porcentagem saturação na água. Pode-se perceber por estas distribuições que não ocorre estratificação da coluna d'água. Isto deve-se à baixa profundidade do ponto amostrado (em média 1 m), o que facilita a reaeração e mistura de toda a coluna d'água.

FIGURA 5.12: CONCENTRAÇÕES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO NO LAGO E NO RIO.

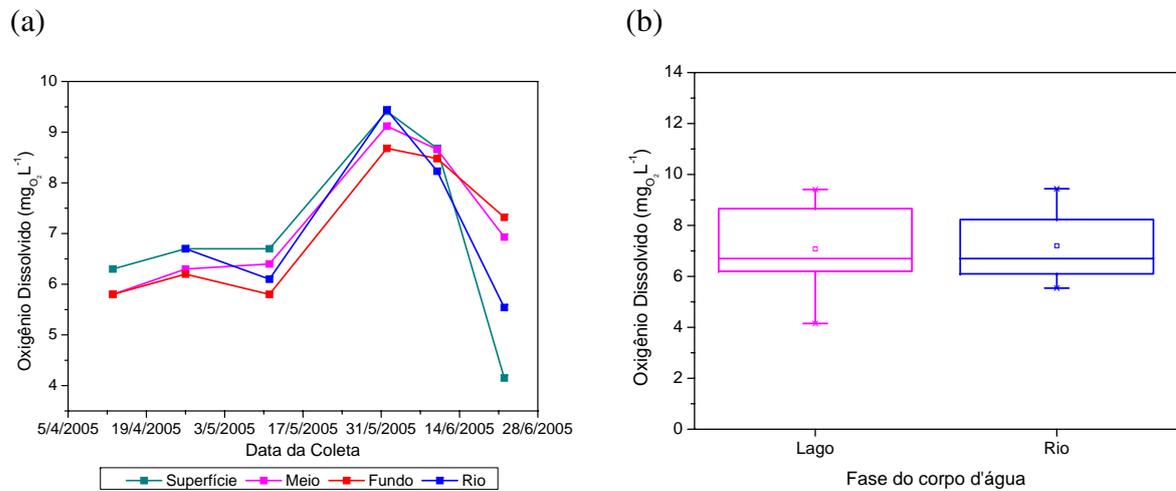
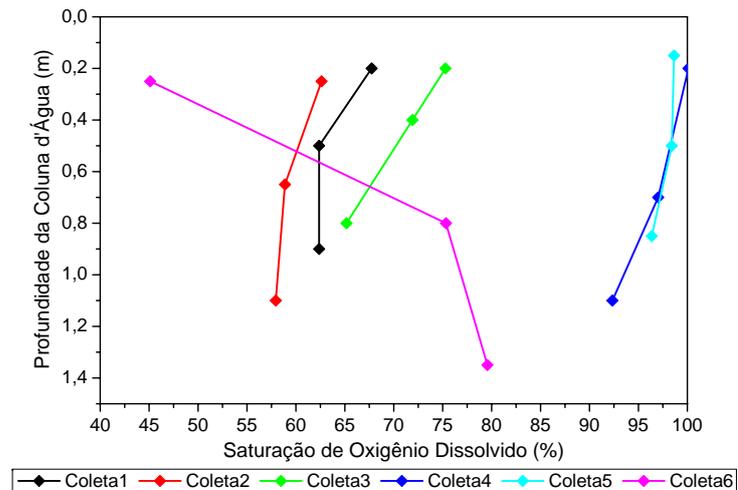


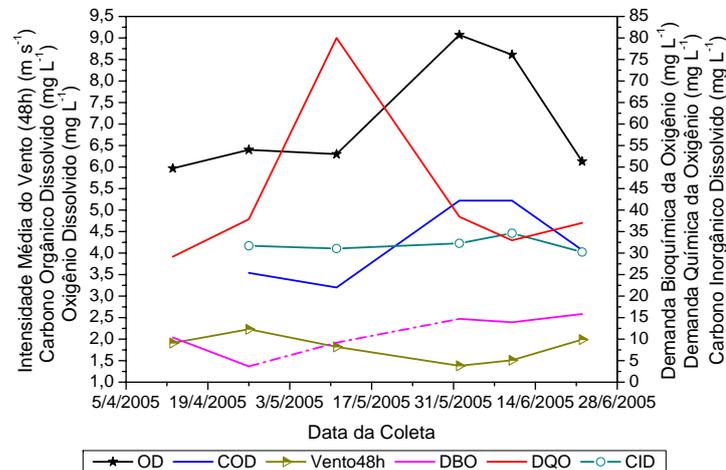
FIGURA 5.13: PERFIS VERTICAIS DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO NA COLUNA D'ÁGUA DURANTE O PERÍODO DE ESTUDO.



O parâmetro OD apresentou forte correlação negativa com o vento médio no período de 48h anterior à coleta ($r=-0,7816$). Este comportamento pode ser visto na Figura 5.14. Geralmente, ventos de maiores intensidades contribuem com a reaeração do oxigênio na coluna d'água (USEPA, 1985), portanto, quanto mais vento, maior a reaeração. O coeficiente negativo entre o OD e a intensidade do vento poderia ser um indicativo da ressuspensão de matéria orgânica do fundo, provocando um aumento de carga orgânica na coluna d'água e conseqüentemente uma maior demanda de oxigênio. No entanto, as concentrações e porcentagem de saturação de OD comportam-se de maneira semelhante no lago e no rio. Desta forma, como os dados de intensidade de vento foram obtidos em uma estação distante do lago, necessita-se

futuro monitoramento sobre a real correlação entre essas duas variáveis.

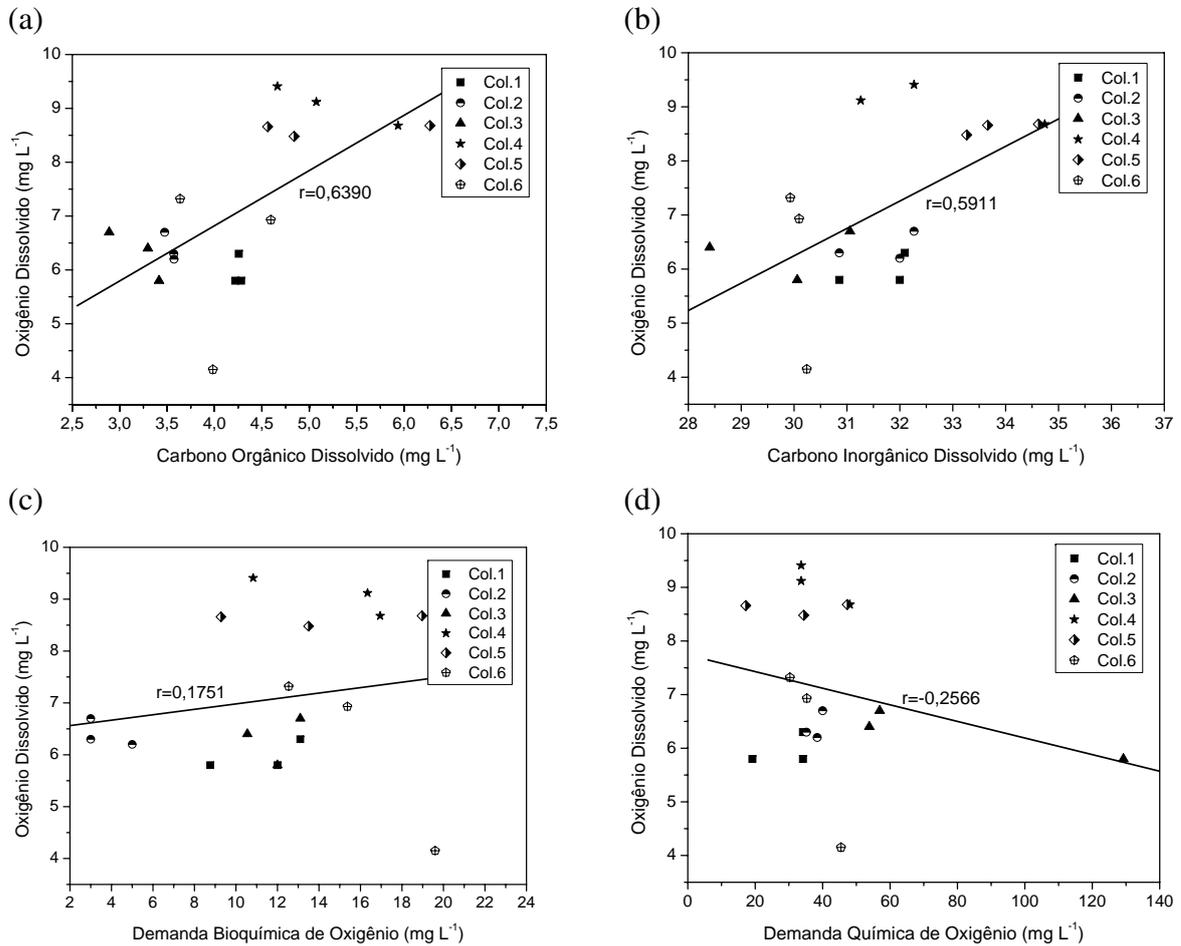
FIGURA 5.14: RELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS OD, COD, VENTO48H, DBO, DQO E CID.



A moderada correlação linear positiva entre o OD e o COD ($r=0,6390$, Figura 5.15a) pode ser um indicativo da predominância de matéria orgânica refratária na coluna d'água, ou pode estar relacionada aos altos valores de saturação de OD encontrados na coluna d'água. Com o CID, também se obteve correlação moderada ($r=0,5911$, Figura 5.15b). Os parâmetros DBO e DQO não obtiveram correlação significativa com o OD ($r=0,1751$ e $r=-0,2566$, respectivamente), como pode ser visto nas Figuras 5.15c e 5.15d.

A vazão e a temperatura média do ar no período de 48h anterior às coletas correlacionaram-se de maneira moderada a fraca com o OD ($r=0,3266$ e $r=-0,2667$, respectivamente). O aumento da temperatura resulta em uma menor solubilidade do oxigênio na água, ao mesmo tempo que provoca o aumento das taxas de oxidação biológica, que resultam em um maior consumo de oxigênio dissolvido no corpo d'água (SAWYER; MCCARTY, 1994). Esta fraca correlação pode ocorrer devido à pouca precisão dos dados de temperatura, pois foram consideradas as temperaturas médias diárias obtidas, assim como o vento, em estação meteorológica distante do local de coleta.

FIGURA 5.15: CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE O OD E OS PARÂMETROS COD (A), CID (B), DBO (C) E DQO (D).



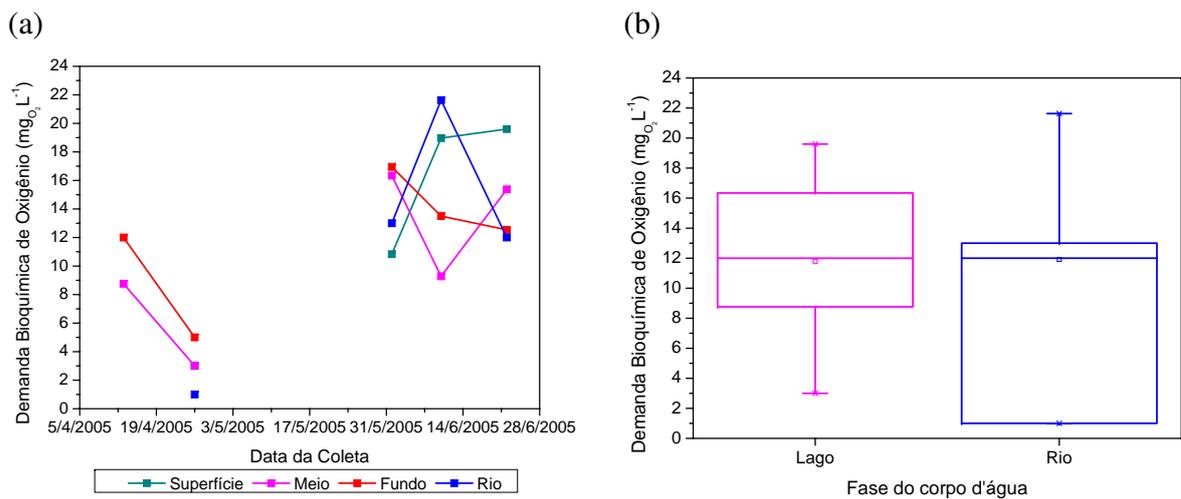
5.1.8 Demanda Bioquímica de Oxigênio

A DBO é uma medida do potencial de redução de oxigênio no corpo d'água devido à decomposição biológica da matéria orgânica. Um elevado valor de DBO pode indicar um incremento da micro-flora presente e interferir no equilíbrio da vida aquática, além da completa extinção de oxigênio na água (DERÍSIO, 1992). Dois fatores principais apresentam influência na DBO: a natureza da matéria orgânica (lábil ou refratária) e a capacidade dos organismos presentes no ecossistema em degradar a matéria orgânica. A parte da matéria orgânica dissolvida constitui-se da fração biodisponível, enquanto que as frações coloidais e particuladas devem sofrer hidrólise antes de serem difundidas para as células bacterianas, onde ocorre a decomposição (SAWYER; MCCARTY, 1994).

As análises de DBO em laboratório apresentaram alguns contratemplos que resultaram em falhas no monitoramento deste parâmetro durante o período em estudo. A Figura 5.16a ilustra a série de dados de DBO resultante para o lago e para o rio.

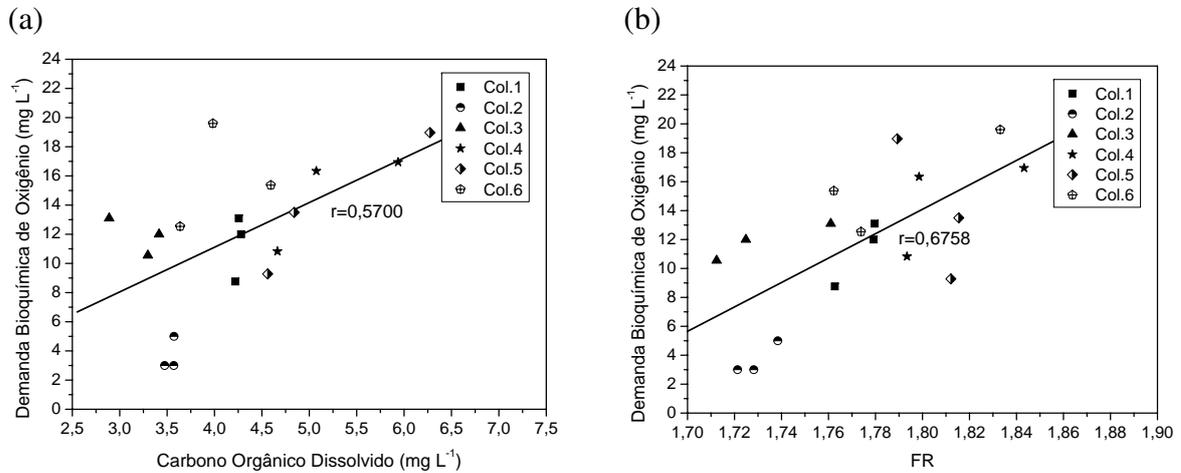
As concentrações no lago variaram de $3,00 \text{ mg L}^{-1}$ a $19,60 \text{ mg L}^{-1}$, com média de $11,80 \pm 5,50 \text{ mg L}^{-1}$. No rio, as concentrações mínimas e máximas obtidas foram 1 mg L^{-1} e $21,63 \text{ mg L}^{-1}$, e a concentração média $11,91 \pm 8,46 \text{ mg L}^{-1}$. A Figura 5.16b mostra a mediana, 1° e 3° quartis e 5° e 95° percentis dos dados de DBO. De maneira semelhante ao parâmetro condutividade elétrica, não é possível afirmar se a grande variância das concentrações deve-se à processos físicos, químicos ou biológicos no ecossistema, ou à diferenças entre as metodologias de análise.

FIGURA 5.16: DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO.



A DBO apresentou correlação moderada com o COD ($r=0,5700$, Figura 5.17a), com a condutividade ($r=-0,5616$), com o vento ($r=-0,5711$) e com a proporção de material autóctone/alóctone FR ($r=0,6758$, Figura 5.17b). A correlação com este último parâmetro indica uma maior presença de material autóctone ou antropogênico, confirmada pela $SUVA_{254}$ (Seção 5.1.12).

FIGURA 5.17: CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE A DBO E OS PARÂMETROS COD (A) E FR (B).

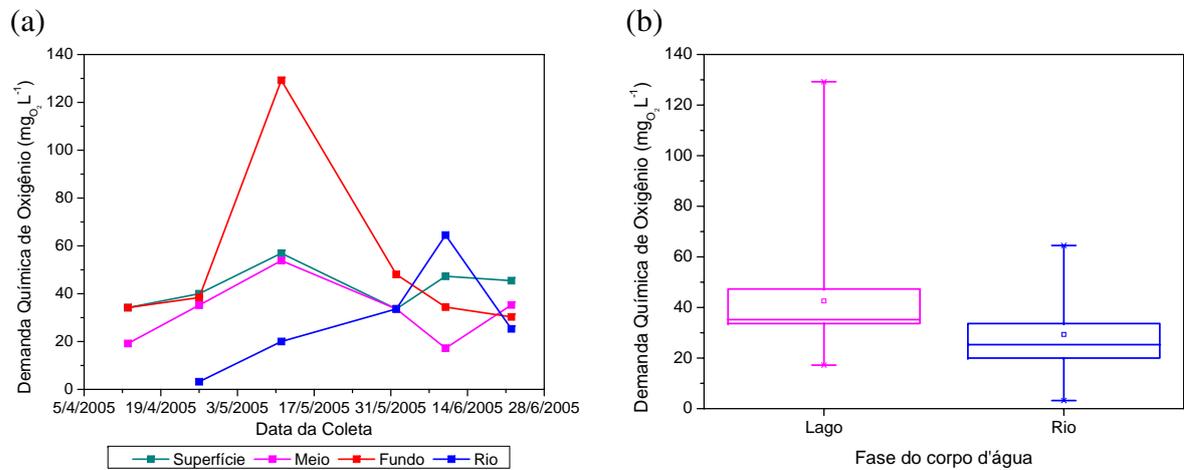


5.1.9 Demanda Química de Oxigênio

A DQO é uma medida da quantidade total de oxigênio requerida para a oxidação da matéria orgânica. Baseia-se no fato de que todos os compostos orgânicos, com poucas exceções, podem ser oxidados pela ação de agentes oxidantes fortes em condições ácidas. Durante a determinação da DQO, toda a matéria orgânica é decomposta, não importando a sua capacidade em sofrer biodegradação. Portanto, os valores de DQO são bem maiores que os da DBO quando há a presença de matéria orgânica refratária, como as substâncias húmicas (SAWYER; MCCARTY, 1994).

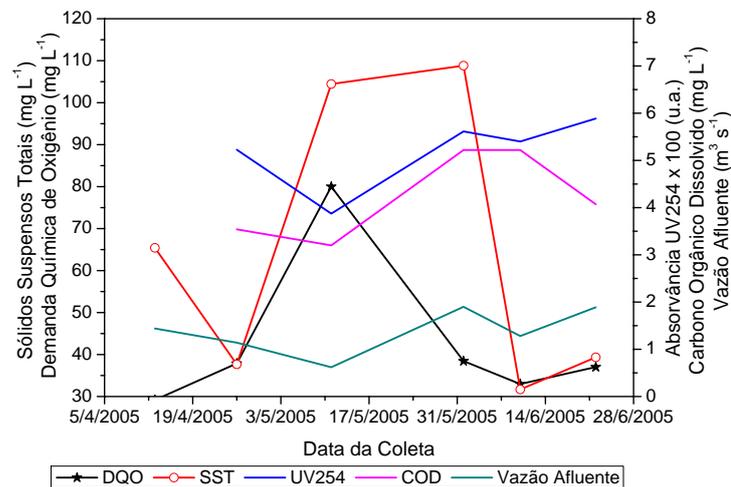
As concentrações de DQO do rio geralmente situaram-se abaixo das concentrações médias do lago, com exceção da Coleta 4 (Figura 5.18a). Este fato deve-se à carga orgânica de fonte difusa, em função da ocorrência de chuvas intensas à montante da bacia após um período seco de 20 dias. A concentração máxima foi de 64,50 mg L⁻¹ e mínima de 3,20 mg L⁻¹, com valor médio de 29,33 ± 22,59 mg L⁻¹. Outra exceção foi o ponto de fundo da Coleta 3, que na amostragem continha grande concentração de sedimentos provenientes do fundo do lago. As concentrações no lago situaram-se entre 17,20 e 129,23 mg L⁻¹, com média de 42,58 ± 23,94 mg L⁻¹. A Figura 5.18b mostra a mediana, 1° e 3° quartis e 5° e 95° percentis dos dados de DQO.

FIGURA 5.18: DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO.



A DQO no lago apresentou correlação linear moderada os sólidos suspensos totais ($r=0,6071$), com o COD ($r=0,6390$) e com a Absorvância UV254 ($r=-0,5927$). Obteve também correlação com os sólidos totais ($r=0,5778$), e com a vazão ($r=-0,4769$), conforme mostra a Figura 5.19.

FIGURA 5.19: VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DQO, SST, COD E UV254.

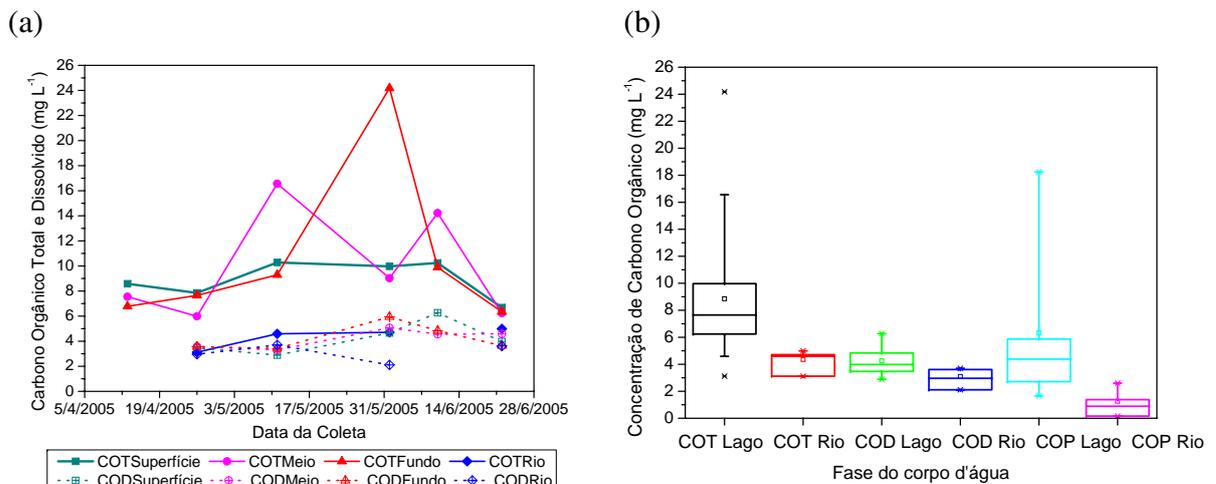


5.1.10 Carbono Orgânico Total, Particulado e Dissolvido

As frações de carbono orgânico analisadas na coluna d'água foram o carbono orgânico total (COT), o carbono orgânico dissolvido (COD) e o carbono orgânico particulado (COP). Diferenças de concentrações e de proporções entre estas frações poderão servir como indicativo das fontes e/ou sumidouros de matéria orgânica no lago.

As concentrações de COT no lago apresentaram valores médios de $9,85 \pm 4,51 \text{ mg L}^{-1}$, com valor máximo de $24,18 \text{ mg L}^{-1}$ para o ponto de fundo do lago, na Coleta 4, e mínimo de $5,99 \text{ mg L}^{-1}$. No rio, as concentrações obtidas para este parâmetro foram bem menores que no lago, com máxima de $4,99 \text{ mg L}^{-1}$, mínima de $3,12 \text{ mg L}^{-1}$ e valores médios de $4,35 \pm 0,84 \text{ mg L}^{-1}$. As concentrações de COT nos pontos amostrados estão representadas na Figura 5.20a. A Figura 5.20b mostra a mediana, 1° e 3° quartis e 5° e 95° percentis dos dados de COT, COD e COP.

FIGURA 5.20: CONCENTRAÇÕES DE COT E COD (A) E VALORES MÉDIOS DE COT, COD E COP (B) DURANTE O PERÍODO DE MONITORAMENTO.



A fração particulada representou em média 59% do carbono orgânico total no lago, correspondendo à concentração média de $6,04 \pm 4,53 \text{ mg L}^{-1}$ conforme indica a Tabela 5.2. No rio, porém, o carbono orgânico particulado foi menos representativo, com apenas 29% da fração total, em média, correspondente a $1,26 \pm 1,06 \text{ mg L}^{-1}$. Isto pode ser um indicativo de que a fonte de matéria orgânica particulada no lago seja interna ao ecossistema.

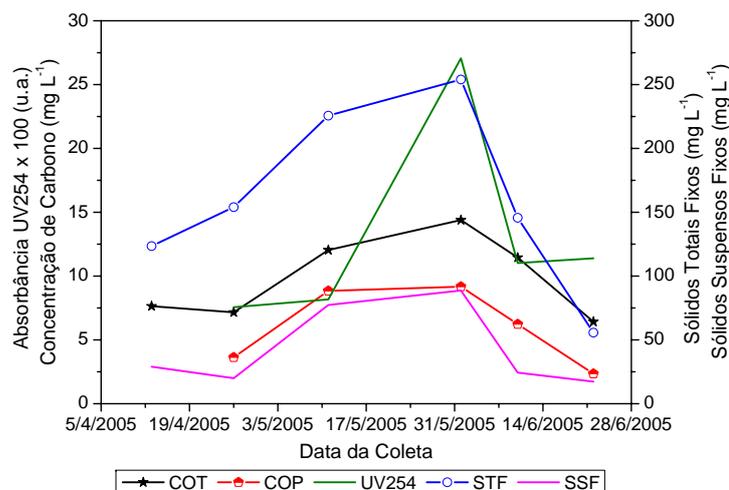
A partir de dados do monitoramento no lago, verificou-se a forte correlação linear entre o carbono orgânico total e o carbono orgânico particulado ($r=0,9399$), com os sólidos totais fixos ($r=0,6198$), sólidos suspensos fixos ($r=0,6089$) e SUVA₂₅₄ (absortividade, $r=-0,6086$).

TABELA 5.2: CONCENTRAÇÕES DE COP (MG L^{-1}) E PROPORÇÃO EM RELAÇÃO AO CARBONO ORGÂNICO TOTAL (%)

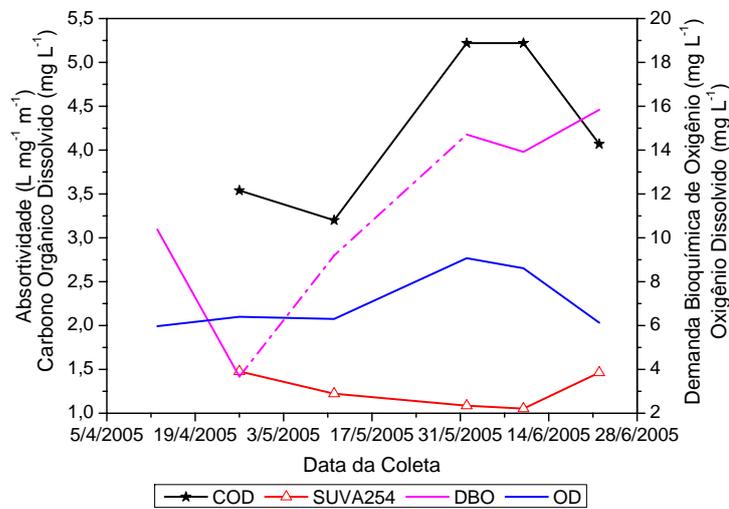
Coleta	Ponto de Coleta							
	Superfície		Meio		Fundo		Rio	
	Conc.	%COP	Conc.	%COP	Conc.	%COP	Conc.	%COP
2 - 26/4/2005	4,38	56	2,42	40	4,08	53	0,16	5
3 - 11/5/2005	7,39	72	13,26	80	5,87	63	0,89	19
4 - 1/6/2005	5,31	53	3,96	44	18,24	75	2,60	55
5 - 10/6/2005	3,97	39	9,66	68	5,05	51	–	–
6 - 22/6/2005	2,70	40	1,65	26	2,71	43	1,38	28

Apresentou correlação moderada com o vento ($r=-0,5799$). O carbono orgânico particulado correlacionou-se de maneira semelhante ao carbono orgânico total, em relação aos parâmetros citados. A intercorrelação entre os parâmetros é mostrada na Figura 5.21.

FIGURA 5.21: Correlação entre os parâmetros COT, COP, STF e SSF e SUVA254.



O carbono orgânico dissolvido apresentou as maiores correlações com a alcalinidade ($r=0,7550$) e com o carbono inorgânico dissolvido ($r=0,7248$). Apresentou ainda forte correlação linear com o oxigênio dissolvido ($r=0,6390$), com a SUVA254 ($r=-0,7024$), com o vento ($r=-0,6990$) e com a condutividade ($r=-0,6762$). A Figura 5.22 ilustra a relação com a SUVA254, DBO e OD. Por meio desta figura pode-se inferir que o aumento da matéria orgânica dissolvida no lago não ocorre devido ao aporte de substâncias húmicas, e sim pela geração de matéria orgânica dentro do próprio lago, por meio da produção primária, da ressuspensão do sedimento de fundo ou outra fonte de carbono orgânico dissolvido, como proveniente de esgotos.

FIGURA 5.22: CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS COD, SUVA₂₅₄, DBO E OD.

5.1.11 Sólidos Totais, Suspensos e Dissolvidos

Por definição, sólidos totais são o material que permanece como resíduo da evaporação durante a secagem de 103 a 105°C (SAWYER; MCCARTY, 1994). Podem ser diferenciados em dissolvidos, suspensos, fixos e voláteis, e são compostos por uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos.

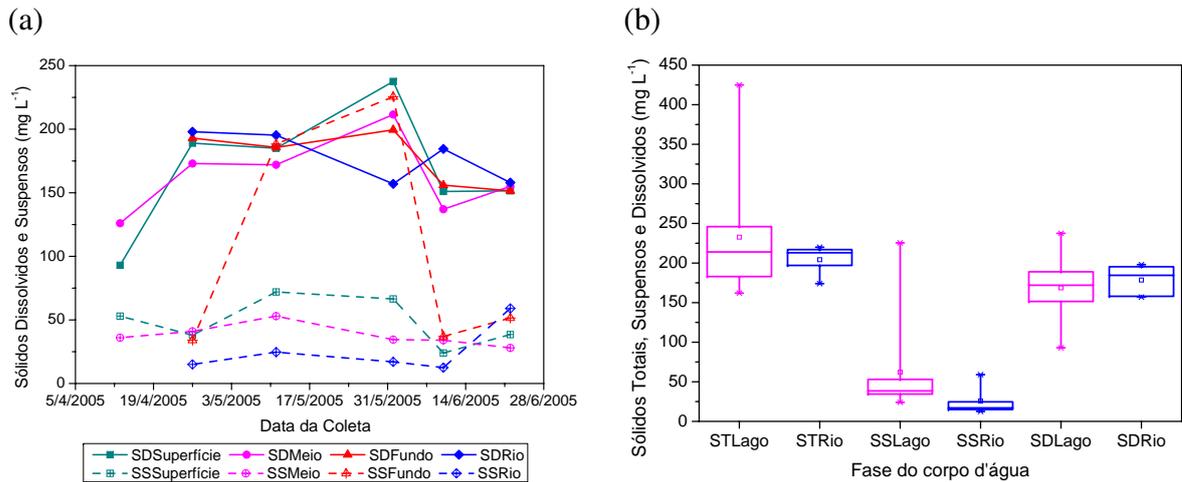
A quantidade de sólidos totais encontradas na coluna d'água do lago, durante o período de estudo, oscilou de 162 a 425 mg L⁻¹, com média de $232,74 \pm 72,84$ mg L⁻¹. Os valores máximos obtidos correspondem ao ponto de fundo das coletas 3 e 4, devido à altas concentrações de sólidos suspensos. No rio, os valores de sólidos totais variaram de 174 a 220 mg L⁻¹, com valor médio de $204,2 \pm 19,07$ mg L⁻¹.

Considerando a caracterização dos sólidos totais em suas frações dissolvida e suspensa, a fração dissolvida correspondeu, em média, à 72% da fração total. No lago, a concentração de sólidos dissolvidos variou de 93,00 a 237,50 mg L⁻¹, com valor médio de $168,66 \pm 34,38$ mg L⁻¹; e a de sólidos suspensos de 24,00 a 225,50 mg L⁻¹, com média de $62,05 \pm 56,39$ mg L⁻¹. A maior variação das concentrações de sólidos suspensos deve-se à presença de sedimentos de fundo na amostra, que pode ser indicativo do processo de ressuspensão do sedimento ou de erro de amostragem.

No rio, as concentrações de sólidos dissolvidos encontradas foram semelhantes às do lago, apresentando o valor médio de $178,57 \pm 19,89$ mg L⁻¹, com mínimo de 157,00 mg L⁻¹ e máximo de 198,00 mg L⁻¹. As concentrações de sólidos suspensos no rio encontraram-se, em geral, 50% menores que no lago, com concentração média de $25,63 \pm 19,20$ mg L⁻¹, mínima

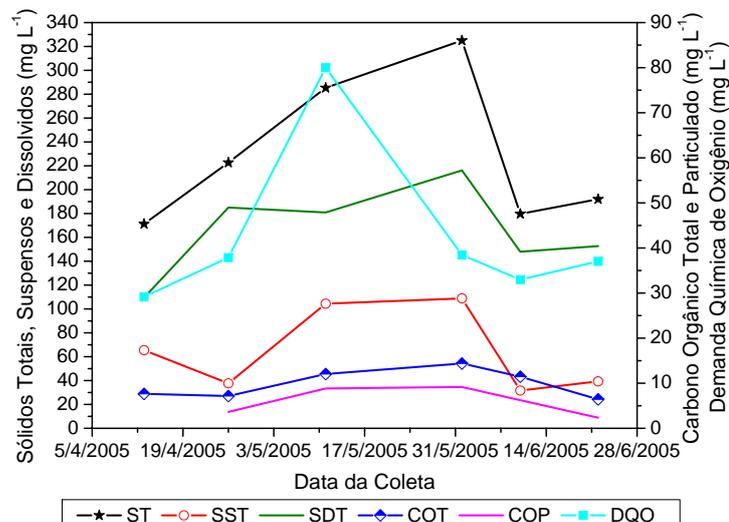
de $12,5 \text{ mg L}^{-1}$ e máxima de 59 mg L^{-1} . A Figura 5.23 apresenta as concentrações dos sólidos dissolvidos, suspensos e totais para o período monitorado (a), e a mediana, 1° e 3° quartis e 5° e 95° percentis destas séries de dados (b).

FIGURA 5.23: SÓLIDOS DISSOLVIDOS, SUSPENSOS E TOTAIS.



Os sólidos totais correlacionaram-se com a DQO ($r=0,57788$), carbono orgânico particulado ($r=0,5598$) e carbono orgânico total ($r=0,5313$), além da relacionar-se com as demais frações de sólidos (suspensos e dissolvidos). A Figura 5.24 ilustra o relacionamento entre os parâmetros.

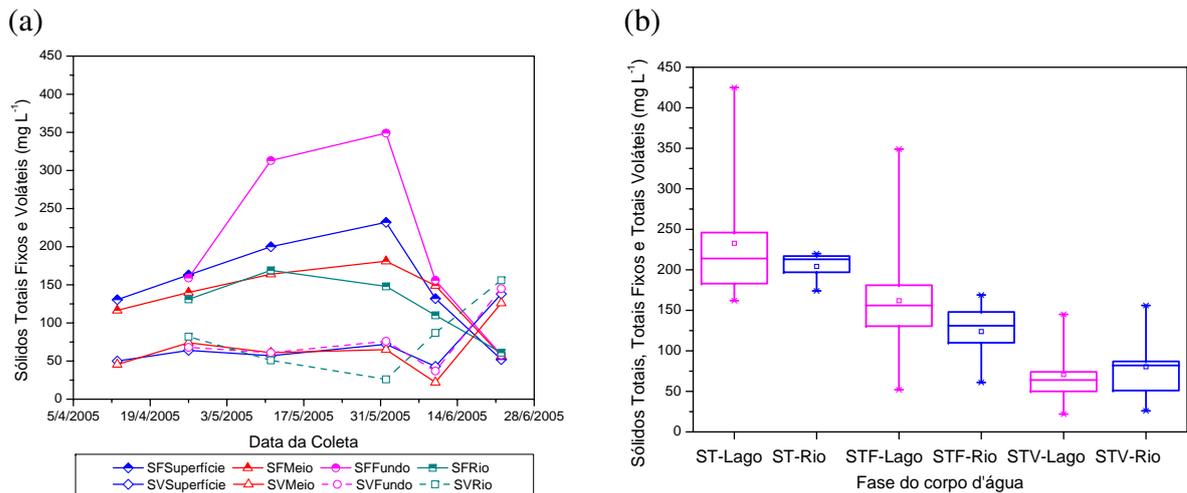
FIGURA 5.24: CORRELAÇÃO ENTRE SÓLIDOS TOTAIS, DQO, COT E COP.



Os sólidos dissolvidos totais são constituídos principalmente por sais inorgânicos, pequenas quantidades de matéria orgânica e gases dissolvidos (SAWYER; MCCARTY, 1994). Durante o monitoramento deste estudo, este parâmetro correlacionou-se com os sólidos totais ($r=0,6536$) e sólidos totais fixos ($r=0,5658$), sólidos dissolvidos fixos ($r=0,6519$).

Os sólidos suspensos totais da coluna d'água são formados por material orgânico, referidos como sólidos suspensos voláteis, e por matéria inorgânica 'mineral', referidos como sólidos suspensos fixos (SAWYER; MCCARTY, 1994). Este parâmetro apresentou forte correlação linear com a DQO ($r=0,6071$) e com o COP ($r=0,6312$), além das correlações com os sólidos totais, sólidos totais fixos, sólidos suspensos fixos e sólidos suspensos voláteis.

FIGURA 5.25: SÓLIDOS TOTAIS, SÓLIDOS TOTAIS FIXOS E SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS.



A Figura 5.25 apresenta as concentrações de sólidos totais fixos e voláteis para o período de estudo. Os sólidos totais fixos tiveram correlação linear positiva com a DQO ($r=0,5305$), com o carbono orgânico total ($r=0,6198$), carbono orgânico particulado ($r=0,6514$) e negativa com a Absortividade (SUVA₂₅₄) ($r=-0,5131$) e com a chuva média das 48h horas anteriores à coleta ($r=-0,5702$).

Os sólidos totais voláteis tiveram correlação linear muito forte com a fração dissolvida volátil, com $r=0,9588$. Com a chuva média das últimas 48h obteve $r=0,9314$ e com o nível do reservatório (profundidade) $r=0,9110$, e correlação negativa com a temperatura e a intensidade de radiação solar nas últimas 48h ($r=-0,5957$ e $-0,7435$, respectivamente).

O ensaio de sólidos voláteis é feito com temperatura de combustão de aproximadamente 550°C , sendo que esta é a menor temperatura sob a qual a matéria orgânica é oxidada à uma velocidade razoável (SAWYER; MCCARTY, 1994). As correlações com os sólidos totais

voláteis indicam a entrada de matéria orgânica das margens do reservatório com o aumento da temperatura, e do aumento da atividade biológica no reservatório durante os dias mais quentes.

5.1.12 Absorvância

A absorvância na região do ultravioleta e visível (UV/Vis) foi utilizada para caracterizar a composição estrutural do carbono orgânico dissolvido e prever suas possíveis fontes ao ecossistema lacustre. Usualmente, a absorvância UV é medida no comprimento de onda 254 nm e denominada absorvância UV₂₅₄ (APHA, 1999). A absorvância UV₂₅₄ para o período de estudo são mostradas na Tabela 5.3.

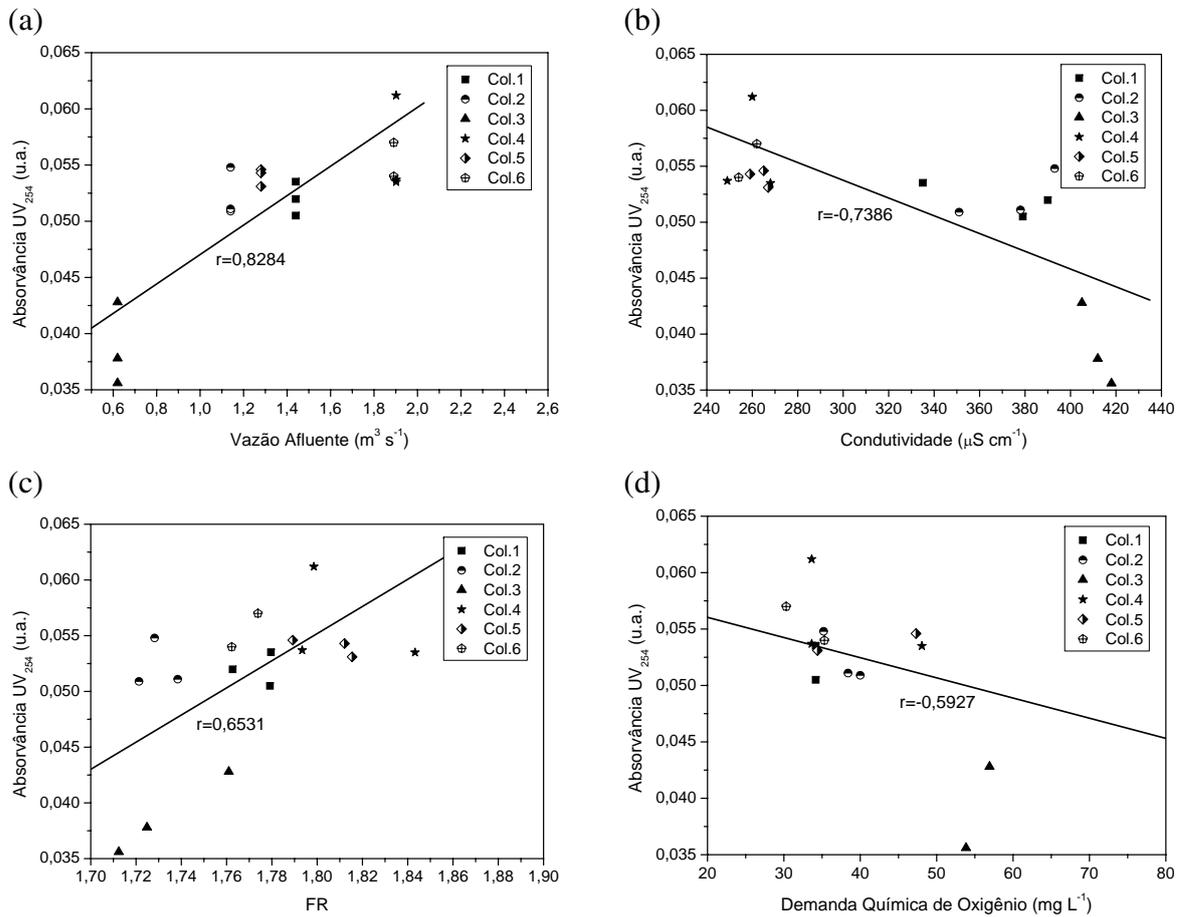
TABELA 5.3: ABSORVÂNCIA UV₂₅₄ (U.A.).

Coleta	Ponto de Coleta			
	Superfície	Meio	Fundo	Rio
2 - 26/4/2005	0,0509	0,0548	0,0511	0,0355
3 - 11/5/2005	0,0428	0,0356	0,0378	0,0387
4 - 1/6/2005	0,0537	0,0612	0,0535	0,0461
5 - 10/6/2005	0,0546	0,0543	0,0531	–
6 - 22/6/2005	0,0656	0,0540	0,0570	0,0570

A absorvância UV₂₅₄ apresentou forte correlação linear com a vazão afluyente ($r=0,8284$) e com a condutividade elétrica ($r=-0,7386$). Obteve correlação moderada com o FR (proporção de material autóctone/alóctone, $r=0,6531$) e com a DQO ($r=-0,5927$). A Figura 5.26 ilustra essas correlações, que podem estar indicando um aumento de substâncias que absorvem luz na região do UV e emitem fluorescência em menor λ , ou seja, fonte antropogênica.

A correlação positiva com a vazão afluyente é um indício do aporte de substâncias húmicas pelo rio. A correlação negativa com a condutividade elétrica pode ser um indicativo de processos de decomposição, ressuspensão de sedimentos ou de influências antrópicas, ou ainda devido à mudança de metodologia de análise, como comentado anteriormente. A Figura 5.11 pode ser também utilizada para ilustrar a relação entre os parâmetros.

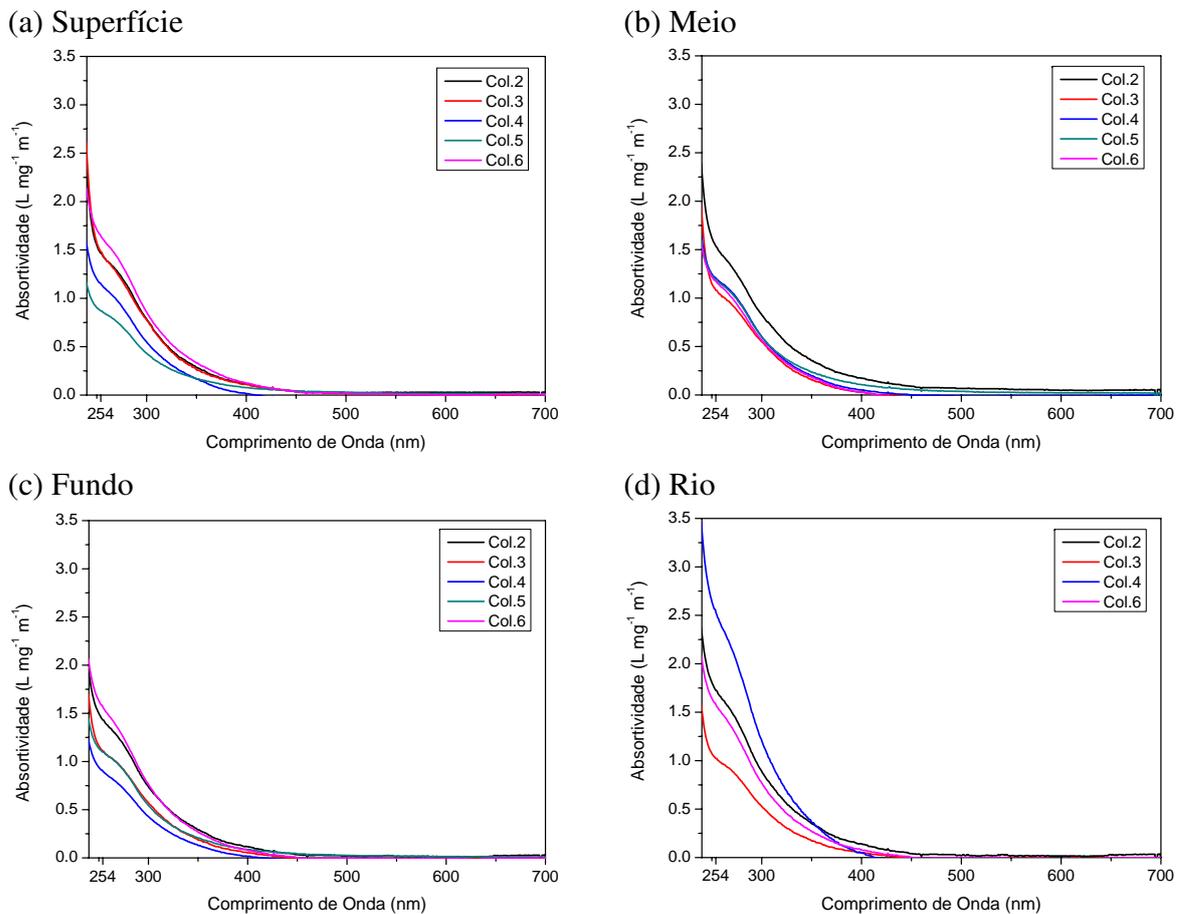
FIGURA 5.26: CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE A ABSORVÂNCIA UV_{254} E OS PARÂMETROS VAZÃO AFLUENTE (A), CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (B), FR (C) E DQO (D).



Os espectros de absorção das amostras foram normalizados em termos das respectivas concentrações de COD e do caminho óptico em metros, resultando na absorvância específica ou absortividade (SUVA), tendo como unidade $m^{-1}(mg L^{-1})^{-1}$, conforme Westerhoft e Anning (2000) e Oliveira, Boroski, Azevedo e Nozaki (2005). Os valores normalizados permitem uma estimativa da abundância relativa de absorção de luz ultravioleta e visível, que é característica das substâncias húmicas. Os espectros de absortividade encontram-se ilustrados na Figura 5.27.

A absortividade para cada uma das amostras considerando o comprimento de onda de 254 nm, para o período de estudo, são mostradas na Tabela 5.4. Em média, a absortividade no rio, $1,7150 \pm 0,6244 m^{-1}(mg L^{-1})^{-1}$, foi maior que a do lago, $1,2603 \pm 0,2434 m^{-1}(mg L^{-1})^{-1}$. A maior absortividade no rio justifica-se pelo maior aporte de material refratário (substâncias húmicas), especialmente na Coleta 4, que sofreu forte influência da chuva na bacia, à montante do lago. Entretanto, os baixos valores de $SUVA_{254}$ no lago indica a não pred-

FIGURA 5.27: ESPECTROS DE ABSORTIVIDADE DE AMOSTRAS DO LAGO E DO RIO.



minância de carbono orgânico alóctone pedogênico, o que está de acordo com Westerhoft e Anning (2000), onde valores de $SUVA_{254}$ para padrão de ácidos fúlvicos são próximos de $4,4 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$, e de matéria orgânica de fonte autóctone próximos de $1,2 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$.

Rostan e Cellot (1995) utilizaram a razão A_{285}/COD (g L^{-1}) como indicativo principal da composição do COD. Quando a razão for próxima de 20 L/g , o COD pode ser considerado essencialmente formado por ácidos fúlvicos. Caso seja $< 10 \text{ L/g}$, indica a presença de carbono alifático (matéria orgânica lábil). Conforme mostra a Tabela 5.5, a razão A_{285}/COD para a matéria orgânica do lago apresentou valores médios abaixo de 10 L/g durante praticamente todo o período de estudo. Isto caracteriza fonte autóctone ou matéria orgânica proveniente da atividade antrópica que não absorve na região do UV, diminuindo assim tanto a razão A_{285}/CO quanto a $SUVA_{254}$.

TABELA 5.4: ABSORTIVIDADE SUVA₂₅₄ (L MG⁻¹ M⁻¹).

Coleta	Ponto de Coleta			
	Superfície	Meio	Fundo	Rio
2 - 26/4/2005	1,4652	1,5350	1,4302	1,7240
3 - 11/5/2005	1,4815	1,0798	1,1069	1,0222
4 - 1/6/2005	1,1514	1,2062	0,9011	2,5343
5 - 10/6/2005	0,8704	1,1905	1,0971	–
6 - 22/6/2005	1,6470	1,1755	1,5672	1,5794

Valores base: SUVA₂₅₄ ~ 1,2 L mg⁻¹ m⁻¹: matéria orgânica autóctone.

SUVA₂₅₄ ~ 4,4 L mg⁻¹ m⁻¹: ácidos fúlvicos.

Os resultados do estudo de Ma, Allen e Yin (2001) mostraram que os efluentes são compostos principalmente de substâncias com grupos funcionais alifáticos, e, especialmente, com ácidos húmicos em concentrações muito baixas.

TABELA 5.5: RAZÃO A₂₈₅/COD (G L⁻¹).

Coleta	Ponto de Coleta			
	Superfície	Meio	Fundo	Rio
2 - 26/4/2005	10,51	10,78	9,96	12,01
3 - 11/5/2005	10,14	7,43	7,76	7,17
4 - 1/6/2005	7,68	8,47	6,00	16,86
5 - 10/6/2005	5,98	8,35	7,64	–
6 - 22/6/2005	11,55	7,86	10,48	10,56

Valores base: A₂₈₅/COD < 10 G L⁻¹: matéria orgânica lábil.

A₂₈₅/COD ~ 20 G L⁻¹: ácidos fúlvicos.

O uso da razão entre absorvância ou absortividade nos comprimentos de onda 465 e 665 nm, denominada E4/E6, é sugerida por alguns autores (SENESI, 1989; CHEN, 2002). A magnitude de E4/E6 é inversamente proporcional ao grau de aromaticidade dos compostos orgânicos, ao tamanho da partícula e ao peso molecular. A razão E4/E6 para ácidos húmicos é usualmente < 5,00, e para ácidos fúlvicos 6,00 a 8,50 (SENESI, 1989). Neste estudo, entretando, não foi possível definir uma relação entre E4/E6 e a natureza das substâncias húmicas, o que está de acordo com os resultados Ma, Allen e Yin (2001).

TABELA 5.6: RAZÃO E4/E6.

Coleta	Ponto de Coleta			
	Superfície	Meio	Fundo	Rio
2 - 26/4/2005	1,50	1,50	1,00	1,00
3 - 11/5/2005	–	1,43	2,50	2,50
4 - 1/6/2005	1,33	0,50	1,23	1,23
5 - 10/6/2005	3,00	2,20	3,40	–
6 - 22/6/2005	–	1,55	2,00	2,00

Valores base: E4/E6 < 5,00: ácidos húmicos.

6,00 < E4/E6 < 8,50: ácidos fúlvicos.

5.1.13 Fluorescência

Da mesma forma que a absorvância UV/Vis, as características de fluorescência da matéria orgânica também são utilizadas para a caracterização das fontes de matéria orgânica dissolvida de um ecossistema aquático. A intensidade de fluorescência depende de um conjunto complexo de propriedades estruturais da matéria orgânica tais como o peso molecular, ligações dos átomos de carbono, e funcionalidade dos grupos carboxílicos.

Westerhoft e Anning (2000) utilizaram os espectros de onda de emissão, aplicando o comprimento de onda de excitação de 370 nm, para a caracterização do DOC. Dois indicadores do espectro são utilizados para evidenciar a fonte da matéria orgânica:

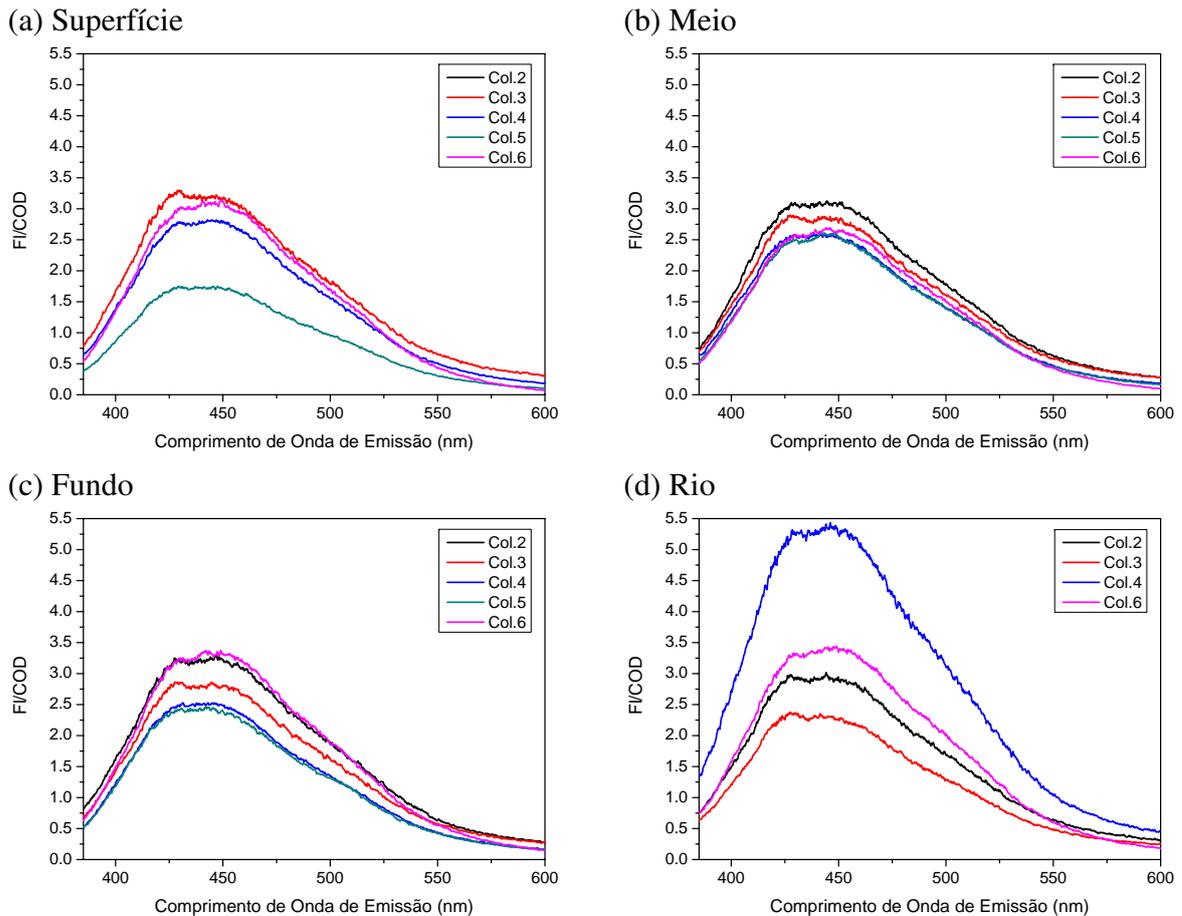
1. O comprimento de onda do pico do espectro (PW): indica fonte autóctone para PW < 450 nm ou alóctone para PW > 450 nm;
2. A inclinação do espectro de fluorescência entre as intensidades de fluorescência nos comprimentos de onda de emissão de 450 e 500 nm, em termos de razão de fluorescência (FR): valores de FR maiores que 1,8 são indicativos de fonte autóctone enquanto FR menores que 1,5 indicam origem alóctone (substâncias húmicas).

Os espectros de fluorescência ($\lambda_{exc}=370\text{nm}$) da Figura 5.28 indicam que, com base em PW, não ocorre a predominância de carbono orgânico alóctone pedogênico no lago. O parâmetro PW correlacionou-se com o carbono orgânico particulado ($r=-0,6538$), carbono orgânico total ($r=-0,6086$) e com a absorvância UV₂₅₄ ($r=0,5859$).

Os valores de FR mostrados na Tabela 5.7 comprovam a predominância de matéria orgânica pouco refratária no lago. Mesmo no rio, os valores de FR entre 1,80 e 1,50 indicam uma provável mistura de COD de fonte pedogênica (substâncias húmicas) e de produtividade primária ou influência antrópica (efluentes) (ZUMSTEIN; BUFFLE, 1989; OLIVEIRA, 2005). O

parâmetro FR apresentou forte correlação com a condutividade elétrica ($r=-0,7725$), alcalinidade ($r=0,6940$), carbono orgânico dissolvido ($r=0,6858$), DBO ($r=0,6758$), absorvância UV_{254} ($r=0,6531$) e vento médio das últimas 48h ($r=-0,6493$) e vazão ($r=0,5316$).

FIGURA 5.28: ESPECTRO DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA NORMALIZADO PELO COD (EXCITAÇÃO 370 NM).



O estudo de Frimmel (1998) utilizou em seus experimentos os espectros de emissão de fluorescência para o comprimento de onda de excitação de 314 nm, para a caracterização da matéria orgânica. O comprimento padrão de $\lambda_{em}=450$ nm foi utilizado como a emissão máxima de substâncias húmicas naturais. Os espectros da Figura 5.29 apresenta resultados semelhantes aos espectros de $\lambda_{em}=370$ nm (Figura 5.28), com picos situados em comprimentos de onda inferiores a 450 nm, confirmando a pouca influência de matéria orgânica alóctone pedogênica no lago.

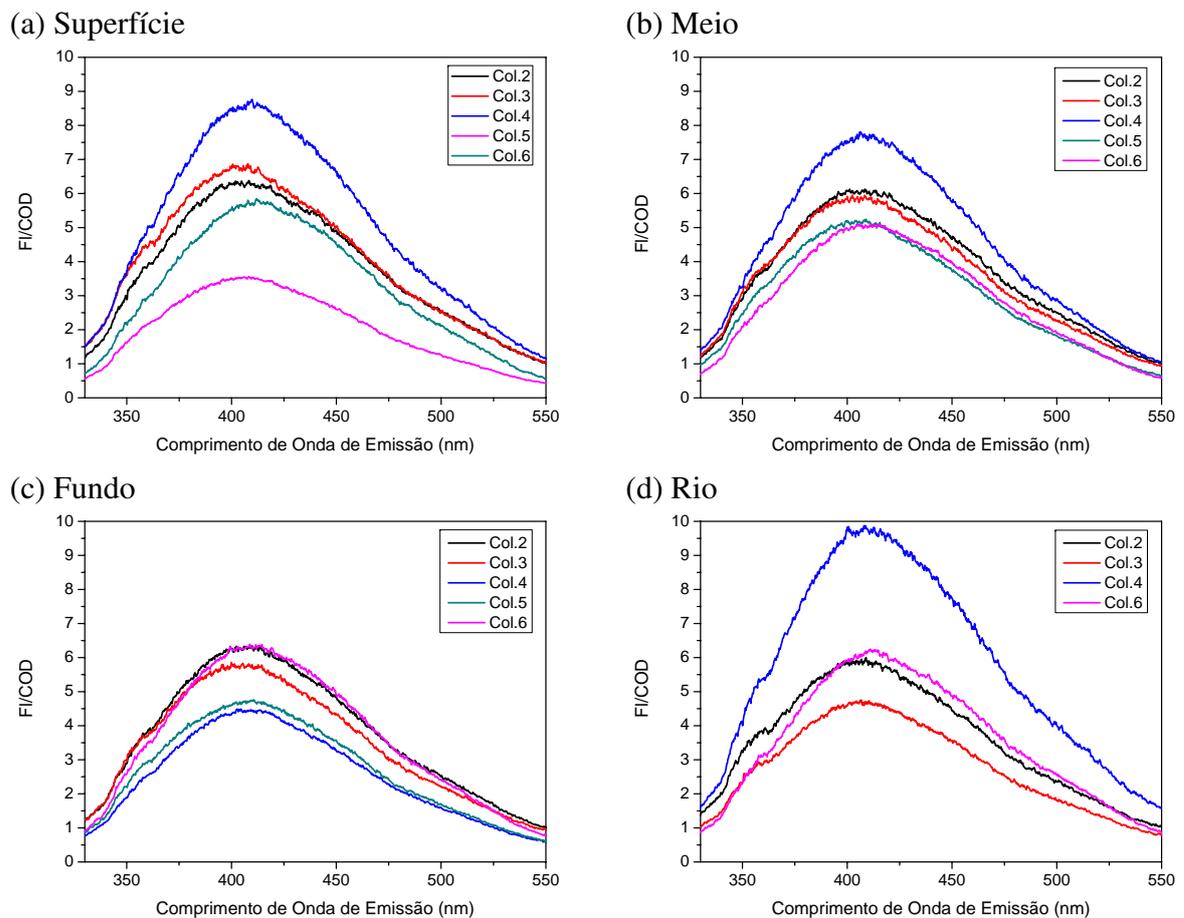
TABELA 5.7: RAZÃO DE FLUORESCÊNCIA (FR).

Coleta	Ponto de Coleta			
	Superfície	Meio	Fundo	Rio
2 - 26/4/2005	1,72	1,73	1,74	1,71
3 - 11/5/2005	1,76	1,71	1,72	1,76
4 - 1/6/2005	1,79	1,80	1,84	1,69
5 - 10/6/2005	1,79	1,81	1,82	–
6 - 22/6/2005	1,83	1,76	1,77	1,67

Valores base: FR > 1,80: matéria orgânica autóctone.

FR < 1,50: matéria orgânica alóctone.

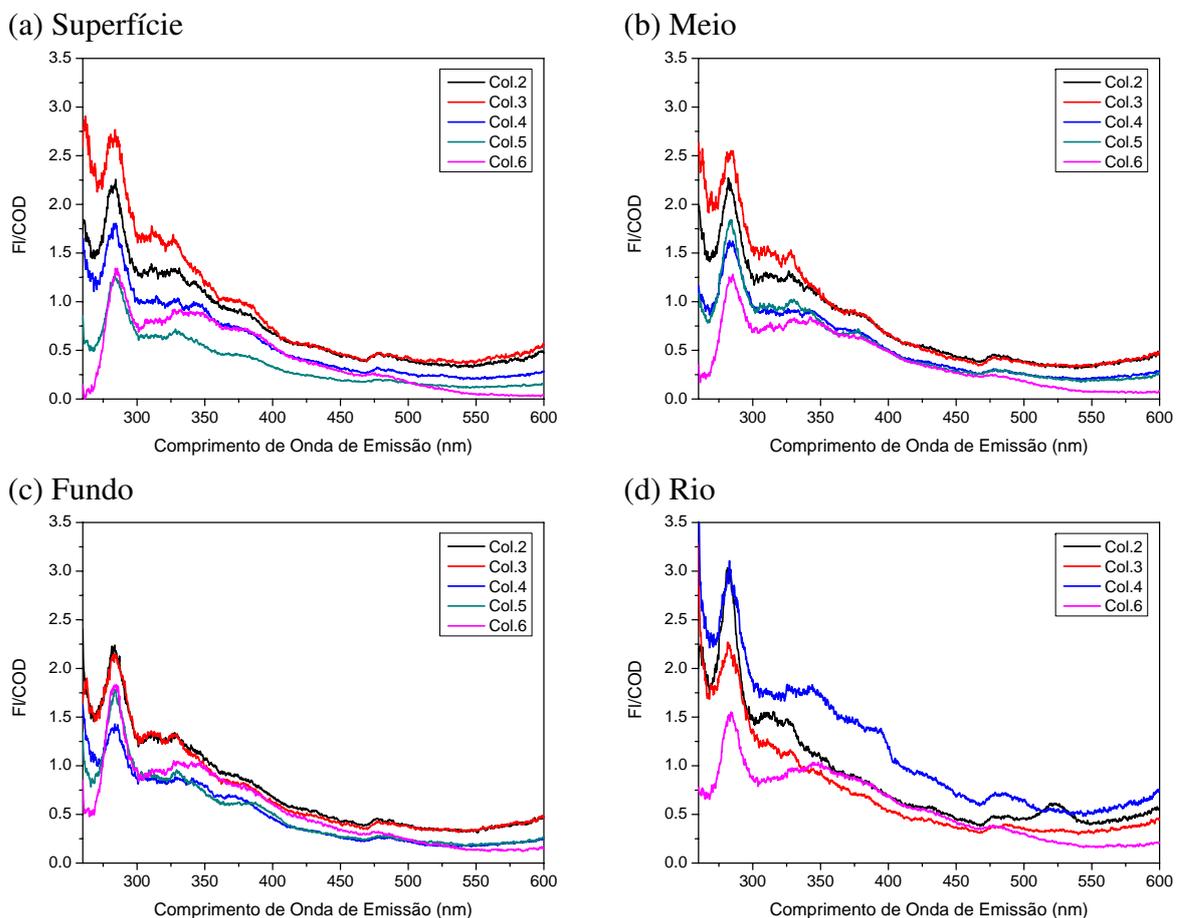
FIGURA 5.29: ESPECTRO DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA NORMALIZADO PELO COD (EXCITAÇÃO 314 NM).



Diversos autores têm também utilizado o espectro sincronizado de fluorescência, por fornecer a "impressão digital" do material húmico (FRIMMEL, 1994; PEURAVUORI, 2002; SENESI, 1989). A diferença, dos comprimentos de onda, entre os espectros de emissão e excitação adotada foi de $\Delta\lambda=18\text{nm}$.

A partir dos espectros normalizados apresentados na Figura 5.30, foi possível detectar classes distintas de cromóforos na matéria orgânica do lago e do rio, por meio da comparação com outros estudos. Os picos para as substâncias húmicas no espectro sincronizado geralmente situam-se predominantemente abaixo de 450nm para os ácidos fúlvicos e entre 465 e 500 nm para os ácidos húmicos (SENESI, 1989; PEURAVUORI, 2002). Analisando os espectros da Figura 5.30, só é possível identificar picos nestes comprimentos de onda no espectro do rio para a Coleta 4, que se diferencia das outras coletas devido à presença de chuva nas 48h anteriores à amostragem.

FIGURA 5.30: ESPECTRO SINCRONIZADO DE FLUORESCÊNCIA NORMALIZADO PELO COD ($\Delta N=18$ NM).



Nos demais espectros ocorre a predominância de pico centrado na região de comprimentos de onda $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ 280/298. Esta região recebeu classificação no estudo de Peuravuori, Koivikko e Pihlaja (2002) como região A, atribuída principalmente à aminoácidos aromáticos e alguns outros ácidos voláteis contendo estruturas alifáticas altamente conjugadas. Picos nesta mesma região foram encontrados em estudos de caracterização de esgoto doméstico realizados

por Ahmad e Reynolds (1995) e Ma, Allen e Yin (2001).

5.1.14 Nutrientes

Os nutrientes nitrogênio e fósforo foram avaliados apenas para uma única coleta, a título de análise qualitativa, conforme mostra a Tabela 5.8.

TABELA 5.8: CONCENTRAÇÕES DE NITROGÊNIO E FÓSFORO NO LAGO DO PARQUE BARIGÜI.

Coleta	Ponto de Coleta			
	Superfície	Meio	Fundo	Rio
Nitrato (mg N L ⁻¹)	0,22	0,26	0,25	0,42
Nitrito (mg N L ⁻¹)	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Nitrogênio Amoniacal (mg N L ⁻¹)	1,15	1,15	1,40	< 0,82
Fosfato (mg P L ⁻¹)	1,17	1,10	1,62	1,48
Fósforo Total (mg P L ⁻¹)	1,17	1,10	1,62	1,48

Foram encontradas altas concentrações de fosfato na água, tanto no lago quanto no rio. Estas altas concentrações provavelmente deve-se à influência de atividade antrópica (fertilizantes e detergentes). O fosfato é o nutriente necessário ao crescimento de algas, e geralmente fator limitante (JØRGENSEN; VOLLENWEIDER, 1989; DERÍSIO, 1992). A introdução artificial de fosfato neste ambiente pode causar um desequilíbrio ecológico devido à superpopulação de alguns organismos.

No caso do lago do Parque Barigüi, o nitrogênio é o fator limitante ao crescimento biológico, pois existe abundância de fósforo no sistema. As concentrações de nitrogênio apresentaram-se relativamente baixas, tanto no lago quanto no rio. Apesar disso, uma maior concentração de nitrato no rio pode indicar a influência da atividade antrópica (dejetos humanos e animais) na bacia do Barigüi (JØRGENSEN; VOLLENWEIDER, 1989; DERÍSIO, 1992). No lago, a maior concentração de nitrogênio amoniacal ocorreu na camada de fundo da coluna d'água, e pode ser um indicativo de decomposição anaeróbia no sedimento.

5.1.15 Granulometria do Sedimento, Densidade Real dos Grãos e Teor de Umidade

O tamanho do grão do sedimento é uma característica fundamental do comportamento destas partículas no ecossistema aquático devido à três razões principais. Primeiramente, o habitat dos organismos bênticos é determinado em parte pelo tamanho do grão do sedimento. Em segundo lugar, o tamanho do grão é um importante fator no acúmulo de substâncias tóxicas

nos sedimentos. A terceira razão principal é que o tamanho do grão do sedimento é um bom indicador da energia física no local de coleta (i.e., areia representa alta energia, silte representa baixa energia). Na estudos de áreas contaminadas, por exemplo, é recomendável que os locais de amostragem sejam próximos das áreas de deposição (siltosas, áreas de baixa energia) e se possível longe das áreas arenosas (alta energia). A análise granulométrica é necessária para garantir a seleção do local apropriado e para correta interpretação química dos dados (MACDONALD, 2003).

Na caracterização granulométrica do sedimento do lago do Parque Barigüi foi considerado o método da ABNT (CHAMECKI, 2000), com base nas porcentagens de partículas incluídas nos limites de cada uma das classes apresentadas na Figura 5.31.

FIGURA 5.31: CLASSIFICAÇÃO DE SEDIMENTOS E SOLOS SEGUNDO A GRANULOMETRIA.

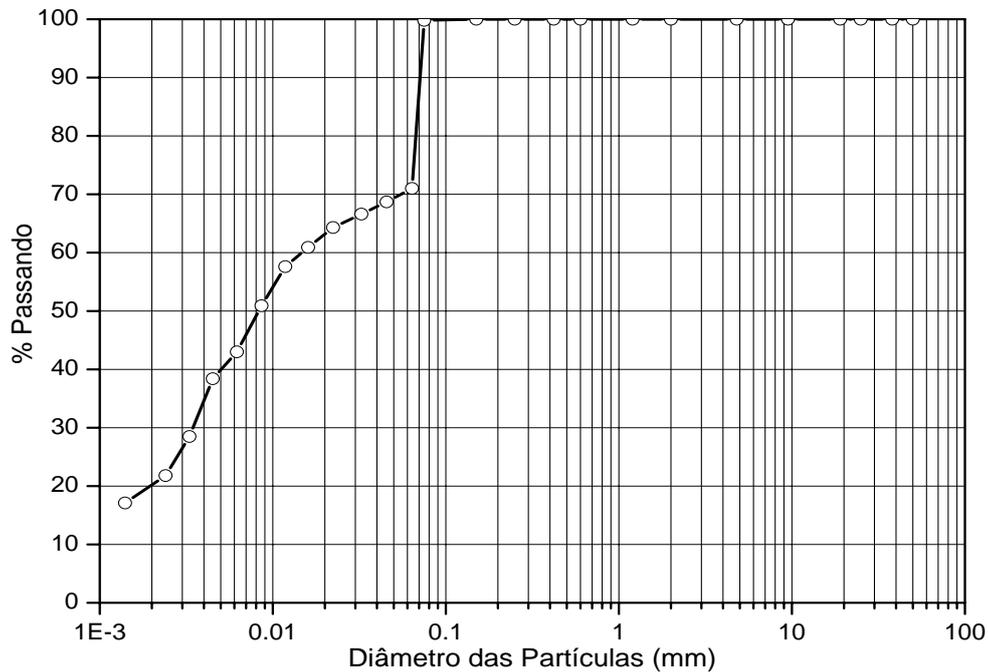
Argila	Silte	Areia			Pedregulho
		Fina	Média	Grossa	
	0,002	0,06	0,2	0,6	2,0

Nota: Diâmetros em mm.

As amostras analisadas corresponderam às coletas 3 e 6, e apresentaram resultados muito semelhantes. Em média, o sedimento é composto por 30% de areia fina, 50% de silte e 20% de argila, podendo ser caracterizado como silte arenoso argiloso. A Figura 5.32 representa a curva granulométrica do sedimento adquirido na Coleta 3.

O valor médio do peso específico, ou densidade real dos grão, resultante para as duas amostras foi de $2,52 \text{ g cm}^{-3}$, e o teor de umidade médio, 234%. Com estes dados foi possível estimar o seu peso específico aparente ou natural, apesar dos erros nos valores de umidade inerentes ao tipo de amostrador utilizado. O valor médio obtido para este parâmetro foi $1,22 \text{ g cm}^{-3}$.

FIGURA 5.32: CURVA GRANULOMÉTRICA DO SEDIMENTO DA COLETA 3.



5.1.16 Matéria Orgânica no Sedimento

O conteúdo de matéria orgânica encontrado no sedimento apresentaram os teores mostrados na Tabela 5.9. A média do conteúdo de carbono foi de $3,16 \pm 0,16\%$. Não foram encontrados no sedimento indícios de material inorgânico (GREAT LAKES NATIONAL PROGRAM OFFICE, 2003).

TABELA 5.9: CONTEÚDO DE CARBONO ORGÂNICO NO SEDIMENTO.

Coleta	Conteúdo de carbono (%)
Coleta 1	3,03
Coleta 2	3,26
Coleta 3	3,02
Coleta 4	3,03
Coleta 5	3,43
Coleta 6	3,20

5.1.17 Análise de Componentes Principais

A análise de componentes principais para o período de estudo foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa ou tentativa, foram considerados os parâmetros de monitoramento cujos dados apresentaram-se com maior confiabilidade, com base nas análises das seções ante-

riores: alcalinidade, DQO, COT, COD, COP, CID, UVA₂₅₄, SUVA₂₅₄, PW, FR e sólidos (totais, dissolvidos, suspensos, fixos e voláteis). Os dois primeiros componentes principais desta primeira análise representaram 56,87% da variabilidade total dos dados.

Por detectar forte correlação entre as frações de carbono orgânico total e particulado com os sólidos totais, e a título de realizar uma análise de sensibilidade sobre o agrupamento dos parâmetros e a caracterização dos componentes principais, a variável sólidos foi descartada na segunda análise, sendo esta última considerada a análise mais representativa. Foi acrescentada também a variável $Fl_{\lambda_{em}=450nm}/DOC$.

Os dois primeiros componentes principais representaram 72,57% da variabilidade total dos dados (Figura 5.33), e as correlações entre estes componentes principais e as variáveis limnológicas avaliadas encontram-se apresentadas na Tabela 5.10. O primeiro componente principal (CP-1) correlacionou-se positivamente com a intensidade de fluorescência normalizada para $\lambda_{em} = 450nm$ ($r=0,8145$) e com a absortividade (absorvância específica) no comprimento de onda 254 nm ($r=0,7337$). Esteve negativamente correlacionado principalmente com o COD ($r=-0,9263$) e com a alcalinidade total ($r=-0,8715$). O quadrante positivo do primeiro componente representou um aumento da proporção de matéria orgânica dissolvida pedogênica, provavelmente devido à chuvas. O quadrante negativo representa uma diminuição desta proporção, provavelmente causada pelo aumento da produtividade primária, caracterizado por matéria orgânica aquogênica, ou fonte antrópica, confirmado pelo deslocamento da intensidade máxima de emissão para comprimentos de onda mais curtos (aumento de FR) e pela SUVA₂₅₄.

O segundo componente principal correlacionou-se positivamente com a absorvância ($r=0,8615$) e com o PW (relação material autóctone/alóctone, $r=0,7956$), e negativamente com o COP ($r=-0,7648$) e com o COD ($r=-0,6816$). O quadrante positivo do segundo componente principal provavelmente representa o aumento absoluto de matéria orgânica pedogênica, ainda sob influência de chuvas (e redução de turbidez - maior profundidade do disco de Sechi). O quadrante negativo representa um maior aporte de sólidos na coluna d'água, provenientes de ressuspensão do sedimento, influência antrópica (esgoto) ou do aumento de matéria orgânica proveniente da produtividade primária.

FIGURA 5.33: CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS LIMNOLÓGICAS E OS COMPONENTES PRINCIPAIS.

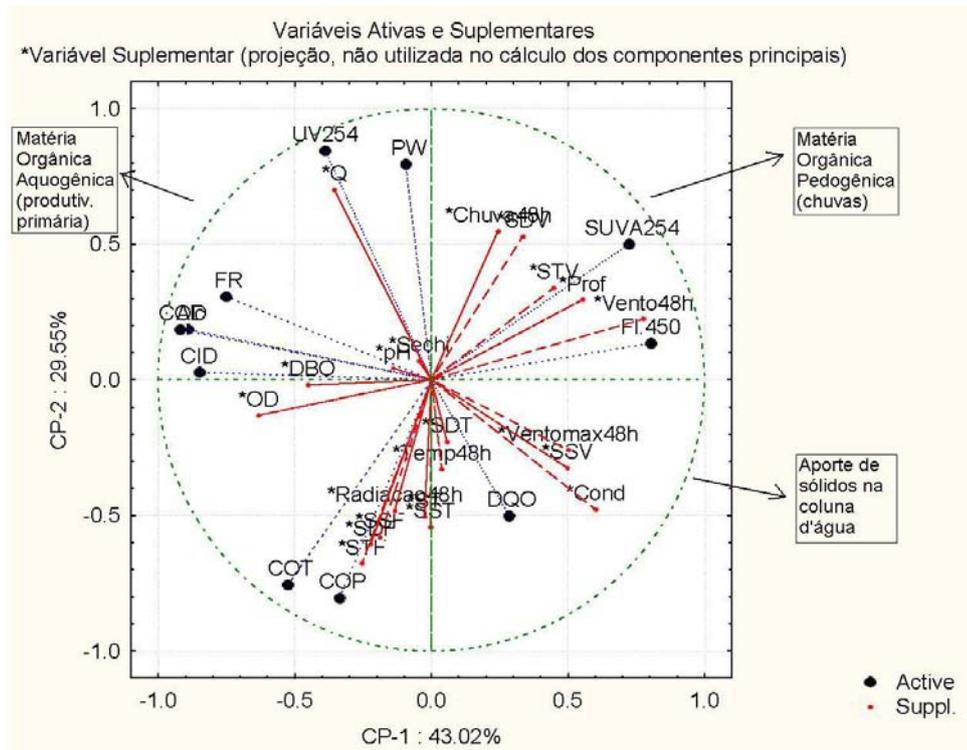
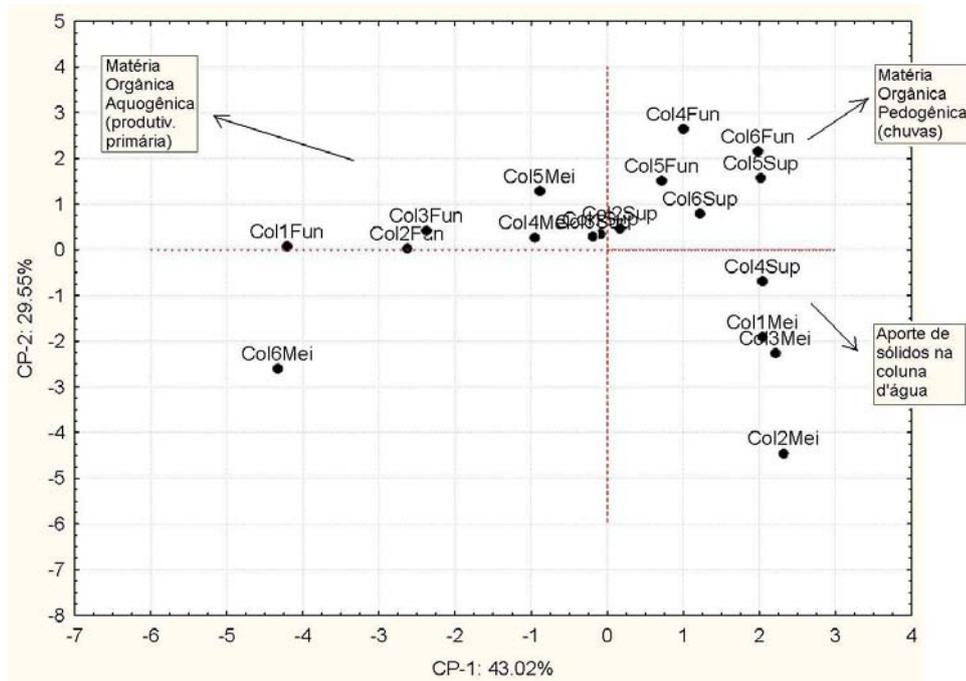


TABELA 5.10: CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS AVALIADAS E OS COMPONENTES PRINCIPAIS 1 E 2.

Variável	CP-1	CP-2
Alcalinidade	-0,8926	0,1857
DQO	0,2835	-0,5009
COT	-0,5261	-0,7558
COD	-0,9207	0,1854
COP	-0,3363	-0,8042
UV ₂₅₄	-0,3898	0,8459
CID	-0,8500	0,02724
SUVA ₂₅₄	0,7228	0,50017
PW	-0,0943	0,7959
FR	-0,7525	0,3075
FI _{$\lambda_{em}=450nm$} /DOC	0,8035	0,1346

A ordenação das coletas segundo os componentes principais pode identificar amostras dissidentes das populações, e também auxiliar na melhor compreensão sobre as fontes de carbono orgânico ao lago. Na Figura 5.34, podemos visualizar as coletas localizadas em três dos quatro quadrantes do gráfico.

FIGURA 5.34: ORDENAÇÃO DAS COLETAS SEGUNDO OS COMPONENTES PRINCIPAIS.



No primeiro quadrante localizam-se os pontos de coleta cujas amostras do lago apresentaram maior influência de chuvas e ventos, com aumento na proporção de substâncias húmicas pedogênicas dissolvidas. No segundo quadrante, os pontos situados fornecem indícios sobre produção primária próximo ao sedimento de fundo do lago. No quarto quadrante encontra-se o conjunto de amostras mais interessantes. O ponto de meio da coluna d'água das coletas 1, 2 e 3, especialmente a amostra Col3mei, obteve as maiores concentrações de DQO, embora as concentrações de sólidos tenham sido apenas 15% do valor médio desta variável para o ponto do meio. Estes pontos podem representar um indicativo de aporte de matéria orgânica proveniente de atividade antrópica.

A análise cruzada das Figuras 5.33 e 5.34 indicam fraca influência da ressuspensão do sedimento no aporte de carbono orgânico particulado para o período de estudo, pois as amostras de fundo do lago situaram-se distantes do quadrante negativo da CP-2. Este quadrante possivelmente representa as concentrações de sólidos suspensos e totais na coluna d'água.

5.1.18 Resumo dos Parâmetros

A Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005, em substituição à resolução CONAMA n° 20, de 18 de junho de 1986, dispõe sobre o enquadramento dos corpos d'água superficiais, que é um dos instrumentos de gestão da Política Nacional dos Recursos Hídricos instituída pela Lei n° 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Por meio da Portaria n° 20 da SUREHMA, de 12 de maio de 1992, o Rio Barigüi foi enquadrado na Classe 2 a montante do Parque Barigüi, e na Classe 3 a jusante do parque (SITA, 2001; CONAMA, 2005).

Os parâmetros de qualidade da água avaliados durante o período de monitoramento podem ser avaliados a partir dos padrões de qualidade estabelecidos pela legislação, segundo o enquadramento do corpo d'água. O resumo destes parâmetros encontram-se apresentados na Tabela 5.11, onde N é o número de dados considerados no cálculo da concentração média do parâmetro.

Os parâmetros nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal, oxigênio dissolvido, pH, sólidos dissolvidos totais e turbidez, encontraram-se dentro dos padrões de qualidade estabelecidos na legislação, segundo o enquadramento do rio Barigüi à montante do lago (SITA, 2001; CONAMA, 2005).

A demanda bioquímica de oxigênio esteve, em média, acima do padrão estabelecido tanto para a Classe 2 (5 mg L^{-1}), quanto para a Classe 3 (10 mg L^{-1}). No entanto, as concentrações de OD mínimas previstas foram atendidas em praticamente todas as situações. Outro parâmetro que não atendeu ao limite previsto pela legislação foi o fósforo total, cuja concentração máxima para a Classe 3 em ambientes lênticos é de $0,050 \text{ mg L}^{-1}$ e em ambientes intermediários (tempo de residência de 2 a 40 dias) e tributários de ambiente lênticos, de $0,075 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA, 2005).

TABELA 5.11: RESUMO DOS PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA ANALISADOS DURANTE O PERÍODO DE MONITORAMENTO.

Parâmetro	Lago		Rio	
	Concentração	N	Concentração	N
Absorvância – UV ₂₅₄ (u.a.) ⁿ	0,05 ± 0,01	15	0,04 ± 0,01	4
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ L ⁻¹) ⁿ	124,6 ± 8,2	13	121,7 ± 9,8	4
Carbono Inorgânico Dissolvido (mg C L ⁻¹) ⁿ	31,7 ± 2,0	13	31,2 ± 1,7	4
Carbono Orgânico Dissolvido (mg C L ⁻¹) ⁿ	4,3 ± 1,0	15	3,1 ± 0,7	4
Carbono Orgânico Particulado (mg C L ⁻¹) ⁿ	6,0 ± 4,5	15	1,3 ± 1,0	4
Carbono Orgânico Total (mg C L ⁻¹) ⁿ	9,9 ± 4,5	18	4,4 ± 0,8	4
Condutividade (μS/cm) ⁿ	322,0 ± 67,2	18	309,6 ± 81,3	5
Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg O ₂ L ⁻¹)*c3	11,8 ± 5,5	14	11,9 ± 8,5	4
Demanda Química de Oxigênio (mg O ₂ L ⁻¹) ⁿ	42,6 ± 23,9	18	29,3 ± 22,6	5
Fl ₄₅₀ /DOC ⁿ	2,8 ± 0,4	15	3,4 ± 1,3	4
Fosfato (mg P L ⁻¹) ⁿ	1,3 ± 0,3	3	1,5	1
Fósforo Total (mg P L ⁻¹)*c3	1,3 ± 0,3	3	1,5	1
Nitrato (mg N L ⁻¹) ^{!c2}	0,24 ± 0,02	3	0,42	1
Nitrito (mg N L ⁻¹) ^{!c2}	< 0,03	3	< 0,03	1
Nitrogênio Amoniacal (mg N L ⁻¹) ^{!c2}	1,2 ± 0,1	3	< 0,8	1
Oxigênio Dissolvido (mg O ₂ L ⁻¹) ^{!c2}	7,1 ± 1,4	18	7,2 ± 1,6	5
pH ^{!c2}	7,5 ± 0,3	18	7,6 ± 0,3	5
Profundidade do Disco de Sechi (m) ⁿ	0,38 ± 0,06	18	–	4
Sólidos Dissolvidos Fixos (mg L ⁻¹) ⁿ	118,3 ± 44,6	17	115,3 ± 44,1	5
Sólidos Dissolvidos Totais (mg L ⁻¹) ^{!c2}	168,7 ± 34,4	17	178,6 ± 19,9	5
Sólidos Dissolvidos Voláteis (mg L ⁻¹) ⁿ	52,4 ± 32,0	17	63,2 ± 39,4	5
Sólidos Sedimentáveis (mg L ⁻¹ /h) ⁿ	1,6 ± 2,3	6	0,2	2
Sólidos Suspensos Fixos (mg L ⁻¹) ⁿ	43,6 ± 49,2	17	14,1 ± 8,8	3
Sólidos Suspensos Totais (mg L ⁻¹) ⁿ	62,1 ± 56,4	17	25,6 ± 19,2	5
Sólidos Suspensos Voláteis (mg L ⁻¹) ⁿ	18,5 ± 9,7	17	17,2 ± 13,4	5
Sólidos Totais (mg L ⁻¹) ⁿ	232,7 ± 72,8	17	204,2 ± 19,1	5
Sólidos Totais Fixos (mg L ⁻¹) ⁿ	161,9 ± 80,3	17	123,8 ± 41,3	5
Sólidos Totais Voláteis (mg L ⁻¹) ⁿ	70,9 ± 34,4	17	80,4 ± 49,0	5
Turbidez (NTU) ^{!c2}	24,2 ± 7,3	9	19,0 ± 13,1	3
Nível do Reservatório	0,79 ± 0,03	6	–	–
Vazão (m ³ s ⁻¹)	1,79 ± 0,41	6	1,48 ± 0,39	6

Notas: Limites de qualidade estabelecidos pela Resolução CONAMA n° 357 (CONAMA, 2005);

^{!c2} - atende aos limites de qualidade da Classe 2;

^{*c3} - não atende os limites de qualidade da Classe 3;

ⁿ - não são estabelecidos limites de qualidade para este parâmetro.

5.2 MODELAGEM

5.2.1 Modelagem Hidrodinâmica

O escopo da modelagem hidrodinâmica foi fornecer base conceitual para a compreensão das fontes, do transporte e do destino da matéria orgânica, provendo informações sobre o campo de velocidades no corpo d'água para a avaliação da dinâmica da matéria orgânica no lago do Parque Barigüi.

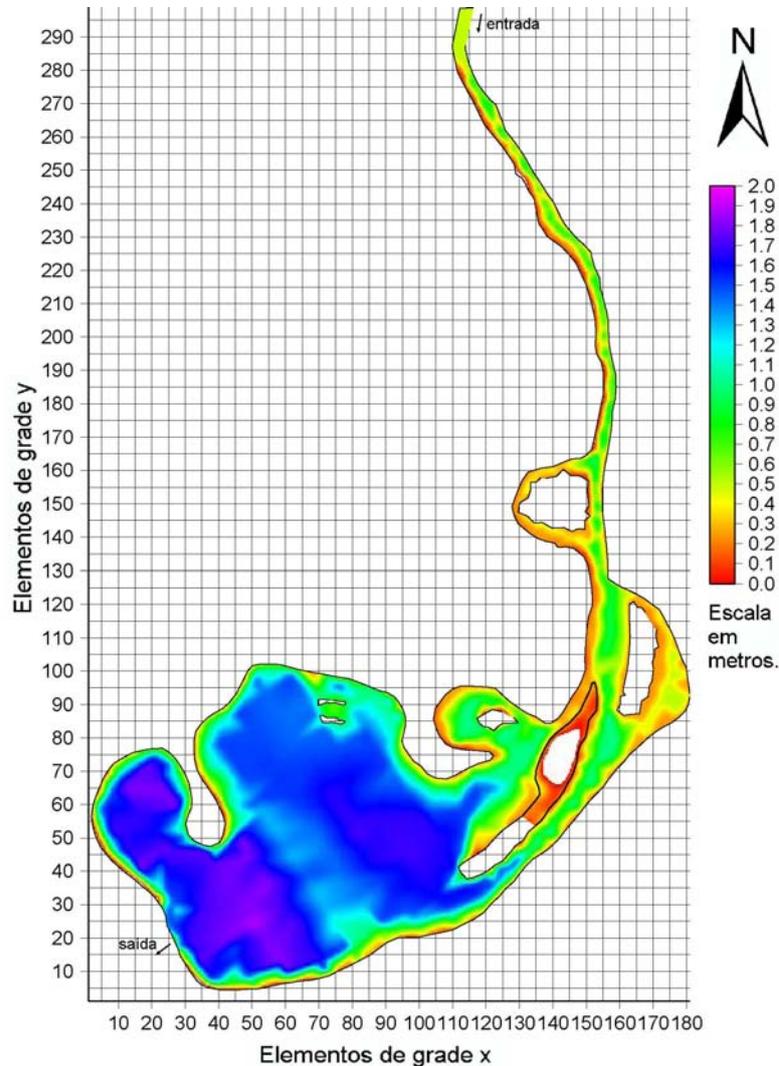
Para este estudo foram utilizados como dados de entrada informações obtidas em estudos pré-existentes sobre o lago (DHS, 2005; FILL; SANTOS, 2002; OLIVEIRA; SILVA, 2002). A grade numérica foi gerada a partir de dados de estudo batimétrico do lago (OLIVEIRA; SILVA, 2002), e resultou em uma malha retangular regular de espaçamento de 5 m, abrangendo 181 x 299 elementos de grade, conforme podem ser visualizados na Figura 5.35. O espaçamento foi escolhido de forma heurística, com o objetivo de não prejudicar a representação da morfometria do lago e ao mesmo tempo não ser muito refinada, reduzindo esforços computacionais do modelo.

Devido às profundidades extremamente baixas encontradas no lago (em média 1 m), foram necessárias diversas alterações na grade originalmente gerada. Adotou-se como profundidade mínima 0,25 m para todos os elementos de grade. Outra peculiaridade da grade numérica final foi a representação da calha do vertedor como um canal na saída do lago, com o objetivo de atender a forma de declaração das variáveis de descarga de vazão e colaborar com a organização das linhas de corrente.

As vazões afluente e efluente ao lago são forçantes externas do modelo, e foram calculadas a partir dos dados de nível da estação automática, devido ao pequeno número de dados obtidos durante o período de monitoramento. A vazão afluente média diária, para este histórico de dados, é de $2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, com máxima de $30,78 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Figura 5.3). O tempo de residência do lago para esta vazão é de aproximadamente 2 (dois) dias.

O vento é outra forçante externa do modelo hidrodinâmico. A Figura 5.36 apresenta histograma de distribuição dos ventos segundo direção e intensidade, para o mesmo período de caracterização das vazões. A condição predominante de vento é de 2 m s^{-1} Oeste-Leste. A magnitude máxima diária é de 6 m s^{-1} Leste-Oeste e, considerando as rajadas de vento com tempo de duração de 6 horas, as magnitudes máximas alcançam valores da ordem de 10 m s^{-1} , para a direção Leste-Oeste.

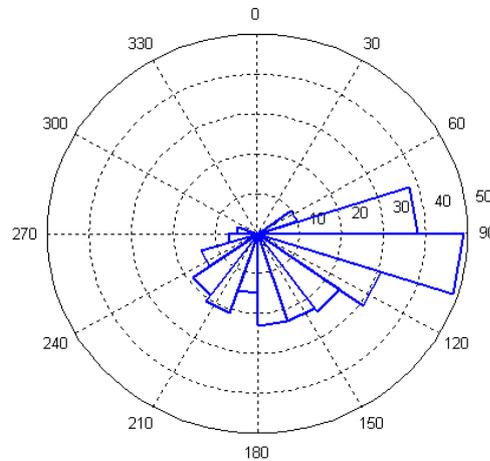
FIGURA 5.35: BATIMETRIA PARA A MALHA RETANGULAR REGULAR DE ESPAÇAMENTO 5 METROS.



Para a modelagem hidrodinâmica do lago do Parque Barigüi considerou-se os parâmetros de simulação listados na Tabela 5.12. Parâmetros não dispostos nesta tabela foram utilizados adotando-se os valores padrão ou sugeridos pelo modelo. Os resultados da modelagem serão expostos por meio de 6 simulações, que tentaram representar tanto a situação predominante quanto à mais crítica sob o ponto de vista da magnitude das forçantes externas. Os cenários de simulação são apresentados na Tabela 5.13.

O intervalo de tempo de simulação de dois dias foi aplicado a todas as simulações, sendo que este é o tempo de residência do lago considerando as vazões afluentes médias anuais. O tempo computacional gasto para cada simulação, empregando-se intervalo de tempo de integração de 1 s e modo barotrópico, foi de aproximadamente 32 horas. As simulações computacionais com o ECOMSED foram realizadas no *cluster* Nautilus, da UFPR.

FIGURA 5.36: HISTOGRAMA DA DIREÇÃO DE VENTOS DE PERMANÊNCIA DIÁRIA PARA O PERÍODO DE 03/11/2001 A 13/08/2002.



Nota: Escala de direção em graus e de permanência em dias.

TABELA 5.12: PARÂMETROS DE SIMULAÇÃO UTILIZADOS NA MODELAGEM HIDRODINÂMICA COM O ECOMSED.

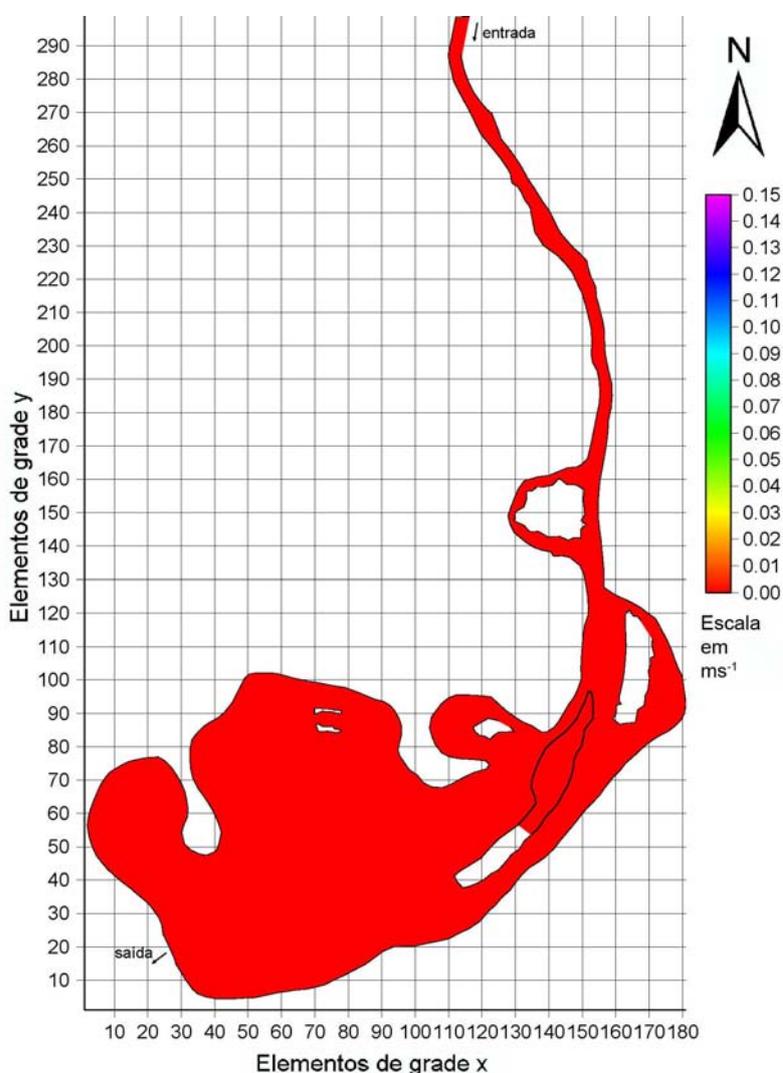
Parâmetro	Descrição
Níveis sigma	0,00; -0,10; -0,20; -0,80; -1,00
Temperatura	20°C
Salinidade	0 psu
Intervalo de tempo de integração	3 s e 1 s, sendo que o último apresentou melhor desempenho quanto à estabilidade numérica
Tempo de simulação	2 dias (172.800 intervalos de tempo)
Modo de Simulação	Barotrópico (bidimensional integrado verticalmente)
Advecção	Não-linear, inclui os termos de momentum advectivo
Esquema de integração	Diferenças finitas por Smolarkiewicz, e utilizando dois passos de correção para difusão numérica
Coefficiente de atrito de fundo	0,025 (valor padrão)
Coefficiente de rugosidade	0,0014 m (valor padrão)
Superfície livre	Sem efeito da radiação
Difusão horizontal	Formulação de Smagorinsky (HYDROQUAL, INC., 2002)
Níveis de referência	-0,10; -0,50; -0,75; -1,00; -2,50

O cenário A1 da Tabela 5.13 deu início às simulações hidrodinâmicas. Esta conformação é caracterizada pela ausência de forçantes externas ao modelo e teve o objetivo de investigar a presença ou não de um campo de velocidades que poderia ser gerado devido à instabilidades numéricas produzidas pela própria disposição da grade numérica. Os resultados indicam a ausência de circulação (Figura 5.37).

TABELA 5.13: CENÁRIOS DE SIMULAÇÃO HIDRODINÂMICA.

Configuração	Descrição	Vazões	Vento
A1	Verificação de difusão numérica	Ausência	Ausência
A2	Vento predominante	Ausência	2 m s^{-1} L-O
A3	Vento de máxima magnitude	Ausência	10 m s^{-1} O-L
A4	Vazões afluente e efluente médias anuais	$2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	Ausência
A5	Vazões afluente e efluente máximas anuais	$30 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	Ausência
A6	Condição predominante	$2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	2 m s^{-1}

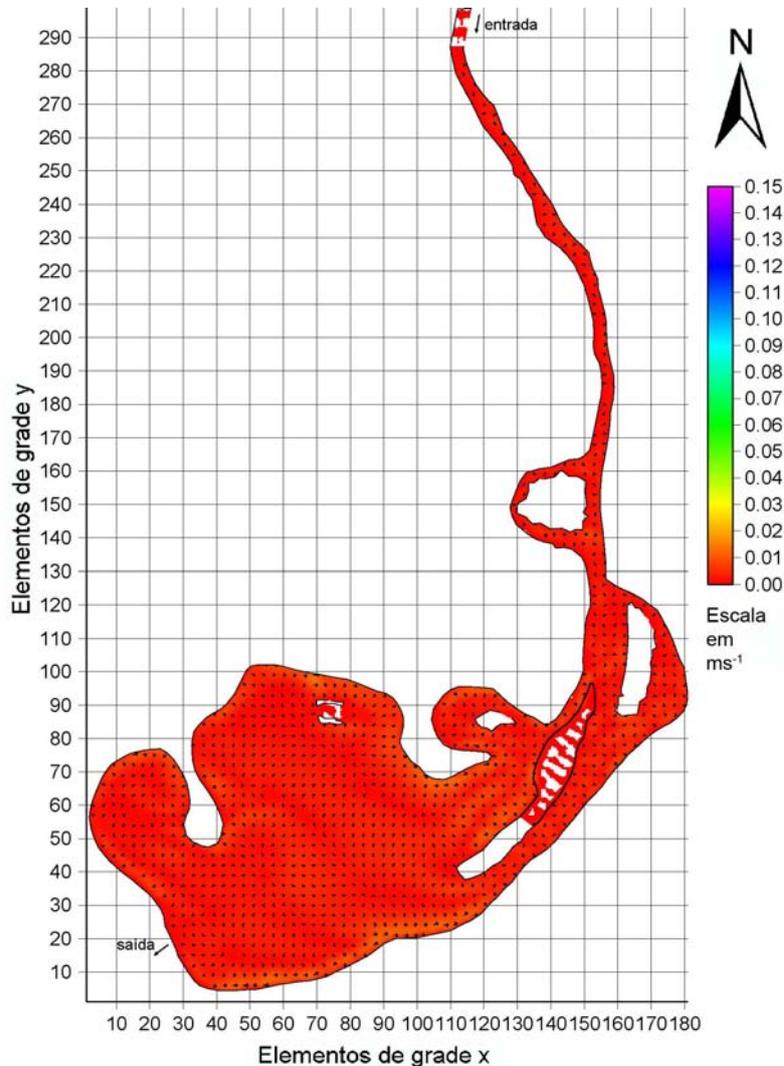
FIGURA 5.37: CAMPO DE VELOCIDADES DEVIDO À FORÇANTE EXTERNA NULA (CENÁRIO A1).



Considerando, primeiramente, apenas umas das forçantes isoladamente, a Figura 5.38 ilustra o resultado obtido para o cenário A2. Tendo-se em conta o vento predominante, de

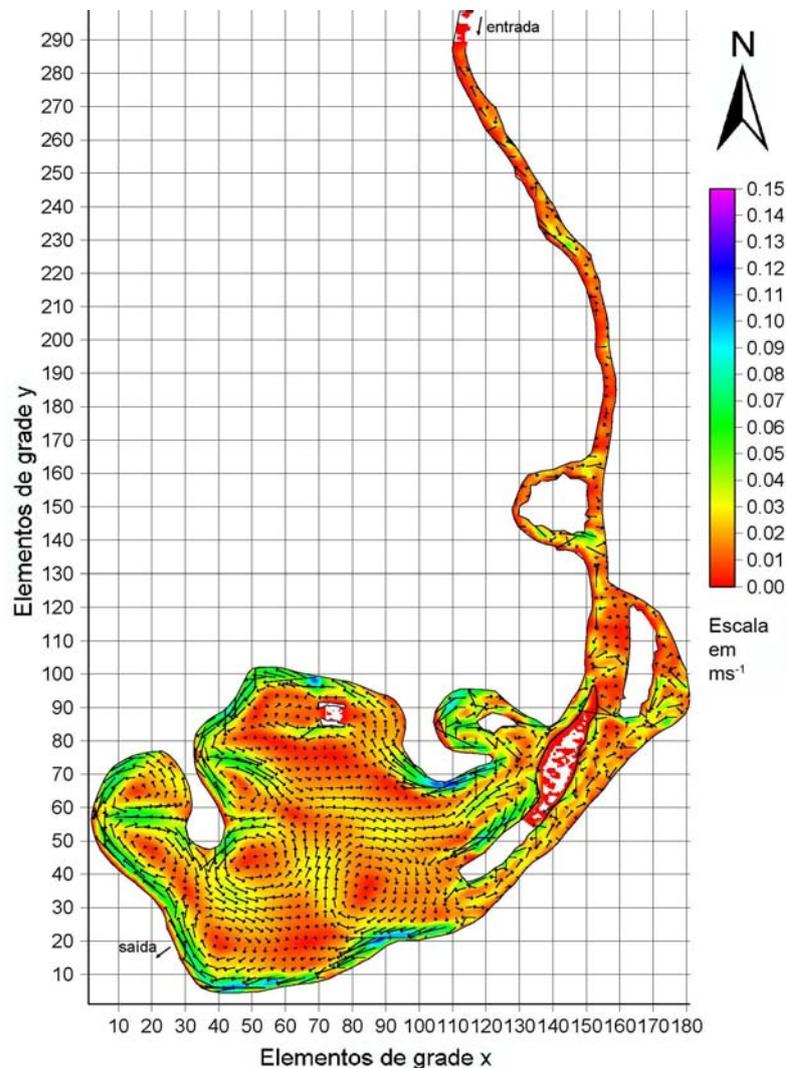
magnitude 2 m s^{-1} e direção leste-oeste, esta ação resultou em baixas velocidades por todo o lago, com médias e máximas muito próximas à velocidade nula.

FIGURA 5.38: CAMPO DE VELOCIDADES RESULTANTE DA AÇÃO DE VENTO DE MAGNITUDE 2 M S^{-1} E DIREÇÃO OESTE-LESTE (CENÁRIO A2).



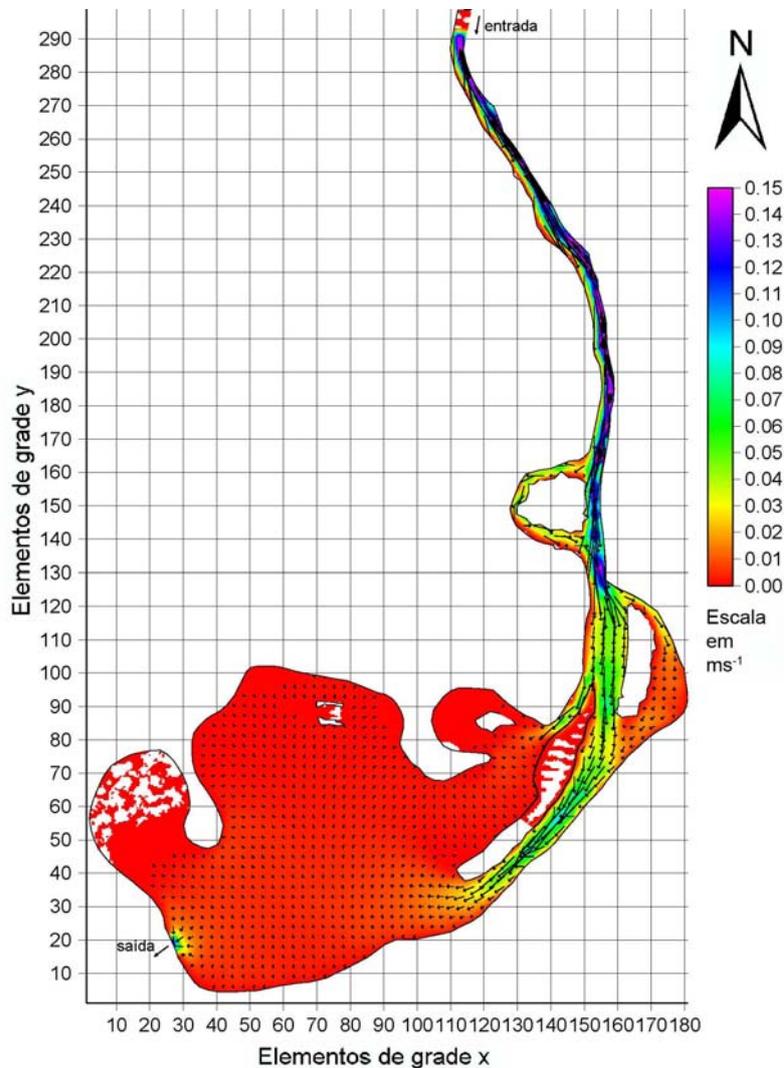
Ao passo que a simulação com o vento predominante não resultou em um campo de velocidades significativo, a ação do vento de maior magnitude e sua respectiva direção (10 m s^{-1} L-O), durante o período de dados disponíveis, foi capaz de provocar a uma maior mistura do corpo d'água. A simulação para o cenário A3 resultou no campo de velocidades da Figura 5.39, com velocidades médias de $0,03 \text{ m s}^{-1}$ e máximas de $0,15 \text{ m s}^{-1}$ em alguns pontos próximos às margens. É possível detectar regiões distintas de baixa velocidade, que são regiões com alta probabilidade de ocorrência de assoreamento.

FIGURA 5.39: CAMPO DE VELOCIDADES RESULTANTE DA AÇÃO DE VENTO DE 10 M S^{-1} E DIREÇÃO LESTE-OESTE (CENÁRIO A3).



A Figura 5.40 exibe o campo de velocidades simulado com o cenário A4 da Tabela 5.13. Este resultado deve-se à ausência de vento e à presença apenas da vazão afluyente média anual pelo rio Barigüi e da vazão efluente média anual, sem que ocorra variação do volume do reservatório. Percebe-se que grande parte do reservatório permanece com velocidade nula apesar desta forçante. Observam-se as maiores velocidades na entrada do lago e na área próxima ao vertedor, com máximas alcançadas da ordem de $0,55 \text{ m s}^{-1}$, e velocidades médias de $0,02 \text{ m s}^{-1}$ considerando todo o lago.

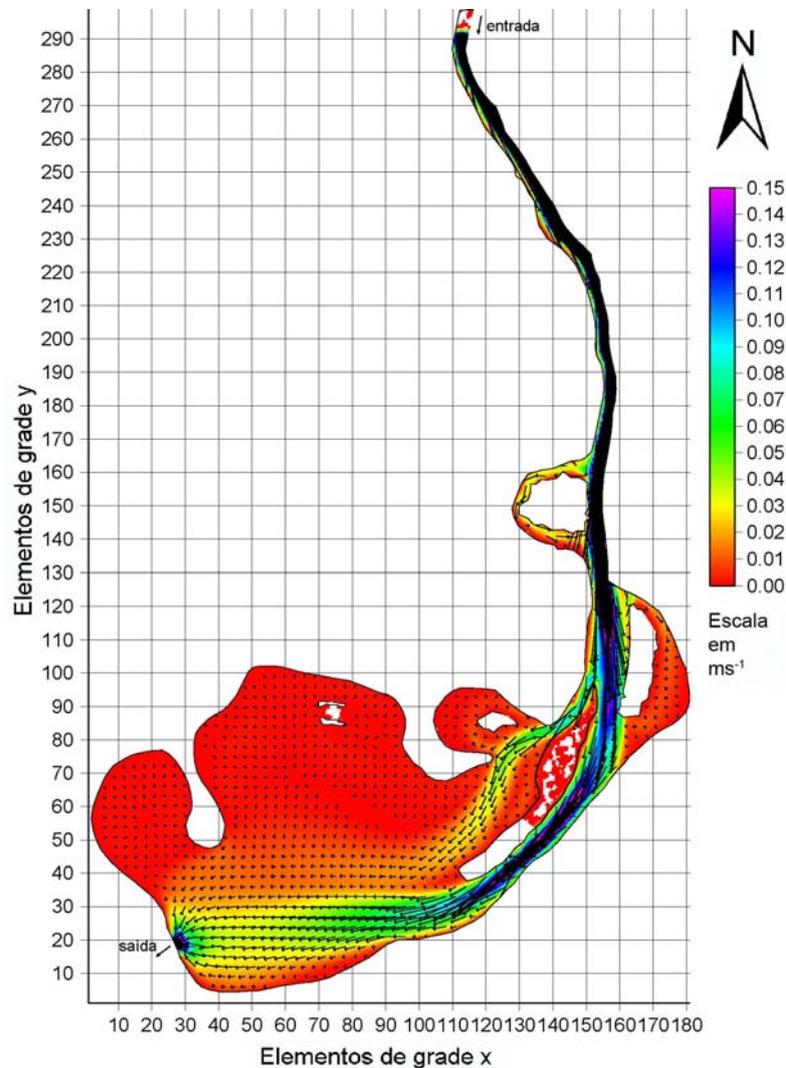
FIGURA 5.40: CAMPO DE VELOCIDADES GERADO DEVIDO ÀS VAZÕES AFLUENTE E EFLUENTE DE $2 \text{ M}^3 \text{ S}^{-1}$ (CENÁRIO A4).



Nota: Regiões de cor preta significam velocidades maiores que $0,15 \text{ m s}^{-1}$.

Para o cenário A5, foram simuladas as vazões máximas afluyente e efluente ao reservatório. Nesta simulação, enquanto a vazão afluyente foi tomada constante, a vazão efluente foi sendo aumentada gradativamente, de forma a não secar elementos de grade próximos ao vertedor devido à grande magnitude das velocidades do campo de correntes. Especialmente nesta simulação foi atribuída a profundidade mínima de $0,50 \text{ m}$ dos elementos de grade. As velocidades máximas resultantes foram de 3 m s^{-1} e $0,04 \text{ m s}^{-1}$ para as velocidades médias. Os resultados do cenário A5 encontram-se representados na Figura 5.41.

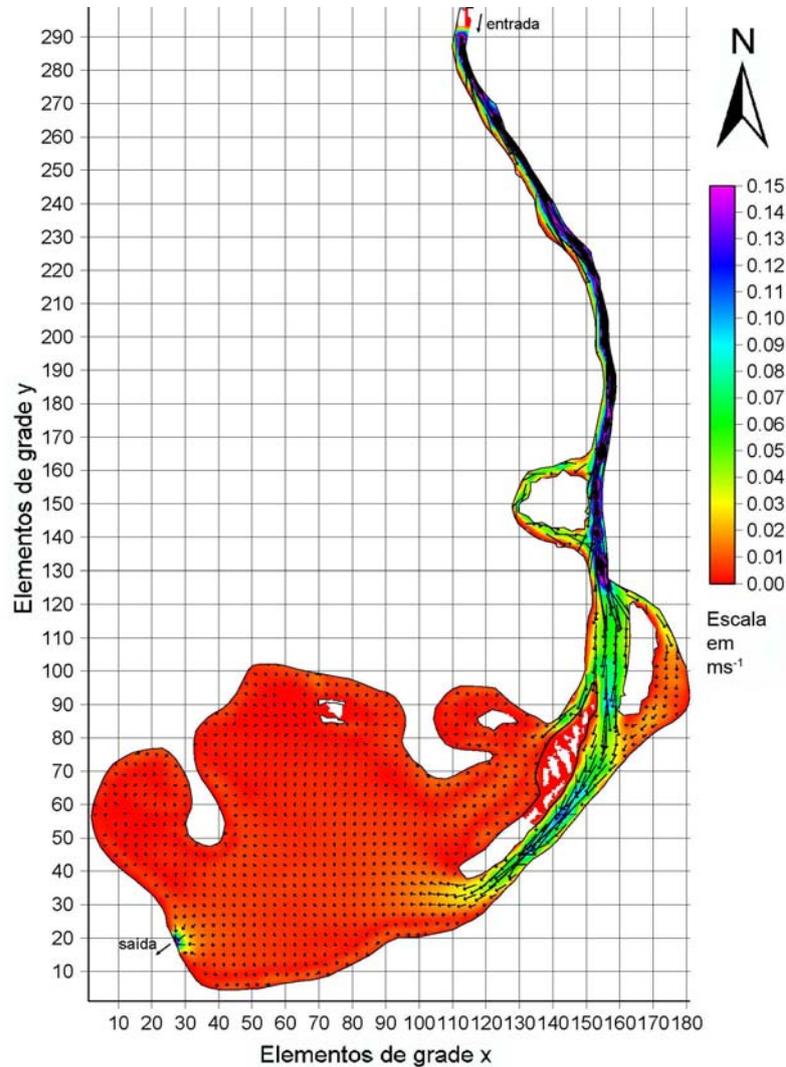
FIGURA 5.41: CAMPO DE VELOCIDADES GERADO DEVIDO ÀS VAZÕES MÁXIMAS DE ENTRADA E SAÍDA NO LAGO (CENÁRIO A5).



Nota: Regiões de cor preta significam velocidades maiores que $0,15 \text{ m s}^{-1}$.

A Figura 5.42 representa o cenário predominante de vento e vazões no lago do Parque Barigüi. No entanto, o comportamento hidrodinâmico do lago não difere muito do cenário A4 descrito anteriormente. As velocidades máximas obtidas na entrada do lago e na área próxima ao vertedor são de $0,52 \text{ m s}^{-1}$, e velocidades médias de $0,02 \text{ m s}^{-1}$ considerando todo o lago.

FIGURA 5.42: CAMPO DE VELOCIDADES PREDOMINANTE NO LAGO DO PARQUE BARIGÜI (CENÁRIO A6).



Nota: Regiões de cor preta significam velocidades maiores que $0,15 \text{ m s}^{-1}$.

Com os resultados das simulações apresentados, pode ser inferido que:

- As regiões de entrada e saída do lago apresentaram as maiores velocidades do lago em todas as simulações com a forçante vazão;
- A área central do lago apresenta as menores velocidades do lago em todas as simulações;
- Uma maior mistura do lago ocorre apenas em eventos de ventos extremos;
- Aproximadamente 70% da área do lago simulada (considerando a fase rio do Barigüi) permanece com velocidades menores que $0,01 \text{ m s}^{-1}$ nas condições predominantes de vazões e vento;

- As baixas velocidades encontradas na área entre a entrada de lago e o vertedouro favorecem o acúmulo de sedimentos;
- Apesar do pequeno tempo de residência médio do lago, a degradação da qualidade da água provavelmente deve-se à grande área estagnada.

Segundo Cioffi e Gallerano (2000), as áreas estagnadas do lago são as mais críticas do ponto de vista de processos de eutrofização e vulnerabilidade à anoxia, pois a baixa agitação turbulenta resulta em liberação de nutrientes dos sedimentos para a coluna d'água e o crescimento de fitoplâncton. As baixas velocidades e conseqüentemente baixos níveis de mistura turbulenta, determinam uma redução de fluxo de oxigênio da atmosfera para a coluna d'água, e desta para o sedimento.

Mesmo não tendo sido calibrado, o modelo apresenta possibilidades de estar reproduzindo o campo de velocidades. Especialmente a distribuição espacial do campo de velocidades (vetores) e a confirmação dos pontos de assoreamento em campo.

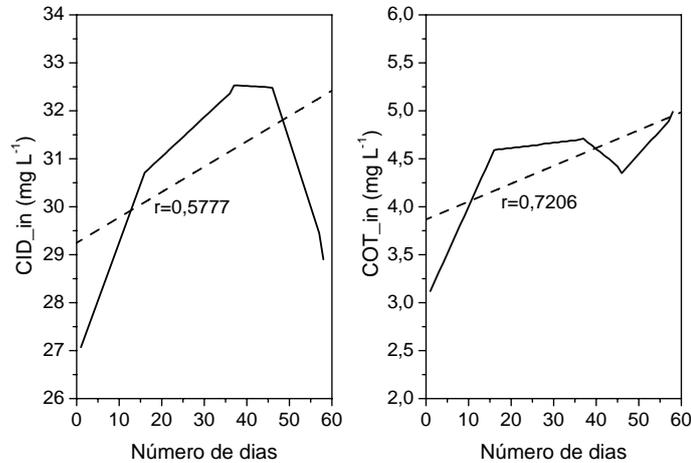
5.2.2 Modelagem da Qualidade da Água

A modelagem da qualidade da água baseou-se no diagrama conceitual de balanço de massa de matéria orgânica apresentado na Figura 3.4 (Capítulo 3). Pretende-se com a modelagem identificar os oito parâmetros ou constantes de reação, que irão fornecer informações sobre a dinâmica da matéria orgânica no lago.

Os valores das constantes do modelo, empregados nas Equações 9 a 12, foram a vazão média anual $Q = 2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} = 172.800 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ e o volume médio do lago $V = 356.000 \text{ m}^3$. Os dados de monitoramento, provenientes de 6 campanhas de coleta, foram discretizados em intervalos de um dia. A condição inicial do modelo correspondeu à Coleta 1, e os parâmetros foram estimados considerando as demais coletas.

As concentrações de entrada no balanço de massa foram aquelas obtidas na estação de monitoramento do rio (Figura 5.43). No lago, os valores de CID na coluna d'água foram subtraídos pela troca atmosférica em $\text{mg L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ do dia da coleta. A troca atmosférica de carbono inorgânico foi estimada segundo Reckhow e Chapra (1999), a partir da Lei de Henry e adotando-se o coeficiente de reaeração médio calculado pelas diversas formulações apresentadas em Cole e Wells (2002). Os resultados do fluxo de gás carbônico indicam que o lago emite gás carbônico, com fluxo médio de 500 kg dia^{-1} , que corresponde a $-2 \text{ mg L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ considerando-se o volume médio. As concentrações de COT na coluna d'água no lago empregadas no modelo foram aquelas obtidas diretamente no monitoramento.

FIGURA 5.43: CONCENTRAÇÕES DE CID E COT NO RIO COMO DADOS DE ENTRADA DO MODELO DE BALANÇO DE MASSA.



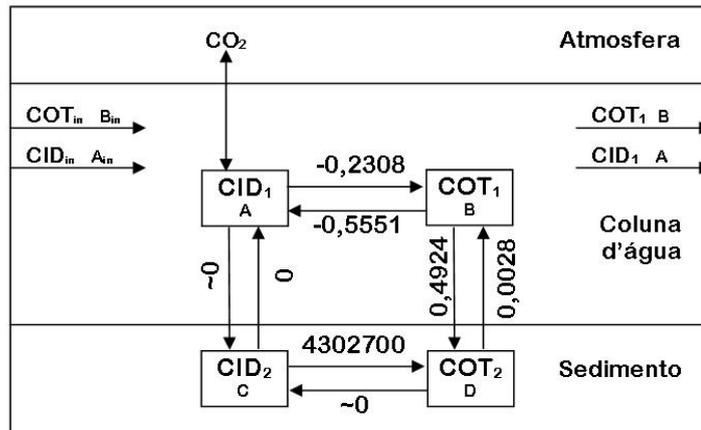
Nas análises de sedimento do fundo, não foi detectada a presença de compostos inorgânicos. Já COT do sedimento, dado em teor de carbono (%), foi normalizado para mg L^{-1} com base no peso específico aparente do sedimento, segundo Wainright e Hopkinson Jr.(1997). Adotou-se a espessura da camada ativa do sedimento de 10 cm, referente à porção do sedimento que interage com a coluna d'água, e que o sedimento proveniente do fundo atinge toda a coluna em eventos de ressuspensão (WANG, 2003; WAINRIGHT; HOPKINSON JR., 1997).

A Figura 5.44 apresenta os valores dos parâmetros (constantes de reação) obtidos com a modelagem. A identificação destes parâmetros atendeu ao requisito de conservação de massa, com erro médio de $-1,64 \text{ mg L}^{-1}$ e $-1,31 \text{ mg L}^{-1}$ para o CID e o COT na coluna d'água, e 0 mg L^{-1} e $-57,99 \text{ mg L}^{-1}$ para o CID e o COT no sedimento, respectivamente, considerando os lados direito e esquerdo das equações de balanço de massa (Equações 9 a 12).

As constantes k_{AB} ($-0,2308 \text{ d}^{-1}$) e k_{BA} ($-0,5551 \text{ d}^{-1}$) são indicativos de produtividade primária, com maior produção de COT a partir do consumo de CID. O CID da coluna d'água precipita apenas em forma de carbonato de cálcio (CaCO_3), mas esta forma não foi detectada pelas análises de carbono no sedimento (CHAPRA, 1997). Os parâmetros k_{AC} e k_{CA} resultaram em valores próximos ao nulo, especialmente devido à concentração de carbono inorgânica ser nula no sedimento.

As constantes k_{BD} ($0,4924 \text{ d}^{-1}$) e k_{DB} ($0,0028 \text{ d}^{-1}$) indicam uma predominância do fenômeno de sedimentação em relação à ressuspensão do sedimento. A taxa de sedimentação obtida na modelagem é praticamente idêntica àquela que pôde ser estimada teoricamente por meio da Lei de Stokes (CHAPRA, 1997). Utilizando o diâmetro efetivo do sedimento de

FIGURA 5.44: PARÂMETROS DO MODELO IDENTIFICADOS NA SIMULAÇÃO DE BALANÇO DE MASSA.



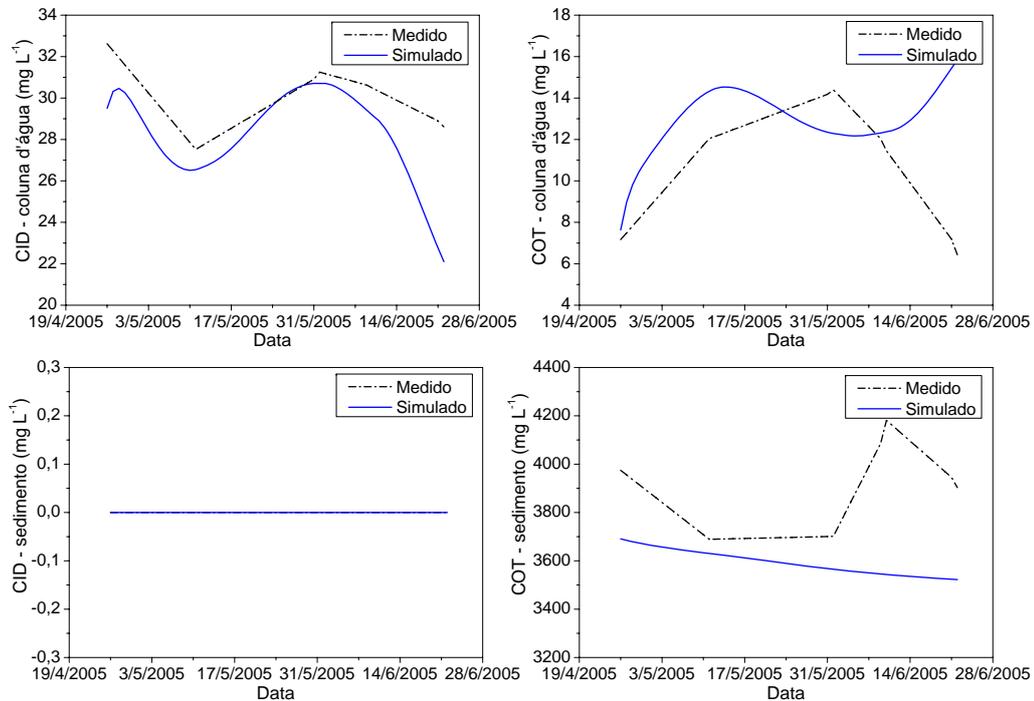
0,0086 mm, obtido pela análise granulométrica, a taxa de sedimentação teórica calculada foi de $0,50 \text{ d}^{-1}$. A baixa taxa de ressuspensão do sedimento confirma os resultados da análise de componentes principais, que indicou baixa influência do sedimento nas amostras no ponto de Fundo da coluna d'água do lago (Figura 5.34).

Na camada de sedimento, as constantes k_{CD} e k_{DC} obtiveram taxas de $4,3 \cdot 10^6 \text{ d}^{-1}$ e $\sim 0 \text{ d}^{-1}$. Provavelmente, o alto valor de k_{CD} deve-se à baixa concentração de CID na simulação (virtualmente nula), e também ao fato da ocorrência de uma grande diferença entre as concentrações de carbono orgânico simuladas e medidas no sedimento, conforme pode ser observado na Figura 5.45. Nesta figura são apresentados as concentrações medidas e simuladas das variáveis de estado.

O modelo obteve um bom ajuste, considerando-se o pequeno número de coletas e o curto período de dados disponíveis. A maior discrepância entre os dados simulados e medidos ocorre nos pontos de extremidades. Isto indica a necessidade de um maior período de dados de monitoramento para uma caracterização mais confiável do sistema.

Os resultados simulados apresentaram-se, em média, $1,55 \text{ mg L}^{-1}$ menores para o CID na coluna d'água, $1,67 \text{ mg L}^{-1}$ maiores para o COT na coluna d'água e $250,58 \text{ mg L}^{-1}$ menores no sedimento. A grande diferença de concentração no sedimento pode ser devido à estimativa feita quanto à altura da camada ativa do sedimento. No entanto, considerando-se os dados simulados, esta altura correspondeu, em média, a $9,48 \text{ cm}$, valor muito próximo a 10 cm .

FIGURA 5.45: RESULTADO DA MODELAGEM DO BALANÇO DE MASSA PARA A MATÉRIA ORGÂNICA NO LAGO.



Mais importante que a precisão da altura da camada ativa do sedimento, a característica mais importante nesta simulação foi o fato da concentração de COT estar diminuindo linearmente de maneira constante. Os dados de conteúdo de carbono para o período de estudo indicam, no entanto, tendência contrária. Esta característica de diminuição do conteúdo de carbono no sedimento só poderia ser comprovada por um maior período de monitoramento do conteúdo de carbono no sedimento.

Considerando como confiáveis os dados de COT do monitoramento, este resultado pode estar sugerindo um deficit de carbono orgânico dado pelas concentrações medidas, suprido por uma fonte externa ao sistema. Esta fonte pode ser, por exemplo, proveniente da atividade antrópica ou de comunidades de animais residentes no parque.

Um melhor ajuste entre os dados simulados e medidos foi obtido considerando concentrações decrescentes de COT no sedimento, conforme ilustra a Figura 5.46. A simulação foi realizada considerando como valores de estado os valores de COT no sedimento obtidos na primeira simulação (Figura 5.45).

Empregando-se agora o ajuste linear da série de dados de entrada representada pela Figura 5.43, extrapolado para o período de 360 dias, as variáveis de estado assumem as concentrações ilustradas na Figura 5.47.

FIGURA 5.46: RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO BALANÇO DE MASSA CONSIDERANDO A CONCENTRAÇÃO DECRESCENTE DE COT NO SEDIMENTO.

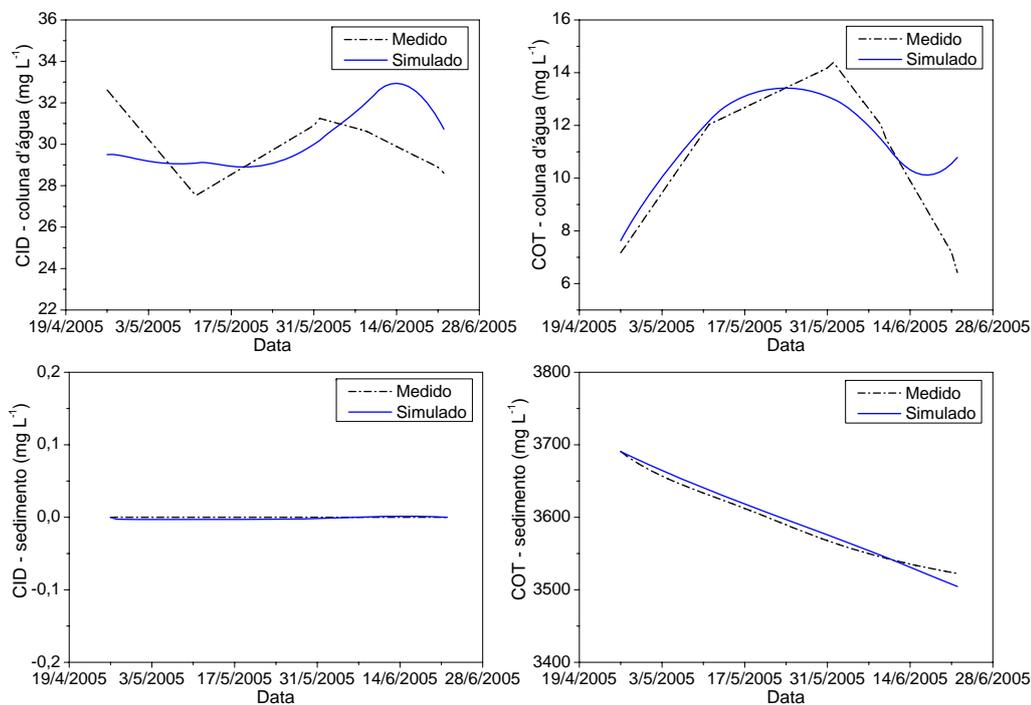
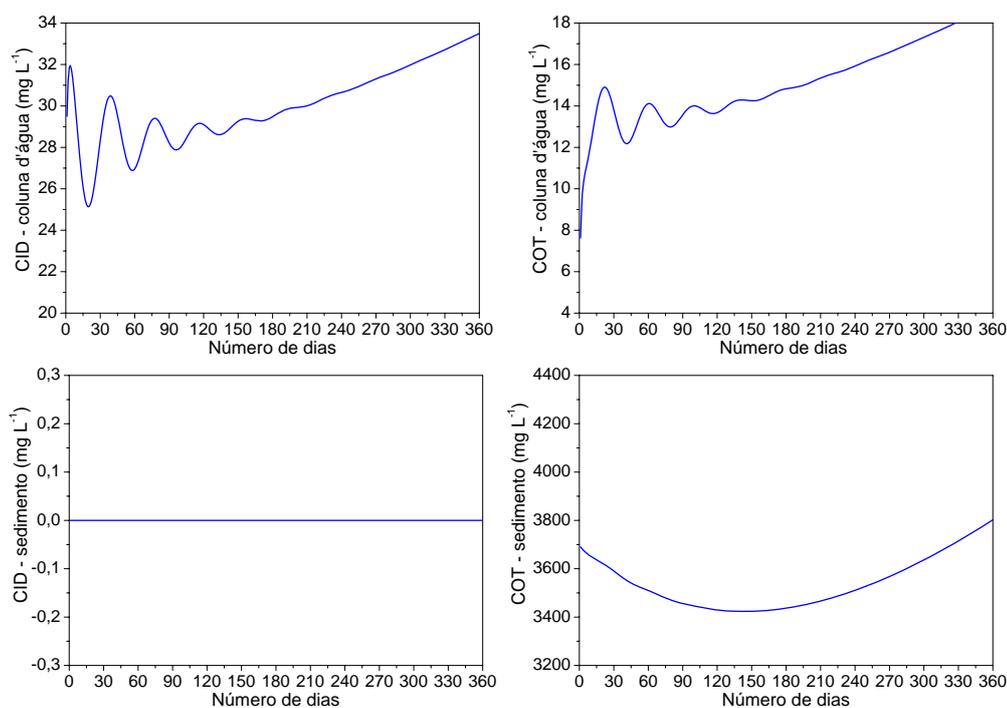


FIGURA 5.47: RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO BALANÇO DE MASSA PARA O AJUSTE LINEAR DOS DADOS DE ENTRADA PARA UM PERÍODO DE 360 DIAS.



Nesta figura percebe-se que após 210 dias de simulação, o sistema entra em equilíbrio dinâmico e, a partir deste ponto, a concentração de COT no sedimento apresenta tendência crescente. Ressalta-se aqui, novamente, a necessidade de uma maior série de dados para a adequada calibração do modelo.

5.3 SÍNTESE DO CAPÍTULO

A análise dos dados de monitoramento procurou a integração entre os parâmetros de maneira sistêmica, por meio da análise de correlação linear e da análise de componentes principais. Estas análises forneceram alguns indícios sobre o comportamento da matéria orgânica do lago que puderam ser comprovados pela modelagem matemática da qualidade da água, representada pelos modelos hidrodinâmico e de balanço de massa.

A matéria orgânica encontrada no lago é predominantemente aquogênica (lábil), caracterizada por sua estrutura alifática. O carbono orgânico dissolvido do lago apresentou uma proporção de matéria orgânica pedogênica (refratária) muito abaixo que diversos estudos sobre águas naturais (SENESI, 1989; CHEN, 2002; WESTERHOFT; ANNING, 2000; PEURAVUORI, 2002; BUFFLE, 1987; FRIMMEL, 1998), e muito próximas de estudos realizados com efluentes líquidos, especialmente esgoto doméstico (AHMAD; REYNOLDS, 1995; MA, 2001). Pela falta de parâmetros adicionais, tais como clorofila-a, coliformes termotolerantes e ensaios de toxicidade, a fonte do aporte de matéria orgânica diretamente no lago não pôde ser justificada adequadamente como produtividade primária, ressuspensão do sedimento ou influência da atividade antrópica.

O curto período de monitoramento, menor que um ano hidrológico, impede de caracterizar o comportamento do lago em períodos de chuvas, estiagem, mínimas e máximas intensidades de vento, também fornecendo pequena base de dados para a modelagem da qualidade da água.

Pode-se dizer que a matéria orgânica pedogênica e aquogênica possui comportamentos limnológicos distintos, como mostra o estudo de Buffle, Zali, Zumstein e DE VITRE (1987). Naquele estudo, a matéria orgânica pedogênica constituiu-se principalmente na forma de carbono orgânico dissolvido (80-90%). O aporte principal de matéria orgânica pedogênica foi dado pela vazão, que provocou o aumento do volume do reservatório, e foi normalmente eliminada com a vazão efluente (redução da profundidade do reservatório). Desta forma, a maior parte da matéria orgânica refratária pedogênica não se sedimentou. No entanto, quase toda a matéria orgânica formada pela produtividade primária sedimentou em forma de resíduos celulares com pela sorção com partículas inorgânicas.

A conclusão a qual se chega é que a matéria orgânica aquogênica é removida para o

sedimento preferencialmente em relação à matéria orgânica refratária pedogênica, o que colabora com experimentos que mostram que a matéria orgânica no sedimento é mais alifática que as substâncias fúlvicas e húmicas derivadas do solo. A localização do ponto de monitoramento, se situado em local de baixa ou alta energia, deve influenciar nas características da matéria orgânica naquele local.

A modelagem hidrodinâmica e de qualidade da água teve o objetivo de fornecer informações sobre o comportamento físico, químico e biológico do lago do Parque Barigüi, de forma a permitir uma melhor compreensão sobre a dinâmica da matéria orgânica neste corpo d'água. Com os resultados das simulações hidrodinâmicas, por exemplo, é possível uma melhor determinação de futuros pontos para monitoramento para os parâmetros de qualidade da água, por meio do mapeamento das regiões de alta e baixa energia.

O ponto de monitoramento no lago situou-se em uma região de baixa energia (pequenas velocidades), com pouca influência da vazão afluyente pelo rio. Esta fato pode justificar a predominância de matéria orgânica alifática, e a pouca influência da matéria orgânica pedogênica proveniente pelo rio, como foi demonstrado pelos dados de monitoramento.

A modelagem hidrodinâmica revelou também que o vento é a forçante externa mais importante ao sistema, e que o comportamento do lago não sofre alterações significativas com a alteração das demais forçantes, que são a vazão do rio e a vazão vertida pelo vertedouro.

O grande tempo computacional para realização das simulações hidrodinâmicas fez com que não fossem simuladas séries temporais para um período mais extenso de tempo.

A modelagem de balanço de massa detectou uma pouca influência da ressuspensão da matéria orgânica pelo sedimento. O monitoramento por um período mais extenso de tempo se faz necessária, pois não houve a ocorrência de ventos extremos no período do estudo. O balanço de massa de carbono apresentou um deficit de carbono orgânico, que poderá ser justificado também por um período maior de monitoramento, ou pelo monitoramento de variáveis adicionais, especialmente com o objetivo de eliminar a hipótese de influência antrópica no lago.

Durante a realização destas análises, foi sentida cada vez mais a necessidade da multidisciplinariedade, e especialmente, da transdisciplinariedade das avaliações ambientais, como é o caso da avaliação da qualidade da água. Especialmente em ambientes lânticos, o entendimento dos processos físicos, químicos e biológicos do ecossistema torna-se mais importante, proporcionalmente à influência destes elementos na dinâmica da matéria orgânica.

A avaliação da matéria orgânica por meio dos parâmetros convencionais de qualidade da água revelou-se simplista e às vezes insuficiente, especialmente quando deseja-se utilizar esta avaliação para o gerenciamento de bacias hidrográficas. Considerando o lago como um ecossistema aberto e dinâmico, a caracterização das fontes de matéria orgânica é cada vez mais importante à medida de que necessárias ações para a redução de seu aporte de matéria orgânica, para o tratamento da água para determinado uso ou para a melhora da qualidade da água do corpo d'água.

No contexto da análise integrada rio-reservatório-rio, o lago do Parque Barigüi poderá fornecer um eventual aporte de matéria orgânica para jusante, que em uma modelagem matemática convencional não é levado em conta plenamente, assunto este não considerado como objetivo desta pesquisa.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este capítulo apresenta uma síntese dos principais resultados e conclusões obtidos nos Capítulos 2, 3 e 5. Esta síntese divide-se nas seguintes seções:

- Qualidade da Água no Lago: refere-se à avaliação da qualidade da água do lago do Parque Barigüi, por meio de ferramentas de modelagem matemática e do monitoramento de qualidade da água;
- Implicações do estudo sob o ponto de vista da Gestão de Recursos Hídricos: discussão, com base nos resultados desta pesquisa, sobre os instrumentos de gerenciamento do Plano Nacional de Recursos Hídricos;
- Recomendações para Pesquisa: as implicações dos resultados desta pesquisa sob o ponto de vista acadêmico, e recomendações para pesquisas futuras.

6.1 QUALIDADE DA ÁGUA DO LAGO

O lago do Parque Barigüi possui um comportamento hidrodinâmico caracterizado por baixas velocidades, com cerca de 70% de sua área superficial localizado em zonas de baixa energia, nas condições predominantes das forçantes externas. A velocidade média do lago não sofre influência significativa das vazões, sendo que apenas devido à ação de ventos com velocidade a partir de 10 m s^{-1} , classificados como ‘muito frescos’ segundo a escala de Beaufort (LOPARDO, 2002), ocorre uma maior mistura do lago.

A pequena influência da vazão na mistura do lago foi refletida nas características da matéria orgânica. Em geral, o ponto de monitoramento, localizado no centro do lago (região de baixa energia), sofreu pouca influência de matéria orgânica alóctone pedogênica proveniente da bacia do Barigüi a montante. Houve a predominância de matéria orgânica autóctone aquogênica originária da produtividade primária e/ou matéria orgânica proveniente da atividade antrópica (esgotos).

A predominância de matéria orgânica autóctone aquogênica, aliada às baixas velocidades na região de monitoramento no lago, favorece a deposição desta matéria orgânica no fundo

do lago. Conforme apresentado no Capítulo 5, foi observada a tendência de sedimentação da matéria orgânica, com pouca influência da ressuspensão do sedimento no aporte de matéria orgânica para a coluna d'água. Devido ao curto período de monitoramento não é possível afirmar, no entanto, qual seria a influência do aporte de matéria orgânica proveniente dos sedimentos sob condições de forçantes externas extremas (vento e vazões significativas).

As áreas de baixas velocidades são as mais sujeitas à ocorrência de eutrofização (aumento da produtividade primária) e anoxia na coluna d'água e no sedimento. Os odores proveniente do lago são, possivelmente, consequência da decomposição anaeróbica no sedimento, resultando na produção de gases metano e sulfídrico. Isto deve-se aos baixos níveis de mistura turbulenta, e, desta forma, ao pequeno aporte de oxigênio ao sedimento superficial.

Além do 'mau cheiro', o assoreamento é outra questão importante referente à degradação da qualidade da água no lago. Em média, durante o período de monitoramento, o lago recebeu $\sim 25 \text{ t dia}^{-1}$ de sólidos totais, sendo $\sim 3,40 \text{ t dia}^{-1}$ de sólidos suspensos totais. Possivelmente, grande parte do aporte de material sólido suspenso proveniente da bacia a montante, de característica urbana, sedimenta no fundo no lago quando encontra as áreas de baixa energia, provocando o assoreamento e demandando intervenções periódicas na estrutura física do lago (dragagens).

O monitoramento e a modelagem da matéria orgânica no lago teve como foco o uso dos parâmetros COT e CID na coluna d'água e no sedimento, além das frações do COT, COD e COP, representativas do ciclo carbono. Pode-se afirmar que os parâmetros COT e CID representam a matéria orgânica no lago com maior conformidade do que os parâmetros convencionais de avaliação, DBO e DQO. Conforme mostrado na Figura 5.15, estes últimos foram pouco relevantes na representação da dinâmica da matéria orgânica no lago, e do seu impacto no ecossistema. No entanto, não se pretende afirmar que o COT é um parâmetro mais adequado que a DBO e a DQO para avaliação da matéria orgânica em todas as situações, mas para este estudo. Não há incompatibilidade nem substituição de variáveis.

Vale lembrar que, nos resultados do estudo de Vasconcelos Neto(2003) no Rio Barigüi, a montante do lago, a DBO foi um parâmetro muito instável, especialmente em relação às metodologias empregadas na sua determinação. Esta variância, ou erro, também pôde ser comprovada no presente estudo.

Por meio dos parâmetros COT e CID, a modelagem de qualidade da água foi capaz de identificar os principais processos do ciclo da matéria orgânica no lago para o período monitorado: deposição de matéria orgânica no sedimento, produtividade primária, e possível aporte de matéria orgânica por fonte antrópica.

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

O Plano Nacional de Recursos Hídricos, instituído pela Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997 (conforme comentado na Seção 5.1.18), institui diversos instrumentos para a gestão integrada de bacias hidrográficas, como os sistemas de outorga, enquadramento, cobrança, sistemas de informações de recursos hídricos e plano de bacias hidrográficas. A implementação dos instrumentos de gestão requer, portanto, uma quantidade mínima de informações de quantidade e qualidade da água. A questão-chave que se deseja levantar com este estudo é: quais as informações relevantes para o gerenciamento de bacias, especialmente aquelas formadas por sistemas rio-reservatório-rio, característicos de bacias urbanas.

6.3 RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISA

Entende-se que uma das contribuições deste trabalho é a compreensão da poluição causada pelo aporte de matéria orgânica em corpos d'águas por meio de uma visão ecossistêmica. Buscou-se, além da quantificação, a caracterização da matéria orgânica no rio e no lago, por meio das análises de espectroscopia ultravioleta e de fluorescência. O uso do parâmetro COT como variável principal da modelagem matemática da matéria orgânica é um tema ainda ausente na literatura, especialmente a brasileira.

A modelagem matemática da qualidade da água, no entanto, apresentou algumas limitações. As baixas profundidades encontradas no lago levaram a restrições do modelo hidrodinâmico, o que conduziu a um longo período de tempo dedicado à modelagem deste corpo d'água. Os demais módulos do ECOMSED, para a simulação de transporte de sedimentos e para a qualidade da água, não puderam ser utilizados devido à restrição de tempo disponível para esta pesquisa, e à dificuldade de implementação da modelagem tridimensional. Outra limitação desta modelagem foi a grande demanda de esforço computacional, o que resultou na simulação de um curto período de tempo (2 dias), considerando-se valores constantes para as forçantes externas (vento e vazão).

No balanço de massa para a matéria orgânica, devido à dificuldade de acoplamento com a modelagem hidrodinâmica, o sistema foi considerado como um reator completamente misturado. Esta condição, como pôde ser observado pelos resultados da simulação hidrodinâmica, não representa a realidade do corpo d'água. O modelo numérico utilizado, no entanto, apresentou estabilidade numérica, mantendo as condições de conservação de massa da modelagem. A modelagem permitiu uma avaliação crítica da qualidade da água de maneira mais

precisa, confirmando os principais processos do ciclo da matéria orgânica que provavelmente ocorrem no lago.

A partir das limitações apresentadas e dos resultados obtidos neste estudo, recomenda-se:

- A integração entre a representação matemática de qualidade da água e a representação numérica do modelo hidrodinâmico;
- O monitoramento de parâmetros adicionais de qualidade da água, como clorofila-a, coliformes, toxicidade e metais;
- A implementação de estações de monitoramento adicionais, podendo ser localizadas nas regiões de alta energia (próximas à entrada do lago e ao vertedor) e também próximo às margens do lago;
- A realização de um período mais prolongado de monitoramento, de no mínimo um ano hidrológico, com o uso de metodologias de análise dos parâmetros de qualidade da água idênticas em todas as coletas;
- O refinamento do modelo conceitual de balanço de massa, com o emprego das variáveis COD e COP em substituição ao COT, e modelagem da camada de sedimento.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, S. R.; REYNOLDS, D. M. Synchronous fluorescence spectroscopy of wastewater and some potential constituents. *Water Research*, v. 29, n. 6, p. 1599–1602, 1995.
- AHMAD, S. R.; REYNOLDS, D. M. Monitoring of water quality using fluorescence technique: Prospect of on-line process control. *Water Research*, v. 33, n. 9, p. 2069–2074, 1999.
- APHA, A. P. H. A. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th. ed. Washington, DC: APHA, 1999.
- ARTINGER, R. et al. Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. *Applied Geochemistry*, v. 15, p. 97–116, 2000.
- AZEVEDO, J. C. R. de. *Estudo Biogeoquímico da Lagoa dos Patos-MS, pertencente a planície de inundação do alto Rio Paraná*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, 2005.
- BAKER, A. et al. Measurement of protein-like fluorescence in river and waste water using a handheld spectrophotometer. *Water Research*, v. 38, p. 2934–2938, 2004.
- BRAGA, B. et al. *Introdução à Engenharia Ambiental*. São Paulo: Prentice Hall, 2002.
- BROWN, T. L. et al. *Chemistry : The Central Science*. 9th. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2003.
- BUFFLE, J. et al. Analytical methods for the direct determination of inorganic and organic species: Seasonal changes of iron, sulfur, and pedogenic and aquogenic organic constituents in the eutrophic lake bret, switzerland. *The Science of the Total Environment*, v. 64, p. 10–59, 1987.
- CABANISS, S. E.; SHUMAN, M. S. Synchronous fluorescence spectra of natural waters: Tracing sources of dissolved organic matter. *Marine Chemistry*, v. 21, p. 37–50, 1987.
- CARMOUZE, J.-P. *O metabolismo dos ecossistemas aquáticos: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas*. São Paulo: Editora Edgard Blüncher : FAPESP, 1994.
- CEPPA, C. de Pesquisa e Processamento de A. *Lista de Ensaio*. 2005. [online] Disponível na Internet via WWW. URL:<http://www.ceppa.ufpr.br/listafqa.htm>. Acesso em 02 de setembro de 2005.
- CHAMECKI, P. *Mecânica dos solos com fundamentos de geologia - notas de aula*. 2000.
- CHAPRA, S. C. *Surface Water Quality Modelling*. New York: McGraw-Hill, 1997.
- CHAPRA, S. C. Organic carbon and surface water quality modelling. *Progress in Environmental Science*, v. 1, n. 1, p. 49–70, 1999.

- CHAU, T. A review of analytical techniques for gait data. part 1: fuzzy, statistical and fractal methods. *Gait and Posture*, v. 13, p. 49–66, 2001.
- CHEN, C.-T. *Analog and Digital Control System Design: Transfer-Function, State-Space, and Algebraic Methods*. New York: Saunders College Publishing, 1993.
- CHEN, J. et al. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere*, v. 48, p. 59–68, 2002.
- CHRISTOFOLETI, A. *Modelagem de Sistemas Ambientais*. [S.l.]: Edgard Blücher Ltda, 1999.
- CIOFFI, F.; GALLERANO, F. Response of lake piediluco to the change of hydrodynamic conditions and nutrient load reductions. *Ecological Modelling*, v. 135, p. 199–229, 2000.
- COLE, T. M.; WELLS, S. A. *CE-QUAL-W2: A Two-Dimensional, Laterally Averaged, Hydrodynamic and Water Quality Model, Version 3.1 - User Manual*. Washington, DC, 2002.
- CONAMA, C. N. do M. A. *Resolução nº 357, de 17 de março de 2005*. 2005. Ministério do Meio Ambiente.
- DERÍSIO, J. C. *Introdução ao Controle da Poluição Ambiental*. São Paulo: CETESB, 1992.
- DHS, D. de Hidráulica e S. *Avaliação de Benefício-Custo de Medidas de Controle de Cheias e Despoluição Urbana - Estudo de Caso da Bacia do Rio Barigüi*. Curitiba, 2005.
- FILL, H. D.; SANTOS, I. *Projeto PEN-04 - Modelagem Hidrológica e Ambiental de Bacias Hidrográficas. Relatório Final*. Curitiba, 2002.
- FRIMMEL, F. H. Photochemical aspects related to humic substances. *Environmental International*, v. 20, n. 3, p. 373–385, 1994.
- FRIMMEL, F. H. Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 35, p. 201–216, 1998.
- GAZETA DO POVO. *Pesquisa pode recuperar lago do Barigüi*. 2005. Matéria publicada em 11 de junho de 2005.
- GREAT LAKES NATIONAL PROGRAM OFFICE. *Sampling and Analytical Procedures for GLNPO's Open Lake Water Quality Survey of the Great Lakes. LG601-Standard Operation Procedure for Analysis of Total Organic Carbon in Sediments (Dry Combustion, IR Detection)*. [S.l.], march 2003.
- HANGOS, K. M.; BOKOR, J.; SZEDERKÉNYI, G. *Analysis and Control of Nonlinear Process Systems*. London: Springer-Verlag, 2004. (Advanced textbooks in control and signal processing).
- HAUTALA, K.; PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses. *Water Research*, v. 34, n. 1, p. 246–258, 2000.
- HEM, J. D. *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. [S.l.], 2001.
- HYDROQUAL, INC. *A Primer for ECOMSED. Version 1.3*. Mahwah, N.J., February 2002.

IAP, I. A. D. P. *Monitoramento da Qualidade das Águas dos Reservatórios do Estado do Paraná, no período de 1999 a 2004*. Curitiba, 2004.

IKONEN, E.; NAJIM, K. Advanced process identification and control. *Marcel Dekker, Inc.*, Neil Munro, n. New York, p. Control Engineering – A Series of Reference Books and Textbooks, 2002.

JOHNSON, D. E. *Applied Multivariate Methods for Data Analysts*. Pacific Grove, California: Duxbury Press, 1998.

JØRGENSEN, S. E.; VOLLENWEIDER, R. A. *Guidelines of Lake Management. Volume 1 - Principles of Lake Management*. [S.l.]: UNEP/ILEC, 1989.

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. 7, p. 1787–1795, 1997.

LIRA, S. A. *Análise de Correlação: Abordagem Teórica e de Construção dos Coeficientes com Aplicações*. Dissertação (Mestrado) — Curso de Pós-Graduação em Métodos Numéricos em Engenharia – Setor de Ciências Exatas e de Tecnologia – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

LOPARDO, N. *Estudo Hidrodinâmico e Correlação com Sólidos Suspensos e Turbidez na Lagoa Itapeva do Litoral Norte do Estado do Rio Grande do Sul*. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental - Instituto de Pesquisas Hidráulicas - UFRS., Porto Alegre, 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. 4, p. 985–996, 2001.

MACDONALD, D. A. et al. *The Coastal Resource Coordinator's Bioassessment Manual. Report No. HAZMAT 93-1 (reviewed)*. Seattle, 2003.

MANAHAN, S. E. *Environmental Chemistry*. 5th. ed. Chelsea, Michigan: Lewis Publisher, 1991.

NEWCOMBE, G. et al. Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: I. characterization of concentrated reservoir water. *Water Research*, v. 31, n. 5, p. 965–972, 1997.

OLIVEIRA, J. L. et al. Aplicação da espectroscopia, uv-vis e fluorescência, para caracterizar a predominância das substâncias húmicas e predizer cod na lagoa dos patos/ms. 2005.

OLIVEIRA, J. R. B. de; SILVA, R. R. da. *Estudos Batimétricos dos Lagos dos Principais Parques da Cidade de Curitiba - Paraná*. Curitiba: [s.n.], 2002. Monografia (Graduação) – Curso de Engenharia Civil – Faculdade de Ciências Exatas e de Tecnologia – Universidade Tuiuti do Paraná.

OUYANG, Y. Simulating dynamic load of naturally occurring toc from watershed into a river. *Water Research*, v. 37, p. 823–832, 2003.

- 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.
- PONS, M.-N.; BONTÉ, S. L.; POTIER, O. Spectral analysis and fingerprinting for biomedica characterisation. *Journal of Biotechnology*, v. 113, p. 211–230, 2004.
- RAJAR, R.; CETINA, M. Hydrodynamic and water quality modelling: An experience. *Ecological Modelling*, v. 101, p. 195 – 207, 1997.
- RECKHOW, K.; CHAPRA, S. Modeling excessive nutrient loading in the environment. *Environmental Pollution*, v. 100, p. 197–207, 1999.
- REYNOLDS, D. M.; AHMAD, S. R. The effect of metal ions on the fluorescence of sewage wastewater. *Water Research*, v. 29, n. 9, p. 2214–2216, 1995.
- REYNOLDS, D. M.; AHMAD, S. R. Rapid and direct determination of wastewater bod values using a fluorescence technique. *Water Research*, v. 31, n. 8, p. 2012–2018, 1997.
- ROSTAN, J. C.; CELLOT, B. On the use of uv spectrophotometry to assess dissolved organic carbon origin variations in the upper rhône river. *Aquatic Sciences*, v. 57, n. 1, p. 70–80, 1995.
- SALDANHA, J. R. *Monitoramento Ambiental de Efluentes Líquidos e Corpos Hídricos*. Curitiba: [s.n.], 2004. Material didático da disciplina de Monitoramento Ambiental do Curso de Especialização em Engenharia Ambiental - CEFET-PR.
- SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L. *Chemistry for Environmental Engineering*. 4th. ed. United States of America: McGraw-Hill, Inc., 1994.
- 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, n. 77-106, 1990.
- SENESI, N. et al. 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.
- SHIMADZU CORPORATION. *TOC-V CPH/CPN - Total Organic Carbon Analyser: User's Manual*. Kyoto, Japan, 2003.
- SITA, E. I. M. *Levantamento da Situação Atual da Qualidade da Água e Uso do Solo na Bacia do Rio Barigüi*. Curitiba: [s.n.], 2001. Monografia (Especialização) – Curso de Especialização em Gestão e Engenharia Ambiental – Universidade Federal do Paraná e Instituto de Engenharia do Paraná.
- SOMMER, B. *Predicting wetland response to environmental change: Using carbon cycling as a surrogate for wetland function*. 2005. [online] Disponível na Internet via WWW. URL:<http://www.ecu.edu.au/chs/cem/wetlands/>. Centre for Ecosystem Management. Acesso em 25 de janeiro de 2005.
- StatSoft, Inc. *Statistica 6.0*. 2001. Online Help.

- STOIANOV, I.; CHAPRA, S.; MAKSIMOVIC, C. A framework linking urban park land use with pond water quality. *Urban Water*, v. 2, p. 47–62, 2000.
- STRASKRABA, M.; TUNDISI, J. G. *Gerenciamento da qualidade da água de represas*. [S.l.]: ILEC; IIE, 2000.
- THE MATHWORKS INC. *MatLab - The Language of Technical Computing - version 7.0 (R14)*. 2004. Online Help.
- THOMAS, O. et al. *TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring*. [S.l.]: Talanta, 1999. (743-749).
- USEPA, U. S. E. P. A. *Rates, Constants, and Kinetics Formulations in Surface Water Quality Modeling*. Athens, Georgia: EPA, 1985.
- VASCONCELOS NETO, A. F. *Calibração do Modelo Qual2e no Rio Barigüi/PR com Vistas à Gestão de Bacias Urbanas*. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental – Setor de Ciências Exatas e de Tecnologia – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.
- VILLA, A. T. *Modelagem Matemática para Qualidade da Água*. Curitiba: [s.n.], 2003. Monografia (Especialização) – Curso de Especialização em Engenharia Ambiental – Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná.
- WAINRIGHT, S. C.; HOPKINSON JR., C. S. Effects of sediment resuspension on organic matter processing in coastal environments: a simulation model. *Journal of Marine Systems*, v. 11, p. 353–368, 1997.
- WANG, H.; APPAN, A.; GULLIVER, J. S. Modeling of phosphorus dynamics in aquatic sediments: I - model development. *Water Research*, v. 37, p. 3928–3938, 2003.
- WESTERHOFT, P.; ANNING, D. Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in arizona: influence of urbanization. *Journal of Hydrology*, v. 236, p. 2002–222, 2000.
- WOOL, T. A. et al. *Water Quality Analysis Simulation Program (WASP) Version 6.0 DRAFT: User's Manual*. Atlanta, 2003.
- ZUMSTEIN, J.; BUFFLE, J. Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in and eutrophic lake. *Water Research*, v. 23, n. 2, p. 229–239, 1989.

APÊNDICE A – DADOS DO MONITORAMENTO

Parâmetros	Coleta 1 - 13/abr			Coleta 2 - 26/abr			Coleta 3 - 11/mai			Coleta 4 - 1/jun			Coleta 5 - 10/jun			Coleta 6 - 22/jun			
	Superfície	Meio	Rio	Superfície	Meio	Rio	Superfície	Meio	Rio	Superfície	Meio	Rio	Superfície	Meio	Rio	Superfície	Meio	Rio	
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)	-	-	-	116,25	-	-	122,00	112,50	110,00	126,26	122,20	134,30	136,87	134,84	135,35	121,21	121,21	120,20	117,17
Condutividade (µS/cm)	335,00	390,00	379,00	351,00	393,00	400,00	405,00	418,00	396,00	249,00	260,00	268,00	265,00	259,00	267,00	251,00	254,00	262,00	237,00
Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg O ₂ /L)	-	8,76	12,00	3,00	3,00	5,00	1,00	-	-	10,83	16,34	16,95	13,00	18,97	13,50	21,63	15,37	12,54	12,00
Demanda Química de Oxigênio (mg O ₂ /L)	34,17	19,17	34,17	40,00	35,20	38,40	56,92	53,85	129,23	20,00	33,64	48,06	33,64	47,30	34,40	64,50	35,30	30,30	25,30
Oxigênio Dissolvido (mg O ₂ /L)	6,30	5,80	5,80	6,70	6,30	6,20	6,70	6,40	5,80	6,10	9,12	8,68	9,44	8,68	8,48	8,23	6,93	7,32	5,54
pH	7,10	7,10	6,50	7,24	7,35	7,40	7,28	7,58	7,64	7,16	7,55	7,50	7,70	7,63	7,94	7,77	7,79	7,76	7,87
Temperatura da Água (°C)	22,50	22,50	22,50	-	-	-	-	21,90	22,00	22,30	21,00	21,00	21,00	22,00	22,00	22,00	20,00	20,00	20,00
Sólidos Sedimentáveis (mg/L/h)	-	-	-	-	-	-	< 0,10	< 0,10	6,00	< 0,10	0,50	2,00	< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,20	< 0,10	0,20	0,20
Sólidos Totais (mg/L)	180,50	162,00	-	227,00	214,00	227,00	213,00	257,00	374,00	220,00	304,00	425,00	174,00	175,00	193,00	190,00	183,00	203,00	217,00
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	130,50	116,50	-	163,00	140,00	159,00	131,00	200,00	313,00	169,00	181,00	349,00	148,00	132,00	156,00	110,00	57,00	56,00	61,00
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	50,00	45,50	-	64,00	74,00	68,00	82,00	57,00	61,00	51,00	72,00	76,00	26,00	43,00	37,00	87,00	138,00	145,00	156,00
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	53,00	36,00	-	38,00	41,00	34,00	15,00	72,00	188,33	24,67	66,50	225,50	17,00	24,00	37,00	12,50	38,50	28,00	59,00
Sólidos Suspensos Fixos (mg/L)	36,00	22,00	-	20,00	23,00	17,00	4,00	51,00	150,00	19,33	52,50	189,00	< 1,00	18,00	31,00	< 1,00	22,50	12,00	19,00
Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)	17,00	14,00	-	18,00	18,00	17,00	11,00	21,00	38,33	5,33	14,00	36,50	17,00	6,00	6,00	12,50	16,00	34,00	40,00
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	93,00	126,00	-	189,00	173,00	193,00	198,00	185,00	185,67	195,33	237,50	199,50	157,00	151,00	156,00	184,50	155,00	151,50	158,00
Sólidos Dissolvidos Fixos (mg/L)	94,50	94,50	-	143,00	117,00	142,00	127,00	149,00	163,00	149,67	179,50	160,00	148,00	114,00	125,00	110,00	29,50	45,00	42,00
Sólidos Dissolvidos Voláteis (mg/L)	33,00	31,50	-	46,00	56,00	51,00	71,00	36,00	22,67	45,67	58,00	39,50	9,00	37,00	31,00	74,50	122,00	111,00	116,00
Turbidez (NTU)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20,00	37,00	13,00	20,00	24,00	10,00	27,00	32,00	34,00
Nitrato (mg N/L)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,22	0,26	0,42
Nitrito (mg N/L)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Nitrogênio Amônia (mg N/L)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,15	1,15	< 0,82
Fosfato (mg P/L)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,17	1,10	1,48
Fósforo Total (mg P/L)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,17	1,10	1,48
TOC (mg C/L)	8,58	7,55	6,78	7,85	5,99	7,65	3,12	10,28	16,56	9,29	9,97	9,03	4,71	10,24	14,22	9,89	6,68	6,24	4,99
DOC (mg C/L)	-	-	-	3,47	3,57	3,57	2,96	2,89	3,30	3,42	4,66	5,07	2,11	6,27	4,56	4,84	3,98	4,59	3,64
POC (mg C/L)	-	-	-	4,38	2,42	4,08	0,16	7,39	13,26	5,87	5,31	3,96	2,60	3,97	9,66	5,05	2,70	1,64	2,71
DIC (mg C/L)	-	-	-	32,27	-	-	-	31,06	30,06	30,71	32,27	31,26	34,74	34,62	33,66	32,48	30,24	30,10	29,93
UV254 (u.a.)	-	-	-	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05	0,07	0,05	0,06	0,06
Profundidade Total (m)	1,10	-	-	1,35	-	-	0,45	1,25	0,35	0,35	1,30	1,00	0,45	1,00	-	1,60	-	0,55	
Profundidade Disco Sachtl (m)	0,32	-	-	0,45	-	-	0,45	0,36	0,35	0,32	0,32	0,45	0,45	0,45	-	0,35	-	0,45	
Nível do reservatório (m)	0,82	-	-	0,79	-	-	-	0,75	-	-	0,78	-	-	0,77	-	0,83	-	-	
Vazão vertida (m³/s)	2,78	-	-	1,90	-	-	-	1,19	-	-	1,90	-	-	1,53	-	3,00	-	-	
Vazão afluente (m³/s)	1,14	-	1,14	1,44	-	1,44	1,44	0,62	0,62	0,62	1,90	1,28	1,90	1,28	1,28	1,89	1,28	1,89	

APÊNDICE B – SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DO MODELO DE BALANÇO DE MASSA

A solução das equações de espaço de estado do modelo de balanço de massa, por meio do Simulink/MATLAB, foi obtida por meio da implementação de duas rotinas ou funções. A primeira dela denomina-se ‘modelo.m’, e teve o objetivo de especificar os parâmetros, vetores e matrizes das equações de espaço de estado.

Rotina: modelo.m

```
% par = [a21 a12 a31 a13 a42 a24 a43 a34 x01 x02 x03 x04]'
```

```
function [A,B,C,D,K,x0] = modelo(par,T,aux)
```

```
Q = 172800;
```

```
V = 356000;
```

```
A =  
[-(Q/V)-par(1)-par(3),par(2),par(4),0;  
par(1),-(Q/V)-par(2)-par(5),0,par(6);  
par(3),0,-par(4)-par(7),par(8);  
0,par(5),par(7),-par(6)-par(8)];
```

```
B = (Q/V)*[eye(2,2);zeros(2,2)];
```

```
C = eye(4,4);
```

```
D = zeros(4,2);
```

```
K = zeros(4,4);
```

```
% estado inicial do sistema  
%x0 = [par(9) par(10) par(11) par(12)]';  
x0 = [29.50 7.63 0 3690.7]';
```

Esta rotina é lida pela rotina principal do modelo 'ident.m', onde o modelo de equações de espaço de estados é efetivamente declarado pela função 'idgrey' e iniciado pelo comando 'init', que atribui valores aleatórios para os parâmetros do modelo de espaço de estado. Estes valores são lidos (função 'ssdata') para ser utilizados pelo modelo desenvolvido no Simulink que irá gerar os dados fictícios para teste do método numérico.

Rotina: Ident.m

```
% inicialização dos parâmetros para q rode a função abaixo.
par = 0.5*ones(12,1);

aux = 0;

% modelo q vai ser o "sistema" a ser identificado
m = idgrey('modelo',par,'c',aux);

%me = init(m); %Inicialização do sistema (dados fictícios)

% matrizes do "sistema" para o Simulink simula-lo (dados fictícios)
%[As,Bs,Cs,Ds,Ks,x0s] = ssdata(me);

% comando q simula o "sistema" no Simulink para o workspace
%(e portanto tb esse mfile ter acesso aos dados de entrada e saída)
%sim('sistema');

% monta os dados de entrada/saída da forma adequada para essa toolbox
%(dados fictícios)
%dados = iddata(io(:,3:6),io(:,1:2),1);

% dados de entrada e saída (dados reais)
dados = iddata(saida,entrada,1); dados.OutputName = {'CID1';
'COT1'; 'CID2'; 'COT2'};

% identificação do sistema
modelo_est = pem(dados,m, 'maxiter', 2000, 'limiterror', 0,
'tolerance', 0, 'SearchDirection', 'lm')

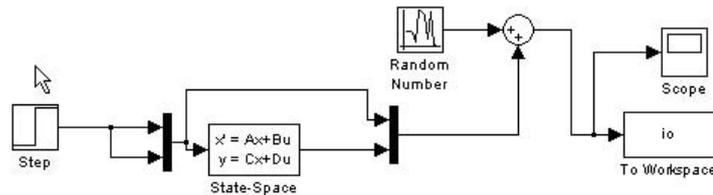
% informações da simulação
modelo_est.estimationinfo

% gráfico da simulação
compare(dados,modelo_est);

% resultados obtidos pela simulação
u = iddata([],entrada,1); simulacao = sim(modelo_est,u);
simulacao= simulacao.y;
```

No modelo ‘sistema.mdl’ (Figura B.1) implementado no Simulink/MATLAB, forneceu os dados fictícios quando submetido à uma entrada degrau das concentrações iniciais $C_{A,in}$ e $C_{B,in}$. A partir destes dados, o sistema é estimado por meio do comando ‘pem’ e o resultado do ajuste dos parâmetros pode ser avaliado no gráfico gerado pelo comando ‘compare’. Para a estimativa dos parâmetros foi introduzido um ruído para melhor ajuste pelo método dos mínimos quadrados. O sistema estimou também os estados iniciais do modelo, conforme foi ilustrado pela Figura 3.5 do Capítulo 3.

FIGURA B.1: IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO SISTEMA.MDL NO SIMULINK/MATLAB.



APÊNDICE C – CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE AS VARIÁVEIS DO MONITORAMENTO

Variable	Correlations (ale_lago_pca_2209.sta) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=18 (Casewise deletion of missing data)									
	Alc	Cond	DBO	DQO	OD	pH	ST	STF	STV	SST
Alc	1,0000	-,5150	,2961	-,3470	,5699	,1324	-,0202	,1472	-,3896	,0401
	p= ---	p=,029	p=,233	p=,158	p=,014	p=,601	p=,937	p=,560	p=,110	p=,874
Cond	-,5150	1,0000	-,5616	,3937	-,5720	-,5281	,1316	,2444	-,2926	,1686
	p=,029	p= ---	p=,015	p=,106	p=,013	p=,024	p=,603	p=,328	p=,239	p=,504
DBO	,2961	-,5616	1,0000	,1340	,1751	,3263	,1016	-,0211	,2674	,1885
	p=,233	p=,015	p= ---	p=,596	p=,487	p=,186	p=,688	p=,934	p=,283	p=,454
DQO	-,3470	,3937	,1340	1,0000	-,2566	,0708	,5778	,5305	-,0078	,6071
	p=,158	p=,106	p=,596	p= ---	p=,304	p=,780	p=,012	p=,024	p=,975	p=,008
OD	,5699	-,5720	,1751	-,2566	1,0000	,3778	,1607	,2967	-,3531	,0150
	p=,014	p=,013	p=,487	p=,304	p= ---	p=,122	p=,524	p=,232	p=,151	p=,953
pH	,1324	-,5281	,3263	,0708	,3778	1,0000	-,1561	-,2131	,1661	-,1959
	p=,601	p=,024	p=,186	p=,780	p=,122	p= ---	p=,536	p=,396	p=,510	p=,436
ST	-,0202	,1316	,1016	,5778	,1607	-,1561	1,0000	,9051	,0170	,9226
	p=,937	p=,603	p=,688	p=,012	p=,524	p=,536	p= ---	p=,000	p=,947	p=,000
STF	,1472	,2444	-,0211	,5305	,2967	-,2131	,9051	1,0000	-,4097	,8409
	p=,560	p=,328	p=,934	p=,024	p=,232	p=,396	p=,000	p= ---	p=,091	0
STV	-,3896	-,2926	,2674	-,0078	-,3531	,1661	,0170	-,4097	1,0000	,0019
	p=,110	p=,239	p=,283	p=,975	p=,151	p=,510	p=,947	p=,091	p= ---	p=,994
SST	,0401	,1686	,1885	,6071	,0150	-,1959	,9226	,8409	,0019	1,0000
	p=,874	p=,504	p=,454	p=,008	p=,953	p=,436	0	0	p=,994	p= ---
SSF	,1197	,1296	,2200	,5889	,0747	-,1823	,9221	,8728	-,0742	,9928
	p=,636	p=,608	p=,380	p=,010	p=,768	p=,469	0	0	p=,770	0
SSV	-,3739	,3256	-,0171	,5536	-,2920	-,2175	,7027	,4763	,3877	,7952
	p=,126	p=,187	p=,946	p=,017	p=,240	p=,386	p=,001	p=,046	p=,112	0
SDT	-,1096	-,0106	-,1117	,2484	,3525	,0601	,6536	,5658	,0720	,3244
	p=,665	p=,967	p=,659	p=,320	0	p=,813	p=,003	p=,014	p=,777	p=,189
SDF	,1332	,2984	-,2845	,3033	,4548	-,1826	,6101	,8375	-,6605	,4144
	p=,598	p=,229	p=,252	p=,221	p=,058	p=,468	p=,007	0	p=,003	p=,087
SDV	-,3049	-,4158	,2936	-,1790	-,2907	,2461	-,1982	-,5885	,9588	-,2430
	p=,219	p=,086	p=,237	p=,477	p=,242	p=,325	p=,431	p=,010	p=,000	p=,331
COT	,3189	-,1017	,2284	,1098	,4301	,2008	,5316	,6198	-,3171	,5747
	p=,197	p=,688	p=,362	p=,664	p=,075	p=,424	p=,023	p=,006	p=,200	p=,013
COD	,7550	-,6762	,5700	-,2540	,6390	,1308	,0899	,1561	-,1743	,1161
	p=,000	p=,002	p=,014	p=,309	p=,004	p=,605	p=,723	p=,536	p=,489	p=,646
COP	,1916	,1353	,1021	,1099	,2320	-,0562	,5598	,6514	-,3310	,6312
	p=,446	p=,593	p=,687	1	p=,354	p=,825	p=,016	p=,003	p=,180	p=,005
UV254	,3801	-,7386	,2998	-,5927	,1585	,1260	-,3331	-,4630	,3741	-,3591
	p=,120	p=,000	p=,227	0	p=,530	p=,618	p=,177	p=,053	p=,126	p=,143
cid_alc	,8878	-,4224	,1435	-,2547	,5911	-,0374	,1501	,3424	-,4832	,1628
	0	p=,081	p=,570	p=,308	p=,010	p=,883	p=,552	p=,164	p=,042	p=,519
Sechi	,2998	,0359	-,4414	-,0692	,1093	,2848	-,3598	-,1823	-,3432	-,3879
	p=,227	p=,888	p=,067	p=,785	p=,666	p=,252	p=,143	p=,469	p=,163	p=,112
Prof	-,5440	-,1803	,0528	,0672	-,3201	,2697	,0739	-,3200	,9110	-,0195
	p=,020	p=,474	p=,835	p=,791	p=,195	p=,279	p=,771	p=,196	0	p=,939
SUVA	-,4680	,1790	-,3671	-,1813	-,5735	-,0755	-,3389	-,5131	,4795	-,3763
	p=,050	p=,477	p=,134	p=,471	0	p=,766	p=,169	p=,029	p=,044	p=,124
PW	,2263	-,4134	,2234	-,0879	-,0266	,1305	-,2642	-,3870	,3434	-,2580
	p=,367	p=,088	p=,373	p=,729	p=,916	p=,606	p=,289	p=,113	0	p=,301
FR	,6940	-,7725	,6758	-,3383	,3968	,2508	,0756	,0371	,0750	,1358

Variable	Correlations (ale_lago_pca_2209.sta) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=18 (Casewise deletion of missing data)									
	SSF	SSV	SDT	SDF	SDV	COT	COD	COP	UV254	cid_alc
Alc	,1197 p=,636	-,3739 p=,126	-,1096 p=,665	,1332 p=,598	-,3049 p=,219	,3189 p=,197	,7550 p=,000	,1916 p=,446	,3801 p=,120	,8878 p=,000
Cond	,1296 p=,608	,3256 p=,187	-,0106 p=,967	,2984 p=,229	-,4158 p=,086	-,1017 p=,688	-,6762 p=,002	,1353 p=,593	-,7386 p=,000	-,4224 p=,081
DBO	,2200 p=,380	-,0171 p=,946	-,1117 p=,659	-,2845 p=,252	,2936 p=,237	,2284 p=,362	,5700 p=,014	,1021 p=,687	,2998 p=,227	,1435 p=,570
DQO	,5889 p=,010	,5536 p=,017	,2484 p=,320	,3033 p=,221	-,1790 p=,477	,1098 p=,664	-,2540 p=,309	,1099 p=,664	-,5927 p=,010	-,2547 p=,308
OD	,0747 p=,768	-,2920 p=,240	,3525 p=,151	,4548 p=,058	-,2907 p=,242	,4301 p=,075	,6390 p=,004	,2320 p=,354	,1585 p=,530	,5911 p=,010
pH	-,1823 p=,469	-,2175 p=,386	,0601 p=,813	-,1826 p=,468	,2461 p=,325	,2008 p=,424	,1308 p=,605	-,0562 p=,825	,1260 p=,618	-,0374 p=,883
ST	,9221 p=,000	,7027 p=,001	,6536 p=,003	,6101 p=,007	-,1982 p=,431	,5316 p=,023	,0899 p=,723	,5598 p=,016	-,3331 p=,177	,1501 p=,552
STF	,8728 0	,4763 p=,046	,5658 p=,014	,8375 p=,000	-,5885 p=,010	,6198 p=,006	,1561 p=,536	,6514 p=,003	-,4630 p=,053	,3424 p=,164
STV	-,0742 p=,770	,3877 p=,112	,0720 p=,777	-,6605 p=,003	,9588 p=,000	-,3171 p=,200	-,1743 p=,489	-,3310 p=,180	,3741 p=,126	-,4832 p=,042
SST	,9928 0	,7952 p=,000	,3244 p=,189	,4144 p=,087	-,2430 p=,331	,5747 p=,013	,1161 p=,646	,6312 p=,005	-,3591 p=,143	,1628 p=,519
SSF	1,0000 p= ---	,7171 0	,3347 p=,175	,4643 p=,052	-,3009 p=,225	,6089 p=,007	,1937 p=,441	,6500 0	-,3353 p=,174	,2423 p=,333
SSV	,7171 p=,001	1,0000 p= ---	,1936 p=,441	,0614 p=,809	,1099 p=,664	,2624 p=,293	-,3059 p=,217	,3832 p=,116	-,3938 p=,106	-,2798 p=,261
SDT	,3347 p=,175	,1936 p=,441	1,0000 p= ---	,6519 0	,0179 p=,944	,1992 p=,428	-,0012 p=,996	,1674 p=,507	-,1285 p=,611	,0346 p=,892
SDF	,4643 p=,052	,0614 p=,809	,6519 0	1,0000 p= ---	-,7311 p=,001	,4430 p=,066	,0664 p=,793	,4544 p=,058	-,4648 p=,052	,3502 p=,154
SDV	-,3009 p=,225	,1099 p=,664	,0179 p=,944	-,7311 p=,001	1,0000 p= ---	-,4227 p=,081	-,0937 p=,711	-,4749 p=,046	,5247 p=,025	-,4348 p=,071
COT	,6089 p=,007	,2624 p=,293	,1992 p=,428	,4430 p=,066	-,4227 p=,081	1,0000 p= ---	,3850 p=,115	,9399 p=,000	-,2752 p=,269	,3934 p=,106
COD	,1937 p=,441	-,3059 p=,217	-,0012 p=,996	,0664 p=,793	-,0937 p=,711	,3850 p=,115	1,0000 p= ---	,2031 p=,419	,4610 p=,054	,7248 p=,001
COP	,6500 p=,003	,3832 p=,116	,1674 p=,507	,4544 0	-,4749 p=,046	,9399 p=,000	,2031 p=,419	1,0000 p= ---	-,4136 p=,088	,2679 p=,282
UV254	-,3353 p=,174	-,3938 p=,106	-,1285 p=,611	-,4648 0	,5247 p=,025	-,2752 p=,269	,4610 p=,054	-,4136 p=,088	1,0000 p= ---	,3067 p=,216
cid_alc	,2423 p=,333	-,2798 p=,261	,0346 p=,892	,3502 p=,154	-,4348 p=,071	,3934 p=,106	,7248 p=,001	,2679 p=,282	,3067 p=,216	1,0000 p= ---
Secchi	-,3660 p=,135	-,4057 p=,095	-,0659 p=,795	,0789 p=,756	-,2450 p=,327	-,1081 p=,669	-,0476 p=,851	-,2180 p=,385	-,0130 p=,959	,3226 p=,192
Prof	-,0945 p=,709	,3656 p=,136	,2428 p=,332	-,4749 p=,046	,8697 0	-,2608 p=,296	-,3286 p=,183	-,3096 p=,211	,2660 p=,286	-,5512 p=,018
SUVA	-,4439 p=,065	,0576 p=,820	-,1167 p=,645	-,4340 p=,072	,4992 p=,035	-,6086 0	-,7027 0	-,5258 p=,025	,2828 p=,255	-,4656 p=,051
PW	-,2590 p=,299	-,1911 p=,447	-,1195 p=,637	-,4124 p=,089	,4292 p=,076	-,5720 0	,2138 p=,394	-,6538 0	,5859 p=,011	-,0286 p=,910
FR	,1949	-,1970	-,0734	-,1510	,1416	,3283	,6858	,2075	,6531	,5677

Variable	Correlations (ale_lago_pca_2209.sta) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=18 (Casewise deletion of missing data)								
	Sechi	Prof	SUVA	PW	FR	Q	Vento48h	Chuva48h	Temp48h
Alc	,2998 p=,227	-,5440 p=,020	-,4680 p=,050	,2263 p=,367	,6940 p=,001	,2774 p=,265	-,5610 p=,015	-,2548 p=,308	-,0239 p=,925
Cond	,0359 p=,888	-,1803 p=,474	,1790 p=,477	-,4134 p=,088	-,7725 p=,000	-,7975 p=,000	,5334 p=,023	-,4997 p=,035	,6652 p=,003
DBO	-,4414 p=,067	,0528 p=,835	-,3671 p=,134	,2234 p=,373	,6758 p=,002	,4173 p=,085	-,5711 p=,013	,3539 p=,150	-,4044 p=,096
DQO	-,0692 p=,785	,0672 p=,791	-,1813 p=,471	-,0879 p=,729	-,3383 p=,170	-,5189 p=,027	,0178 p=,944	-,1204 p=,634	-,0426 p=,867
OD	,1093 p=,666	-,3201 p=,195	-,5735 p=,013	-,0266 p=,916	,3968 p=,103	,2919 p=,240	-,7816 p=,000	-,2305 p=,357	-,2667 p=,285
pH	,2848 p=,252	,2697 p=,279	-,0755 p=,766	,1305 p=,606	,2508 p=,316	,0952 p=,707	-,3272 p=,185	,4015 p=,099	-,8253 p=,000
ST	-,3598 p=,143	,0739 p=,771	-,3389 p=,169	-,2642 p=,289	,0756 p=,766	-,0340 p=,893	-,3094 p=,212	-,1909 p=,448	-,0041 p=,987
STF	-,1823 p=,469	-,3200 p=,196	-,5131 p=,029	-,3870 p=,113	,0371 p=,884	-,2544 p=,308	-,4377 p=,069	-,5702 p=,013	,2495 p=,318
STV	-,3432 p=,163	,9110 p=,000	,4795 p=,044	,3434 p=,163	,0750 p=,767	,5254 p=,025	,3655 p=,136	,9314 p=,000	-,5957 p=,009
SST	-,3879 p=,112	-,0195 p=,939	-,3763 p=,124	-,2580 p=,301	,1358 p=,591	-,0714 p=,778	-,2630 p=,292	-,1694 p=,502	,0866 p=,733
SSF	-,3660 p=,135	-,0945 p=,709	-,4439 p=,065	-,2590 p=,299	,1949 p=,438	-,0619 p=,807	-,3402 p=,167	-,2282 p=,362	,1016 p=,688
SSV	-,4057 p=,095	,3656 p=,136	,0576 p=,820	-,1911 p=,447	-,1970 p=,433	-,1024 p=,686	,1922 p=,445	,1699 p=,500	-,0101 p=,968
SDT	-,0659 p=,795	,2428 p=,332	-,1167 p=,645	-,1195 p=,637	-,0734 p=,772	,0380 p=,881	-,2465 p=,324	-,0909 p=,720	-,2599 p=,298
SDF	,0789 p=,756	-,4749 p=,046	-,4340 p=,072	-,4124 p=,089	-,1510 p=,550	-,3924 p=,107	-,4135 p=,088	-,7792 0	,3391 p=,169
SDV	-,2450 p=,327	,8697 0	,4992 p=,035	,4292 p=,076	,1416 p=,575	,5980 p=,009	,3349 p=,174	,9519 0	-,6392 p=,004
COT	-,1081 p=,669	-,2608 p=,296	-,6086 p=,007	-,5720 p=,013	,3283 p=,183	-,0594 p=,815	-,5799 p=,012	-,3082 p=,213	-,0649 p=,798
COD	-,0476 p=,851	-,3286 p=,183	-,7027 p=,001	,2138 p=,394	,6858 0	,5530 p=,017	-,6990 p=,001	-,0599 p=,813	-,1600 p=,526
COP	-,2180 p=,385	-,3096 p=,211	-,5258 p=,025	-,6538 p=,003	,2075 p=,409	-,1701 p=,500	-,4411 p=,067	-,3909 p=,109	,1631 p=,518
UV254	-,0130 p=,959	,2660 p=,286	,2828 p=,255	,5859 p=,011	,6531 p=,003	,8284 0	-,0962 p=,704	,4891 p=,039	-,3607 p=,141
cid_alc	,3226 p=,192	-,5512 p=,018	-,4656 p=,051	-,0286 p=,910	,5677 p=,014	,2110 p=,401	-,4997 p=,035	-,4000 p=,100	,0967 p=,703
Sechi	1,0000 p= ---	-,2303 p=,358	,0806 p=,751	,0426 p=,867	-,2271 p=,365	-,4019 p=,098	,2377 p=,342	-,2278 p=,363	-,1141 p=,652
Prof	-,2303 p=,358	1,0000 p= ---	,5509 p=,018	,1861 p=,460	-,1144 p=,651	,3877 p=,112	,4381 0	,8545 0	-,6360 p=,005
SUVA	,0806 p=,751	,5509 0	1,0000 p= ---	,1750 p=,487	-,2268 p=,366	,0177 p=,944	,7125 0	,4248 p=,079	-,0881 p=,728
PW	,0426 p=,867	,1861 p=,460	,1750 p=,487	1,0000 p= ---	,2690 p=,280	,4605 p=,054	,0126 p=,960	,4112 p=,090	-,2865 p=,249
FR	-,2271 p=,867	-,1144 p=,460	-,2268 p=,487	,2690 p=,280	1,0000 p=,054	,6647 p=,054	-,6493 p=,960	,2088 p=,090	-,3144 p=,249

Variable	Correlations (ale_lago_pca_2209.sta) Marked correlations are significant at p < .05 N=18 (Casewise deletion of missing data)		
	Radiacao48h	Ventomax48h	IF_COD
Alc	,1025 p=,686	-,3839 p=,116	-,6301 p=,005
Cond	,6180 p=,006	,6147 p=,007	,3889 p=,111
DBO	-,2854 p=,251	-,7782 p=,000	-,4959 p=,036
DQO	,0316 p=,901	,1797 p=,476	,0275 p=,914
OD	-,1505 p=,551	-,2322 p=,354	-,5772 p=,012
pH	-,6744 p=,002	-,2854 p=,251	-,1736 p=,491
ST	-,0298 p=,906	,2050 p=,415	,0405 p=,873
STF	,2889 p=,245	,2514 p=,314	-,1689 p=,503
STV	-,7435 p=,000	-,1514 p=,549	,4841 p=,042
SST	,0911 p=,719	,0300 p=,906	-,0229 p=,928
SSF	,1215 p=,631	,0053 p=,983	-,1097 p=,665
SSV	-,0849 p=,738	,1483 p=,557	,4234 p=,080
SDT	-,3116 p=,208	,4145 p=,087	,1256 p=,619
SDF	,3883 p=,111	,4503 p=,061	-,1838 p=,465
SDV	-,7755 0	-,2089 p=,405	,3915 p=,108
COT	,0425 p=,867	-,0921 p=,716	-,3692 p=,132
COD	-,0801 p=,752	-,5082 p=,031	-,8442 p=,000
COP	,2425 p=,332	-,0359 p=,887	-,2140 p=,394
UV254	-,4561 p=,057	-,3140 p=,204	-,0718 p=,777
cid_alc	,1750 p=,487	-,1319 p=,602	-,5824 p=,011
Secchi	-,0281 p=,912	,3850 p=,115	-,1123 p=,657
Prof	-,8092 0	,1433 p=,570	,6048 p=,008
SUVA	-,2510 p=,315	,3415 p=,165	,8534 0
PW	-,3106 p=,210	-,3186 p=,198	-,0508 p=,841
FR	-,2437	-,6765	-,3923

Correlations (ale_lago_pca_2209.sta)										
Marked correlations are significant at $p < ,05000$										
N=18 (Casewise deletion of missing data)										
Variable	Alc	Cond	DBO	DQO	OD	pH	ST	STF	STV	SST
	p=,001	0	p=,002	p=,170	p=,103	p=,316	p=,766	p=,884	p=,767	p=,591
Q	,2774	-,7975	,4173	-,5189	,2919	,0952	-,0340	-,2544	,5254	-,0714
	p=,265	0	p=,085	p=,027	0	p=,707	p=,893	p=,308	p=,025	p=,778
Vento48h	-,5610	,5334	-,5711	,0178	-,7816	-,3272	-,3094	-,4377	,3655	-,2630
	p=,015	p=,023	p=,013	p=,944	p=,000	p=,185	p=,212	p=,069	p=,136	p=,292
Chuva48h	-,2548	-,4997	,3539	-,1204	-,2305	,4015	-,1909	-,5702	,9314	-,1694
	p=,308	p=,035	p=,150	p=,634	p=,357	p=,099	p=,448	p=,013	0	p=,502
Temp48h	-,0239	,6652	-,4044	-,0426	-,2667	-,8253	-,0041	,2495	-,5957	,0866
	p=,925	p=,003	p=,096	p=,867	p=,285	p=,000	p=,987	p=,318	p=,009	p=,733
Radiacao48h	,1025	,6180	-,2854	,0316	-,1505	-,6744	-,0298	,2889	-,7435	,0911
	p=,686	p=,006	p=,251	p=,901	p=,551	p=,002	p=,906	p=,245	0	p=,719
Ventomax48h	-,3839	,6147	-,7782	,1797	-,2322	-,2854	,2050	,2514	-,1514	,0300
	p=,116	p=,007	p=,000	p=,476	0	p=,251	p=,415	p=,314	p=,549	p=,906
IF_COD	-,6301	,3889	-,4959	,0275	-,5772	-,1736	,0405	-,1689	,4841	-,0229
	p=,005	p=,111	p=,036	p=,914	p=,012	p=,491	p=,873	p=,503	0	p=,928

Correlations (ale_lago_pca_2209.sta)										
Marked correlations are significant at $p < ,05000$										
N=18 (Casewise deletion of missing data)										
Variable	SSF	SSV	SDT	SDF	SDV	COT	COD	COP	UV254	cid_alc
	p=,438	p=,433	p=,772	p=,550	p=,575	p=,183	0	p=,409	p=,003	p=,014
Q	-,0619	-,1024	,0380	-,3924	,5980	-,0594	,5530	-,1701	,8284	,2110
	p=,807	p=,686	p=,881	p=,107	p=,009	p=,815	p=,017	p=,500	0	p=,401
Vento48h	-,3402	,1922	-,2465	-,4135	,3349	-,5799	-,6990	-,4411	-,0962	-,4997
	p=,167	p=,445	p=,324	p=,088	p=,174	p=,012	0	p=,067	p=,704	p=,035
Chuva48h	-,2282	,1699	-,0909	-,7792	,9519	-,3082	-,0599	-,3909	,4891	-,4000
	p=,362	p=,500	p=,720	0	0	p=,213	p=,813	p=,109	p=,039	p=,100
Temp48h	,1016	-,0101	-,2599	,3391	-,6392	-,0649	-,1600	,1631	-,3607	,0967
	p=,688	p=,968	p=,298	p=,169	p=,004	p=,798	p=,526	p=,518	p=,141	p=,703
Radiacao48h	,1215	-,0849	-,3116	,3883	-,7755	,0425	-,0801	,2425	-,4561	,1750
	p=,631	p=,738	p=,208	p=,111	0	p=,867	p=,752	p=,332	p=,057	p=,487
Ventomax48h	,0053	,1483	,4145	,4503	-,2089	-,0921	-,5082	-,0359	-,3140	-,1319
	p=,983	p=,557	p=,087	p=,061	p=,405	p=,716	p=,031	p=,887	p=,204	p=,602
IF_COD	-,1097	,4234	,1256	-,1838	,3915	-,3692	-,8442	-,2140	-,0718	-,5824
	p=,665	p=,080	p=,619	p=,465	p=,108	p=,132	0	p=,394	p=,777	p=,011

Correlations (ale_lago_pca_2209.sta)									
Marked correlations are significant at $p < ,05000$									
N=18 (Casewise deletion of missing data)									
Variable	Sechi	Prof	SUVA	PW	FR	Q	Vento48h	Chuva48h	Temp48h
	p=,365	p=,651	p=,366	p=,280	p= ---	p=,003	p=,004	p=,406	p=,204
Q	-,4019	,3877	,0177	,4605	,6647	1,0000	-,2682	,5918	-,4079
	p=,098	p=,112	p=,944	p=,054	0	p= ---	p=,282	p=,010	p=,093
Vento48h	,2377	,4381	,7125	,0126	-,6493	-,2682	1,0000	,2539	,1822
	p=,342	p=,069	0	p=,960	p=,004	p=,282	p= ---	p=,309	p=,469
Chuva48h	-,2278	,8545	,4248	,4112	,2088	,5918	,2539	1,0000	-,7368
	p=,363	0	p=,079	p=,090	p=,406	p=,010	p=,309	p= ---	0
Temp48h	-,1141	-,6360	-,0881	-,2865	-,3144	-,4079	,1822	-,7368	1,0000
	p=,652	p=,005	p=,728	p=,249	p=,204	p=,093	p=,469	0	p= ---
Radiacao48h	-,0281	-,8092	-,2510	-,3106	-,2437	-,5245	,0025	-,8280	,9531
	p=,912	0	p=,315	p=,210	p=,330	0	p=,992	0	0
Ventomax48h	,3850	,1433	,3415	-,3186	-,6765	-,4638	,5575	-,3356	,2701
	p=,115	p=,570	p=,165	p=,198	0	p=,053	p=,016	p=,173	p=,278
IF_COD	-,1123	,6048	,8534	-,0508	-,3923	-,1001	,6987	,3338	-,0065
	p=,657	p=,008	p=,000	p=,841	p=,107	p=,693	0	p=,176	p=,980

Correlations (ale_lago_pca_2209.sta)			
Marked correlations are significant at p < .05			
N=18 (Casewise deletion of missing data)			
Variable	Radiacao48h	Ventomax48h	IF_COD
	p=,330	p=,002	p=,107
Q	-,5245	-,4638	-,1001
	p=,025	p=,053	p=,693
Vento48h	,0025	,5575	,6987
	p=,992	p=,016	p=,001
Chuva48h	-,8280	-,3356	,3338
	0	p=,173	p=,176
Temp48h	,9531	,2701	-,0065
	0	p=,278	p=,980
Radiacao48h	1,0000	,1194	-,1925
	p= ---	p=,637	p=,444
Ventomax48h	,1194	1,0000	,4823
	p=,637	p= ---	p=,043
IF_COD	-,1925	,4823	1,0000
	p=,444	p=,043	p= ---

APÊNDICE D – DOCUMENTÁRIO FOTOGRÁFICO DAS COLETAS

FOTO 1: ESTRÉIA DO BARCO 'MIRIAM' NO LAGO DO PARQUE BARIGÜI,
PRIMEIRA COLETA.



FOTO 2: SER ORIENTADOR É PARTICIPAR, MESMO COM O BARCO CHEIO DE
ÁGUA, SEM ÂNCORA ...



FOTO 3: PREPARANDO-SE PARA MAIS UMA COLETA NO PARQUE BARIGÜI.



FOTO 4: REMADA EM FAMÍLIA.



FOTO 5: COLETA DO RIO BARIGÜI À MONTANTE DO LAGO.



FOTO 6: A 'KOMBI' DO PROJETO BARIGÜI.



FOTO 7: “SÓLIDOS” NO TRECHO DO RIO BARIGÜI À MONTANTE DO LAGO.



FOTOS 8 E 9: DUAS FACES DE UM MESMO LAGO.



FOTO 10: RÉGUA LINMÉTRICA LOCALIZADA PRÓXIMA À CRISTA DO VERTEDOR DO LAGO DO PARQUE BARIGÜI.



FOTOS 11 E 12: A PESQUISA GEROU INTERESSE. ...



FOTO 13: DE OLHO EM PESQUISAS FUTURAS: BATIMETRIA E MEDIÇÃO DE VELOCIDADES COM SONAR.



ANEXO A – TERMO DE USO DOS DADOS DO INSTITUTO TECNOLÓGICO SIMEPAR

INSTITUTO TECNOLÓGICO SIMEPAR - TERMO DE USO DOS DADOS METEOROLÓGICOS

Os dados meteorológicos disponibilizados pelo SIMEPAR são fornecidos para fins educacionais e de pesquisa e desenvolvimento, sendo vedado o seu uso em atividades operacionais (uso contínuo dos dados) ou a venda dos dados para terceiros.

Havendo interesse no uso dos dados em atividades técnicas tais como: estudos de engenharia, estudos de impacto ambiental, etc., deverá ser feita uma solicitação formal por escrito ao SIMEPAR com a descrição do uso que será feito dos dados. Somente após autorização por escrito do SIMEPAR os dados poderão, nestes casos, ser utilizados.

Os dados disponibilizados são os coletados pelas estações meteorológicas operadas pelo SIMEPAR acompanhados de uma nota de pré-consistência, NÃO SENDO GARANTIDA A SUA CORREÇÃO. É responsabilidade do usuário fazer a consistência dos dados antes de sua utilização.

O SIMEPAR não se responsabiliza sob qualquer hipótese por danos ou prejuízos causados pelo uso inadequado dos dados e pelas informações, laudos ou quaisquer outros produtos eventualmente gerados a partir dos dados por indivíduos ou instituições que não o próprio SIMEPAR.

Em qualquer documento, eletrônico ou escrito, em que se utilizarem os dados do SIMEPAR, deverá sempre ser citada a fonte e anexado este "aviso".

O SIMEPAR é uma instituição comprometida com o apoio ao desenvolvimento técnico-científico, econômico e social do Paraná e do Brasil, para os quais contribui com a geração de dados e informações de natureza hidrológica, meteorológica e ambiental. A

disseminação pública e gratuita dos dados meteorológicos históricos do SIMEPAR é parte integrante deste apoio, e de sua política de responsabilidade social.

Para maiores informações ou esclarecimento de dúvidas, favor entrar em contato através do email webmaster@simepar.br.

ANEXO B – MODELOS MATEMÁTICOS PARA QUALIDADE DA ÁGUA



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DO PARANÁ

UNIDADE DE CURITIBA

DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

I CURSO DE ESPECIALIZAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

**MODELOS MATEMÁTICOS PARA QUALIDADE
DA ÁGUA**

ALESSANDRA TATHIANA VILLA

MODELOS MATEMÁTICOS PARA QUALIDADE DA ÁGUA

Monografia apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Especialista em Engenharia Ambiental, ministrado pelo Departamento de Engenharia Mecânica, da Unidade de Curitiba, do CEFET-PR.

Orientador: Prof. Ricardo Augusto Mazza, Dr.

Co-orientador: Prof. Cristóvão Vicente Scapulatempo Fernandes, PhD.

CURITIBA

OUTUBRO-2003

RESUMO

O presente trabalho visa apresentar o estado da arte da modelagem matemática para a qualidade de águas superficiais, a partir de uma revisão bibliográfica sobre o tema, desde o histórico desse tipo de modelagem, os tipos de corpos d'água e indicadores de qualidade da água mais modelados e o procedimento básico para a construção, calibração e validação de modelos. Os modelos de qualidade da água são descritos matematicamente e classificados de acordo com as simplificações em sua formulação e solução matemática. Com a evolução dos computadores surgiram diversas ferramentas capazes de resolver as equações matemáticas dos modelos. Hoje, a maior dificuldade na construção e aplicação de modelos matemáticos para a qualidade da água é a compreensão do funcionamento dos ecossistemas e a obtenção de dados para calibração e validação.

Palavras-chave: Modelagem da Qualidade da Água, Estado-da-Arte, Formulação Matemática.

ABSTRACT

The state-of-the-art of superficial water quality modeling is presented. This document reviews the development of water quality models, highlights the possible uses and describes a procedure to assist in the modeling task. It contains the mathematical description of standard water quality model and summarizes different possibilities for underlying the mathematical assumptions for modeling, and the best form to address specific types of problems. A review of water quality models and available tools to develop similar models is given. The major difficult in water quality modeling is to describe accurately the ecosystem characteristics and obtain reliable raw data to verify and validate these models.

Keywords: Water Quality Modeling, Mathematical Modeling, and Dynamic Modeling.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	x
NOMENCLATURA	xi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo do trabalho.....	2
2. DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS DE QUALIDADE DA ÁGUA	4
2.2. Evolução do Estado-da-Arte	4
2.3. Tipos de Corpos d'água.....	7
2.3.1. Rios	7
2.3.2. Lagos e Reservatórios.....	8
2.3.3. Bacias Hidrográficas.....	8
2.3.4. Áreas de Inundação.....	8
2.3.5. Estuários.....	9
2.3.6. Oceanos	9
2.4. Tipos de Poluentes	9
2.5. Parâmetros de Qualidade da Água.....	11
3. PROCEDIMENTO DE MODELAGEM.....	14
3.1. Etapas de uma modelagem	14
3.1.1. Definição do Problema / Definição do Sistema.....	16
3.1.2. Diagrama Conceitual	16
3.1.3. Formulação Matemática dos Processos.....	17
3.1.4. Análise de Sensibilidade.....	18
3.1.5. Calibração do Modelo.....	18
3.1.6. Validação do Modelo	19
4. O MODELO MATEMÁTICO DE QUALIDADE DA ÁGUA	20
4.1. Módulo de Qualidade da Água	21
4.2. Processos de transporte	22
4.3. Módulo Hidrodinâmico	24
5. TIPOS DE MODELOS E SOLUÇÕES	26
5.1. Modelos estáticos e dinâmicos	26
5.2. Modelos discretos e contínuos	26
5.3. Modelos determinísticos e estocásticos.....	27
5.4. Modelos mecanicistas e empíricos	27
5.5. Número de Variáveis Independentes.....	28

5.5.1. Regime Permanente.....	28
5.5.2. Transiente homogêneo.....	29
5.5.3. Transiente Unidimensional (1D).....	30
5.5.4. Transiente Bidimensional (2D).....	32
5.5.5. Transiente Tridimensional (3D).....	34
5.5.6. Meia dimensão.....	36
5.5.7. Modelos de Compartimentos.....	37
6. FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS PARA MODELAGEM.....	38
6.1. Ferramentas para solução de equações diferenciais ordinárias.....	38
6.2. Ferramentas para solução de equações diferenciais parciais.....	38
6.3. Ferramentas especializadas para modelagem da qualidade da água.....	39
6.3.1. QUAL2E - Enhanced Stream Water Quality Model.....	40
6.3.2. CE-QUAL-W2.....	41
6.3.3. WASP - Water Quality Analysis Simulation Program.....	41
7. CONCLUSÕES.....	43
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução dos Modelos Matemáticos para Qualidade da Água (Jørgensen, 1995).....	5
Figura 2 - Procedimento para modelagem da qualidade da água segundo Jørgensen (1995).....	15
Figura 3 – Diagrama conceitual da modelagem do mercúrio em águas naturais (Braga, 2001)	17
Figura 4 - Representação dos principais fenômenos de transporte em rios (Chapra, 1997).....	23
Figura 5 – Balanço de massa para um lago completamente misturado (Chapra, 1997).....	30
Figura 6 - Rede de compartimentos computacionais do QUAL2E (Brown et al., 1987).....	40
Figura 7 – Malha computacional do CE-QUAL-W2 (Cole et al., 2002).....	41
Figura 8 - Esquema de segmentação do modelo (Wool at al., 2003).....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Panorama geral da modelagem da qualidade da água (Jørgensen, 1995)	7
Tabela 2 – Comparação entre Poluentes convencionais e tóxicos	11
Tabela 3 - Modelos de Qualidade da Água para diferentes tipos de análises e corpos d'água (adaptação de UNEP, 1999).....	39

NOMENCLATURA

S – sensibilidade

P – parâmetro da análise de sensibilidade

x_e – variável de estado considerada na análise de sensibilidade

Y – desvio padrão computado durante a calibração do modelo

x_c – valor computado da variável de estado

x_m – valor medido da variável de estado

$x_{m,a}$ – média dos valores das variáveis de estado

n – número de valores medidos ou computados

$C_i(\vec{x}, t)$ – concentração do constituinte de qualidade da água [ML^{-3}]

\vec{x} – o vetor posição [L]

\vec{u} – vetor velocidade, cujas componentes são u, v e w nas direções x, y e z [LT^{-1}]

D – matriz de coeficiente de difusão [L^2T^{-1}]

t – tempo [T]

$f(C)$ – reações químicas e biológicas [$ML^{-3}T^{-1}$]

S(C) – ganhos e perdas do sistema [$ML^{-3}T^{-1}$]

ρ – densidade [ML^{-3}]

\vec{g} – aceleração da gravidade [LT^{-2}]

p – pressão [$ML^{-1}T^{-2}$]

μ – coeficiente de viscosidade dinâmica [$ML^{-1}T^{-1}$]

V – volume de controle [L^3],

C – concentração média do sistema [ML^{-3}]

Q_{in} – vazão volumétrica média das entradas do sistema [L^3T^{-1}]

C_{in} – concentração médias das entradas do sistema [ML^{-3}]

Q_{out} – vazão volumétrica média de saída do sistema [L^3T^{-1}]

C_{out} – concentração média de saída do sistema [ML^{-3}]

k – coeficiente de reação de primeira ordem [T^{-1}]

V_s – velocidade aparente de sedimentação [LT^{-1}]

A_s – área da superfície dos sedimentos [L^2]

A – área da seção transversal ao escoamento [L^2]

M – número de Manning [$L^{1/3}T^{-1}$]

h – nível acima da linha de referência horizontal [L]

Q – vazão volumétrica [L^3T^{-1}]

R – raio hidráulico [L]

a – coeficiente de distribuição de momentum

q – vazão volumétrica de entrada lateral [L^3T^{-1}]

C_s – concentração da fonte não pontual [ML^{-3}]

H – profundidade da coluna d'água [L]

B – largura do corpo d'água [L]

K_i – difusividade turbulenta na direção i [L^2T^{-1}]

C_0 – origem e desaparecimento devido ao intercâmbio com a área de armazenamento [$ML^{-3}T^{-1}$]

S_e – taxa temporal média de adição externa (ganhos / perdas) através das fronteiras [$ML^{-4}T^{-1}$]

f_i – taxa média de aumento interno (ou redução) devido a processos biogeoquímicos [$ML^{-4}T^{-1}$]

X – força de corpo na direção x [MLT^{-2}]

Y – força de corpo na direção y [MLT^{-2}]

Z – força de corpo na direção z [MLT^{-2}]

ν – viscosidade cinemática [L^2T^{-1}]

$\rho \overline{u_i' u_j'}$ – tensões de Reynolds na direção x no plano x, y, z [ML⁻¹T⁻²]

C' – flutuação turbulenta da concentração [ML⁻³]

u' – flutuação turbulenta do componente da velocidade na direção x [LT⁻¹]

f_d(C) é a taxa de decaimento ou crescimento de primeira ordem do constituinte [ML⁻³T⁻¹]

f_k(C) taxa de transformação cinética total do constituinte [ML⁻³T⁻¹]

D_{ii} – coeficiente de difusão turbulenta na direção i [L²T⁻¹]

4. O MODELO MATEMÁTICO DE QUALIDADE DA ÁGUA

Os modelos matemáticos computacionais representam uma organização sistemática do conhecimento e são desenvolvidos para algum tipo propósito na área de planejamento, engenharia ou científico. Segundo Jørgensen (1989a), os modelos matemáticos de ecossistemas apresentam, em sua formulação, cinco componentes básicos:

1. Funções de força ou variáveis externas: são funções que, embora não sejam próprias do ecossistema a ser modelado, influenciam em suas condições. Como exemplo pode-se citar: entradas de poluentes no ecossistema, consumo de combustível fóssil ou a política pesqueira (funções de controle), a temperatura, a radiação solar, precipitação.
2. Variáveis de estado: descrevem o estado do ecossistema.
3. Modelos matemáticos: tentam reproduzir de forma matemática os processos biológicos, químicos e físicos que ocorrem no ecossistema. Os mesmos tipos de processos podem ser encontrados em muitos ecossistemas, o que faz com que as mesmas equações possam ser utilizadas em diferentes situações. No entanto, não é possível utilizar um modelo matemático que seja capaz de simular todos os aspectos ecológicos do processo. A maioria dos processos pode ser modelada de diferentes formas, desde as mais simples, que permite uma análise sob uma circunstância específica, até as complexas, que dificultam o entendimento.
4. O modelo matemático dos processos dentro do ecossistema contém coeficientes ou parâmetros que podem ser considerados constantes para um ecossistema específico ou para partes do ecossistema.
5. A maioria dos modelos também contém constantes universais, tais como a constante dos gases, pesos moleculares, etc.

Um modelo matemático de qualidade da água é composto basicamente por dois módulos: o hidrodinâmico e o de qualidade da água propriamente dito. O módulo de qualidade da água, que acoplado ao modelo hidrodinâmico, é responsável por avaliar o movimento e a interação de poluentes no meio aquático

(Fernandes, 2002). Um modelo deste tipo pode também incluir um módulo de sedimentação, que simula a advecção-dispersão, sedimentação e ressuspensão de partículas no corpo d'água (RAJAR et al., 1997a). O modelo hidrodinâmico é responsável pela determinação das características dinâmicas da água dentro do ecossistema, sendo baseado nas equações de conservação da massa, da quantidade de movimento e da energia (Fernandes, 2002). Serão descritos neste capítulo os módulos de qualidade da água e o hidrodinâmico, e os principais processos responsáveis pelo transporte de poluentes em um corpo d'água.

4.1. Módulo de Qualidade da Água

A equação do balanço de massa para constituintes dissolvidos em um corpo d'água deve considerar todas as entradas e saídas materiais, diretas e difusas; transporte advectivo e dispersivo; e transformações físicas, químicas e biológicas (Wool et al., 2003).

Matematicamente, o transporte de massa de um constituinte é descrito pela equação de advecção-difusão, derivada das leis de conservação da massa e de Fick, resultando em uma equação diferencial de segunda ordem parabólica, incluindo termos genéricos de reação e ganhos/perdas, cuja forma é (Fernandes, 2002; Wool et al., 2003; Fischer et al., 1979, Chapra, 1997):

$$\underbrace{\frac{\partial C_i(\vec{x}, t)}{\partial t}}_I + \underbrace{\vec{u} \cdot \nabla C_i(\vec{x}, t)}_{II} = \underbrace{\nabla(D \nabla C_i(\vec{x}, t))}_{III} + \underbrace{f(C_i(\vec{x}, t))}_{IV} + \underbrace{S(C_i(\vec{x}, t))}_{V} \quad (3)$$

onde $C_i(\vec{x}, t)$ é a concentração do constituinte; \vec{x} e \vec{u} são os vetores posição e velocidade, respectivamente; D é a matriz de coeficiente de difusão; t é o tempo; $f(C)$ representa as reações químicas e biológicas; $S(C)$ representa os ganhos e perdas do sistema. O Termo I da Equação 3 representa a variação da concentração no tempo; os Termos II e III representam o transporte advectivo e o difusivo, respectivamente; o Termo IV representa a cinética do constituinte de qualidade da água, e o Termo V representa os ganhos e perdas do sistema.

4.2. Processos de transporte

O estudo dos processos de transporte é importante na medida que estes governam a condução dos poluentes nos corpos d'água. São listados aqui os principais fenômenos relacionados com o transporte de nutrientes, traçadores ou poluentes (Fischer et al., 1979):

1. Advecção - transporte de um poluente pelo campo de velocidades do escoamento;
2. Convecção - transporte vertical induzido por instabilidade hidrostática;
3. Difusão Molecular - propagação da substância em função do movimento molecular aleatório;
4. Difusão Turbulenta - propagação das partículas induzida pelo escoamento turbulento;
5. Escoamento de Tensão Tangencial ou Advecção Diferenciada - advecção do fluido em diferentes posições a velocidades diferentes em consequência da existência do perfil variável de velocidades devido à ação da tensão tangencial;
6. Dispersão - combinação dos efeitos de escoamento de tensão tangencial e difusão transversal;
7. Mistura – ocorrência de difusão e dispersão, juntamente com a interação entre as substâncias;
8. Intrusão e Deposição – inserção e assentamento de partículas no fluxo, respectivamente, determinadas pelas condições do escoamento e dos contornos sólidos.

A Figura 4 ilustra os principais fenômenos de transporte em rios: advecção, difusão turbulenta e dispersão. Dependendo do corpo d'água, outros tipos de processos influem no transporte e são importantes à qualidade da água (Veiga, 2001; Chapra, 1997; Porto, 1991):

1. Balanço de Radiação e Calor
2. Estratificação Térmica
3. Mistura por ação dos ventos

4. Evaporação
5. Sedimentação
6. Processos Internos de Mistura
7. Salinidade
8. Ação das Marés;
9. Volatilização;
10. Crescimento Bacteriano, entre muitos outros.

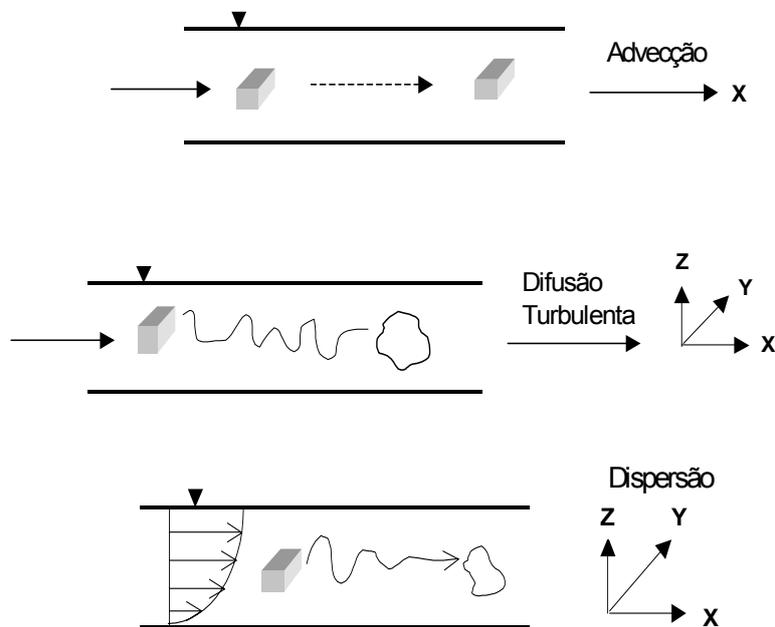


Figura 4 - Representação dos principais fenômenos de transporte em rios (Chapra, 1997)

Para simular o transporte de poluentes em um corpo d'água, o campo de velocidade deve ser conhecido, que é geralmente é feito pelo módulo hidrodinâmico ou hidráulico do modelo matemático para qualidade da água (Socolofsky et al., 2002).

4.3. Módulo Hidrodinâmico

O movimento dos fluidos é determinado por três princípios físicos fundamentais: conservação da massa, da quantidade de movimento e da energia. As relações matemáticas que expressam estas leis podem ser obtidas considerando balanços de massa, momento e energia para um volume de controle infinitesimal no fluido (Fernandes, 2002).

O princípio da conservação da massa é expresso matematicamente pela equação da continuidade (Wrobel, 1989; Daily e Harleman, 1966; Anderson, 1996):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (4)$$

onde ρ é a densidade no instante t , e \vec{u} o vetor velocidade no mesmo instante t .

Considerando o escoamento como incompressível, ou seja, as variações de densidade no tempo e no espaço como desprezíveis, a equação acima pode ser escrita como (Wrobel, 1989; Daily e Harleman, 1966; Anderson, 1996):

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \quad (5)$$

O princípio da conservação da quantidade de movimento é representado pela equação de Navier-Stokes, que para um fluido newtoniano em escoamento incompressível e isotérmico, pode ser expressa da seguinte forma (Wrobel, 1989; Daily e Harleman, 1966; Anderson, 1996):

$$\rho \left(\underbrace{\frac{\partial \vec{u}}{\partial t}}_{\text{I}} + \underbrace{\vec{u} \cdot \nabla \vec{u}}_{\text{II}} \right) = \underbrace{\rho \vec{g}}_{\text{III}} - \underbrace{\nabla p}_{\text{IV}} + \underbrace{\mu \nabla^2 \vec{u}}_{\text{V}} \quad (6)$$

Na equação acima, além dos termos já definidos anteriormente, \vec{g} é a força da gravidade, p é a pressão, e μ é a viscosidade dinâmica.

O termo I e II no lado esquerdo representa a variação temporal e o transporte convectivo da quantidade de movimento, transportada pelas velocidades. No lado direito, o termo III, IV e V representa a ação do empuxo do fluido, a ação pressão e da dissipação viscosa na conservação de quantidade de movimento.

Para escoamentos incompressíveis e isotérmicos, o problema é composto por quatro incógnitas (os três componentes da velocidade e a pressão). As Eqs. (5) e (6) são suficientes para obter as soluções, dadas as condições iniciais e de contorno bem definidas (Wrobel, 1989).

As equações de Navier-Stokes são gerais e aplicam-se tanto aos casos turbulentos quanto laminares. No entanto, devido à grande complexidade e aleatoriedade da turbulência, é muito difícil determinar as condições de fronteira de forma a obter soluções exatas (Daily e Harleman, 1966).

Na maior parte dos problemas, porém, não há interesse em se conhecer as flutuações turbulentas das variáveis envolvidas em um problema, mas somente os valores médios dessas variáveis. Segundo Wrobel (1989), Reynolds propôs em 1985 uma abordagem estatística das flutuações de velocidades em um escoamento turbulento. Admitindo fluido incompressível e viscosidade constante, as equações da continuidade e de Navier-Stokes podem ser escritas como (Wrobel, 1989; Daily e Harleman, 1966):

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} \right) = \rho \vec{g} - \nabla p + \mu \nabla^2 \vec{u} - \rho \nabla u_i' u_j' \quad (7)$$

Os termos da forma $\overline{\rho u_i' u_j'}$ são denominados tensões de Reynolds, que representam o aumento na taxa de dissipação de energia do fluido devido à média das flutuações de velocidades, presentes em um escoamento turbulento. Aplicando-se a mesma abordagem de Reynolds para a Equação 3, obtém-se a seguinte equação para o transporte da concentração turbulenta média C:

$$\frac{\partial C_i(\vec{x}, t)}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla C_i(\vec{x}, t) = \nabla (D \nabla C_i(\vec{x}, t) - \overline{u' C_i}) + f(C_i(\vec{x}, t)) + S(C_i(\vec{x}, t)) \quad (8)$$

As tensões de Reynolds e os fluxos turbulentos de constituintes são calculados a partir dos chamados Modelos de Turbulência (Wrobel, 1989).

5. TIPOS DE MODELOS E SOLUÇÕES

Conforme apresentado no capítulo 2, os modelos podem ser classificados segundo diversos critérios, como o tipo do corpo d'água ou poluente modelado. Outro tipo de classificação é realizado com base na descrição matemática do modelo e nas técnicas utilizadas para solucionar as equações matemáticas, pois “freqüentemente é impossível obter soluções analíticas exatas de equações diferenciais não lineares” (Dahl, 2001; Monteiro, 2002; UNEP, 1999; Jørgensen, 1989b). Seria impossível tentar descrever todos os tipos de modelos matemáticos; a seguir, mencionam-se alguns dos tipos mais comuns.

5.1. Modelos estáticos e dinâmicos

Os modelos estáticos relacionam variáveis sem quantificar sua dependência temporal. Se a evolução temporal de um sistema é desejada, modelos dinâmicos devem ser usados. Modelos estáticos são normalmente descritos por equações algébricas, ao passo que modelos dinâmicos são compostos por equações diferenciais. Às vezes, os modelos dinâmicos utilizam equações algébricas para simplificar o procedimento de solução. A opção por descrever um sistema real por um modelo estático é viável quando a sua dinâmica (variação no tempo) não é relevante. Esse é o caso quando a dinâmica é muito rápida ou muito lenta, se comparada com a escala de tempo de interesse (Aguirre, 2000).

5.2. Modelos discretos e contínuos

Neste tipo de modelo, o termo discreto e contínuo se refere ao tempo. Modelos dinâmicos contínuos são descritos por equações diferenciais e representam a evolução do sistema continuamente no tempo. Em contraste, modelos dinâmicos discretos no tempo representam a evolução do sistema em instantes discretos e são descritos por equações a diferenças (Aguirre, 2000).

Os modelos contínuos são uma maneira natural de descrever a maioria dos fenômenos importantes na modelagem da qualidade da água, pois as equações de conservação da massa, quantidade de movimento e energia são melhores descritas como equações diferenciais. O uso de equações discretas é melhor aplicável em

situações onde os dados são obtidos em intervalos regulares, ou o tempo absoluto é menos importante que a seqüência de eventos (Dahl et al., 2001).

5.3. Modelos determinísticos e estocásticos

Modelos determinísticos são aqueles nos quais as incertezas estão representadas no contexto de um problema real. Por outro lado, os modelos estocásticos incluem incertezas. Conseqüentemente, a saída de um modelo estocástico não é, a rigor, um número determinístico, e sim uma variável aleatória. Em outras palavras, um sistema (ou modelo) é estocástico se sua saída no instante t não pode ser *exatamente* determinada a partir de dados referentes ao passado, $t_p < t$ (Aguirre, 2000).

Este trabalho dá enfoque aos modelos determinísticos, mas exemplos de aplicação dos modelos estocásticos para qualidade da água são os trabalhos de Ahmad et al. (2001), Whitehead (1980), Aguirre e Haghghi (2003), Huwe e Totsche, 1995), Orden e Uchrin (1993) e de Canale e Effler (1989).

5.4. Modelos mecanicistas e empíricos

Os modelos mecanicistas, também denominados modelos causais ou físicos, baseiam-se em regras fundamentais da lógica e nas leis da física e da química. Consistem de um conjunto de equações fundamentais que representam a conservação da massa, energia e momentum, reações cinéticas, etc. Freqüentemente, estas equações são diferenciais e devem ter condições iniciais e de fronteira, e podem ser resolvidas numericamente (Dahl et al., 2001).

A determinação das condições de fronteira e dos valores de parâmetros requer conhecimento empírico, com boa resolução de detalhes espacial e temporal. Além disso, muitos componentes das equações governantes são empíricos. As técnicas numéricas utilizadas para resolver as equações governantes envolvem algumas simplificações da geometria e dinâmica do sistema, que pode induzir a erros nos resultados do modelo. Assim, essa é a dificuldade de se ter um modelo puramente mecanicista (Dahl et al., 2001).

As equações e calibrações de modelos empíricos baseiam-se em dados e observações de campo ou laboratório. As teorias da física, química e biologia são

menos importantes que os dados e observações adquiridos. Os modelos empíricos podem algumas vezes se ajustar bem às condições atuais, mas são menos confiáveis quando o sistema altera o seu comportamento. Apesar disso, os modelos empíricos são comumente utilizados na modelagem de processos biológicos, químicos e até físicos. Esses modelos geralmente são compostos por equações estimadas estatisticamente (Dahl et al., 2001).

A maioria dos modelos utilizados no gerenciamento de problemas ambientais e de recursos hídricos é uma mistura de modelos mecanicistas e empíricos. As partes mais conhecidas do problema de modelagem (como a conservação da massa) são comumente mecanicistas, enquanto que os processos menos conhecidos, como a viscosidade, são modelados baseados em relações empíricas (como a equação de Manning) (Dahl et al., 2001).

Os modelos conceituais quantificados são um termo comum entre os modelos causais e empíricos. Os modelos conceituais geralmente se iniciam como uma representação qualitativa de como os componentes de um modelo interagem, baseados em relações teóricas, empíricas ou hipotéticas. Esses “modelos” podem desenvolver modelos quase-mecanicistas, quasi-empíricos (Dahl et al., 2001).

5.5. Número de Variáveis Independentes

Os modelos de qualidade da água geralmente possuem quatro variáveis independentes: três dimensões espaciais (x , y e z), e o tempo. Normalmente, a dimensão x é paralela ao escoamento, a dimensão y é a transversal, e a z representa a profundidade.

Modelos com apenas uma variável independente podem ser descritos a partir de equações diferenciais ordinárias, enquanto que os modelos com mais variáveis independentes são descritos por equações diferenciais parciais.

5.5.1. Regime Permanente

Na contabilização de dimensões de um determinado modelo de qualidade da água, não é incluída a dimensão temporal. Essa simplificação é adotada para os sistemas considerados estáticos, em equilíbrio dinâmico ou em regime permanente (Chapra, 1997).

Se um dado sistema recebe uma carga de poluentes constante por um tempo suficiente, ele irá atingir uma condição de equilíbrio chamada estado estável, ou equilíbrio dinâmico. Em termos matemáticos, o equilíbrio dinâmico significa acúmulo nulo, ou seja (Chapra, 1997):

$$\frac{\partial C_i(\bar{x}, t)}{\partial t} = 0 \quad (9)$$

5.5.2. Transiente homogêneo

Os modelos transientes homogêneos é um dos tipos mais simples de representação de um corpo d'água, apropriada a sistemas bem misturados ou completamente misturados. Esses modelos geralmente são utilizados em lagos e reservatórios rasos (Dahl et al., 2001).

A figura 5 ilustra o balanço de massa de sistema hipotético completamente misturado. Para um período de tempo finito, o balanço de massa desse sistema pode ser expresso como (Chapra, 1997):

$$\text{Acúmulo} = \text{entradas} - \text{saídas} - \text{reação} - \text{sedimentação} \quad (10)$$

ou, em representação matemática,

$$V \frac{dC}{dt} = Q_{in} C_{in} - Q_{out} C_{out} - kCV - V_s A_s C \quad (11)$$

onde V é o volume do sistema, C é a concentração média do sistema, t é o tempo, Q_{in} é a vazão volumétrica média de todas as entradas do sistema, C_{in} é a concentração médias dessas entradas, Q_{out} é a vazão volumétrica de saída do sistema, C_{out} é a concentração de saída, que é igual à concentração do sistema pois se está considerando sistema completamente misturado, k é um coeficiente de reação de primeira ordem, V_s é a velocidade aparente de sedimentação e A_s a área da superfície dos sedimentos.

Os rios podem ser representados como um conjunto de sistemas ou volumes de controle completamente misturados em séries, transformando o problema de transiente unidimensional para transiente homogêneo (Dahl et al., 2001).

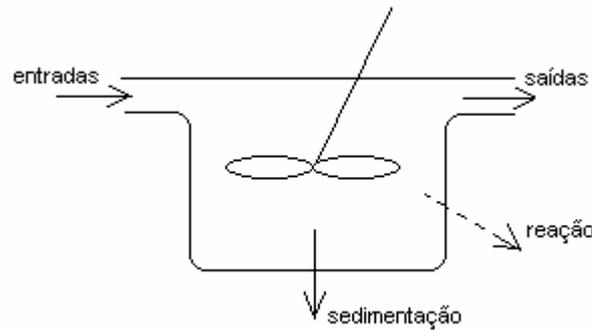


Figura 5 – Balanço de massa para um lago completamente misturado (Chapra, 1997).

5.5.3. Transiente Unidimensional (1D)

Devido ao rápido avanço da dinâmica dos fluidos computacional, tornou-se possível a solução numérica das equações tridimensionais de Navier-Stokes completas, incluindo os vários tipos de modelos de turbulência. Os modelos tridimensionais já foram aplicados com sucesso a diferentes problemas. No entanto, os modelos unidimensionais ainda são muito utilizados (Joehnk et al., 2001), principalmente no estudo de rios e lagos estreitos e profundos (Dahl et al., 2001).

O modelo tridimensional, apesar de ser capaz de descrever muitos efeitos hidrodinâmicos interessantes, necessita de um tempo de processamento muito maior que o unidimensional, além de nem sempre existirem dados tridimensionais disponíveis para a calibração e verificação desse tipo de modelo. Portanto, considera-se que os modelos unidimensionais ainda são apropriados para a análise de alguns problemas de qualidade da água (Joehnk et al., 2001).

Os rios geralmente são modelados como sistemas que não variam na direção transversal e na profundidade, sendo a direção longitudinal (distância ao longo do rio a partir de um ponto de referência) a única dimensão espacial considerada (Dahl et al., 2001).

Adrian et al. (1994) modelam a demanda bioquímica em um rio, uniformemente distribuída na seção no rio, através da solução da forma unidimensional da equação da advecção-difusão:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kC \quad (12)$$

onde k é uma constante de decaimento de primeira ordem, C é a concentração de DBO, t é o tempo, u é a velocidade média do escoamento e D é o coeficiente de dispersão. Foram consideradas as seguintes condições de contorno:

$$C(x,0) = 0 \text{ para } x > 0 \quad (13)$$

$$C(0,t) = C_0 + C_1 \text{sen}(\omega t) \quad (14)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C(x,t) \rightarrow 0 \quad (15)$$

Desta forma, neste estudo considerou-se que a concentração do efluente líquido varia no tempo de forma senoidal. A solução analítica da Eq. (12) para um efluente com concentração constante no tempo pode ser encontrada em Fischer (1979).

Em lagos profundos e estratificados, onde a circulação horizontal não representa grande importância na qualidade da água, o uso de um modelo unidimensional vertical é adequado (Dahl et al., 2001). Exemplos desse tipo de aplicação são os trabalhos de Fang et al. (1999), Gal et al. (2003), Joehnk et al. (2001) e Wlonsinski e Collins (1985).

Flindt et al. (1997) utilizou um modelo unidimensional para simular o processo de eutrofização do estuário Roskilde Fjord, na Dinamarca, utilizando-se de 12 variáveis de estado. O módulo hidrodinâmico deste modelo inclui a descrição topográfica do local através da definição de um canal principal ao longo da direção longitudinal, que foi dividido em 86 trechos. Em cada trecho foram aplicadas as equações de conservação da massa e do momentum descritas pelas Equações (16) e (17):

$$q = \frac{\partial Q}{\partial x} + \frac{\partial A}{\partial t} \quad (16)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(a \frac{Q^2}{A} \right) + gA \frac{\partial h}{\partial x} + \frac{gQ|Q|}{M^2 AR^{4/3}} = 0 \quad (17)$$

onde A é a área da seção transversal ao escoamento, M é o número de Manning, g é a aceleração da gravidade, h é o nível acima da linha de referência horizontal, Q é

a vazão, t é o tempo, x é a distância, R o raio hidráulico, a é um coeficiente de distribuição de momentum e q é a vazão de entrada lateral.

O módulo de qualidade da água é baseado na equação unidimensional de conservação da massa para um componente dissolvido ou em suspensão. Este módulo necessita dos resultados do módulo hidrodinâmico, especificados no tempo e no espaço, em termos da vazão, nível d'água, área da seção transversal e raio hidráulico. A equação básica do transporte advectivo e dispersivo devido a gradientes de concentração é dada por:

$$\frac{\partial AC}{\partial t} + \frac{\partial QC}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(AD \frac{\partial C}{\partial x} \right) = -AkC + C_s \cdot q \quad (18)$$

onde C é a concentração, D é o coeficiente de dispersão, A é a área da seção transversal, k é o coeficiente de decaimento de primeira ordem, C_s é a concentração da fonte não pontual, q é a vazão de entrada lateral, x é a coordenada espacial, t a coordenada temporal e Q é a vazão.

Flindt et al. (1997) simula 12 variáveis de estado: clorofila, carbono fitoplanctônico, nitrogênio fitoplanctônico, fósforo fitoplanctônico, carbono zooplanctônico, nitrogênio inorgânico dissolvido ($NH_4^- + NO_2^- + NO_3^{-2}$), fosfato inorgânico dissolvido, carbono detrito, nitrogênio detrito, fósforo detrito, oxigênio e carbono macrófito. Todos esses componentes, com exceção das macrófitas, foram computados nos cálculos de dispersão.

5.5.4. Transiente Bidimensional (2D)

Os modelos 2D de qualidade da água podem ser de dois tipos: os que consideram duas dimensões horizontais, ou seja, admitem que a qualidade da água é homogênea na direção da profundidade; e os consideram uma dimensão horizontal e a vertical. Os primeiros são utilizados em águas rasas, como estuários, e os segundos geralmente são utilizados em reservatórios (Dahl et al., 2001).

Gupta et al. (2003) utilizou o modelo bidimensional DIVAST³ para modelar a capacidade de assimilação da baía de Thane, na Índia. Em áreas costeiras, onde a

³ Depth-Integrated Velocities and Solute Transport

profundidade é pequena em relação ao domínio horizontal da modelagem, as variações verticais no escoamento são insignificantes e o fluxo é predominantemente longitudinal, com boa mistura vertical.

As equações hidrodinâmicas que descrevem o escoamento são a forma integrada na profundidade das equações de Reynolds tridimensionais. O transporte dos poluentes é representado pela equação da advecção-difusão integrada na profundidade:

$$\frac{\partial HC}{\partial t} + \frac{\partial HuC}{\partial x} + \frac{\partial HvC}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{xx} H \frac{\partial C}{\partial x} + D_{xy} H \frac{\partial C}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[D_{yx} H \frac{\partial C}{\partial x} + D_{yy} H \frac{\partial C}{\partial y} \right] + S(C) \quad (19)$$

onde H é a profundidade da coluna d'água, C é a concentração média do parâmetro na profundidade, u e v são os componentes da velocidade nas direções x e y, respectivamente, S(C) representa os ganhos e perdas, D_{xx} , D_{xy} , D_{yx} e D_{yy} são os coeficientes de dispersão-difusão nas direções x e y, respectivamente.

Park et al. (1996) desenvolveu um modelo bidimensional integrado lateralmente, composto pelos módulos hidrodinâmico e de qualidade da água, para avaliar os efeitos das baixas concentrações de oxigênio nos processos físicos, na demanda de oxigênio e na qualidade da água no rio Rappahanook, Estados Unidos. O rio Rappahanook é tributário da Baía Chesapeake e sofre a influência da maré.

O modelo de qualidade da água foi baseado no princípio da conservação de oito parâmetros de qualidade da água interligados: oxigênio dissolvido, clorofila a, demanda bioquímica de oxigênio, nitrogênio orgânico, nitrogênio amônia, nitrogênio nitrito-nitrato, fósforo orgânico e fósforo inorgânico. Para cada parâmetro, a equação de balanço de massa tem a seguinte forma geral:

$$\frac{\partial(CB)}{\partial t} + \frac{\partial(CBu)}{\partial x} + \frac{\partial(CBw)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x B \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z B \frac{\partial C}{\partial z} \right) + C_0 + B.S_e + B.f_i \quad (20)$$

onde C é a concentração do parâmetro de qualidade da água considerando a média lateral, B é a largura do rio, t é o tempo, u é a velocidade média lateral na direção longitudinal x, w é a velocidade média lateral na direção vertical z, K_x e K_z são as difusividades turbulentas nas direções x e z, respectivamente, C_0 representa origem e desaparecimento devido à intercâmbio com a área de armazenamento, S_e é a taxa

temporal de adição externa (ganhos / perdas) através das fronteiras, f_i é a taxa de aumento interno (ou redução) devido a processos biogeoquímicos.

Os parâmetros físicos u , w , η (posição da superfície livre acima do nível médio do mar), K_x e K_z são determinados a partir do modelo hidrodinâmico. As equações de conservação da massa e do momentum considerando a média lateral são dadas como:

$$\frac{\partial(uB)}{\partial x} + \frac{\partial(wB)}{\partial z} = 0 \quad (21)$$

$$\frac{\partial(uB)}{\partial t} + \frac{\partial(uBu)}{\partial x} + \frac{\partial(uBw)}{\partial z} = -\frac{B}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(A_x B \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(A_z B \frac{\partial u}{\partial z} \right) \quad (22)$$

Outros exemplos de aplicações de modelos bidimensionais são os trabalhos de Chau et al. (2002), Rajar et al. (1997b), Tsanis et al. (1998), Tufford et al. (1999), Zeng et al. (2001) e Engelhardt et al. (1995).

5.5.5. Transiente Tridimensional (3D)

A modelagem tridimensional é a última tendência dos modelos de qualidade da água pois é capaz de modelar o escoamento e os padrões de temperaturas em corpos d'água onde os movimentos horizontais e verticais são significantes na qualidade da água (Dahl et al., 2001).

Um exemplo é o caso das regiões costeiras, ou de águas rasas, onde existem diversos estudos utilizando modelos 2D como os demonstrados no item anterior. Muitas vezes a estrutura vertical do campo de velocidades do escoamento e do sistema biológico pode ter papel importante na qualidade da água, como no caso de forte estratificação de densidade ou quando a concentração de sólidos suspensos ou fitoplâncton é alta e a penetração da luz é reduzida (Drago et al., 2001).

As técnicas numéricas mais utilizadas para solucionar as equações do modelo 3D são o método dos elementos finitos ou a consideração de uma série de volumes bem-misturados interconectados (Dahl et al., 2001).

Falconer e Lin (1997) desenvolveram e aplicaram um modelo tridimensional de qualidade da água ao Estuário de Humber, no Reino Unido. O modelo resolve as equações de conservação de massa e momentum e a equação de transporte para

diversos indicadores de qualidade da água e formas de transporte de sedimento. As equações de momentum utilizadas incluem os efeitos de rotação da Terra, tensões de cisalhamento de fundo e de superfície, e a aplicação de modelos de turbulência. O modelo de turbulência empregado é um modelo de zero equações baseado no de Prandtl.

As equações utilizadas no modelo são escritas em suas formas gerais como:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial u^2}{\partial x} + \frac{\partial uv}{\partial y} + \frac{\partial uw}{\partial z} = X - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] - \left[\frac{\partial \overline{u'u'}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{u'v'}}{\partial y} + \frac{\partial \overline{u'w'}}{\partial z} \right] \quad (23)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\partial uv}{\partial x} + \frac{\partial v^2}{\partial y} + \frac{\partial vw}{\partial z} = Y - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \left[\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right] - \left[\frac{\partial \overline{u'v'}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{v'v'}}{\partial y} + \frac{\partial \overline{v'w'}}{\partial z} \right] \quad (24)$$

$$Z = \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} \quad (25)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (26)$$

onde u , v e w são os componentes da velocidade nas direções x , y e z , respectivamente, t é o tempo, X , Y e Z as forças de corpo nas direções x , y e z , respectivamente, ρ a densidade do fluido, p a pressão do fluido, ν a viscosidade cinemática ($=10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ nas CNTP), $\overline{u'u'}$, $\overline{u'v'}$, $\overline{u'w'}$, etc. são as tensões de Reynolds na direção x no plano x , y , z , etc.

A equação de advecção-difusão para um constituinte de qualidade da água é dada por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial uC}{\partial x} + \frac{\partial vC}{\partial y} + \frac{\partial wC}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial x} (\overline{u'C'}) + \frac{\partial}{\partial y} (\overline{y'C'}) + \frac{\partial}{\partial z} (\overline{w'C'}) = S(C) + f_d(C) + f_k(C) \quad (27)$$

onde C é a concentração média no tempo, u , v e w são os componentes da velocidade nas direções x , y e z , C' é a flutuação turbulenta da concentração, u' , v' e w' são as flutuações turbulentas dos componentes da velocidade nas direções x , y e z , $S(C)$ representa os ganhos e perdas do sistema, $f_d(C)$ é a taxa de decaimento ou crescimento de primeira ordem do constituinte, $f_k(C)$ taxa de transformação cinética total do constituinte.

Os termos do tipo $\overline{u'C'}$ representam o fluxo de massa do constituinte devido às flutuações turbulentas, e analogamente à Lei de Fick para a Difusão, pode-se assumir que este fluxo é proporcional ao gradiente da concentração e na direção decrescente da concentração.

Portanto, os termos podem ser escritos como:

$$\overline{u'C'} = -D_{tx} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (28)$$

$$\overline{v'C'} = -D_{ty} \frac{\partial C}{\partial y} \quad (29)$$

$$\overline{w'C'} = -D_{tz} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (30)$$

onde D_{tx} , D_{ty} e D_{tz} são os coeficientes de difusão turbulenta nas direções x, y e z, analogamente.

Outras aplicações de modelos tridimensionais podem ser encontradas nos trabalhos de Hedger et al. (2002), Kuusisto et al. (1998), Rajar et al. (1997b), Shen et al. (2002), Tagushi et al. (1998) e Tuchkovenko et al. (2003).

5.5.6. Meia dimensão

O uso de meia dimensão significa que uma das dimensões é representada de forma mais simplificada que as outras. Por exemplo, um grande lago deve ser representado por um modelo, mas em alguns casos, é dividido em diferentes camadas, para as quais um modelo 2D é aplicado. Esse modelo é referenciado como duas-e-meia-dimensão, ou quase-3D, ou pseudo 3D (Dahl et al., 2003).

Cioffi et al. (2000) desenvolveu um modelo de qualidade composto por um módulo hidrodinâmico 2D e um módulo de qualidade da água 3D, que representa os processos de eutrofização e anoxia nos dois compartimentos estudados: sedimentos e coluna d'água. Esse modelo foi aplicado no lago Piediluco, Itália, para verificar e quantificar a eficácia de estratégias de gerenciamento na melhoria da qualidade da água do lago a curto e longo prazo.

Soyupak et al. (1997) utiliza um modelo hidrodinâmico 2D acoplado a um modelo tridimensional de qualidade da água para avaliar estratégias de controle da

eutrofização no reservatório Keban Dam, na Turquia. Para computar a variação vertical de velocidades, a coluna d'água foi dividida em oito camadas de mesma profundidade, onde a velocidade vertical é tida constante.

5.5.7. Modelos de Compartimentos

Uma simplificação comum na modelagem de um sistema distribuído é considerar o sistema como um conjunto de tanques completamente misturados, conectados uns aos outros de modo que a saída de um tanque é a entrada de outro. Cada tanque, ou compartimento, é resolvido na dimensão zero, e esse tipo de modelo é chamado compartimental ou de compartimentos. Os modelos de compartimento possibilitam a solução do fenômeno distribuído com o uso de equações diferenciais ordinárias ao invés de equações diferenciais parciais (Dahl et al., 2001). As ferramentas especializadas para modelagem da qualidade da água apresentadas no capítulo 6 podem ser classificadas nessa categoria.

7. CONCLUSÕES

O grande avanço computacional dos últimos anos permitiu o uso cada vez maior de modelos matemáticos para avaliação, controle e gerenciamento da qualidade da água em diversos tipos de corpos d'água. O problema de eutrofização continua sendo o principal tema abordado, principalmente nos países em desenvolvimento, onde as questões de saneamento básico ainda não foram resolvidas. Os tipos de corpos d'água mais comumente modelados são lagos, rios e reservatórios, devido à menor complexidade relativa de modelagem e por terem importância no fornecimento de água, geração de energia, uso recreacional, entre outros usos.

A principal contribuição deste trabalho de pesquisa é o de enfatizar que a maioria dos modelos computacionais de qualidade da água é composta basicamente por um módulo hidrodinâmico e um módulo de qualidade, podendo existir modelos mais simples ou mais complexos a partir das simplificações adotadas. Fundamentalmente, a estrutura básica dos modelos tem o objetivo de conciliar o princípio da conservação da massa e o princípio da quantidade de movimento com o módulo que representa as variações das propriedades físicas, químicas e biológicas de um dado volume de controle.

Os modelos de qualidade da água podem ser classificados de acordo com o tipo de descrição matemática e de solução utilizada. Porém todos os modelos visam a resolver equações que representam os princípios básicos da física: conservação de massa, energia e momentum.

O procedimento de modelagem é composto de etapas obrigatórias para o desenvolvimento de um modelo de qualidade da água confiável. Existem diversas ferramentas já disponíveis para a modelagem da qualidade da água, que são capazes de solucionar o conjunto de equações matemáticas que representam o modelo. Essas ferramentas já foram amplamente utilizadas em diversos tipos de problemas de qualidade da água, em diversos tipos de corpos d'água.

A maior dificuldade da modelagem da qualidade da água encontra-se na representação dos processos biogeoquímicos, compartimentação e transporte de

certos poluentes no corpo d'água. Outra dificuldade é a obtenção de dados confiáveis para a modelagem, e a estimativa de parâmetros do modelo.

É importante ressaltar que, com base nas referências bibliográficas pesquisadas e inseridas neste documento, fica evidente uma homogeneidade conceitual na abordagem dos processos de modelagem matemática para qualidade da água, quer seja em rios, lagos, reservatórios ou estuários. Ou seja, sabe-se montar o problema e resolvê-lo numericamente.

No entanto, da bibliografia pesquisada, fica claro a ausência de aplicação de uma forma sistêmica, onde os resultados da aplicação dos modelos sejam claros, principalmente no que tange à calibração e validação dos modelos.

Dentro deste contexto entende-se que o desenvolvimento de modelos matemáticos para qualidade da água ainda é um tema de pesquisa que merece uma atenção mais cuidadosa com uma abordagem bastante sistêmica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADRIAN, D. D. et al. Water Quality Modeling for a Sinusoidally Varying Waste Discharge Concentration. **Water Research**, v. 28, p. 1167-1174, 1994.
- AGUIRRE, L.A. **Introdução à Identificação de Sistemas: Técnicas Lineares e Não-lineares Aplicadas a Sistemas Reais**. Editora UFMG, Belo Horizonte, 2000.
- AGUIRRE, C. G, HAGHIGHI, K. Stochastic Modeling of Transiente Contaminant Transport. **Journal of Hydrology**, v. 276, p. 224-239, 2003.
- AHMAD, S., et al. Performance of Stochastic Approaches for Forecasting River Water Quality. **Water Research**, v. 35, p. 4261-4266, 2001.
- ANDERSON, J.D., et al. **Computational Fluid Dynamics: An Introduction**. Springer Verlag, 1996.
- BDMF: Bay-Delta Modeling Forum. **Protocols for Water and Environmental Modeling**. BDMF, Richmond, 2000.
- BRAGA, M. Cristina B. **Surface Water Quality Modelling of Mercury Contaminations**. Londres, 2001. 164 p. Tese (Doctor of Philosophy) – T.H. Huxley School of Environment, Earth Sciences and Engineering, University of London, 2001.
- BROWN, L. C., et al. **QUAL2E Windows Interface User's Guide**. U. S. Environmental Protection Agency, Washington, 1995.
- BROWN, L. C., et al. **THE ENHANCED STREAM WATER QUALITY MODELS QUAL2E AND QUAL2E-UNCAS: DOCUMENTATION AND USER MANUAL**. U. S. Environmental Protection Agency, Athens, 1987.
- CANALE, R. P., EFFLER, S.W. Stochastic Phosphorus Model for Onondaga Lake. **Water Research**, v. 23, p. 1009-1016, 1989.
- CHAPRA, Steven C. **Surface Water-Quality Modeling**. McGraw-Hill, 1996.
- CHAU, K.W., JIN, H. Two-layered, 2D Unsteady Eutrophication Model in Boundary-fitted Coordinate System. **Marine Pollution Bulletin**, v. 45, p. 300-310, 2002.

- CHRISTOFOLETI, Antonio. **Modelagem de Sistemas Ambientais**. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1999.
- COLE, T.M., WELLS, S.A. **CE-QUAL-W2: A Two Dimensional, Laterally Averaged, Hydrodynamic and Water Quality Model, Version 3.1**. U.S. Army Corps of Engineers, Washington, 2002.
- CIOFFI, F., GALLERANO, F. Response of Lake Piediluco to the Change of Hydrodynamic Conditions and Nutrient Load Reductions. **Ecological Modelling**, v. 135, p. 199-229, 2000.
- DAHL, M. et al. **Modelling of Water Quality**. Karlstad University, Karlstad, 2001.
- DAILY, J.W.; HARLEMAN, D.R.F.. **Fluid Dynamics**. Addison-Wesley Publishing Company, Estados Unidos, 1966. DERÍSIO, J.C. **Introdução ao Controle da Poluição Ambiental**. CETESB, São Paulo, 1992.
- DRAGO, M. et al. A Three-dimensional Numerical Model for Eutrophication and Pollutant Transport. **Ecological Modelling**, v. 145, p. 17-34, 2001.
- ENGELHARDT, C. et al. Modeling and Simulation of Sedimentation Processes in a Lowland River. **Mathematics and Computers in Simulation**, v. 39, p. 627-633, 1995.
- FALCONER, R. A., LIN, B. Three-dimensional Modelling of Water Quality in the Humber Estuary. **Water Research**, v. 31, p. 1092-1102, 1997.
- FANG, X. et al. Simulation and Validation of Fish Thermal DO Habitat in North-Central US Lakes under Different Climate Scenarios. **Ecological Modelling**, v. 118, p. 167-191, 1999.
- FERNANDES, Cristóvão V. S. **Water Quality Modelling in Pipelines Including the Impact of Hydraulic Transients**. Toronto, 2002. 204 p. Tese (Doctor of Philosophy) – Graduate Department of Civil Engineering, University of Toronto, 2002.
- FISCHER, H. B, et al. **Mixing in Inland and Coastal Waters**. Academic Press, 1979.
- FLINDT, M.R., KAMP-NIELSEN, L. Modelling of an Estuarine Eutrophication Gradient. **Ecological Modelling**, v. 102, p. 143-153, 1997.

- GAL, G et al. Simulating the Thermal Dynamics of Lake Kinneret. **Ecological Modelling**, v. 162, p. 69-86, 2003.
- GIRI, B. S., et al. Modeling and Monte Carlo Simulation of TCDD Transport in a River. **Water Research**, V. 35, P. 1263-1279, 2001.
- GANTZER, C.J., STEFAN, H.G. A Model of Microbial Activity in Lake Sediments in Response to Periodic Water-Column Mixing. **Water Research**, v. 37, p. 2833-2846, 2003.
- GUPTA, I, et al. Numerical Modeling of Thane Creek. **Environmental Modelling and Software**. Disponível em www.sciencedirect.com.
- HEDGER, R. D. et al. Coupling Remote Sensing with Computational Fluid Dynamics Modelling to Estimate Lake Chlorophyll-a Concentration. **Remote Sensing of Environment**, v. 79, p. 116-122, 2002.
- HUWE, B, TOTSCHKE K.U. Deterministic and Stochastic Modelling of Water, Heat and Nitrogen Dynamics on Different Scales with WHNSIM. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 20, p. 265-284, 1995.
- JOEHNK, K.D., UMLAUF, L. Modelling the Metalimnetic Oxygen Minimum in a Medium Sized Alpine Lake. **Ecological Modelling**, v. 136, p. 67-80, 2001.
- JØRGENSEN, S.E., VOLLENWEIDER, R.A. **Guidelines of Lake Management**. Volume 1 – Principles of Lake Management. UNEP/ILEC, 1989a.
- JØRGENSEN, S.E., VOLLENWEIDER, R.A. **Guidelines of Lake Management**. Volume 9 – Principles of Lake Management. UNEP/ILEC, 1989b.
- JØRGENSEN, S.E. State of the Art of Ecological Modelling in Limnology. **Ecological Modelling**, v. 78, p. 101-115, 1995.
- KUUSISTO, M. et al. Modelled Phytoplankton Dynamics in the Gulf of Finland. **Environmental Modelling & Software**, v. 13, p. 461-470, 1998.
- MILLS, W.B., et al. **Water Quality Assessment: A Screening Procedure for Toxic and Conventional Pollutants in Surface and Ground Water – Part I**. U. S. Environmental Protection Agency, Athens, 1985a.

- MILLS, W.B., et al. **Water Quality Assessment: A Screening Procedure for Toxic and Conventional Pollutants in Surface and Ground Water – Part II**. U. S. Environmental Protection Agency, Athens, 1985b.
- MONTEIRO, L. H. A. **Sistemas dinâmicos**. Editora Livraria da Física. São Paulo, 2002.
- ORDEN, G.N.V., UCHRIN, C.G. Dissolved Oxygen Dynamics in the Whippany River Newy Jersey: Deterministic/Stochastic Time-variable Model. **Ecological Modelling**, v. 70, p. 19-34, 1993.
- PARK, K. et al. A Numerical Model Study of Hypoxia in the Tidal Rappahannock River of Chesapeake Bay. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 42, p. 563-581, 1996.
- PORTO, Monica F. A. **Sensibilidade de Modelos de Estratificação Térmica em Reservatórios a Dados de Radiação Solar**. São Paulo, 1991. 204 p. Tese (Doutor em Engenharia), Escola Politécnica, USP, 1991.
- RAJAR, Rudi, CETINA, Matjaz. Hydrodynamic and water quality modelling: An Experience. **Ecological Modelling**, v. 101, p. 195-207, 1997a.
- RAJAR, Rudi , CETINA, Matjaz. Hydrodynamic and Water Quality Modelling: Case Studies. **Ecological Modelling**, v. 101, p. 209-228, 1997b.
- SHEN, Y. et al. A Three-Dimensional Numerical of Hydrodynamics and Water Quality in Hakata Bay. **Ocean Engineering**, v. 29, p. 461-473, 2002.
- SOCOLOFSKY, S. A., JIRKA, G. H. **Environmental Fluid Mechanics, Part I: Mass Transfer and Diffusion**. Institut für Hydromechanick, Karlsruhe, 2002.
- SOYUPAK, S. et al. Evaluation of Eutrophication Control Strategies for the Keban Dam Reservoir. **Ecological Modelling**, v. 97, p. 99-110, 1997.
- TAGUSHI, K, NAKATA, K. Analysis of Water Quality in Lake Hamana Using a Coupled Physical and Biochemical Model. **Journal of Marine Systems**, v. 16, p. 107-132, 1998.
- TSANIS, I. K. et al. Modelling of Phosphorus and Suspended Solids in Cootes Paradise Marsh. **Ecological Modelling**, v. 114, p. 1-17, 1998.

- TUCHKOVENKO, Y.S., LONIN S.A. Mathematical Model of the Oxygen Regime of Cartagena Bay. **Ecological Modelling**, v. 165, p. 91-106, 2003.
- TUFFORD, D. L., McKELLAR, H. N. Spatial and Temporal Hydrodynamic and Water Quality Modeling Analysis of a Large Reservoir on the South Carolina (USA) Coastal Plain. **Ecological Modelling**, v. 114, p. 137-173, 1999.
- UNEP: UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, HEALTH ORGANIZATION. **Pollution Prevention and Abatement Hand Book 1998: Toward Cleaner Production**. World Bank, 1999.
- VEIGA, B. V. **Modelagem computacional do processo de eutrofização e aplicação de um modelo de balanço de nutrientes a reservatórios da região metropolitana de Curitiba**. Curitiba, 2001. xxx p. Dissertação (Mestre em Eng. de Rec. Hídricos e Ambiental) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental – Departamento de Hidráulica e Saneamento – UFPR, 2001.
- WHITEHEAD, P. G. An Instrumental Variable Method of Estimating Differential-Equation Models of Dispersion and Water Quality in Non-tidal Rivers. **Ecological Modelling**, v. 9, p. 1-14, 1980.
- WLOSINSKI, J. H., COLLINS, C.D. Evaluation of a Water Quality Model (CE-QUAL-RIV1) Using Data from a Small Wisconsin Reservoir. **Ecological Modelling**, v. 29, p. 303-313, 1985.
- WOOL, et al. **Water Quality Analysis Simulation Program (WASP) Version 6.0 DRAFT: User's Manual**. US Environmental Protection Agency – Region 4, Atlanta, 2003.
- WROBEL, L.C. et. al. **Métodos Numéricos em Recursos Hídricos**. Associação Brasileira de Recursos Hídricos – ABRH, Rio de Janeiro, 1989.
- ZENG, G.M. et al. A Two-Dimensional Water-Quality Model for a Winding and Topographically Complicated River. **Journal of Environmental Management**, v. 61, p. 113-121, 2001.