

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

AVALIAÇÃO E SIMULAÇÃO DA ESPECIAÇÃO IÔNICA NO
RESERVATÓRIO DA LOMBA DO SABÃO-P.ALEGRE/RS.

DANIEL COSTA DOS SANTOS

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Porto Alegre, Fevereiro de 1993.

Dedico este trabalho aos meus pais João
Batista e Jandira e a minha irmã Valéria,
aos quais por tudo agradeço.

APRESENTAÇÃO E AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi desenvolvido no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Prof. Sérgio João de Luca da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

O autor agradece a todos que colaboraram na realização deste trabalho, em especial a:

"

Márcia Lorensi Belinazo, pelo carinho, amizade e apoio constantemente dedicados ;

Régis Silva , Nelson Freitas e Alfredo Bauermann pelo companheirismo e apoio fundamentais;

Sérgio João de Luca, pela orientação, apoio e incentivo, os quais foram importantíssimos;

Funcionários Lygia Campos, Jussara Silva, Jussara Barbieri, Elizabete Freire, Vanderli Souza, José Rodrigues e César Barbosa, por todo o apoio e incentivo.

Carlos Ide e todos professores do Setor de Saneamento Ambiental , por todo o apoio e incentivo.

Departamento de Águas e Esgotos de Porto Alegre, pela gentileza de ceder dados históricos e permitir a amostragem e análise das águas da represa da Lomba do Sabão, no período 90/91.

SUMÁRIO

RESUMO	v1
ABSTRACT	vii
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS	xiii
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	01
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	02
2.1 Lagos	02
2.1.1 Sedimentos em Lagos	03
2.1.2 Avaliação Trófica	03
2.2 Tópicos da Química Aquática	04
2.2.1 Atividade, Concentração Analítica e Força Iônica ..	04
2.2.2 Balanço de Cargas	06
2.2.3 Especiação	06
2.3 Reações de Complexação	07
2.3.1 Complexação	07
2.3.2 Constante de Estabilidade ou de Formação	08
2.3.3 Constante de Estabilidade Condicional	10
2.3.4 Fatores Interferentes na Estabilidade Iônica em Meio Aquoso	12
2.4 Complexos, Ligantes e Espécies Centrais do Ecossistema Áquatico	14
2.4.1 Complexos	14
2.4.2 Ligantes	14
2.4.3 Espécies Centrais	19
2.5 Toxicidade	21
2.5.1 Generalidades	21
2.5.2 Influência da Especiação Sobre a Toxicidade.....	22
2.5.3 Influência do pH Sobre a Toxicidade	23
2.5.4 Influência do Potencial Redox Sobre a Toxicidade ..	24
2.5.5 Influência da Composição Iônica Inorgânica Sobre	

a Toxicidade	24
2.5.6 Influência da Matéria Orgânica	26
2.5.7 Interações Entre os Metais	26
2.6 Modelos de Equilíbrio Químico	28
2.6.1 Estrutura	28
2.6.2 Aplicações e Modelos	28
3 METODOLOGIA	33
3.1 Introdução	33
3.2 O Reservatório da Lomba do Sabão	33
3.3 Coletas e Análises	38
3.4 O Programa Complex	40
3.4.1 Descrição do Programa	40
3.4.2 Modificações e Cálculos Paralelos	52
3.5 Dados	52
3.5.1 Adequação de Dados	52
3.5.2 Dados Calculados e Pesquisados	58
3.5.3 Histórico dos Dados	60
3.6 Aplicação do Programa Complex	63
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
4.1 Matéria Orgânica	68
4.2 Conteúdo Iônico	70
4.3 Nutrientes	73
4.4 Metais Pesados e Micronutrientes	74
4.5 Conteúdo Sanitário	76
4.6 Cor, Turbidez e Transparência	76
4.7 Resultados do Modelo	77
4.7.1 Força Iônica e Balanço de Cargas	77
4.7.2 Concentrações das Espécies	79
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	105
5.1 Conclusões	105
5.2 Recomendações	106
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
7 ANEXO	114

RESUMO

Foi realizada a caracterização da qualidade da água e ambiental dos recursos hídricos da Barragem da Lomba do Sabão, Porto Alegre, RS, no período 90/91.

Os dados permitiram avaliar a crescente contaminação das águas, as quais são utilizadas para abastecimento público após tratamento convencional.

Cenários de simulação quali-quantitativa de muitas espécies ionizáveis, notadamente metais pesados, foram avaliados através de um modelo de equilíbrio, sugerindo possíveis influências dos íons e complexos na saúde ambiental daquele corpo d'água.

ABSTRACT

The quality of the water and the aquatic environment of Lomba do Sabão Reservoir, Porto Alegre, RS was described for the period of 1990/1991.

With the data it was possible to assess the growing eutrophication of the lake whose water is used for public supply after conventional treatment.

Quality - quantitative simulation scenarios for many ions, especially heavy metals, were evaluated using balance models to assess the influence of ions and chelating agents on the environmental status of that water body.

LISTA DE TABELAS

2.1 - Estado trófico de lagos conforme alguns parâmetros.	04
3.1 - Características morfométricas do reservatório da Lomba do Sabão.	34
3.2 - Precipitações mensais normais para Porto Alegre.	37
3.3 - Qualidade das águas da chuva para a região de Porto Alegre.	37
3.4 - Profundidades nos pontos de coleta em cota de inundação normal.	38
3.5 - Reagentes utilizados nas simulações.	42
3.6 - Reações de complexação e suas respectivas constantes de estabilidade global com a temperatura de obtenção.	44
3.7 - Resultado da análise de variância para os metais dissolvidos e outros parâmetros no período 90/91.	54
3.8 - Concentrações médias espaciais de cada coleta. Parâmetros físico-químicos (período 90/91). Coleta C1 a C5.	56
3.9 - Concentrações médias espaciais de cada coleta. Metais totais e dissolvidos (período 90/91). Coleta C1 a C5.	57
3.10- Valores das concentrações de HCO_3^- e CO_3^{2-} calculados para as coletas (per.90/91).	58
3.11- Valores das concentrações de HCO_3^- e CO_3^{2-} para valores de pH. Temperatura de 25°C.	59
3.12- Concentrações médias de ortofosfato e concentrações calculadas da espécie HPO_4^{2-}	59
3.13- Concentrações médias de fluoreto.	60
3.14- Concentrações dos ligantes orgânicos.	60
3.15- Concentrações dos ligantes orgânicos.	60
3.16- Histórico dos dados.	62

4.1 - Valores de força iônica para as simulações 01 a 05 através de diferentes equações.	78
4.2 - Valores dos coeficientes de atividade dos reagentes de cargas 1 e 2 para as simulações de 01 a 05.	78
4.3- Diferença percentual entre o somatório dos miliequivalentes positivos e o somatório dos miliequivalentes negativos. Balanço de eletroneutralidade das simulações 01 a 05.	79
4.4 - Percentuais das concentrações complexadas dos reagentes. Dados disponíveis. Simulações 01, 02, 03, 04 e 05.	80
4.5 - Concentrações molares de alguns reagentes. Simulações 01, 02, 03, 04 e 05.	82
4.6 - Concentrações molares dos complexos $PbCO_3$ e $Pb(CO_3)_2^{2-}$. Simulações 03 e 04.	83
4.7 - Percentuais das concentrações complexadas dos reagentes. Introdução dos ligantes orgânicos. Simulações 06, 07 e 08.	87
4.8 - Percentuais das concentrações complexadas dos reagentes. Variação da concentração da matéria orgânica. Simulações 09 e 10.	88
4.9 - Concentrações molares de alguns complexos de cobre e de alumínio. Simulações 07, 08, 09 e 10.	89
4.10- Percentuais das concentrações complexadas dos reagentes. Variação do pH para os dados da coleta 03 com os ligantes orgânicos. Simulações 11, 12, 13 e 14.	91
4.11- Percentuais das concentrações complexadas dos reagentes. Variação do pH para os dados da coleta 04 com os ligantes orgânicos. Simulações 15, 16, 17 e 18.	99

4.12-	Percentuais das concentrações complexadas dos reagentes. Variação da dureza.	
	Simulações 19, 20 e 21.	103
4.13-	Percentuais das concentrações complexadas dos reagentes. Variação da dureza.	
	Simulações 22, 23 e 24.	104

LISTA DE FIGURAS

2.1 - Esquema demonstrativo da especiação de um metal.	06
2.2 - Esquema demonstrativo de agentes quelantes bidentados.	08
2.3 - Esquema demonstrativo das interações entre metais, ligantes e a água.	11
3.1 - Mapa geral da bacia da Lomba do Sabão.	35
3.2 - Reservatório da Lomba do Sabão. Localização dos pontos de amostragens.	39
3.3 - Fluxograma do Processo Iterativo do Complex.	43
4.1 - Variação temporal da DBO. Período 73/91. Ponto 9A - Lomba do Sabão.	69
4.2 - Variação temporal da DQO. Período 73/91. Ponto 9A - Lomba do Sabão.	69
4.3 - Variação temporal da concentração de cloreto. Período 73/91.	72
4.4 - Variação temporal da concentração de nitratos. Período 73/91.	72
4.5 - Variação temporal da concentração de fosfato total. Período 73/91.	75
4.6 - Variação temporal da concentração de cobre. Período 73/91.	75
4.7 - Especiação do cobre em função de pH. Simulações 11, 12, 13 e 14.	92
4.8 - Especiação do alumínio em função do pH. Simulações 11, 12, 13 e 14.	92
4.9 - Especiação do cromo total em função do pH. Simulações 11, 12, 13 e 14.	93
4.10- Especiação do zinco em função do pH. Simulações 11, 12, 13 e 14.	93
4.11- Especiação do ferro em função do pH. Simulações 11, 12, 13 e 14.	95

4.12- Especiação do ferro em função do pH. Simulações	
11, 12, 13 e 14.	95
4.13- Especiação do chumbo em função do pH.	
Simulações 15, 16, 17 e 18.	100
4.14- Especiação do mercúrio em função do pH.	
Simulações 15, 16, 17 e 18.	100

LISTA DE ABREVIATURAS

CESE	Centro de Estudos de Saneamento Básico - Porto Alegre
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente - Brasil
DMAE	Departamento Municipal de Água e Esgoto - Porto Alegre
EDTA	Ethylenediaminetetracetato
NMP	Número Mais Provável
NTA	Nitrilatriacetato
ST	Sólidos Totais
STD	Sólidos Totais Dissolvidos
SS	Sólidos Sedimentáveis
STS	Sólidos Totais Suspensos

1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Com a crescente poluição do meio ambiente, intensifica-se a necessidade de controle da qualidade das águas para atender seus diversos usos.

Neste propósito, os modelos de simulação de qualidade assumem grande importância em função de suas múltiplas e potenciais aplicações destinadas a tentar expressar matematicamente os mais variados fenômenos naturais.

Entre os vários gêneros de modelos matemáticos direcionados para a avaliação da qualidade da água, encontram-se os modelos de equilíbrio químico, os quais são utilíssimos no estudo da especiação iônica, qual seja, a distribuição das espécies iônicas nas fases suspensa e dissolvida no meio líquido.

Assim sendo, este trabalho procurou atingir os seguintes objetivos:

- a) Avaliar a qualidade da água do reservatório da Lomba do Sabão, através da discussão do comportamento de alguns parâmetros físico-químicos ao longo do tempo.
- b) Simular qualitativamente e quantitativamente a especiação dos metais pesados na fase aquosa, através da utilização de um modelo de equilíbrio adequado, no intuito de avaliar o comportamento de diversas espécies ionizáveis no ambiente aquático com influência na saúde ambiental.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Lagos

Os lagos, que podem ser definidos como corpos d'água sem ligação direta com o oceano, são usualmente classificados quanto a sua gênese em vários tipos, como por exemplo, lagos de dissolução ou erosão de rochas, lagos de origem vulcânica, lagos de meândros, lagos de inundação, lagos glaciares, lagos de barragem eólica, reservatórios, etc. Estes últimos, que são objeto de interesse neste trabalho, são também conhecidos por represas, açudes, etc. Em verdade, tal tipo de lago caracteriza-se por ser formado artificialmente no intuito de servir a várias finalidades, entre elas a geração de energia, a irrigação, ao abastecimento d'água, etc (ESTEVES, 1988; SCHAFER, 1984).

Do ponto de vista ambiental, os lagos podem ser descritos como ecossistemas com metabolismo (ciclagem de energia e nutrientes) característicos (ESTEVES, 1988).

O metabolismo destes ecossistemas aquáticos divide-se em três etapas, as quais são a produção, o consumo e a decomposição da matéria orgânica. A produção consta da produção primária bruta, que é desenvolvida por produtores primários, os quais dividem-se em fotoautotróficos e quimiotróficos. Na sequência surge a ação dos consumidores que se utilizam da produção primária líquida (parcela da produção primária bruta), ação esta que caracteriza a etapa do consumo. Já na etapa da decomposição, os organismos decompositores transformam parte da matéria orgânica produzida, em sais minerais e dióxido de carbono, elementos estes que deverão ser aproveitados pelos produtores

primários, formando-se um ciclo; a parcela da matéria orgânica não decomposta é dirigida ao sedimento (ESTEVES, 1988).

2.1.1 Sedimentos em lagos

O sedimento límnico, o qual tem um papel muito importante no ecossistema aquático, pode ser do tipo orgânico ou do tipo mineral. O orgânico pode ser classificado quanto à origem da matéria em Gyttja (origem autóctone) ou Dy (origem alóctone) (SCHAFER,, 1984).

As camadas que compõem o sedimento são a recente e a permanente. A camada recente caracteriza-se por uma maior concentração de matéria orgânica em relação a camada permanente, assim como maior atividade biológica. Com relação ao estado físico do material, o sedimento é composto de uma fase sólida e a outra líquida. Na fase sólida, dependendo do caso, pode predominar tanto a matéria orgânica como a inorgânica. A fase líquida no entanto é a água intersticial, a qual enriquece de nutrientes a coluna d'água, influenciando positivamente a produtividade do sistema (ESTEVES, 1988); porém, em função das condições redox e das transformações bioquímicas, a água intersticial pode ser uma fonte de concentrações tóxicas de metais para o corpo d'água (CONNELL, MILLER, 1984).

2.1.2 Avaliação trófica

Em relação ao nível de trofia, há várias classificações para um lago, entre as quais a eutrofia e a oligotrofia. Dentre os vários critérios utilizados na classificação, destacam-se a morfologia, a distribuição vertical de oxigênio, o clima, o sedimento, etc. (SCHAFER, 1984). A tabela abaixo ilustra uma destas classificações.

Tabela 2.1. Estado trófico de lagos conforme alguns parâmetros, segundo THOMANN & MUELLER (1987):

Variável	Oligotrófico	Mesotrófico	Eutrófico
Fósforo total ($\mu\text{g/l}$)	10	10-20	20
Clorofila ($\mu\text{g/l}$)	4	4-10	10
Prof.Secchi-Transp. (m)	4	2-4	2
OD do hipolímnio (% de saturação)	80	10-80	10

2.2 Tópicos da Química Aquática

2.2.1 Atividade, concentração analítica e força iônica

A relação entre a atividade de uma espécie química e sua concentração analítica é a seguinte (PAGENKOPF, 1978):

$$a_i = f_i \cdot C_i \quad (2.1)$$

onde a_i é a atividade de uma espécie i e f_i e C_i são respectivamente o coeficiente de atividade e a concentração analítica da mesma. Não obstante, o coeficiente de atividade é relacionado à força iônica, onde esta pode ser quantificada numa solução através da seguinte identidade:

$$I = 0,5 \cdot \sum (C_i Z_i^2) \quad (2.2)$$

sendo I a força iônica em moles e Z_i a carga da espécie i .

Estimativas podem ser realizadas para quantificar os valores de força iônica, através das seguintes expressões (SNOEYNK, JENKINS, 1980):

a) Langelier:

$$I = 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot \text{STD} \quad (2.3)$$

sendo STD a concentração total de sólidos dissolvidos em mg/l;

b) Russell:

$$I = 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot \text{condutividade} \quad (2.4)$$

onde a condutividade é em $\mu\text{mho/cm}$.

A relação anteriormente comentada entre coeficiente de atividade e a força iônica é determinada pela seguinte equação básica de Debye-Huckel:

$$-\log f_i = 0,5 \cdot Z_i^2 \cdot I^{1/2} \quad (2.5)$$

Esta equação é válida somente para valores de força iônica até $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$; todavia existem outras equações semelhantes à de Debye-Huckel, para outros valores de força iônica (SNOEYNK, JENKINS, 1980).

Pela equação 2.1, observa-se que quando o coeficiente de atividade for 1,0 ou próximo, a concentração do íon será respectivamente igual ou próxima à atividade do mesmo. Isto ocorre em soluções aquosas muito diluídas onde a força iônica é desprezível. Camusso et al., 1991 ao estudarem o comportamento do cobre nas águas do lago Orta (Itália), por exemplo, estimaram o valor de $3 \cdot 10^{-9} \text{M}$ para força iônica e o valor de 0,8 para o coeficiente de atividade para compostos de cobre.

2.2.2 Balanco de cargas

Pelo princípio da eletroneutralidade, todas as soluções aquosas devem ser eletricamente neutras. Tal eletroneutralidade pode ser averiguada através de uma equação de balanço de cargas, onde o somatório dos equivalentes por litro das cargas positivas deve igualar-se ao somatório dos equivalentes por litro das cargas negativas; desta forma, para o cálculo das concentrações de equilíbrio das diversas espécies iônicas numa fase líquida, é indispensável a introdução da equação do balanço de cargas. Além disto, a averiguação do balanço de cargas é utilíssima para checar a precisão da análise físico e química da água e, por conseguinte, a precisão dos dados de entrada do modelo (SNOEYINK, JENKINS, 1980).

2.2.3 Especiação

Todas as espécies químicas de um metal que se encontram num ecossistema aquático configuram a especiação de um metal, a qual pode ser observada na figura 2.1 (BRYAN, 1976 apud CONNELL, MILLER, 1984).

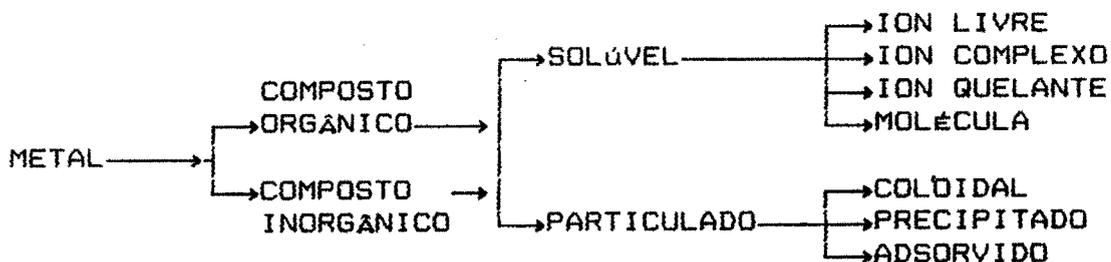


FIGURA 2.1. Esquema demonstrativo da especiação de um metal (BRYAN, 1976 apud CONNELL, MILLER, 1984).

2.3 - Reações de Complexação

2.3.1 Complexação

Segundo a teoria de Lewis, as reações onde o ácido atua como um receptor de um par de elétrons e a base como doadora de um par de elétrons originam vários compostos químicos, entre eles o complexo. Um complexo é composto por uma espécie central, que normalmente é um íon metálico, a qual é unida através de ligações covalentes a ligantes que a envolvem; nesta interação, o íon central comporta-se como um ácido de Lewis e os ligantes como base de Lewis (CONNELL, MILLER, 1984).

Quanto a carga de um complexo, o mesmo poderá ser aniônico, catiônico ou neutro, caso a carga seja negativa, positiva ou nula, respectivamente (SNOEYINK, JENKINS, 1980).

A reação de complexação segue a seguinte formulação:



onde M é um metal, L um ligante e ML_n um complexo, sendo n o número de ligantes que compõe o complexo; nesta reação genérica as cargas estão omitidas (JORGENSEN, JENSEN, 1989).

O número de ligantes de um complexo é indicado pelos prefixos di, tri, tetra, etc, na nomenclatura dos complexos; o íon $Cu(NH_3)_4^{2+}$, por exemplo, é denominado "tetraminocobre(II)". Além disso, dependendo do número de posições com que o íon metálico vincula-se ao ligante, este pode ser monodentado ou multidentado. Quando a posição de ligação é apenas uma, tem-se o caso de um ligante monodentado; no caso de mais que uma posição, o ligante é multidentado; este último pode também ser denominado agente quelante, o qual ao interagir com o metal forma um complexo que é

onde K é a constante de estabilidade ou de formação de um complexo e $[ML_n]$, $[M]$, $[L]$ são respectivamente as concentrações do complexo, do metal e do ligante (PAGENKOPF, 1978).

No caso da dissociação de um complexo, a constante de equilíbrio estabelecida é denominada constante de instabilidade ou de dissociação de um complexo, e é determinada pela expressão que se segue:

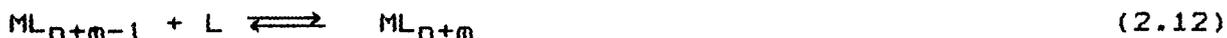
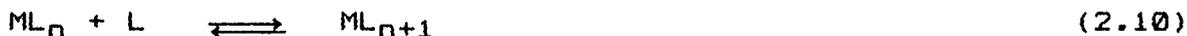
$$K_n = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} \quad (2.8)$$

sendo K_n a constante de instabilidade ou dissociação; é interessante salientar a relação entre a constante de estabilidade e a de instabilidade, a qual é:

$$K = \frac{1}{K_n} \quad (2.9)$$

isto é, a relação inversa (YATSIMIRSII, VASIL'EV, 1960).

A constante de estabilidade pode ser intermediária ou global. A constante de estabilidade intermediária é aquela constante de equilíbrio de uma reação onde apenas um ligante vincula-se ao ion metálico; para a reação subsequente, envolvendo a vinculação de mais um ligante, terar-se-á uma outra constante de equilíbrio intermediária, e assim sucessivamente (SNOEYINK, JENKINS, 1980). O esquema a seguir ilustra tal conceito;



estando as constantes de estabilidade intermediária de acordo com as respectivas expressões abaixo (YATSIMIRSII, VASIL'EV, 1960) :

$$K_{n+1} = \frac{[ML_{n+1}]}{[ML_n] \cdot [L]} \quad (2.13)$$

$$K_{n+2} = \frac{[ML_{n+2}]}{[ML_{n+1}] \cdot [L]} \quad (2.14)$$

$$K_{n+m} = \frac{[ML_{n+m}]}{[ML_{n+m-1}] \cdot [L]} \quad (2.15)$$

Quando se tem uma visão global da reação, onde o íon metálico está vinculado a todos os ligantes para formar um determinado complexo, a constante de equilíbrio correspondente é a constante de estabilidade global. Sua expressão é a que se segue:

$$\beta = K_{n+1} \cdot K_{n+2} \cdot \dots \cdot K_{n+m} \quad (2.16)$$

isto é, a constante de estabilidade global β de um complexo, é o produto das constantes de estabilidade intermediárias até a formação do referido complexo (YATSIMIRSII, VASIL'EV, 1960).

2.3.3 Constante de Estabilidade Condicional

Quando um complexo tende a se formar numa solução aquosa, tanto o íon metálico como o ligante sofrem influência da hidroxila e íon hidrogênio, respectivamente. A figura 2.3,

demonstra o fenômeno (PAGENKOPF, 1978):

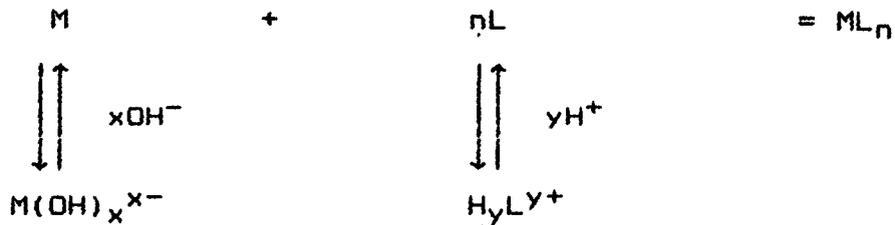


Figura 2.3. Esquema demonstrativo das interações entre metais, ligantes e a água (PAGENKOPF, 1978).

Percebe-se nesta reação, que x hidroxilas e n ligantes competem pelo íon metálico, enquanto que simultaneamente, y íons hidrogênio e o próprio metal disputam os n ligantes. Logo, o complexo se estabilizará não mais à constante de estabilidade (termodinâmica), e sim à uma constante de estabilidade condicional em função da interferência da solução aquosa na formação do complexo. O valor da constante de estabilidade condicional K' , pode ser determinado pela expressão abaixo:

$$K' = K \cdot \alpha_{n_i} \cdot \alpha_{L_i} \quad (2.17)$$

sendo:

- K : constante de estabilidade do complexo
- α_{n_i} : quociente entre a concentração de metal no complexo i , M_i , e a concentração total de metal dissolvida, M_T .
- α_{L_i} : quociente entre a concentração do ligante no complexo i , L_i , e a concentração total do ligante, L_T .

Uma vez que os valores de α_{n_i} e α_{L_i} dependem do pOH e pH da solução, respectivamente, a constante de estabilidade condicional também dependerá.

2.3.4 Fatores interferentes na estabilidade iônica em meio aquoso

Fatores como a dimensão da constante de estabilidade, as concentrações relativas das espécies centrais, a atuação dos ligantes sequestrantes, a temperatura, entre outros, interferem na estabilidade dos complexos, os quais podem ser mais estáveis (mais fortes) ou menos estáveis (mais fracos) (SNOEYINK, JENKINS, 1980; PAGENKOPF, 1978).

Numa solução aquosa, um ligante diante de duas espécies centrais de iguais concentrações, complexará primeiro com a espécie central cujo complexo resultante possua uma maior constante de estabilidade, uma vez que maiores valores de constante de estabilidade implicam em complexos mais estáveis; supondo um sistema onde o Cu^{2+} e Mn^{2+} encontram-se em iguais concentrações, o NTA complexará preferencialmente com o Cu^{2+} em relação ao Mn^{2+} , pois $K=10^{13}$ para o complexo CuNTA^- e $K=10^{7.4}$ para o complexo MnNTA^- . Este princípio também caracteriza as ações sequestrantes dos ligantes, uma vez que estes podem sequestrar os metais de complexos menos estáveis para formarem complexos mais estáveis. O NTA ou o EDTA, por exemplo, ao serem introduzidos numa solução, tenderão a sequestrar os metais dos complexos metal-orgânicos naturais, pois os complexos metal-NTA ou metal-EDTA são mais fortes que os orgânicos naturais (SNOEYINK, JENKINS, 1980).

Por outro lado, se as constantes de estabilidade dos complexos são similares, o complexo mais estável será aquele cuja espécie central estiver em concentração suficientemente superior. Por exemplo, num determinado sistema, a espécie HNTA^{-2} ($K=10^{10.4}$) forma-se em bem menor concentração que o complexo ZnNTA^- ($K=10^{10.4}$), caso a concentração dissolvida do zinco for bem maior que a concentração do íon hidrogênio (PAGENKOPF, 1978).

A influência da temperatura nas constantes de estabilidade ocorre em função do fato que oscilações na temperatura implicam em variações na entalpia de uma reação formadora de um complexo. A equação que torna explícito o inter-relacionamento quantitativo destes parâmetros é a seguinte (YATSIMIRSII, VASIL'EV, 1960):

$$\log \frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{4.57 T_1 \cdot T_2} \quad (2.18)$$

onde:

β_2 : constante de estabilidade à temperatura T_2 (°K);

β_1 : constante de estabilidade à temperatura T_1 (°K);

ΔH : variação da entalpia.

Todavia, YATSIMIRSII, VASIL'EV (1960) alertam para o fato que a precisão desta equação é rigorosamente dependente de uma precisa determinação de ΔH e, para isto, sugerem métodos experimentais. Os mesmos autores salientam também que a variação dos valores de constante de estabilidade é inexpressiva num estreito intervalo de temperatura.

2.4 Complexos, Ligantes e Espécies Centrais do Ecossistema Aquático

2.4.1 Complexos

Complexos possuem a capacidade de reduzir as concentrações livres dos íons metálicos, assim como modificar as espécies de cada metal, alterando os efeitos e propriedades destes na solução; entre os efeitos da complexação incluem-se a modificação da solubilidade, a toxicidade, a adsorção e a biomagnificação (JORGENSEN, JENSEN, 1989).

A modificação na solubilidade ocorre, uma vez que um sólido ao dissolver-se em espécies iônicas, estas tendem a atingir um equilíbrio heterogêneo com a parte sólida remanescente, sob determinados valores de constantes de equilíbrio; porém, cada espécie pode dissolver-se na forma livre tão somente, ou nas formas livre e complexada onde, neste último caso, a solubilidade do íon em questão aumenta em virtude exatamente da formação dos complexos deste íon (PAGENKOPF, 1978).

Referente à adsorção, percebe-se que o metal é mais adsorvido em superfícies quando complexado. É o caso por exemplo dos complexos cujos ligantes são a hidroxila, o carbonato e o sulfato; tais complexos são mais adsorvidos que as espécies livres dos respectivos metais (SNOEYINK, JENKINS, 1980).

2.4.2 Ligantes

Os ligantes são agentes complexantes que atuam num meio aquoso, os quais podem ser orgânicos ou inorgânicos (CONNELL, MILLER, 1984).

Entre os inorgânicos, destacam-se alguns muito importantes em águas naturais, tais como os ânions carbonato, bicarbonato, sulfato, cloreto, fluoreto, nitrato, hidroxila, além da própria água (PAGENKOPF, 1978).

Tanto o carbonato (CO_3^{2-}), como o bicarbonato (HCO_3^-), resultam das reações do dióxido de carbono aquoso ($\text{CO}_2(\text{aq})$) com a água. O $\text{CO}_2(\text{aq})$ tem como fontes principais a decomposição e a respiração de organismos, as chuvas, a atmosfera e as águas subterrâneas. Vale ressaltar que estas espécies componentes do sistema carbonato são importantíssimas no meio aquático, uma vez que delas dependem parâmetros como a alcalinidade, acidez, dureza, além da fotossíntese (ESTEVES, 1988).

A avaliação quantitativa destes ânions é possível através das seguintes relações (PAGENKOPF, 1978):

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = C_T \cdot \alpha_0 \quad (2.19)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = C_T \cdot \alpha_1 \quad (2.20)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_T \cdot \alpha_2 \quad (2.21)$$

sendo C_T , a concentração total de carbono inorgânico; α_0 , α_1 , e α_2 são calculadas por equações conhecidas na literatura. Na realidade, α_0 , α_1 , e α_2 são porcentagens das três espécies, $\text{CO}_2(\text{aq})$, HCO_3^- e CO_3^{2-} , respectivamente.

O valor de C_T pode ser determinado em função da alcalinidade e do pH através da seguinte igualdade (PAGENKOPF, 1978):

$$C_T = \frac{\text{Alcalinidade Total} - [\text{OH}^-]}{(\alpha_1 + \alpha_2)} \quad (2,22)$$

O sulfato, que é uma das principais formas de enxofre presente na água, origina-se naturalmente das chuvas e da decomposição das rochas; o íon sulfato é muito importante na produtividade primária do ecossistema, no qual geralmente não atua como fator limitante. O cloreto, por sua vez, pode ter sua concentração acrescida com a utilização de desinfectantes que contém este elemento (PAGENKOPF, 1978). Este íon participa de forma importante no transporte e troca de vários íons através das células e, normalmente, não é um fator limitante (ESTEVES, 1988).

Outra espécie muito importante no ecossistema aquático é o nitrato. O mesmo é uma importante fonte de nitrogênio para a produção do meio aquático, desenvolvendo também um papel importante na decomposição. O íon amônio (NH_4^+) e a amônia (NH_3) são também importantes no ecossistema aquático, sendo que o primeiro influencia na produtividade e o segundo pode ser tóxico em função de sua concentração a uma série de espécies da biota aquática (BREZONIK, 1972).

Em águas naturais, também o fosfato apresenta-se como um elemento importante; as formas dissolvidas do fosfato podem ser orgânicas ou inorgânicas, cujas fontes para o meio aquático podem ser o transporte e a erosão do solo, os processos de transferência biológica, os tratamentos de esgotos domésticos e industriais, os processos de produção de detergente, entre outros. A principal forma dissolvida inorgânica é o ortofosfato (PO_4^{3-}), cujas espécies são H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , FeHPO_4^+ e $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$; as concentrações de tais espécies variam com o pH, e entre os valores de 5,0 a 9,0 de tal parâmetro, predominam as espécies

$H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} (STUMM, MORGAN, 1979). A concentração de HPO_4^{2-} , por exemplo, pode ser obtida através da equação:

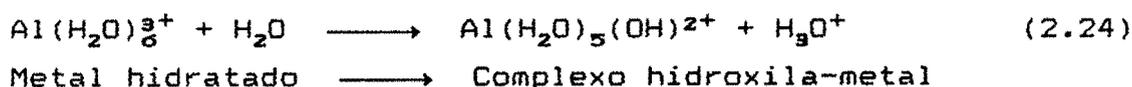
(2.23)

$$[HPO_4^{2-}] = C_{T,PO_4} \left(\frac{1}{([H^+]^2/K_{a,1}K_{a,2}) + ([H^+]/K_{a,2}) + 1 + (K_{a,3}/[H^+])} \right)$$

onde C_{T,PO_4} é a concentração total de ortofosfato, $K_{a,1}$, $K_{a,2}$, $K_{a,3}$ são as constantes de ionização do mesmo e $[H^+]$ a concentração do íon hidrogênio (SNOEYINK, JENKINS, 1980).

Já o fluoreto transforma-se num importante ligante quando o mesmo estiver presente em águas naturais onde as concentrações de alumínio são relativamente altas; nesta situação o fluoreto tem uma importante atuação sobre a especiação do alumínio (PLANKEY, PATTERSON, 1988).

O ligante água ao complexar-se com o metal livre, torna este metal hidratado; na sequência o metal hidratado reage novamente com a água, através de uma reação denominada de hidrólise. O resultado da hidrólise é a formação dos complexos hidroxila-metal, ou complexos hidrolizados, os quais são importantíssimos em águas naturais (CONNELL, MILLER, 1974). A reação abaixo ilustra tal fenômeno:



Convém ressaltar que geralmente a concentração do complexo hidrolizado aumenta com o pH, e também que todos os metais trivalentes e a maioria dos divalentes formam complexos hidrolizados num mesmo percentual, para valores de pH de águas naturais.

A presença de ligantes orgânicos no meio aquático influencia expressivamente as propriedades dos íons metálicos (BABICH, STOTZKY, 1983). Entre estes ligantes, pode-se citar substâncias naturais como as húmicas, os aminoácidos, as aminas (BORGMANN, 1983), os ácidos orgânicos (THOMAS ET AL., 1991) e substâncias sintéticas como o EDTA e o NTA (PAGENKOPF, 1978).

As substâncias húmicas dividem-se em ácidos húmicos, ácido fúlvicos e humina, e acredita-se que os ácidos fúlvicos compõem a parcela predominante. A habilidade das substâncias húmicas de complexar-se com massas apreciáveis de metais é indiscutível e tais complexos influenciam expressivamente a especiação dos metais, implicando em alterações no ecossistema aquático (SNOEYINK, JENKINS, 1980). As substâncias húmicas, por exemplo, ao complexarem-se com os metais interferem na produtividade biológica, uma vez que tais complexos influenciam disponibilidade de alguns micronutrientes (HANSEN et al., 1990), principalmente metais cofatores.

Os aminoácidos podem ser a arginina, o glutamina, o aspartina, a cisteína (BABICH, STOTZKY, 1983) e a glicina (BORGMANN, 1983).

Provenientes de ácidos orgânicos destacam-se o citrato, o succinato (BABICH, STOTZKY, 1981), o acetato, o oxalato (THOMAS et al., 1991) e o malonato (LOGREN, SJOBERG, 1989). Já a amina etilenediamina também é um importante ligante.

O EDTA (ETILENODIAMINATETRAACETATO) e o NTA (NITRILOTRIACETATO) são fortes agentes quelantes, uma vez que ambos possuem a capacidade de sequestrar metais de complexos mais fracos. O EDTA, por exemplo, pode ser usado para a determinação

da dureza da água, enquanto que o NTA, é usado para aumentar a eficácia de detergentes em águas de certa dureza (SNOEYINK, JENKINS, 1980).

2.4.3 Espécies centrais

As fontes de espécies centrais (metais) são naturais ou antropogênicas. Entre as fontes naturais, destacam-se como principais o desgaste químico de rochas e solos, assim como a decomposição de detritos de plantas e animais. Todavia, as chuvas e a precipitação seca igualmente contribuem com concentrações de metais para os corpos d'água (CONNELL, MILLER, 1984).

Fontes antropogênicas como vários tipos de esgoto, alterações da bacia de drenagem, precipitação úmida e seca, etc, também podem contribuir com parcelas significativas de concentrações de metais para ecossistemas aquáticos (WITTMANN, 1979 apud CONNELL, MILLER, 1984).

Entre as várias espécies centrais existentes podemos destacar macronutrientes como o cálcio (Ca^{2+}), o sódio (Na^{2+}), o potássio (K^+), o magnésio (Mg^{2+}) e os elementos-traço cobre (Cu^{2+}), zinco (Zn^{2+}), chumbo (Pb^{2+}), cromo (Cr^{3+}), alumínio (Al^{3+}), ferro (Fe^{3+}), mercúrio (Hg^{2+}), manganês (Mn^{2+}), entre outros. Os macronutrientes são importantíssimos para a produtividade de todo o ecossistema aquático, assim como alguns elementos-traço, entre eles os metais Fe, Zn, Mn, Cu, Cr, etc (ESTEVES, 1989). Além do aspecto nutricional, algumas espécies centrais influem em mecanismos referentes a turbidez (STEINBERG, KUHNEL, 1987) e a toxicidade (BORGMANN, 1983).

Águas naturais acidificadas pela chuva ácida demonstraram em seu corpo um aumento de concentração de alumínio (PLANKEY, PATTERSON, 1988). Por outro lado, a acidificação das águas naturais causa um aumento da transparência destas, fenômeno este que pode ser atribuído, tanto à precipitação de complexos alumínio-substâncias húmicas dissolvidas (substâncias estas detentoras de alta capacidade de absorção de ultra-violeta), assim como a partição (influenciada pelo alumínio) destas mesmas substâncias húmicas em partículas menores, as quais possuem um menor poder de absorção ultra-violeta. Está evidente então, a interferência do acréscimo da concentração de alumínio sobre o aumento da transparência (STEINBERG, KUHNEL, 1987).

Concentrações elevadas de Zn foram igualmente observadas em águas acidificadas (WHITE, DRISCOLL, 1987), porém não foi detectada nenhuma relação deste fenômeno com a variação da transparência, isto é, o aumento da concentração de zinco não causaria aumento da transparência (STEINBERG, KUHNEL, 1987).

Segundo GILL, BRULAND (1990), até 80% do mercúrio dissolvido total presentes em águas doces podem ser espécies organo-mercúrio, as quais geralmente são o metilmercúrio, o dimetilmercúrio e outros complexos orgânicos. Estes autores também observaram que a diminuição do pH aumenta a taxa de metilação do mercúrio, circunstância esta que pode explicar o fato de que maiores concentrações de metilmercúrio são encontradas em águas levemente alcalinas em relação às águas fortemente alcalinas; outra constatação foi que águas com maior transparência apresentavam menores concentrações de mercúrio suspenso.

Para valores de potencial redox e pH encontrados em águas naturais, as formas de cromo predominante são o trivalente (Cr^{3+}) e o hexavalente (Cr(VI)), onde a distribuição entre estas duas valências é função do potencial redox; grande parte da oxidação do Cr^{3+} se dá por óxidos de manganês, enquanto que a redução do Cr(VI) é através de compostos de Fe^{2+} e matéria orgânica (aminoácidos e substâncias húmicas). Todavia, as concentrações de cromo dissolvido são expressivamente controladas pelos minerais contendo Cr^{3+} , enquanto que minerais de Cr(VI) são muito raros na natureza (RICHARD, BOURG, 1991).

Em valores de pH variando de neutro para alcalino, o Cr^{3+} é removido da solução na precipitação; já em valores de pH de águas levemente ácidas, a remoção do Cr^{3+} ocorre pela adsorção (RICHARD, BOURG, 1991).

2.5 Toxicidade

2.5.1 Generalidades

Quando algum elemento-traço atinge um valor de concentração suficientemente elevado, o mesmo poderá causar toxicidade à comunidade aquática (ESTEVES, 1988). Entre os mais tóxicos figuram alumínio, mercúrio, cádmio, cobre, chumbo, níquel, cromo, zinco e ouro, os quais são conhecidos como metais pesados. Em relação aos fatores que influenciam a toxicidade dos metais, destacam-se a especiação, pH, potencial redox, composição iônica inorgânica, matéria orgânica, interações entre metais, e alguns fatores bióticos (BABICH, STOTZKY, 1983).

Quanto a definição das espécies metálicas que são tóxicas, BORGMANN (1983), coloca que tanto há informações referentes ao fato de apenas o metal livre ser tóxico, assim como informações

que consideram tóxicos o metal livre e alguns de seus complexos.

Já ALLEN et al. (1980), acreditam, em face dos resultados obtidos em seus experimentos realizados com algas, que a toxicidade está diretamente relacionada à concentração livre do metal e não à concentração total do mesmo. Além disso, experimentos com determinados ligantes orgânicos demonstram que a toxicidade é proporcional a concentração de metal livre, porém não descartam a possibilidade dos complexos serem tóxicos.

Todavia, na análise dos dados disponíveis, a maioria destes encaminha para a conclusão de que a toxicidade é função das concentrações livres, sendo os complexos pouco tóxicos (BORGMANN, 1983; THOMAS et al., 1991), com excesso de metais metilatos.

2.5.2 Influência da especiação sobre a toxicidade

Segundo BABICH (1983), a toxicidade varia com a especiação. No caso dos complexos, estes possuem a capacidade de reduzir as concentrações livres dos íons metálicos, influenciando na toxicidade destes últimos (JORGENSEN, JENSEN, 1989). Por exemplo, a formação dos complexos HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$, HgCl^+ , $\text{Hg}(\text{OH})^+$, HgCl_3^- e HgCl_4^{2-} , oriundas do cloreto de mercúrio em solução, altera a concentração de Hg^{2+} livre, influenciando vários processos ecotoxicológicos (BOUDOU, RIBEYRE, 1983); em relação ao Cr^{3+} , sua concentração livre é alterada quando tal íon forma complexos, onde os mais influentes no meio ambiente aquático são CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, vários orgânicos e poucos inorgânicos (RICHARD, BOURG, 1991). Outro exemplo da influência da especiação é o fato de que o íon Al^{3+} ao complexar-se com certos ligantes inorgânicos (OH^- e F^-) apresenta uma certa toxicidade para peixes, mas o mesmo metal não parece ser tóxico quando complexado com ligantes orgânicos (DRISCOLL et al., 1980); além disso, THOMAS et al. (1991),

colocam que a espécie $Al(H_2O)_6^{3+}$ é considerada a principal no controle da toxicidade do referido ion.

Quanto as espécies metálicas livres BABICH e STOTZKY (1983), salientam o fato que a toxicidade varia com a carga do ion; este é o caso do Cr(VI), por exemplo, o qual é mais tóxico para algumas formas vivas que o Cr^{3+} (BENOIT, 1976; MARTNUR et al., 1977; ROSS et al., 1981; AJMAZ et al., 1984 apud RICHARD, BOURG, 1991). Além disto, conforme já citado, o ion livre é mais tóxico que suas formas complexadas, fato que pode ser exemplificado pela citação de um experimento com lodo ativado, onde Cd^{2+} foi mais tóxico que $Cd(CN)_4^{2-}$, em concentrações equivalentes de Cd dissolvido (BABICH, STOTZKY, 1983).

2.5.3 Influência do pH sobre a toxicidade

A toxicidade varia com o pH, uma vez que alterações no pH alteram o metabolismo das células dos microorganismos, a especiação química de alguns metais e a extensão da complexação entre os ligantes e os metais. Um suposto mecanismo, através do qual a variação do pH afeta a toxicidade, é aquele onde ao aumentar-se o pH, reduz-se a concentração de H^+ livre; desta forma, na competição entre o ion H^+ e os ions metálicos por posições para a adsorção na célula predominam a ação dos ions metálicos, aumentando assim a toxicidade; tal assertiva é corroborada por experimentos com a alga Chlorella Pyrenoidosa, onde a toxicidade do Cu^{2+} foi maior a pH 8,0 que a pH 5,0 (NIELSEN et al., apud BORGMANN, 1983); por outro lado, alguns estudos com algas e peixes evidenciaram o fato de que o aumento do pH, entre outros fatores, causou um decréscimo da toxicidade, fato este que poderia ser consequência do aumento das concentrações dos complexos hidroxilas-metal implicando na diminuição da concentração do metal livre (RUETER et al., 1987).

Quanto ao zinco, observou-se que sua toxicidade aumentou com o aumento do pH em determinados experimentos. (PAGENKOPF, 1976; BRADLEY, SPRAGUE, 1983, apud BORGMANN, 1983).

2.5.4. Influência do potencial redox sobre a toxicidade

Os processos de redução interferem na toxicidade, tanto alterando a disponibilidade dos metais no meio, assim como alterando o número de oxidação dos mesmos.

2.5.5 Influência da composição iônica inorgânica sobre a toxicidade

Tanto a composição catiônica, quanto a composição aniônica de um ecossistema aquático, influenciam a toxicidade dos metais pesados.

O aumento da concentração dos cátions tende a reduzir a toxicidade através da competição entre estes e os metais pesados para serem assimilados pelos microorganismos; tal fenômeno ocorre principalmente com os metais livres (BABICH, STOTZKY, 1983); para exemplificar, pode-se citar o caso do ferro que reduz a toxicidade do Cd^{2+} para alguns microorganismos (HART et al., 1970 apud BABICH, STOTZKY, 1983) e do zinco que, quando em concentrações não letais, diminui a toxicidade do Ni^{2+} , Cu^{2+} (BRAEK et al., 1976 apud BABICH, STOTZKY, 1983) e Cd^{2+} (DUNLOP, CHAPMAN, 1981 apud BABICH, STOTZKY, 1983). Os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} dissolvidos, grandes responsáveis pela dureza da água, ao terem suas concentrações acrescidas, diminuem a toxicidade via competição (BABICH, STOTZKY, 1983); por exemplo, a toxicidade do zinco para peixes é maior em água "mole" que em água dura (MOUNT, 1986; PICKERING, HENDERSON, 1986 apud BORGMANN, 1983); o aumento do Ca^{2+} dissolvido reduz a toxicidade do Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+}

e o aumento do Mg^{2+} dissolvido reduz a toxicidade do Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} conforme experimentos realizados com microorganismos (BABICH, STOTZKY, 1983). Fortalecendo estas afirmações, BORGMANN (1983), afirma que a toxicidade do Cu^{2+} decresce com o aumento da dureza.

A composição aniônica inorgânica apresenta os anions Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- e PO_4^{3-} como os principais influentes na especiação e concentração dos metais, e conseqüentemente na toxicidade destes (BABICH, STOTZKY, 1983).

O metal Cd^{2+} é facilmente complexado pelo Cl^- , fato este que afeta a toxicidade deste metal, uma vez que há muitas informações indicando que complexos onde o Cl^- é o ligante, não são tóxicos (BORGMANN, 1983).

O anion carbonato, também responsável pela dureza, influencia a toxicidade dos metais; a maioria dos experimentos indicam que os complexos carbonato não são tóxicos. A razão de tal influência seria pelo fato que o aumento da concentração de CO_3^{2-} aumenta a concentração complexada do metal, diminuindo a concentração livre do mesmo (BABICH, STOTZKY, 1983).

Quanto ao anion PO_4^{3-} , percebeu-se que o aumento de sua concentração causa redução da toxicidade do zinco e do chumbo, conforme experimentos citados por BABICH, STOTZKY (1983).

Em relação aos complexos hidroxila-metal, BORGAMNN (1983) salienta a dificuldade em determinar se estes são tóxicos; sugere o mesmo autor, que é preferível desconsiderar a provável toxicidade destes complexos, mas estudá-la através das variações das concentrações livres dos metais em função das variações do pH; porém os autores SJOBERG, LOVGREN (1988); PLANKEY, PATTERSON, (1987) e THOMAS et al. (1991) citam situações onde os complexos

hidrolizados de cobre e alumínio são tóxicos.

No caso dos complexos alumínio-fluoreto, os mesmos são tóxicos para peixes (PLANKEY, PATTERSON, 1988).

2.5.6 Influência da matéria orgânica

A toxicidade e a disponibilidade dos metais é muito influenciada pela matéria orgânica; esta, tanto natural como sintética, age como quelante reduzindo assim a toxicidade, uma vez que metais complexados com matéria orgânica são menos tóxicos que os metais livres (BABICH, STOTZKY, 1983).

Segundo RUETER et al. (1987), o aumento da concentração do ácido húmico causou um decréscimo na toxicidade do cobre, o que provavelmente foi devido ao aumento da concentração complexada e a diminuição da concentração livre do metal. Já DRISCOLL et al. (1980); JOHNSON et al. (1984) apud PLANKEY, PATTERSON (1987) não detectaram toxicidade nos complexos alumínio-substâncias húmicas e ALLEN et al. (1980) observaram, através de experimentos, que o EDTA e o NTA reduziram a toxicidade do zinco para algas.

2.5.7 Interações entre os metais

A toxicidade pode resultar não apenas da atuação de um metal, mas também das interações entre vários deles, sendo que estas interações podem ser o produto da competição entre metais, seja por posições na superfície da célula, seja por posições no interior da mesma (RUETER et al., 1987).

Estas interações podem ser antagônicas, sinérgicas ou aditivas. Nas interações antagônicas, um metal tende a reduzir a toxicidade de um outro enquanto que, nas interações sinérgicas,

um metal pode realçar a toxicidade de um outro metal ; já as interações aditivas são apenas o reflexo do somatório das toxicidades individuais de cada metal. Não obstante, é importante ressaltar que uma mesma combinação entre metais pode causar os três tipos de interações, e que estas interações dependem das concentrações de cada metal e da sequência de atuação dos mesmos (BABICH, STOTZKY, 1983).

Discorrendo sobre algumas interações, vale citar o experimento desenvolvido por RUETER et al.(1987), onde num meio aquoso bem definido, o aumento da concentração do Al^{3+} causou indiretamente um aumento na toxicidade para a alga Scenedesmus. Tal fenômeno ocorreu em função da competição entre os íons Al^{3+} e Cu^{2+} por ligantes orgânicos, uma vez que o acréscimo da concentração de Al^{3+} causou:

- a) aumento das concentrações dos complexos organo-alumínio;
- b) diminuição das concentrações dos complexos organo-cobre e os consequentes aumentos da concentração de cobre livre e da toxicidade.

Já em experimentos envolvendo o cádmio e o zinco, constatou-se efeitos sinérgicos sobre a alga Hormidium rivulare (SKY, WHITTON, 1977 apud BABICH, STOTZKY, 1983) e efeitos antagônicos sobre a alga Chlorella vulgaris (GIPPS, BIRD, 1978 apud BABICH, STOTZKY, 1983), fatos estes que salientam as diferentes interações causadas pelo mesmo par de metais (BABICH, STOTZKY, 1983).

2.6 Modelos de equilíbrio químico

2.6.1 Estrutura

A definição do equilíbrio entre as diferentes fases e a determinação das atividades dos vários reagentes especificados para a simulação são premissas na estruturação de um modelo (PAGENKOPF, 1978).

SNOEYINK, JENKINS (1980) são mais específicos. Sugerem eles que em princípio sejam determinadas as concentrações totais de todos os reagentes; posteriormente, estabelece-se todas as espécies a serem simuladas e, finalmente, estrutura-se as equações de equilíbrio, balanço de cargas e balanço de massas.

2.6.2 Aplicações e modelos

Entre as diferentes aplicações dos modelos de especiação química, pode-se citar:

a) Interpretação dos efeitos biológicos dos metais através do cálculo das concentrações das diversas espécies dos mesmos. ALEN et al. (1980) por exemplo, citaram experimentos onde as taxas de crescimento de algas correlacionaram-se expressivamente com as concentrações livres de zinco, estas calculadas para várias concentrações de cada ligante utilizado nos experimentos.

b) Estudo das relações existentes entre um determinado metal e as demais substâncias presentes na solução (CAMUSSO, TARTARI, 1991).

c) Auxílio na interpretação das interações existentes entre a especiação química e os fenômenos ocorrentes nos ecossistemas aquáticos (STUMM, 1985).

A seguir apresentam-se os principais modelos encontrados na literatura.

a) DISORTA

Foi desenvolvido para averiguar o comportamento do cobre em meio a outras substâncias. As concentrações totais analíticas dos ligantes e as constantes de estabilidade dos complexos são dados necessários para as simulações. (CAMUSSO, TARTARI, 1991).

b) MICROQL

Estima as concentrações no equilíbrio químico e está escrito em Basic. Igualmente requer dados de concentração analítica total de cada componente, assim como as constantes de estabilidade (WESTALL, 1986 apud CAMUSSO, TARTARI, 1991).

c) MINEQL

Estima a especiação química de substâncias dissolvidas (WESTALL, 1976 apud RUETER et al., 1987).

d) HALTAFALL

Calcula o equilíbrio químico considerando as três fases. Os valores de concentrações dos reagentes, pressões parciais e constantes de estabilidade são necessários para acessar o programa. Está escrito em Algol (SILLÉN et al., 1967).

e) EQUIL

Calcula as concentrações de equilíbrio dos reagentes e das espécies através do método da constante de estabilidade, utilizando o método Newton-Raphson modificado. Os dados de entrada são o número de componentes, o número de complexos, a constante de estabilidade e a concentração total de cada componente. Este programa também apresenta um dispositivo que possibilita a correção dos coeficientes de atividade em função da variação da força iônica. Está escrito em Fortran (TING PO I, NANCOLLAS, 1972).

f) REDEQL

Baseia-se no método Newton-Raphson e necessita dos valores das constantes de estabilidade e de concentrações totais analíticas dos metais e ligantes. O equilíbrio químico é calculado considerando as três fases. Está escrito em Fortran (MORGAN, MOREL, 1972).

g) ADSORP

Calcula o equilíbrio entre os metais livres, os complexos dissolvidos e os complexos adsorvidos em determinadas superfícies; trata-se de um programa eficiente e de fácil uso, estando escrito em Basic (MOUVET, BOURG, 1983).

h) DISDI

Programa que calcula as concentrações de equilíbrio porém para um sistema contendo no máximo um metal e dois ligantes; está escrito em Fortran IV. Requer dados de concentrações analíticas dos componentes, as constantes de estabilidade e o pH

inicial(MIGGIORE et al., 1975).

i) FORTAN ICT

Este modelo estima as concentrações de equilíbrio dos metais e seus complexos e considera prováveis incertezas nos valores das constantes de estabilidade. (CUME, 1973).

j) COMICS

Calcula o equilíbrio químico na fase aquosa para no máximo 200 espécies. Os dados de entrada necessários são as concentrações totais analíticas dos reagentes, o pH da solução e as constantes de estabilidade (PERRIN, SAYCE, 1967 apud PAGENKOPF, 1978).

l) SOLMNEQ

Permite a simulação através da variação dos parâmetros pH, potencial redox e temperatura quando no cálculo das concentrações de equilíbrio de um sistema. Tal programa admite no máximo 162 espécies aquosas e 158 espécies sólidas (KHARAKA, BARNES, 1973 apud PAGENKOPF, 1978).

m) WATEQ

Calcula a distribuição das espécies no equilíbrio químico, admitindo como variáveis o pH, o potencial redox e a temperatura (TRUEDELL, JONES, 1973 apud PAGENKOPF, 1978).

n) COMPLEX

Calcula as concentrações das espécies na fase aquosa.

Necessita de dados de concentração total analítica de cada reagente, constantes de estabilidade e pH da solução. Resolveu o problema apresentado pelo programa COMICS, uma vez que este nem sempre converge. Está escrito em Fortran (GINZBURG, 1976).

o) FITEQL

Trata-se de um modelo na mesma linha do Redeql e Mineql, porém mais sofisticado. O mesmo calcula as concentrações de equilíbrio de um sistema aquático contendo vários componentes e também calcula as concentrações de algumas espécies cujas constantes de estabilidade sejam desconhecidas. (MOUVET, BOURG, 1983).

p) SOLGASWATER

Calcula as concentrações das espécies, estejam as concentrações dos reagentes, necessárias para as simulações, em nível experimental ou natural. Os valores das constantes de estabilidade também são necessárias nas simulações (LÖVGREN, SJÖBERG, 1988)

Para o desenvolvimento deste trabalho escolheu-se, entre os modelos acima apresentados, o Complex. Tal modelo trabalha apenas na fase aquosa, que é o caso do trabalho em questão; além disto, o Complex apresenta um sistema mais eficiente de convergência, facilitando em muito as simulações.

3 - METODOLOGIA

3.1 Introdução

Inicialmente, procurou-se fazer um estudo amplo a respeito do reservatório da Lomba do Sabão; na sequência, foi estabelecido um calendário para as coletas, juntamente com o número de pontos de coleta, assim como a distribuição destes ao longo do reservatório. Iniciaram-se então as coletas, e conforme estas eram concluídas, as análises laboratoriais ocorriam com a finalidade de obter-se os dados necessários.

Paralelamente ao trabalho descrito acima, alguns modelos foram estudados e, entre estes, foi escolhido o programa computacional COMPLEX, o qual simula apenas na fase aquosa. Não obstante, modificações foram feitas neste programa no sentido de ampliar qualitativamente seus resultados.

Finalmente, obtidos os dados, um tratamento estatístico foi desenvolvido sobre estes para adequá-los convenientemente às simulações necessárias a condução do trabalho.

3.2 O reservatório da Lomba do Sabão

Na localidade denominada Lomba do Sabão, situada na divisa entre Viamão e Porto Alegre, encontra-se um reservatório que abastece uma pequena parcela da população de Porto Alegre (CESB-DMAE, 1986). As águas pluviais e os arroios Vitorino, Taquara, Dilúvio, Pequeno, Sem Nome e Casa Velha são formadores deste reservatório, conforme observa-se na figura 3.1 (CESB-DMAE, 1990).

Os dados relativos as características morfométricas do

reservatório encontram-se na tabela 3.1. Na tabela 3.4 constam as profundidades medidas para os pontos de coleta em condições normais de níveis.

Tabela 3.1 - Características morfométricas do reservatório da Lomba do Sabão.

Área da Bacia (Km ²)	15,6700 *
Área Inundada de Cheia (Km ²)	0,6901 **
Volume de Cheia (Km ³)	0,0032 **
Área Inundada Normal (Km ²)	0,5740 **
Volume Normal (Km ³)	0,0019 **
Profundidade Máxima (m)	10,00 *
Profundidade Equivalente (m)	3,31 **
Altitude (m)	Nível do Mar

* CESB-DMAE, 1986

** Batimetria (Setor Hidrometria-IPH, 1990)

A bacia de contribuição à barragem é dividida naturalmente em seis sub-bacias, as quais são: sub-bacia do arroio Vitorino, sub-bacia do arroio Taquara, sub-bacia do arroio Dilúvio, sub-bacia do arroio Pequeno, sub-bacia do arroio Casa Velha e sub-bacia do arroio Sem Nome. Em todas sub-bacias existem domicílios com fossa séptica e sumidouro, mas há domicílios que lançam seus esgotos em valetas, no solo ou diretamente no arroio mais próximo. Quanto ao lixo urbano, o mesmo é coletado regularmente em todas sub-bacias, mas também há casos em que o lixo é queimado, enterrado ou lançado nos arroios (CESB-DMAE, 1990).

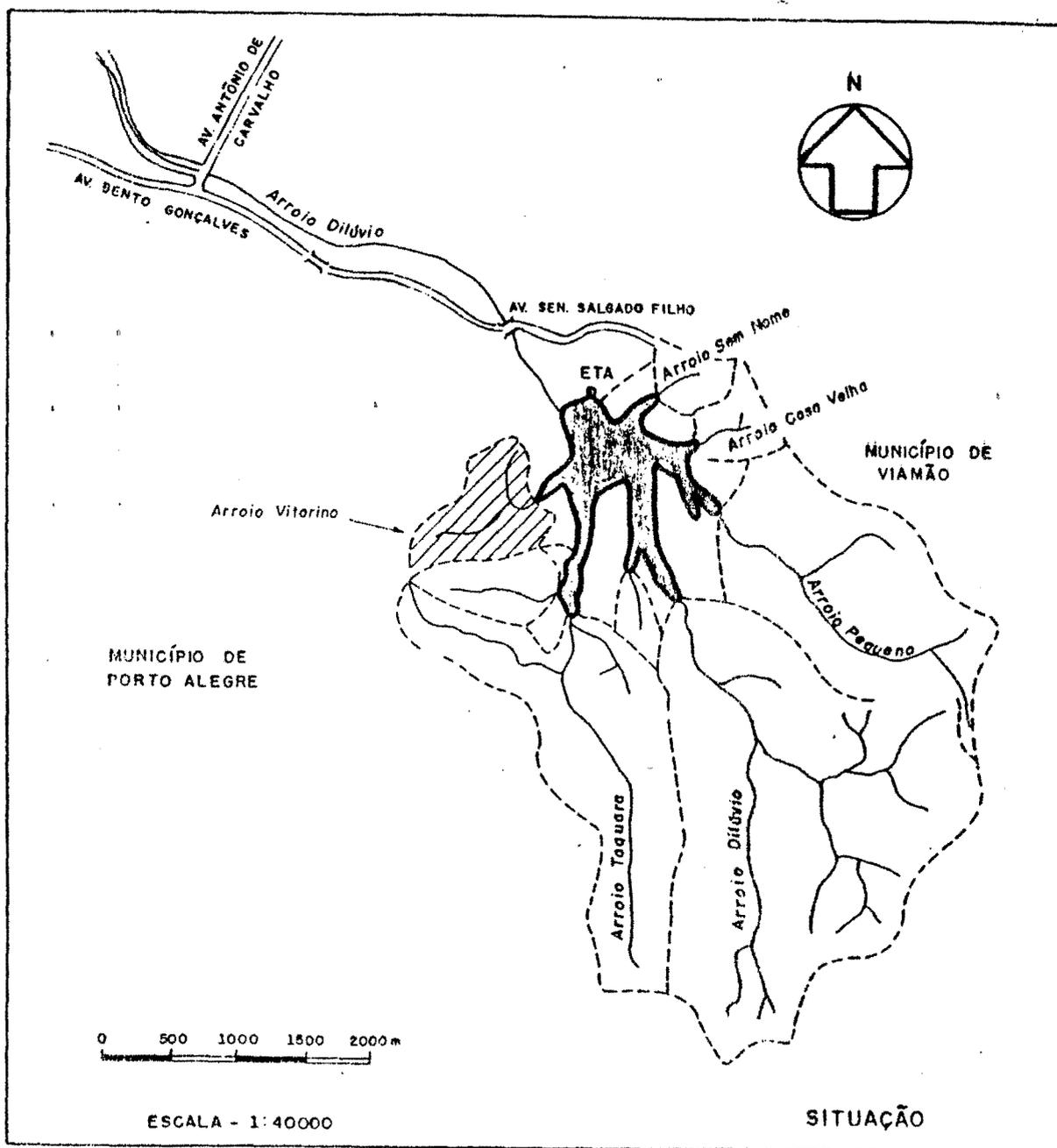


FIGURA 3.1— Mapa geral da bacia da Lomba do Sabão (CESB - DMAE, 1990)

O tipo de solo encontrado na bacia é o Latosolo Vermelho Escuro Distrófico de textura média, de acordo com a unidade de mapeamento de Cruz Alta. O cálcio, que possui concentrações levemente superiores ao magnésio, é o ion predominante; já a matéria orgânica, o potássio e o fósforo disponível encontram-se em baixas concentrações. Trata-se de um solo bastante ácido (pH = 5,2) e erosivo.

Quanto ao regime de chuvas da região, o mesmo influencia significativamente o nível das águas do reservatório (CESB-DMAE, 1986). A tabela 3.2 contém os valores de precipitações mensais normais para Porto Alegre, de acordo com os boletins de 1980 a 1989 do Departamento de Pesquisa da Secretaria de Agricultura do Estado do Rio Grande do Sul. A qualidade média da água destas chuvas encontra-se na tabela 3.3, conforme DE LUCA et al.(1990).

Tabela 3.2 - Precipitações mensais normais para Porto Alegre

Meses	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
Precipitação (mm)	102	89	93	118	125	130	123	134	123	101	92	92

(Depto.de Pesq.da Secr.de Agricultura do RS,1980 a 1989).

Tabela 3.3 - Qualidade das águas da chuva para a região de Porto Alegre (DE LUCA et al., 1990).

Parâmetros	Concentrações médias (mg/l)
Amônia	1,80
Cloretos	4,20
Nitrato	0,95
Sulfato	6,00
Ferro	0,65
pH	5,50
Cálcio	0,95
Magnésio	0,81
Potássio	0,66
Cádmio	0,02
Chumbo	0,06
Cobre	0,01
Zinco	0,01

3.3 Coletas e análises

As coletas de amostras de água foram realizadas ao longo do período 2º semestre de 1990 e 1º semestre de 1991 (no intuito de simplificar, este período será sempre denominado período 90/91), precisamente nas datas 30/07/90, 25/10/90, 17/12/90, 12/04/91 e 12/06/91. Em cada data, efetuaram-se amostragens em cinco pontos convenientemente distribuídos no lago, conforme pode ser visualizado na figura 3.2. Todas as amostragens foram superficiais, com exceção da coleta do dia 17/12/90, na qual executou-se amostragem composta para os pontos P4 e P5. Tal atitude deveu-se ao fato destes pontos serem de maiores profundidades e por tratar-se de coleta de verão, época onde poderia ocorrer estratificação térmica.

As análises das amostras para a obtenção dos dados referentes aos diversos parâmetros físico-químicos de interesse ficaram ao encargo do Laboratório de Saneamento do IPH e do Laboratório do Centro de Ecologia do Instituto de Biociências. Este último deteve-se apenas na análise dos metais manganês, mercúrio, selênio e alumínio. Ambos laboratórios seguiram as recomendações do STANDARD METHODS, 17ª edição, 1989. Algumas análises foram realizadas no laboratório do CESB-DMAE e no laboratório de Solos da Agronomia.

Tabela 3.4 - Profundidades nos pontos de coleta em cota de inundação normal (Lab.de Saneamento-IPH, 1990).

Ponto	Profundidade(m)
P1	4,27
P2	5,05
P3	3,80
P4	7,10
P5	8,23



FIGURA 3.2 — Localização dos pontos de amostragem na Represa Lomba do Sabão

3.4 O programa Complex

Considerando que uma das idéias centrais deste trabalho é a avaliação qualitativa e quantitativa de metais complexados, surge o COMPLEX como um programa adequado para tal avaliação, uma vez que o mesmo é específico para trabalhar na fase aquosa.

Este programa foi desenvolvido por GINZBURG (1976) e será descrito a seguir no que se refere a entrada de dados, estrutura equacional e saída dos resultados.

3.4.1 Descrição do programa

a) Entrada de dados

Os dados necessários para a execução do programa são os seguintes, sendo i representativo do reagente, e j do complexo:

- número de reagentes (M), onde estão inclusos o número de ligantes e o número de metais;
- número de complexos (N);
- o nome de cada reagente para futura impressão na lista de respostas. A tabela 3.5 especifica os reagentes que foram considerados nas simulações;
- a concentração dissolvida observada ($ATOTG_i$) do reagente i ; *(ATOTG_i) em mg/l*
- coeficiente estequiométrico (BK_i) utilizado para o reagente i ;
- o logaritmo da constante de estabilidade global (E_j) do complexo j ;
- número de unidades (MA_{ij}) do reagente i no complexo j ;
- número de hidroxilas (MOH_j) no complexo j ;
- número de protons (MH_j) no complexo j ;
- o pH da solução.

b) Estrutura equacional

A estrutura do equacionamento do COMPLEX obedece a um processo iterativo, onde as principais equações são as seguintes, sendo K um índice indicador da K-ésima iteração:

$$I . [C_j^K] = \beta_j \prod_{i=1}^M [A_i^K]^{m_{ij}} \quad (j=1, \dots, N) \quad (3.1)$$

sendo:

- $[C_j^K]$, a concentração do complexo j na K-ésima iteração;
- β_j , a constante de estabilidade global condicional do complexo j
- $[A_i^K]$, a concentração livre do reagente i na K-ésima iteração;
- m_{ij} , o coeficiente estequiométrico do reagente i no complexo j;
- M, o número de reagentes do complexo j.

é oportuno salientar que β_j é calculado pelo próprio programa, através do valor de entrada do E_j (logaritmo da constante de estabilidade global do complexo j).

$$II . [ACALC_i^K] = [A_i^K] + \sum_{j=1}^N m_{ij} . [C_j^K] \quad (i=1, \dots, M) \quad (3.2)$$

sendo:

- $ACALC_i^K$, o somatório das concentrações livre e complexada do reagente i;
- N, o número de complexos.

$$III . [A_i^{K+1}] = [A_i^K] . \left[\frac{ATOT_i}{ACALC_i^K} \right]^{1/BK_i} \quad (3.3)$$

sendo :

- $[A_i^{K+1}]$, concentração livre do reagente i na K-ésima + 1 iteração
- BK_i , coeficiente estequiométrico do reagente i.

Esta é a equação chave do processo iterativo. O valor de

$[ATOT_i]$ é considerado como a primeira aproximação ($K=1$) de $[A_i]$; não obstante quando $[ACALC_i^K]$ for suficientemente próximo de $[ATOT_i]$, $[A_i^{K+1}]$ será aceitavelmente próxima a $[A_i^K]$, e o processo iterativo ter-se-á finalizado. O coeficiente estequiométrico (BK_i) foi admitido ser igual a 1,0 para todos reagentes, uma vez que este valor conduz à um menor número de iterações. Quaisquer outros valores de BK_i para os reagentes, desde que inteiro e positivo, não alterará a resposta final do programa, mas sim aumentará o número de iterações. A figura 3.3 apresenta o fluxograma do processo iterativo do programa Complex.

c) Saída dos resultados

Finalizado o processo iterativo, isto é, sendo o módulo de $([ACALC_i^K] - [ATOT_i])$ menor ou igual ao erro estipulado pelo próprio programa, ter-se-á como resultado as concentrações livres de equilíbrio de cada reagente $[A_i^{K+1}]$, e de cada complexo, $[C_j^{K+1}]$, ambas em mol; a tabela 3.6 contém todos os complexos considerados nas simulações, assim como suas respectivas constantes de estabilidade global.

Tabela 3.5 - Reagentes utilizados nas simulações.

Metais	Ligantes Inorgânicos	Ligantes Orgânicos
1- Cromo	13- Fluoreto	22- Glicina
2- Ferro	14- Cloreto	23- EDTA
3- Mercúrio	15- Sulfato	24- Acetato
4- Magnésio	16- Amônia	25- Oxalato
5- Potássio	17- Nitrato	26- Citrato
6- Cálcio	18- Bicarbonato	27- Etilenediamina
7- Sódio	19- Carbonato	28- Ácido Húmico
8- Cobre	20- Fosfato Mono Hidrog.	29- Ácido Fúlvico
9- Chumbo	21- Sílica	30- Tartarato
10- Zinco		
11- Alumínio		
12- Manganês		

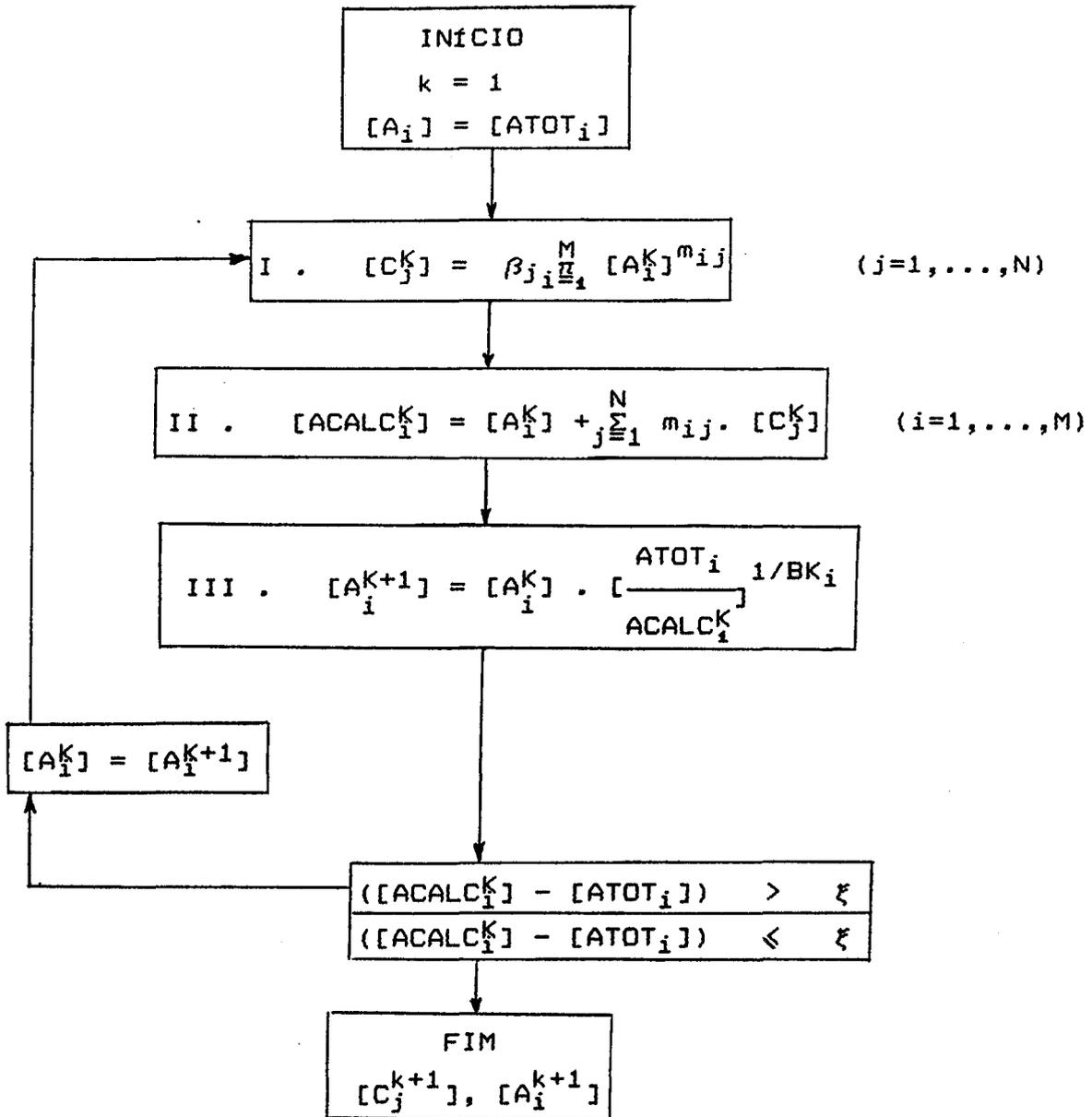


Figura 3.3: Fluxograma do Processo Iterativo do Complex

Tabela 3.6-Reações de complexação e suas respectivas constantes de estabilidade global com a temperatura de obtenção.

	Reação	Complexo	Log K	T(°)	Ref*
1	$Cr^{3+}+OH^{-}$	$Cr(OH)^{2+}$	9,99	25	53
2	$Cr^{3+}+2OH^{-}$	$Cr(OH)_2^{+}$	19,2	-	25
3	$Cr^{3+}+4OH^{-}$	$Cr(OH)_4^{-}$	33,2	-	53
4	$Cr^{3+}+F^{-}$	CrF^{2+}	4,41	25	53
5	$Cr^{3+}+2F^{-}$	CrF_2^{+}	7,81	25	53
6	$Cr^{3+}+3F^{-}$	CrF_3	10,29	25	53
7	$Cr^{3+}+2Cl^{-}$	$CrCl_2^{+}$	1,90	Room	53
8	$Fe^{3+}+OH^{-}$	$FeOH^{2+}$	11,81	25	53
9	$Fe^{3+}+2OH^{-}$	$Fe(OH)_2^{+}$	21,69	25	53
10	$2Fe^{3+}+2OH^{-}$	$Fe_2(OH)_2^{4+}$	25,10	25	53
11	$Fe^{3+}+4OH^{-}$	$Fe(OH)_4^{-}$	35,30	25	53
12	$Fe^{3+}+3OH^{-}$	$Fe(OH)_3$	30,67	-	32
13	$Fe^{3+}+SO_4^{2-}$	$FeSO_4^{+}$	4,17	18	53
14	$Fe^{3+}+2SO_4^{2-}$	$Fe(SO_4)_2^{-}$	2,98	28	53
15	$Fe^{3+}+F^{-}$	FeF^{2+}	5,28	25	53
16	$Fe^{3+}+2F^{-}$	FeF_2^{+}	9,30	25	53
17	$Fe^{3+}+3F^{-}$	FeF_3	12,06	25	53
18	$Fe^{3+}+Cl^{-}$	$FeCl^{2+}$	1,48	25	53
19	$Fe^{3+}+2Cl^{-}$	$FeCl_2^{+}$	2,13	25	53
20	$Fe^{3+}+3Cl^{-}$	$FeCl_3$	1,13	25	53
21	$Hg^{2+}+NH_3$	$HgNH_3^{2+}$	8,8	22	53
22	$Hg^{2+}+2NH_3$	$Hg(NH_3)_2^{2+}$	17,50	22	53
23	$Hg^{2+}+3NH_3$	$Hg(NH_3)_3^{2+}$	18,50	22	53
24	$Hg^{2+}+4NH_3^{2+}$	$Hg(NH_3)_4^{2+}$	19,28	22	53
25	$Hg^{2+}+OH^{-}$	$HgOH^{+}$	10,30	25	53
26	$Hg^{2+}+(OH^{-})_2$	$Hg(OH)_2$	21,70	25	53
27	$Hg_2^{2+}+(OH^{-})$	Hg_2OH^{3+}	9,0	-	32
28	$Hg^{2+}+2Cl^{-}$	$HgCl^{+}$	5,27	25	53
29	$Hg^{2+}+2Cl^{-}$	$HgCl_2$	12,78	25	53
30	$Hg^{2+}+3Cl^{-}$	$HgCl_3^{-}$	13,92	25	53
31	$Hg^{2+}+4Cl^{-}$	$HgCl_4^{2-}$	14,92	25	53

Continuação tabela 3.6

	Reação	Complexo	Log K	T(°C)	Ref*
32	$Mg^{2+} + NH_3$	$MgNH_3^{2+}$	0,23	22	53
33	$Mg^{2+} + 2NH_3$	$Mg(NH_3)_2^{2+}$	0,08	22	53
34	$Mg^{2+} + 3NH_3$	$Mg(NH_3)_3^{2+}$	-0,34	22	53
35	$Mg^{2+} + 4NH_3$	$Mg(NH_3)_4^{2+}$	-1,04	22	53
36	$Mg^{2+} + 5NH_3$	$Mg(NH_3)_5^{2+}$	-1,99	22	53
37	$Mg^{2+} + 6NH_3$	$Mg(NH_3)_6^{2+}$	-3,29	22	53
38	$Mg^{2+} + OH^-$	$MgOH^+$	2,58	25	53
39	$Mg^{2+} + NO_3^-$	$MgNO_3^+$	0,00	25	53
40	$Mg^{2+} + SO_4^{2-}$	$MgSO_4$	2,35	25	53
41	$Mg^{2+} + F^-$	MgF^+	1,30	25	53
42	$Mg^{2+} + HCO_3^-$	$MgHCO_3^+$	1,16	-	43
43	$Mg^{2+} + CO_3^{2-}$	$MgCO_3$	3,4	-	43
44	$K^+ + SO_4^{2-}$	KSO_4^-	0,96	25	53
45	$Ca^{2+} + OH^-$	$CaOH^+$	1,30	25	53
46	$Ca^{2+} + HCO_3^-$	$CaHCO_3^-$	1,26	-	43
47	$Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	$CaSO_4$	2,31	25	53
48	$Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	$CaCO_3$	3,20	-	43
49	$Ca^{2+} + NO_3^-$	$CaNO_3^+$	0,28	25	53
50	$Na^+ + OH^-$	$NaOH$	-0,48	25	53
51	$Na^+ + SO_4^{2-}$	$NaSO_4^-$	0,72	25	53
52	$Na^+ + HCO_3^-$	$NaHCO_3$	-0,25	-	43
53	$Na^+ + CO_3^{2-}$	$NaCO_3^-$	1,27	-	43
54	$Cu^{2+} + NH_3$	$CuNH_3^{2+}$	4,15	30	53
55	$Cu^{2+} + 2(NH_3)$	$Cu(NH_3)_2^{2+}$	7,65	30	53
56	$Cu^{2+} + 3NH_3$	$Cu(NH_3)_3^{2+}$	10,54	30	53
57	$Cu^{2+} + 4NH_3$	$Cu(NH_3)_4^{2+}$	12,67	30	53
58	$Cu^{2+} + OH^-$	$CuOH^+$	6,47	25	53
59	$Cu^{2+} + 4OH^-$	$Cu(OH)_4^{2-}$	16,12	Room	53
60	$Cu^{2+} + 3OH^-$	$Cu(OH)_3^-$	15,20	-	25
61	$Cu^{2+} + 2OH^-$	$Cu(OH)_2$	13,18	-	32
62	$Cu^{2+} + SO_4^{2-}$	$CuSO_4$	2,35	25	53

Continuação tabela 3.6

	Reação	Complexo	Log K	T(°C)	Ref*
63	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^-$	CuCl^+	0,11	25,2	53
64	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	CuCl_2	-0,52	25,2	53
65	$\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	CuCO_3	6,8	-	25
66	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	10,0	-	25
67	$\text{Cu}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	$\text{CuCO}_3 + \text{H}^+$	-3,6	-	25
68	$\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^-$	PbOH^+	6,22	18	53
69	$2\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^-$	PbOH^{3+}	12,49	25	53
70	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	10,85	-	32
71	$\text{Pb}^{2+} + 3\text{OH}^-$	$\text{Pb}(\text{OH})_3^-$	14,58	-	32
72	$\text{Pb}^{2+} + \text{NO}_3^-$	PbNO_3^+	0,48	25	53
73	$\text{Pb}^{2+} + \text{Cl}^-$	PbCl^+	1,64	25	53
74	$\text{Pb}^{2+} + 3\text{Cl}^-$	PbCl_3^-	1,85	25	53
75	$\text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	PbCO_3	7,4	-	25
76	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	PbCl_2	1,8	-	25
77	$\text{Pb}^{2+} + 6\text{Cl}^-$	PbCl_6^{4-}	3,0	-	25
78	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	$\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	9,9	-	25
79	$\text{Zn}^{2+} + \text{NH}_3$	ZnNH_3^{2+}	2,37	30	53
80	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3$	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	4,81	30	53
81	$\text{Zn}^{2+} + 3\text{NH}_3$	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	7,31	30	53
82	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	9,46	30	53
83	$\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$	ZnOH^+	4,40	25	53
84	$\text{Zn}^{2+} + 3\text{OH}^-$	$\text{Zn}(\text{OH})_3^-$	14,37	Room	53
85	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	15,44	25	53
86	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	11,2	-	32
87	$\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	ZnSO_4	2,31	25	53
88	$\text{Zn}^{2+} + \text{Cl}^-$	ZnCl^+	0,40	-	30
89	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	ZnCl_2	0,61	-	30
90	$\text{Zn}^{2+} + 3\text{Cl}^-$	ZnCl_3^-	0,15	25	53
91	$\text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$	AlOH^{2+}	8,86	25	53
92	$\text{Al}^{3+} + \text{F}^-$	AlF^{2+}	6,13	25	53
93	$\text{Al}^{3+} + 2\text{F}^-$	AlF_2^+	11,15	25	53

Continuação tabela 3.6

	Reação	Complexo	Log K	T(°C)	Ref.*
94	$Al^{3+} + 3F^{-}$	AlF_3	15,00	25	53
95	$Al^{3+} + 4F^{-}$	AlF_4^{-}	17,75	25	53
96	$Al^{3+} + 5F^{-}$	AlF_5^{2-}	19,37	25	53
97	$Al^{3+} + 6F^{-}$	AlF_6^{3-}	19,84	25	53
98	$Al^{3+} + 4OH^{-}$	$Al(OH)_4^{-}$	33,03	-	32
99	$Mn^{2+} + NH_3$	$MnNH_3^{2+}$	0,80	20-30	53
100	$Mn^{2+} + 2NH_3$	$Mn(NH_3)_2^{2+}$	1,30	20-30	53
101	$Mn^{2+} + OH^{-}$	$MnOH^{+}$	3,30	30	53
102	$Mn^{2+} + SO_4^{2-}$	$MnSO_4$	2,28	25	53
103	$Mn^{2+} + Cl^{-}$	$MnCl^{+}$	1,1	-	25
104	$Mn^{2+} + 2Cl^{-}$	$MnCl_2$	1,5	-	25
105	$Mn^{2+} + 3Cl^{-}$	$MnCl_3^{-}$	1,1	-	25
106	$Mn^{2+} + HCO_3^{-}$	$MnHCO_3^{+}$	1,8	-	25
107	$4Pb^{2+} + 4H_2O$	$Pb_4(OH)_4^{4+} + 4H^{+}$	19,9	-	43
108	$3Pb^{2+} + 4H_2O$	$Pb_3(OH)_3^{3+} + 4H^{+}$	23,2	-	43
109	$6Pb^{2+} + 8H_2O$	$Pb_6(OH)_6^{6+} + 8H^{+}$	42,7	-	43
110	$Zn^{2+} + CO_3^{2-}$	$ZnCO_3$	5,0	-	32
111	$Pb^{2+} + SO_4^{2-}$	$PbSO_4$	2,7	-	32
112	$Cu^{2+} + 3Cl^{-}$	$CuCl_3^{-}$	-2,2	-	30
113	$Cu^{2+} + 4Cl^{-}$	$CuCl_4^{2-}$	-4,4	-	30
114	$Pb^{2+} + 4Cl^{-}$	$PbCl_4^{2-}$	1,38	-	30
115	$Zn^{2+} + HCO_3^{-}$	$ZnHCO_3^{+}$	1,90	-	30
116	$Zn^{2+} + 4Cl^{-}$	$Zn(Cl)_4^{2-}$	0,20	-	30
117	$Al^{3+} + SO_4^{2-}$	$AlSO_4^{+}$	3,20	25	52
118	$Al^{3+} + 2SO_4^{2-}$	$Al(SO_4)_2^{-}$	5,11	25	52
119	$Na^{+} + HPO_4^{2-}$	$NaHPO_4^{-}$	0,6	25	43
120	$Mg^{2+} + HPO_4^{2-}$	$MgHPO_4$	2,5	25	43
121	$Ca^{2+} + HPO_4^{2-}$	$CaHPO_4$	2,2	25	43
122	$Mn^{2+} + HPO_4^{2-}$	$MnHPO_4$	2,6	25	43
123	$Fe^{3+} + HPO_4^{2-}$	$FeHPO_4^{+}$	9,75	25	43
124	$Ca^{2+} + HPO_4^{2-} + H^{+}$	$CaH_2PO_4^{+}$	-5,6	25	43

Continuação tabela 3.6

	Reação	Complexo	Log K	T(°C)	Ref#
125	$\text{Cu}^{2+} + \text{en}$	$\text{Cu}(\text{en})^{2+}$	10,55	30	53
126	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{en}$	$\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$	19,60	30	53
127	$\text{Mn}^{2+} + \text{en}$	$\text{Mn}(\text{en})^{2+}$	2,73	30	53
128	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{en}$	$\text{Mn}(\text{en})_2^{2+}$	4,79	30	53
129	$\text{Mn}^{2+} + 3\text{en}$	$\text{Mn}(\text{en})_3^{2+}$	5,67	30	53
130	$\text{Zn}^{2+} + \text{en}$	$\text{Zn}(\text{en})^{2+}$	5,71	30	53
131	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{en}$	$\text{Zn}(\text{en})_2^{2+}$	10,37	30	53
132	$\text{Zn}^{2+} + 3\text{en}$	$\text{Zn}(\text{en})_3^{2+}$	12,08	30	53
133	$\text{Ca}^{2+} + \text{AC}^-$	CaAC^+	0,77	25	53
134	$\text{Cu}^{2+} + \text{AC}^-$	CuAC^+	2,24	25	53
135	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{AC}^-$	$\text{Cu}(\text{AC})_2$	3,30	-	53
136	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{AC}^-$	$\text{Hg}(\text{AC})_2$	8,43	-	53
137	$\text{Mg}^{2+} + \text{AC}^-$	MgAC^+	0,82	25	53
138	$\text{Mn}^{2+} + \text{AC}^-$	MnAC^+	1,20	25	53
139	$\text{Pb}^{2+} + \text{AC}^-$	PbAC^+	2,05	25	53
140	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{AC}^-$	$\text{Pb}(\text{AC})_2$	2,04	20	53
141	$\text{Pb}^{2+} + 3\text{AC}^-$	$\text{Pb}(\text{AC})_3^-$	1,91	20	53
142	$\text{Pb}^{2+} + 4\text{AC}^-$	$\text{Pb}(\text{AC})_4^{2-}$	1,41	20	53
143	$\text{Zn}^{2+} + \text{AC}^-$	ZnAC^+	1,70	18	53
144	$\text{Ca}^{2+} + \text{Tart}^{2-}$	CaTart	1,78	-	32
145	$\text{Cu}^{2+} + \text{Tart}^{2-}$	CuTart	3,1	-	32
146	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Tart}^{2-}$	$\text{Cu}(\text{Tart})_2^{2-}$	4,9	-	32
147	$\text{Fe}^{3+} + \text{Tart}^{2-}$	FeTart^+	6,5	-	32
148	$\text{Mg}^{2+} + \text{Tart}^{2-}$	MgTart	1,4	-	32
149	$\text{Pb}^{2+} + \text{Tart}^{2-}$	PbTart	2,9	-	32
150	$\text{Zn}^{2+} + \text{Tart}^{2-}$	ZnTart	2,70	-	32
151	$\text{Al}^{3+} + 2\text{Tart}^{2-}$	$\text{Al}(\text{Tart})_2^-$	9,56	-	32
152	$\text{Al}^{3+} + 2\text{Ox}^{2-}$	$\text{Al}(\text{Ox})_2^-$	13,0	-	53
153	$\text{Al}^{3+} + 3\text{Ox}^{2-}$	$\text{Al}(\text{Ox})_3^{3-}$	16,8	-	53
154	$\text{Ca}^{2+} + \text{Ox}^{2-}$	CaOx	3,0	3,0	53
155	$\text{Cu}^{2+} + \text{Ox}^{2-}$	CuOx	6,16	18	53

Continuação tabela 3.6

	Reação	Complexo	Log K	T(°C)	Ref*
156	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Ox}^{2-}$	$\text{Cu}(\text{Ox})_2^{2-}$	8,04	25	53
157	$\text{Fe}^{3+} + \text{Ox}^{2-}$	FeOx^+	9,4	-	53
158	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{Ox}^{2-}$	$\text{Fe}(\text{Ox})_2^-$	16,2	-	53
159	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{Ox}^{2-}$	$\text{Fe}(\text{Ox})_3^{3-}$	20,2	-	53
160	$\text{Mg}^{2+} + \text{Ox}^{2-}$	MgOx	3,43	18	53
161	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{Ox}^{2-}$	$\text{Mg}(\text{Ox})_2^{2-}$	4,38	25	53
162	$\text{Mn}^{2+} + \text{Ox}^{2-}$	MnOx	3,89	18	53
163	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{Ox}^{2-}$	$\text{Mn}(\text{Ox})_2^{2-}$	5,80	25	53
164	$\text{Zn}^{2+} + \text{Ox}^{2-}$	ZnOx	4,89	18	53
165	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{Ox}^{2-}$	$\text{Zn}(\text{Ox})_2^{2-}$	7,60	25	53
166	$\text{Ca}^{2+} + \text{Cit}^{3-}$	CaCit^-	3,17	25	53
167	$\text{Ca}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Cit}^{3-}$	CaHCit	3,09	25	53
168	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{Cit}^{3-}$	CaH_2Cit^+	1,09	25	53
169	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cit}^{3-}$	CuCit^-	14,21	25	53
170	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{Cit}^{3-}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{Cit})_2^{6-}$	19,30	25	53
171	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{Cit}^{3-} + \text{H}^+ + \text{Cit}^{3-}$	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{Cit})(\text{HCit})^-$	4,0	-	53
172	$\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Cit}^{3-}$	$\text{Cu}(\text{OH})(\text{Cit})^{2-}$	16,35	-	53
173	$\text{Mg}^{2+} + \text{Cit}^{3-}$	MgCit^-	3,20	25	53
174	$\text{Pb}^{2+} + \text{Cit}^{3-}$	PbCit^-	5,74	25	53
175	$\text{Ca}^{2+} + \text{Gl}^-$	CaGl^+	1,43	25	53
176	$\text{Cu}^{2+} + \text{Gl}^-$	CuGl^+	8,38	25	53
177	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Gl}^-$	$\text{Cu}(\text{Gl})_2$	15,25	25	53
178	$\text{Cu}^{2+} + 3\text{Gl}^-$	$\text{Cu}(\text{Gl})_3^-$	16,27	25	53
179	$\text{Mg}^{2+} + \text{Gl}^-$	MgGl^+	3,34	25	53
180	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{Gl}^-$	$\text{Mg}(\text{Gl})_2$	4,0	20	53
181	$\text{Mn}^{2+} + \text{Gl}^-$	MnGl^+	3,44	25	53
182	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{Gl}^-$	$\text{Mn}(\text{Gl})_2$	5,5	25	53
183	$\text{Pb}^{2+} + \text{Gl}^-$	PbGl^+	5,47	25	53
184	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Gl}^-$	$\text{Pb}(\text{Gl})_2$	8,86	25	53
185	$\text{Zn}^{2+} + \text{Gl}^-$	ZnGl^+	5,52	25	53
186	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{Gl}^-$	$\text{Zn}(\text{Gl})_2$	9,96	25	53

Continuação tabela 3.6

	Reação	Complexo	Log K	T(°C)	Ref*
187	$\text{Ca}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	CaEDTA^{2-}	10,59	20	53
188	$\text{Cu}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	CuEDTA^{2-}	18,86	20	53
189	$\text{Fe}^{3+} + \text{EDTA}^{4-}$	FeEDTA^{-}	25,10	20	53
190	$\text{Hg}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	HgEDTA^{2-}	22,15	20	53
191	$\text{Mg}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	MgEDTA^{2-}	8,7	-	43
192	$\text{Al}^{3+} + \text{FA}^{4-}$	$\text{AlFA}^{-1} **$	3,7	-	43
193	$\text{Cu}^{2+} + \text{FA}^{4-}$	CuFA^{2-}	3,30	-	43
194	$\text{Pb}^{2+} + \text{FA}^{4-}$	PbFA^{2-}	2,6	-	43
195	$\text{Zn}^{2+} + \text{FA}^{4-}$	ZnFA^{2-}	2,4	-	43
196	$\text{Mn}^{2+} + \text{FA}^{4-}$	MnFA^{2-}	2,1	-	43
197	$\text{Mg}^{2+} + \text{FA}^{4-}$	MgFA^{2-}	1,9	-	43
198	$\text{Fe}^{3+} + \text{FA}^{4-}$	FeFA^{1-}	6,1	-	43
199	$\text{Mg}^{2+} + \text{HA}^{4-}$	$\text{MgHA}^{2-} **$	3,74	-	30
200	$\text{Ca}^{2+} + \text{HA}^{4-}$	CaHA^{2-}	4,1	-	30
201	$\text{Cu}^{2+} + \text{HA}^{4-}$	CuHA^{2-}	4,375	-	30
202	$\text{Pb}^{2+} + \text{HA}^{4-}$	PbHA^{2-}	4,375	-	30
203	$\text{Zn}^{2+} + \text{HA}^{4-}$	ZnHA^{2-}	5,30	-	30
204	$\text{Fe}^{3+} + \text{Ac}^{-}$	FeAc^{2+}	3,20	-	32
205	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{Ac}^{-}$	$\text{Fe}(\text{Ac})_2^{+}$	6,50	-	32
206	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{Ac}^{-}$	$\text{Fe}(\text{Ac})_3$	8,30	-	32
207	$\text{Hg}^{2+} + \text{Ac}^{-}$	HgAc^{+}	5,50	-	32
208	$\text{Hg}^{2+} + 3\text{Ac}^{-}$	$\text{Hg}(\text{Ac})_3^{-}$	13,30	-	32
209	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Ac}^{-}$	$\text{Hg}(\text{Ac})_4^{2-}$	17,10	-	32
210	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{Ac}^{-}$	$\text{Mn}(\text{Ac})_2$	2,06	-	32
211	$\text{Fe}^{3+} + \text{Cit}^{3-}$	FeCit	11,40	-	32
212	$\text{Hg}^{2+} + \text{Cit}^{3-}$	HgCit^{-}	10,90	-	32
213	$\text{Zn}^{2+} + \text{Cit}^{3-}$	ZnCit^{-}	5,00	-	32
214	$\text{Hg}^{2+} + \text{en}$	$\text{Hg}(\text{en})^{2+}$	14,30	-	32
215	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{en}$	$\text{Hg}(\text{en})_2^{2+}$	23,30	-	32
216	$\text{Al}^{3+} + \text{Ox}^{2-}$	AlOx^{+}	7,30	-	32
217	$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{Ox}^{2-}$	$2(\text{HgOx})$	6,98	-	32

Continuação tabela 3.6

	Reação	Complexo	Log K	T(°C)	Ref*
218	$Zn^{2+} + 3Ox^{2-}$	$Zn(Ox)_3^{-4}$	8,15	-	32
219	$NH_3 + H^+$	NH_4^+	5,0	25	43
220	$SiO_4^{-4} + 2H^+$	$H_2SiO_4^{2-}$	1,4	25	43

* "Ref." indica os números das referências bibliográficas no capítulo 06.

** As valências dos ácidos húmicos e fúlvicos foram admitidas serem iguais a -4,0.

3.4.2 Modificações e cálculos paralelos

Modificações foram executadas no programa, como o aumento dos limites máximos do número de reagentes (de 18 para 50) e do número de complexos (de 50 para 220).

Além destas modificações, providenciou-se também que as unidades das concentrações de entrada fossem em mg/l, e não em MDL/l como ocorre originalmente; para tanto, fez-se necessário a introdução da seguinte variável de entrada entre aquelas descritas no item 3.4.1 :

– peso molecular (W_i) de cada reagente

Entrementes, cálculos paralelos foram elaborados no programa para quantificar a força iônica, o balanço de cargas e os percentuais livre e complexado de cada reagente; o cálculo do balanço de cargas foi introduzido na tentativa de estimar a precisão global dos dados de entrada; para a determinação da força iônica utilizou-se a equação 2.2. Tais cálculos requereram a introdução das seguintes variáveis de entrada:

– a valência (U_i) do reagente i ;

– concentração total observada ($ACTI_i$) do reagente i ;

também estas variáveis foram anexadas às outras variáveis de entrada apresentadas no item 3.4.1.

3.5 Dados

3.5.1 Adequação dos dados

Os dados sobre os parâmetros químicos obtidos das análises laboratoriais, referem-se a vários parâmetros físico e químicos; são eles: acidez, alcalinidade total (ALK) e fenolftaleína, cloreto, cor, DBO, DQO, fenóis, ortofosfato, fosfato total,

nitrogênio total, nitrogênio amoniacal, nitrogênio orgânico, nitrito, nitrato, OD, óleos e graxas, pH, sílica, sólidos totais, sólidos totais dissolvidos (STD), sólidos totais suspensos, sólidos sedimentáveis, sulfatos, surfactantes, turbidez, temperatura do ar, temperatura da água (T), condutividade (COND), transparência e os metais (concentrações totais e dissolvidas), alumínio, cálcio, chumbo, cobre, cromo total, ferro total, magnésio, manganês, mercúrio, potássio, selênio, zinco e sódio.

Para a avaliação das variações temporais (ao longo das cinco datas) e espaciais (ao longo dos cinco pontos) de alguns parâmetros, realizou-se sobre estes a análise de variância. Tais parâmetros são os metais dissolvidos, Cl^- , DQO, NH_3 , NO_2^- , NO_3^- , pH, SiO_2 , STD, T, SO_4^{2-} , COND, ALK, uma vez que estes são necessários para a aplicação do modelo.

Vale salientar que antes da aplicação da análise de variância, verificou-se se a distribuição do conjunto de dados agrupados referentes a cada parâmetro seguia a distribuição de probabilidade normal. Para isto usou-se o teste do papel de probabilidade normal. Todavia, segundo NETO (1983), a análise de variância é um método bastante rigoroso e admite distribuições um pouco díspares da normal. Logo, mesmo para aqueles parâmetros cujas distribuições afastaram-se da distribuição normal, aplicou-se a análise de variância. A tabela 3.7 apresenta o resultado da análise de variância dos dados coletados.

Tabela 3.7 - Resultado da análise de variância para os metais dissolvidos e outros parâmetros no período 90/91 ($\alpha = 10\%$).

Parâmetros (mg/l)	Nº de dados	Parcelas perdidas	Coleta-Tempo (linha)		Ponto-Espaço (coluna)		F 10% *	
			Grau liberdade	F calculado	Grau liberdade	F calculado	F linha	F bloc
Cl ⁻	25	0	4	9,11	4	0,742	2,330	2,330
DQO	25	0	4	12,201	4	0,891	2,330	2,330
NH ₃ -N	20	2	3	2,736	4	1,098	2,610	2,480
NO ₂ ⁻	20	0	3	53,222	4	1,259	2,610	2,480
NO ₃ ⁻	25	1	4	3,297	4	0,932	2,330	2,330
pH	25	0	4	98,950	4	0,140	2,330	2,330
SiO ₂	25	0	4	22,496	4	1,120	2,330	2,330
STD	25	0	4	2,241	4	2,179	2,330	2,330
T (°C)	25	0	4	138,88	4	1,307	2,330	2,330
SO ₄ ²⁻	20	0	3	14,924	4	1,405	2,610	2,480
Hg ²⁺	15	0	2	1,987	4	1,588	3,110	2,810
Se ²⁺	15	0	2	590,593	4	1,060	3,110	2,810
Al ³⁺	20	0	3	13,340	4	0,965	2,610	2,480
Na ⁺	25	0	4	149,252	4	0,570	2,330	2,330
Mn ²⁺	20	7	3	0,597	4	1,168	2,610	2,480
Cu ²⁺	10	-	-	-	-	-	-	-
Ca ²⁺	25	0	4	501,258	4	0,602	2,330	2,330
Mg ²⁺	25	0	4	1000	4	1,000	2,330	2,330
Zn ²⁺	15	2	2	60,754	4	0,821	3,110	2,810
Pb ²⁺	20	0	3	54,465	4	1,009	2,610	2,480
Cr ³⁺	20	0	3	52,265	4	0,526	2,610	2,480
Fe ³⁺	20	0	3	38,791	4	0,655	2,610	2,480
K ⁺	20	0	1	0,006	4	6,770	4,540	4,110
Condut. (µmho/cm)	25	0	4	98,872	4	1,728	2,330	2,330
Alcalin.	25	0	4	14,555	4	0,478	2,330	2,330

* (NETO, 1983).

Observando-se estes resultados, percebeu-se que todos os parâmetros não variaram espacialmente de forma significativa, para um nível de significância (α) de 10%. Todavia, os mesmos apresentaram variações significativas ao longo do tempo, com excessão dos parâmetros STD, Hg^{2+} , Mn^{2+} e K^+ . Em relação ao Cu^{2+} , não foi possível realizar a análise de variância em função dos poucos dados detectados.

Em face destas observações, tomaram-se as seguintes decisões:

a) para cada coleta, considerou-se a média espacial (média dos cinco pontos) de cada parâmetro, como representativas de todo lago;

b) não se utilizou as médias temporais na aplicação do modelo, mas sim nas avaliações comparativas da qualidade da água.

Estas decisões foram estendidas aos parâmetros não submetidos à análise de variância.

A tabela 3.8 apresenta as concentrações médias espaciais de cada parâmetro para todas coletas. A tabela 3.9 contém as concentrações médias, totais e dissolvidas, dos metais.

Tabela 3.8 - Concentrações médias espaciais de cada coleta.
 Parâmetros físico-químicos (período 90/91).
 Reservatório da Lomba do Sabão. Coletas C1 a C5.

Parâmetros Físico-Químicos		C1 30/07/90	C2 25/10/90	C3 17/12/90	C4 12/04/91	C5 12/06/91
Acidez	mg/l	3,04	8,04	7,86	ND	5,3
Alcal.Total	mg/l	30,82	26,53	39,4	41,18	38,6
Alcal.Fenolf.	mg/l	ND	ND	ND	ND	ND
Cloreto	mg/l	18,1	15,122	15,9	17,9	21,7
Cor	mg/l	80,0	156,0	162,0	40,0	36,0
DBO	mg/l	0,9	1,4	3,275	1,98	1,46
DQO	mg/l	2,606	44,018	18,06	2,375	33,5
Fenóis	mg/l	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Ortofosfato		-	-	-	0,0242	-
Fosfato Total	mg/l	0,0572	0,09658	0,336	0,264	0,153
Nitrogênio Total	mg/l	0,8468	1,14656	1,234	0,906	1,018
Nitrog.Amoniacal	mg/l	0,215	0,05624	0,112	0,148	ND
Nitrog.Orgânico	mg/l	3,161	1,1903	1,122	0,788	1,018
Nitrito	mg/l	0,024	0,02	0,035	0,044	0,001
Nitrato	mg/l	0,427	0,567	0,442	0,116	0,068
OD	mg/l	9,44	7,92	8,34	9,82	9,64
Óleos & Graxas	mg/l	1,16	2,84	1,24	3,8	2,32
pH		7,46	6,74	7,20	8,216	7,988
Sílica	mg/l	2,0	3,6	24,0	24,0	14,0
Sólidos Totais	mg/l	117,2	145,8	127,4	137,0	112,8
Sól.Tot.Dissolv.	mg/l	100,8	111,6	83,6	107,6	94,0
Sól.Tot.Suspensos	mg/l	16,4	34,2	43,8	29,4	18,8
Sól.Sedimentáveis	mg/l	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Sulfato	mg/l	1,9	4,0	3,4	ND	4,0
Surfactantes	mg/l	0,234	0,2160	0,2164	0,1412	0,0162
Turbidez	NTU	13,6	48,2	38,80	4,48	27,20
Temperatura Ar	°C	7,34	29,1	27,2	27,6	18,8
Temperatura Água	°C	11,19	20,6	27,2	23,5	16,86
Condutividade	µmho/cm	96,0	102,0	100	137,4	128,0
Transparência	m	0,78	0,438	0,834	-	0,798

Tabela 3.9 - Concentrações médias espaciais de cada coleta.
 Metais totais e dissolvidos (período 90/91).
 Reservatório da Lomba do Sabão. Coletas C1 a C5.

	Un	C1 30/07/90	C2 25/10/90	C3 17/12/90	C4 12/04/91	C5 12/06/91
METAIS TOTAIS						
Alumínio	mg/l	0,2620	5,4000	0,6540	0,4460	1,3940
Cálcio	mg/l	2,6750	7,1534	-	0,8130	44,5600
Chumbo	mg/l	0,9200	0,2682	0,1020	0,1070	0,0100
Cobre	mg/l	ND	0,0596	0,0533	0,0104	ND
Cromo Total	mg/l	0,3510	0,1093	0,0700	0,0764	ND
Ferro Total	mg/l	-	2,4852	0,4920	2,9620	1,6160
Magnésio	mg/l	0,0990	0,7918	0,3000	0,9882	2,2820
Manganês	mg/l	0,0430	0,1340	0,0720	0,0360	0,0344
Mercúrio	mg/l	0,00437	0,00280	-	0,00464	0,00140
Potássio	mg/l	-	-	0,7168	0,6952	-
Selênio	mg/l	0,05904	0,00295	-	0,01272	0,00344
Sódio	mg/l	18,6200	9,9600	3,6933	3,2606	11,2800
Zinco	mg/l	0,0440	0,0043	0,0500	ND	0,0010
METAIS DISSOLVIDOS						
Alumínio	mg/l	0,0480	1,5400	0,3280	0,3020	0,9220
Cálcio	mg/l	1,3540	5,7190	0,4980	0,7260	18,4600
Chumbo	mg/l	0,7130	0,1860	0,0940	0,0930	ND
Cobre	mg/l	ND	0,0084	0,0218	ND	ND
Cromo	mg/l	0,2950	0,0590	0,0596	0,0580	ND
Ferro	mg/l	-	2,4100	0,3500	1,2330	0,7410
Magnésio	mg/l	0,0870	0,7760	0,4240	0,5230	2,1800
Manganês	mg/l	0,0132	0,0140	0,0620	0,0220	0,0130
Mercúrio	mg/l	0,000240	0,000775	-	0,00100	0,000797
Potássio	mg/l	-	-	0,6790	0,6790	-
Selênio	mg/l	0,05370	0,00234	-	0,00876	0,00248
Sódio	mg/l	14,3000	10,0000	2,2310	2,5590	10,5400
Zinco	mg/l	0,0434	0,0024	0,0220	ND	0,0010

3.5.2 Dados calculados e pesquisados

Através dos dados de alcalinidade total, foram calculadas as concentrações de carbonato e bicarbonato para cada coleta; para tanto utilizou-se as equações 2.19 a 2.22. Os resultados constam na tabela 3.10. A tabela 3.11 mostra as concentrações de HCO_3^- e CO_3^{2-} calculados para outros valores de pH.

Os dados referentes ao ortofosfato foram obtidos junto ao CESB-DMAE. Foram calculadas as médias mensais das concentrações de ortofosfato considerando as variações anuais de 1975 a 1990. Todavia, tais dados estão relacionados a apenas um ponto de amostragem 9A (figura 3.2); desta forma, admitiu-se aceitável a hipótese das concentrações pesquisadas de ortofosfato serem representativas para todo o lago. A espécie HPO_4^{2-} teve suas concentrações calculadas pela equação 2.23, onde os resultados encontram-se na tabela 3.12.

Tabela 3.10 - Valores das concentrações de HCO_3^- e CO_3^{2-} calculados para as coletas (período 90/91).

Coleta	HCO_3^- (mg/l)	CO_3^{2-} (mg/l)
C1	30,748	0,0285
C2	26,515	0,006
C3	39,3335	0,029
C4	40,4735	0,312
C5	38,2745	0,1385

Tabela 3.11 - Valores das concentrações de HCO_3^- e CO_3^{2-} para vários valores de pH. Temperatura de 25°C.

	Coleta 03	Coleta 03	Coleta 04	Coleta 04
pH	HCO_3^- (mg/l)	CO_3^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	CO_3^{2-} (mg/l)
5,0	39,39974	0,00010181	41,17973	0,00010641
6,0	39,39746	0,00098564	41,17751	0,00103018
7,0	39,37541	0,00984502	41,15437	0,01028982
8,0	39,15401	0,09789842	40,92524	0,10232711
9,0	37,04737	0,92631195	38,74267	0,96870027

Tabela 3.12 - Concentrações médias de ortofosfato e concentrações calculadas da espécie HPO_4^{2-} (T=25°C)

Coleta	Ortofosfato (mg/l)	HPO_4^{2-} (mg/l)
C1	0,137	0,088
C2	0,060	0,016
C3	0,081	0,041
C4	0,022	0,020
C5	0,045	0,039

Os dados de fluoreto também foram obtidos do CESB-DMAE. Foram pesquisados os anos 1981 até 1988 para o ponto 9A e calculou-se as médias mensais; tais médias foram consideradas representativas de todo o lago e estão dispostas na tabela 3.13.

Para a análise de sensibilidade, foram introduzidos dados obtidos na literatura, referentes aos ligantes orgânicos. Estes dados são oriundos tanto de águas naturais como de ensaios que procuram refletir as condições dos sistemas aquáticos naturais; os valores estão dispostos nas tabelas 3.14 e 3.15.

Tabela 3.13 - Concentrações médias de fluoreto (CESB-DMAE, 1981/1988)

Coleta	Fluoreto (mg/l)
C1	0,175
C2	0,155
C3	0,180
C4	0,120
C5	0,182

Tabela 3.14 - Concentrações dos ligantes orgânicos

Ligantes	Concentração (mg/l)	Ref. *
Glicina	0,07403	4
EDTA	0,02961	4
Acetato	0,02958	29
Oxalato	0,17562	29
Citrato	0,18406	29
Etilenediamina	0,00360	29
Ácido Húmico	14,00000	30
Ácido Fúlvico	5,03200	35
Tartarato	0,14804	29

Tabela 3.15 - Concentrações dos ligantes orgânicos

Ligantes	Concentração (mg/l)	Ref. *
Glicina	14,80540	4
EDTA	0,11845	4
Ácido Fúlvico	10,36000	35

* "Ref." indica os números das referências bibliográficas no capítulo 06.

3.5.3 Histórico dos dados

Após adequações, cálculos e pesquisa de dados, foi possível organizar um histórico, o qual encontra-se na tabela 3.16.

Os dados referentes aos períodos 73/74, 75/78, 79/81, 82/84, 85/89 e 1º semestre de 1990 foram obtidos da tabela (Características físico-químicas e biológicas da represa da Lomba do Sabão) do relatório preliminar sobre o estudo das águas represadas na Lomba do Sabão - Volume II (CESB-DMAE, 1990). Todavia, somente os dados relacionados ao ponto 9A foram pesquisados (tabela 3.16).

Os dados de 90/91 (Laboratório de Saneamento do IPH, 1990/1991) viabilizaram o cálculo da média temporal deste período para cada parâmetro (tabela 3.16). Esta média temporal foi considerada ser representativa para todo o lago, uma vez que foi calculada através das médias espaciais de cada coleta.

Tabela 3.16 - Histórico dos dados

Parâmetros Físico-Químicos		73/1º Semestre de 1990 - Ponto 9A						Per.90/91
		73/74	75/78	79/81	82/84	85/89	1ºsem 90	90/91
Nº Dados		25	23	12	10	13	03	-
Alcalinidade Total	mg/l	19,0	18,0	24,0	27,0	25,8	33,3	35,3
Alcalinidade Fenolf.		-	-	-	-	-	-	ND
Cloreto	mg/l	7,6	9,2	13,2	12,4	11,7	16,4	17,7
Cor	mg/l	53,0	104,0	55,0	31,0	34,0	-	95,0
DBO	mg/l	1,2	0,9	1,1	0,9	1,4	1,4	1,8
DQO	mg/l	17,0	27,0	14,7	14,3	11,7	17,2	20,3
Fenóis	mg/l	0,011	0,011	0,018	<0,001	<0,001	-	<0,01
Ortofosfato	mg/l	0,27	0,13	0,09	0,08	0,04	0,03	-
Fosfato Total	mg/l	0,77	0,48	0,31	0,31	0,16	0,12	0,19
Nitrog.Total	mg/l	0,61	0,80	0,80	0,51	0,70	1,18	1,03
Nitrog.Amoniacal	mg/l	0,09	0,12	0,09	0,11	0,14	0,18	0,11
Nitrog.Orgânico	mg/l	0,48	0,57	0,54	0,34	0,50	0,68	1,44
Nitrito	mg/l	0,049	0,031	0,036	0,009	0,034	<0,016	0,025
Nitrato	mg/l	0,28	0,52	0,66	0,25	0,52	1,39	0,32
OD	mg/l	8,0	7,6	8,4	8,2	7,9	9,1	9,0
Óleos & Graxas	mg/l	-	1,7	2,6	2,7	1,8	-	2,3
pH		7,4	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,5
Sílica	mg/l	40,1	65,4	38,2	24,5	-	-	13,5
Sólidos Totais	mg/l	109,5	158,2	128,8	110,4	111,5	131,0	128,0
Sól.Tot.Dissolv.	mg/l	-	-	-	-	108,7	111,3	99,5
Sól.Tot.Suspensos	mg/l	-	-	-	-	7,5	11,3	28,5
Sól.Sedimentáveis	mg/l	ND	<0,1	ND	ND	ND	-	<0,1
Sulfato	mg/l	4,5	6,6	6,6	5,3	4,5	-	2,66
Surfactantes	mg/l	0,024	0,030	<0,025	<0,025	<0,025	-	0,165
Turbidez	UNT	38,0	67,0	19,0	17,0	30,0	15,0	26,0
Temperatura Ar	°C	20,5	22,0	19,5	23,0	23,0	16,0	22,0
Temperatura Água	°C	22,0	22,0	20,0	23,0	22,0	16,0	20,0
Condutividade	µmho/cm	68,3	80,7	102,5	103,5	104,4	133,3	112,7
Transparência	m	0,87	0,45	0,56	0,76	0,84	0,80	0,71
Alumínio *	mg/l	-	-	-	-	2,5	2,1	1,6
Cálcio	mg/l	2,7	3,7	5,5	5,0	4,5	7,4	13,8
Chumbo	mg/l	-	-	<0,01	ND	<0,01	-	0,28
Cobre	mg/l	ND	0,009	<0,004	<0,004	0,007	0,059	0,025
Cromo Total	mg/l	ND	ND	0,008	ND	<0,005	<0,005	0,121
Ferro Total	mg/l	0,90	2,40	1,62	1,00	1,42	1,48	1,89
Magnésio	mg/l	2,2	3,2	3,3	3,0	3,5	5,0	0,9
Manganês	mg/l	0,03	0,13	0,016	0,059	0,062	0,039	0,064
Mercúrio	mg/l	-	-	<0,0001	<0,0001	<0,0001	-	0,0033
Potássio	mg/l	-	2,9	5,1	2,6	2,3	4,2	0,7
Selênio	mg/l	-	-	<0,004	ND	ND	-	0,016
Sódio	mg/l	-	7,1	10,6	8,0	10,1	12,5	9,4
Zinco	mg/l	-	0,020	0,027	<0,001	0,023	0,008	0,020
Clorofila	µg/l	-	-	-	8,56	4,23	4,96	-
NMP Colif.Total	ORG/100ml	4,7.10 ²	2,0.10 ²	9,5.10 ²	1,0.10 ³	4,6.10 ²	8,5.10 ²	-
NMP Colif.Fecal	ORG/100ml	1,4.10 ²	1,0.10 ²	1,6.10 ²	4,6.10	4,9.10	2,4.10	-
NMP Estroptococo Fecal(confirmatório)	ORG/100ml	1,6.10	1,5.10	9,4.10	1,1.10	8,7.10	1,3.10	-

* As concentrações dos metais são totais.

3.6 Aplicação do programa COMPLEX

Na aplicação do modelo, várias considerações foram feitas:

- a) Admitiu-se que o ferro total está na forma Fe^{3+} pois o ecossistema aquático em estudo é consideravelmente oxigenado (ESTEVES, 1988).
- b) Admitiu-se que o cromo total está na forma Cr^{3+} uma vez que, conforme já abordado, a forma Cr^{6+} é rara na natureza (RICHARD, BOURG, 1991).
- c) Desconsiderou-se a variação das constantes de estabilidade com a temperatura, já que para a aplicação da equação 2.18 faltaram dados relativos as entalpias das reações formadoras dos complexos. Soma-se a isto o fato de tal equação não ser muito precisa, de acordo com citações anteriores. Logo, assume-se para todas as simulações as constantes e temperaturas da tabela 3.6.
- d) De acordo com abordagens anteriores, é importante salientar que as concentrações dos metais utilizadas no modelo são as dissolvidas, para o cálculo das concentrações de equilíbrio, e as totais para o cálculo da força iônica e averiguação do equilíbrio químico.
- e) Todos os reagentes e complexos estão devidamente numerados, conforme tabelas 3.5 e 3.6, para a realização das simulações.

Quanto as simulações, as mesmas estão assim distribuídas:

a) Dados disponíveis - Simulações 01 a 05

As simulações 01, 02, 03, 04 e 05 utilizam apenas os dados existentes das coletas 01, 02, 03, 04 e 05 (tabelas 3.8 e 3.9), respectivamente. Desta forma, apenas os metais dissolvidos e os ligantes inorgânicos são simulados.

b) Simulações para a análise de sensibilidade

A finalidade destas simulações é avaliar quantitativamente e qualitativamente as influências da matéria orgânica, do pH e da dureza sobre a especiação.

b.1 Introdução dos ligantes orgânicos - Simulações 06 a 08

Aos dados das coletas 02, 03 e 04 integraram-se dados referentes aos ligantes orgânicos (tabela 3.14), viabilizando respectivamente as simulações 06, 07 e 08.

b.2 Variação da concentração da matéria orgânica - Simulações 09 e 10.

b.2.1 Simulação 09:

Os dados da coleta 03 (tabelas 3.8 e 3.9) integrados aos dados de ligantes orgânicos (tabela 3.14) foram simulados sendo as concentrações de glicina, EDTA e ácido fúlvico as seguintes (tabela 3.15):

[G1 ⁻]	=	14,8054 mg/l
[EDTA ⁴⁻]	=	0,11845 mg/l
[FA]	=	10,36 mg/l

b.2.2 Simulação 10:

Os dados da coleta 04 (tabelas 3.8 e 3.9), integrados aos dados de ligantes orgânicos (tabela 3.14) foram simulados sendo as concentrações de glicina, EDTA e ácido fúlvico idênticas àquelas utilizadas na simulação 09 (tabela 3.15).

b.3 Variação do pH - Simulações 11 a 18

b.3.1 Simulações 11, 12, 13 e 14

Os dados da coleta 03 (tabelas 3.8 e 3.9), integrados aos dados de ligantes orgânicos (tabela 3.14), foram simulados para os valores de pH 5, 6, 8 e 9, originando assim as simulações 11, 12, 13 e 14, respectivamente.

b.3.2 Simulações 15, 16, 17 e 18

Os dados da coleta 04 (tabela 3.8 e 3.9), integrados aos dados de ligantes orgânicos (tabela 3.14), foram simulados para os valores de pH 5, 6, 7 e 9, originando assim as simulações 15, 16, 17 e 18, respectivamente.

b.4 Variação da dureza - Simulações 19 a 24

b.4.1 Simulações 19, 20 e 21

Os dados da coleta 03 (tabelas 3.8 e 3.9) integrados aos dados de ligantes orgânicos (tabelas 3.14), foram simulados com as seguintes concentrações dissolvidas dos principais íons responsáveis pela dureza da água:

b.4.1.1 Simulação 19: Aumento simultâneo de 20% das concentrações de cálcio e magnésio, resultando nos seguintes valores:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,5976 \text{ mg/l} \quad ; \quad [\text{Mg}^{2+}] = 0,5088 \text{ mg/l}$$

b.4.1.2 Simulação 20: Aumento simultâneo de 40% das concentrações de cálcio e magnésio, resultando nos seguintes valores:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,6972 \text{ mg/l} \quad ; \quad [\text{Mg}^{2+}] = 0,5936 \text{ mg/l}$$

b.4.1.3 Simulação 21: Aumento simultâneo de 60% das concentrações de cálcio e magnésio, resultando nos seguintes valores:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,7968 \text{ mg/l} \quad ; \quad [\text{Mg}^{2+}] = 0,6784 \text{ mg/l}$$

b.4.2 Simulações 22, 23 e 24

Os dados da coleta 04 (tabelas 3.8 e 3.9), integrados aos dados de ligantes orgânicos (tabela 3.14), foram simulados com as seguintes concentrações dissolvidas dos principais íons responsáveis pela dureza da água:

b.4.2.1 Simulação 22: Aumento simultâneo de 20% das concentrações de cálcio e magnésio, resultando nos seguintes valores:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,8712 \text{ mg/l} \quad ; \quad [\text{Mg}^{2+}] = 0,6276 \text{ mg/l}$$

b.4.2.2 Simulação 23: Aumento simultâneo de 40% das concentrações de cálcio e magnésio, resultando nos seguintes valores:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1,0164 \text{ mg/l} \quad ; \quad [\text{Mg}^{2+}] = 0,7322 \text{ mg/l}$$

b.4.2.3 Simulação 24: Aumento simultâneo de 60% das concentrações de cálcio e magnésio, resultando nos seguintes valores:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1,1616 \text{ mg/l} \quad ; \quad [\text{Mg}^{2+}] = 0,8368 \text{ mg/l}$$

Cumprir comentar que tais percentuais de aumento das concentrações de cálcio e magnésio foram arbitrados.

Outro fator importante a ser salientado é que na análise de sensibilidade foram utilizados os conjuntos de dados das coletas 02, 03 e 04, uma vez que estes foram considerados os mais completos.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A avaliação da qualidade da água do reservatório da Lomba do Sabão será feita agrupando os parâmetros de maneira a expressarem o conteúdo orgânico, o conteúdo iônico, os nutrientes, os metais pesados, o conteúdo sanitário e as interrelações entre a cor, turbidez e transparência, no período 73/91 e 90/91.

Observando-se a Resolução Conama nº 019 de 06/05/1986 e comparando com as médias do período 90/91 na tabela 3.16, percebe-se que a grande maioria dos parâmetros enquadra a Lomba do Sabão na Classe 02, com exceção dos parâmetros cor, alumínio, chumbo, cobre, ferro, mercúrio e o fosfato total.

4.1 Matéria Orgânica

Durante o período 90/91, conforme a tabela 3.8, vê-se que a DBO manteve-se sempre abaixo do limite estabelecido pela Resolução Conama nº 019 e o valor mais alto apresentou-se no verão, provavelmente em função de uma maior degradação biológica em temperaturas mais altas. Já a DQO variou de maneira significativa ao longo do tempo, conforme tabela 3.7.

Na comparação direta do valor médio de DBO em 90/91 com os outros períodos (tabela 3.16) percebe-se que houve um aumento no valor de DBO, indicando um aumento da poluição decorrente da matéria orgânica oxidável biologicamente. Não obstante, a DQO também aumentou no período 90/91, conforme pode-se observar na tabela 3.16; as variações temporais da DBO e DQO encontram-se ilustradas nos gráficos 4.1 e 4.2, respectivamente.

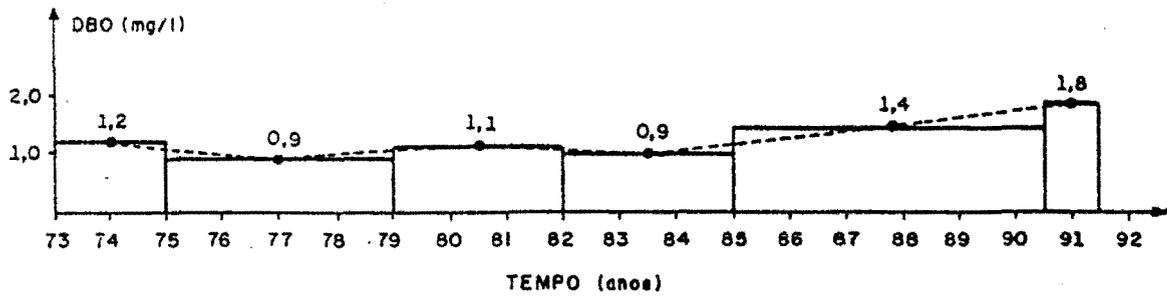


GRÁFICO 4.1 - Variação temporal da DBO - Período 73/91
Ponto 9A - Lomba do Sabão

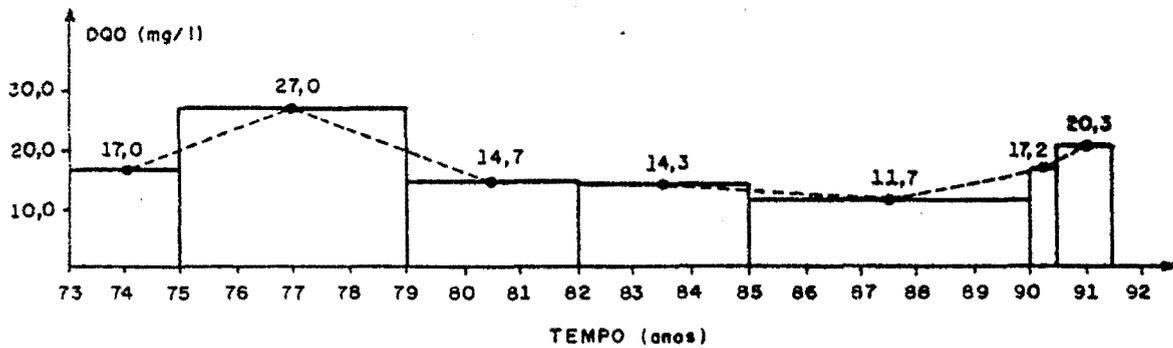


GRÁFICO 4.2 - Variação temporal da DQO - Período 73/91
Ponto 9A - Lomba do Sabão

Todavia, este aumento da DBO e da DQO não implicaram num decréscimo do OD, uma vez que o valor deste parâmetro aumentou no período 90/91 em relação aos outros períodos, excetuando-se o primeiro semestre de 1990. Tal acréscimo pode estar indicando que as taxas de reoxigenação do lago devido a fatores como, por exemplo, a diminuição da temperatura média do lago, um possível aumento da pressão atmosférica e a fotossíntese, seriam suficientemente maiores que as taxas de desoxigenação devido a degradação da matéria orgânica.

4.2 Conteúdo Iônico

Ao longo do período 90/91, pode-se observar na tabela 3.7 que o sulfato variou de forma significativa, fato este que indicaria as influências das variações sazonais sobre a concentração deste ânion.

Já a concentração média do sulfato no referido período apresentou-se sensivelmente menor que as médias dos outros períodos (tabela 3.16). Tal queda poderia ser explicada por uma possível diminuição do aporte de sulfato para o lago via erosão do solo provocada pelas chuvas e/ou por um possível aumento no consumo dos produtores primários; convém salientar que houve o início de uma superprodução de algas nas águas do reservatório durante o primeiro semestre de 1990.

Igualmente ao sulfato, também o cloreto variou de maneira significativa ao longo do intervalo de tempo 90/91, de acordo com a tabela 3.7.

Todavia, a concentração média do cloreto aumentou no período 90/91 quando comparada as outras médias. Este acréscimo pode

estar indicando um aumento da poluição do lago através de uma maior afluência de esgotos cloacais. O gráfico 4.3 apresenta a variação temporal da concentração do cloreto.

Quanto a alcalinidade total, observa-se na tabela 3.7 que a mesma variou significativamente em 90/91.

A concentração média do período 90/91 mostra-se maior que as médias dos outros períodos, indicando assim um aumento na capacidade do lago de neutralizar ácidos.

Entre os ions contribuintes para a alcalinidade de um lago, o bicarbonato apresenta-se em grandes concentrações durante todo o período 90/91, uma vez que o pH oscila entre 6,0 e 9,0.

A concentração dos sólidos dissolvidos totais não apresentou variação significativa ao longo de 90/91, conforme pode-se observar na tabela 3.7. Além disto, de acordo com a tabela 3.16, percebe-se que a concentração de tal parâmetro diminuiu no referido período em relação aos períodos 85/89 e primeiro semestre de 1990.

A condutividade por seu turno apresentou variação significativa no período 90/91 (tabela 3.7), o que indicaria que a mesma foi suscetível às variações sazonais.

Também o pH variou significativamente em 90/91 (tabela 3.7), e seu valor médio neste mesmo período aumentou levemente em relação aos outros períodos (tabela 3.16); vale ressaltar que este tênue aumento de pH ocorreu mesmo existindo o aporte de chuvas ácidas no reservatório (DE LUCA et al, 1990), indicando desta forma o eficiente tamponamento do lago.

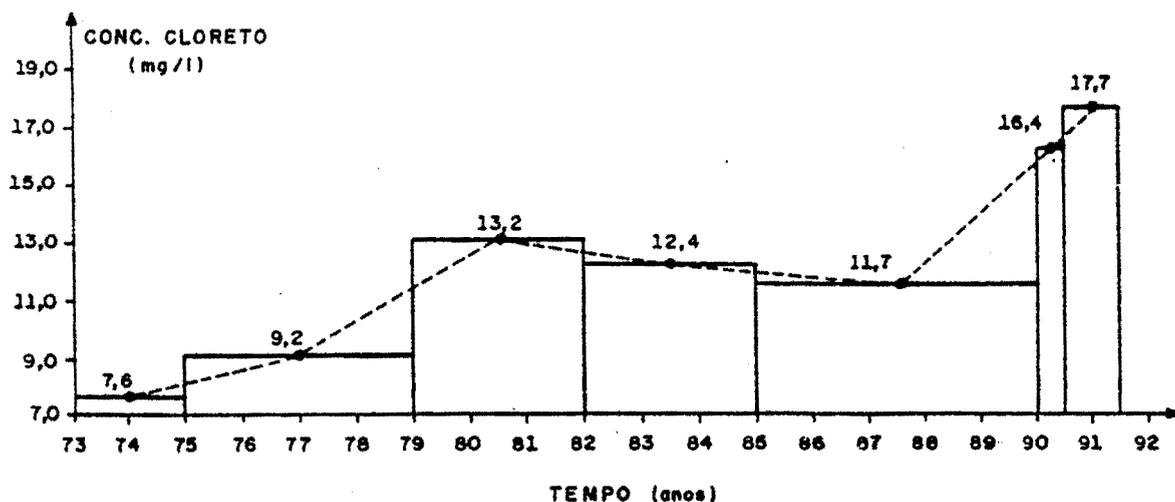


GRÁFICO 4.3 — Variação temporal da concentração de cloreto
Período 73/91

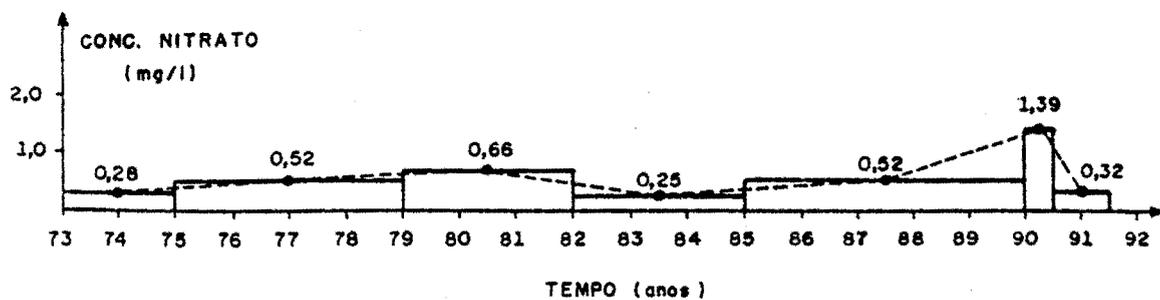


GRÁFICO 4.4 — Variação temporal da concentração de nitratos
Período 73/91

Quanto as concentrações totais dos cátions macronutrientes, vê-se na tabela 3.16 que a concentração de cálcio mostrou-se bem maior em 90/91, enquanto as concentrações de potássio e magnésio decresceram sensivelmente no mesmo período. Já a concentração de sódio no período 90/91 não demonstrou expressiva diferença em relação aos outros intervalos.

4.3 Nutrientes

O nitrato, que variou de forma significativa em 90/91 conforme pode-se observar na tabela 3.7, apresentou uma concentração consideravelmente maior no 1º semestre de 1990. Interessantemente, tal fenômeno ocorreu simultaneamente com o início da superprodução de algas no reservatório, conforme detectado pelo CESB-DMAE (1990). O gráfico 4.4 ilustra a variação temporal da concentração de nitrato.

Semelhante ao nitrato, o nitrogênio amoniacal também variou significativamente (tabela 3.7) e igualmente apresentou maior concentração no primeiro semestre de 1990.

Já as concentrações de nitrito tem-se mantido expressivamente abaixo das concentrações de nitrato e nitrogênio amoniacal ao longo do período 73/91 (tabela 3.16), fato este esperado num ecossistema aquático oxigenado (SAWYER, McCARTY, 1967).

As concentrações de ortofosfato e fosfato total vem declinando com o tempo, de acordo com a tabela 3.16; porém, a concentração de fosfato total elevou-se um pouco no período 90/91. A variação temporal da concentração de fosfato total encontra-se no gráfico 4.5.

Considerando estas concentrações de fosfato total, na tabela 2.1 (THOMANN, MUELLER, 1987), observa-se que o estado trófico do reservatório da Lomba do Sabão pode ser classificado como eutrófico.

As concentrações de sílica e de clorofila também demonstram declínio ao longo do tempo, conforme tabela 3.16; convém destacar na tabela 3.7 que a sílica variou de forma significativa em 90/91, podendo estar indicando portanto as influências das diferentes estações.

4.4 Metais Pesados e Micronutrientes

A concentração total de alumínio declinou em 90/91, enquanto que as concentrações totais de chumbo, cromo, ferro, manganês, mercúrio, selênio e zinco aumentaram no mesmo período, de acordo com a tabela 3.16.

O cobre teve seu valor máximo no 1º semestre de 1990, período este no qual equipes do DMAE introduziram nas águas do reservatório o composto sulfato de cobre, no intuito de conter a superprodução de algas ocorrida no período. Já em 90/91, a concentração de cobre diminuiu (observar gráfico 4.6).

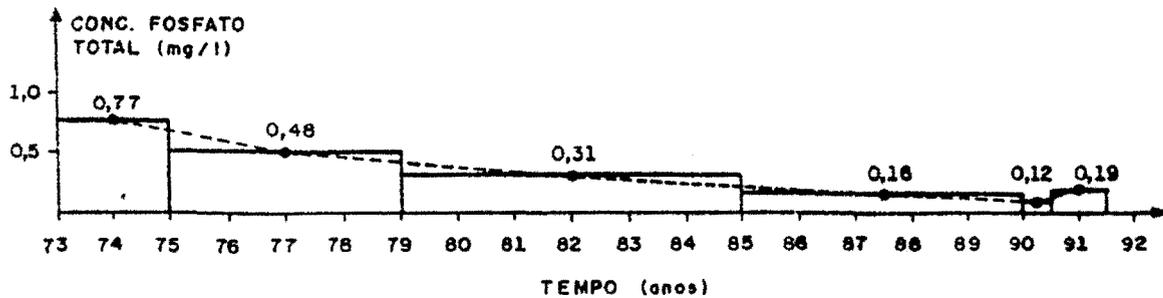


GRÁFICO 4.5 – Variação temporal da concentração de fosfato total
Período 73/91

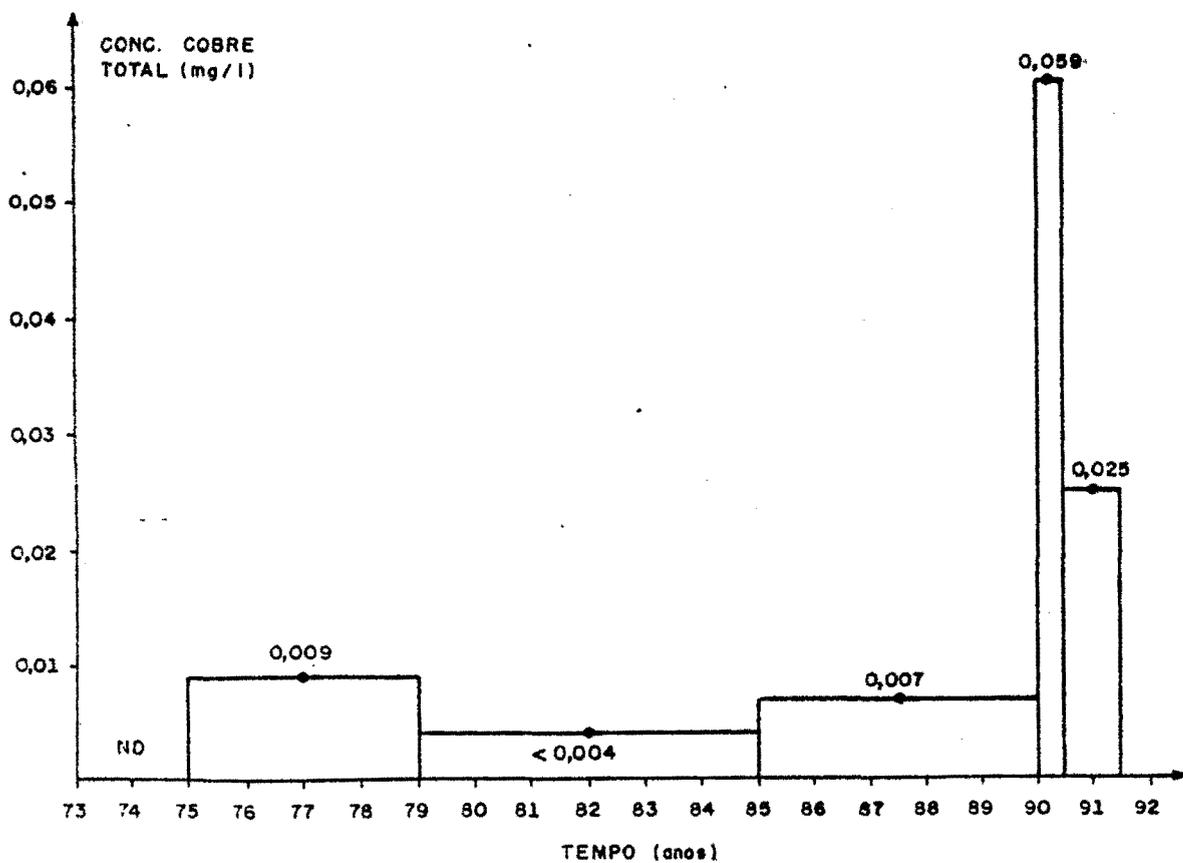


GRÁFICO 4.6 – Variação temporal da concentração de cobre
Período 73/91

4.5 Conteúdo Sanitário

Na tabela 3.16 observa-se que o NPM de coliformes fecais apresentou um declínio nos períodos 82/84, 85/89 e 1º semestre de 1990 em relação aos períodos anteriores; o NPM de estreptococos fecais oscila consideravelmente com o tempo, onde um valor crítico ocorreu no período 79/81.

4.6 Cor, Turbidez e Transparência

Os parâmetros cor, turbidez e transparência apresentam um comportamento oscilatório ao longo do tempo, conforme tabela 3.16.

Conforme citações anteriores sobre as observações de PLANKEY, PATTERSON (1988) e GALVIN (1991), a acidificação das águas naturais proporciona o aumento da concentração total de alumínio e conseqüentemente o aumento da transparência.

No reservatório da Lomba do Sabão entre 1985 e 1991 (tabela 3.16), observou-se o recíproco, isto é, a água tornou-se levemente alcalina e a concentração de alumínio total e a transparência diminuíram. Supõe-se então, que no referido período ocorreram menores taxas de precipitação e/ou partição de substâncias húmicas nos compostos alumínio-substâncias húmicas dissolvidas. Convém salientar que tal afirmativa é corroborada pelo fato que a cor aumentou em 90/91 em relação a 85/89 (tabela 3.16).

Não obstante, reportando-se novamente à tabela 2.1 (THOMANN, MUELLER, 1987), percebe-se que os valores de transparência da água ao longo do período 73/91 (tabela 3.16), conduzem a verificação de que o lago encontra-se no estado eutrófico,

corroborando assim a análise feita anteriormente via fosfato total.

4.7 Resultados do Modelo

4.7.1 Força Iônica e Balanço de Cargas

Os cálculos de força iônica e balanço de cargas foram realizados sobre os dados das coletas 1, 2, 3, 4 e 5 (simulações 1, 2, 3, 4 e 5) dispostos nas tabelas 3.8 e 3.9, uma vez que estas contêm apenas os dados reais. Para a realização destes cálculos arbitrou-se a concentração total de ferro para a coleta 1 sendo de 1,89 mg/l e a concentração total de cálcio para a coleta 3 sendo 13,8 mg/l, valores estes que são médios no período 90/91 conforme tabela 3.16; percebe-se na tabela 3.9 que o ferro e o cálcio não foram analisados respectivamente nas coletas 1 e 3 e, como estes íons são importantes no cálculo da eletroneutralidade, fez-se necessário tal arbítrio.

A força iônica também foi calculada pelas equações 2.3 (LANGELIER) e 2.4 (RUSSELL) para as simulações 01 a 05. Todos resultados apresentam-se na tabela 4.1.

O cálculo dos coeficientes de atividade para os reagentes de cargas 1 e 2 (tais reagentes compõe a grande maioria entre os simulados) constam na tabela 4.2, onde os valores de força iônica utilizados no cálculo são oriundos do modelo. Percebe-se que os valores de f são próximos a 1,0, indicando ser o lago uma solução aquosa diluída.

Tabela 4.1 - Valores de força iônica para as simulações 01 a 05 através de diferentes equações.

Simulação	Força Iônica - I		
	Modelo (M)	Langelier (M)	Russell (M)
01	0,0014	0,0025	0,0015
02	0,0026	0,0030	0,0016
03	0,0016	0,0021	0,0016
04	0,0018	0,0027	0,0022
05	0,0034	0,0024	0,0020

Tabela 4.2 - Valores dos coeficientes de atividade dos reagentes de cargas 1 e 2 para as simulações de 01 a 05.

Simulações	Carga	
	+1	+2
01	1,0	0,9
02	1,0	0,8
03	1,0	0,8
04	1,0	0,8
05	1,0	0,8

Os resultados referentes aos cálculos de balanço de cargas encontram-se tabela 4.3, a qual contém os valores de percentuais das diferenças entre os somatórios dos miliequivalentes positivos e os somatórios dos miliequivalentes negativos para as simulações 01 a 05. Tais diferenças dão uma noção da faixa de erro que se trabalha com os dados de entrada do modelo. As causas mais prováveis destas diferenças são a não participação dos ligantes orgânicos nas simulações 01, 02, 03, 04 e 05 e dos erros oriundos das amostragens e análises de laboratório. Estas causas certamente também impedem que os já referidos coeficientes de atividade calculados pelo modelo se aproximem ainda mais de 1,0. Todavia, em todas as simulações deste trabalho a concentração do reagente será considerada igual à sua atividade.

Tabela 4.3 - Diferença percentual entre o somatório dos miliequivalentes positivos e o somatório dos miliequivalentes negativos. Balanço de eletroneutralidade das simulações 01 a 05.

Simulação	Percentual de Diferença (%)
01	4,10
02	30,00
03	18,00
04	3,67
05	21,00

4.7.2 Concentrações das espécies

4.7.2.1 Dados disponíveis - Simulações 01, 02, 03, 04 e 05 (ver tabela 4.4)

Nestas simulações, pode-se observar que entre os metais pesados, o cromo, o mercúrio e o alumínio estão totalmente complexados. Numa faixa intermediária de percentual complexado apresentam-se o cobre e o chumbo, enquanto que o zinco está pouco complexado.

Um dos motivos de tal hierarquia são os valores da constante de estabilidade, conforme tabela 3.6. Os valores destas constantes são bem baixos para os complexos de zinco, por exemplo, quando comparados aos complexos dos outros metais; as constantes dos complexos de alumínio são as mais altas.

Entre os outros metais, o ferro praticamente complexou-se totalmente enquanto que os macronutrientes cálcio, sódio, potássio e magnésio pouco se complexaram. Estes últimos formam complexos menos estáveis em relação aos complexos de ferro, alumínio, cromo e mercúrio, como se pode observar pela comparação das respectivas constantes de estabilidade (tabela 3.6).

Tabela 4.4 - Percentuais das concentrações complexadas dos reagentes. Dados disponíveis. Simulações 01, 02, 03, 04 e 05.

Simul.	01	02	03	04	05
Reag./Col.	01	02	03	04	05
Cr ³⁺	100,00	100,00	100,00	100,00	ND
Fe ³⁺	-	100,00	100,00	100,00	100,00
Hg ²⁺	100,00	100,00	-	100,00	100,00
Mg ²⁺	1,22	1,53	1,75	2,10	2,06
K ⁺	-	-	0,03	0,00	-
Ca ²⁺	1,32	1,59	1,88	1,87	2,05
Na ⁺	0,04	0,05	0,01	0,05	0,06
Cu ²⁺	ND	23,10	61,30	ND	ND
Pb ²⁺	72,80	32,50	74,50	99,10	ND
Zn ²⁺	6,59	4,48	7,32	ND	26,00
Al ³⁺	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Mn ²⁺	4,12	3,90	5,08	4,91	5,32
F ⁻	0,01	2,22	0,04	0,04	0,18
Cl ⁻	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SO ₄ ²⁻	1,14	3,70	0,73	ND	10,30
NH ₃	0,36	1,97	0,83	0,07	ND
NO ₃ ⁻	0,01	0,03	0,00	0,01	0,09
HCO ₃ ⁻	0,11	0,33	0,06	0,07	0,97
CO ₃ ²⁻	95,9	94,20	79,30	15,40	48,60
HPO ₄ ²⁻	0,89	3,32	0,81	1,00	9,19
SiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

O maior percentual livre do magnésio encontra-se na simulação 01, porém a maior concentração livre do referido metal consta na simulação 05, conforme tabela 4.5. Nesta mesma tabela, vê-se que também o cálcio apresenta maior concentração livre na simulação 05, porém seu maior percentual livre é na simulação 01. Desta forma, espera-se que a produtividade primária relacionada às concentrações livres do magnésio e do cálcio tenha sido mais intensa na época da coleta 05, isto é, no fim do outono de 1991. Já o sódio apresentou maior concentração livre no inverno de 1990 (coleta 01).

É interessante salientar que o chumbo dissolvido apresenta-se em concentrações praticamente iguais nas coletas 03 e 04 (tabela 3.9); todavia, o mesmo está mais complexado na simulação 04. Isto pode ser explicado pelo fato de que o pH da simulação 04 é mais alto, propiciando assim maior concentração do íon carbonato (tabela 3.10) e por conseguinte maiores concentrações dos complexos $PbCO_3$ e $Pb(CO_3)_2^{2-}$, conforme pode-se observar na tabela 4.6.

Tabela 4.5 - Concentrações molares livres de alguns reagentes.
Simulações 01, 02, 03, 04 e 05.

Reag.	S I M U L A Ç Õ E S				
	01	02	03	04	05
Mg ²⁺	0,354.10 ⁻⁵	0,314.10 ⁻⁴	0,171.10 ⁻⁴	0,211.10 ⁻⁴	0,879.10 ⁻⁴
Ca ²⁺	0,333.10 ⁻⁴	0,140.10 ⁻³	0,122.10 ⁻⁴	0,178.10 ⁻⁴	0,451.10 ⁻³
Na ⁺	0,622.10 ⁻³	0,435.10 ⁻³	0,970.10 ⁻⁴	0,111.10 ⁻³	0,458.10 ⁻³
Pb ²⁺	0,937.10 ⁻⁶	0,606.10 ⁻⁶	0,116.10 ⁻⁶	0,391.10 ⁻⁸	ND
Zn ²⁺	0,620.10 ⁻⁶	0,351.10 ⁻⁷	0,312.10 ⁻⁶	ND	0,113.10 ⁻⁷
F ⁻	0,921.10 ⁻⁵	0,798.10 ⁻⁵	0,947.10 ⁻⁵	0,631.10 ⁻⁵	0,956.10 ⁻⁵
SO ₄ ²⁻	0,196.10 ⁻⁴	0,401.10 ⁻⁴	0,351.10 ⁻⁴	ND	0,374.10 ⁻⁴
CO ₃ ²⁻	0,192.10 ⁻⁷	0,583.10 ⁻⁸	0,100.10 ⁻⁶	0,440.10 ⁻⁵	0,119.10 ⁻⁵
HPO ₄ ²⁻	0,909.10 ⁻⁶	0,161.10 ⁻⁶	0,424.10 ⁻⁶	0,206.10 ⁻⁶	0,369.10 ⁻⁶

Tabela 4.6 - Concentrações molares dos complexos $PbCO_3$ e $Pb(CO_3)_2^{2-}$. Simulações 03 e 04.

Simulação	Complexos	03	04
75	$PbCO_3$	$0,29 \cdot 10^{-4}M$	$0,43 \cdot 10^{-4}M$
78	$Pb(CO_3)_2^{2-}$	$0,92 \cdot 10^{-11}M$	$0,60 \cdot 10^{-9}M$

Os ligantes apresentaram baixíssimos percentuais de complexação, com excesso do carbonato.

Na tabela 4.5, observa-se que a concentração livre do carbonato é menor na simulação 02; o percentual livre deste íon apresenta o valor mínimo na simulação 01. Já o fluoreto apresentou menor concentração livre na simulação 04, enquanto que o ortofosfato apresentou-se em menor concentração livre na simulação 02.

Sob o ponto de vista de que a toxicidade é diretamente proporcional a concentração livre do metal, percebe-se que o zinco, o cobre e o chumbo podem exercer toxicidade, uma vez que estes apresentam os maiores percentuais de concentrações livres em relação aos outros metais pesados. Tanto o chumbo, como o zinco, apresentaram maiores concentrações livres na simulação 01, de acordo com a tabela 4.5.

Com relação ao cromo, o mercúrio e o alumínio, supõe-se que estes não exercem toxicidade, pois estão totalmente complexados.

4.7.2.2 Análise de sensibilidade

4.7.2.2.a) Simulações com ligantes orgânicos - Simulações 06, 07 e 08 (ver tabela 4.7).

Com a atuação dos ligantes orgânicos, além do fato do cromo, mercúrio, alumínio e do ferro continuarem totalmente complexados, surge também o cobre apresentando tal condição.

Os metais manganês, potássio, cálcio, sódio e magnésio aumentaram tenuamente suas concentrações complexadas em relação as simulações sem ligantes orgânicos (tabela 4.4), porém ainda apresentando baixos percentuais de complexação.

Comparando os resultados das simulações 03 (tabela 4.4) e 07, observa-se que o chumbo e o zinco complexaram-se mais expressivamente na presença dos ligantes orgânicos; a influência destes últimos sobre o percentual complexado do zinco é considerável, uma vez que a mesma aumentou de 7,32% para 51,40%.

Quanto aos ligantes orgânicos, percebe-se que o EDTA forma os complexos mais estáveis, pois este está completamente complexado. Em segundo nível apresentam-se os ligantes oxalato, citrato e ácido húmico; os outros ligantes orgânicos apresentam-se em grandes percentuais livres.

A competição entre os ligantes orgânicos e os inorgânicos é evidenciada ao comparar-se as simulações 03 (tabela 4.4) e 07. Está claro que os percentuais complexados dos ligantes inorgânicos diminuíram na simulação 07. O íon carbonato sofreu a redução mais expressiva, pois seu percentual complexado diminuiu de 79,3% para 65,8%.

A influência da introdução dos ligantes orgânicos pode influenciar sobremaneira a toxicidade de metais dissolvidos. O potencial tóxico do zinco e do chumbo pode ser reduzido, assim como o cobre. Entre os ligantes orgânicos, o EDTA destaca-se em sua possível ação de reduzir a toxicidade, pois o mesmo complexa-se integralmente.

4.7.2.2.b) Variação da concentração da matéria orgânica - Simulações 09 e 10 (tabela 4.8)

O aumento das concentrações de glicina, de EDTA e de ácido fúlvico provocam um aumento nos níveis complexados dos metais magnésio, chumbo, zinco, manganês e cálcio em relação, respectivamente, às simulações 07 e 08 (tabela 4.7), sendo que o cálcio e o chumbo foram os metais que apresentaram os aumentos menos expressivos.

O mercúrio, o cobre, o alumínio e o ferro continuam integralmente complexados, porém as concentrações de alguns de seus respectivos complexos foram alteradas. Por exemplo, com o aumento da concentração do EDTA, a concentração do complexo HgEDTA^{2-} aumentou de $0,37 \cdot 10^{-10}\text{M}$ (simulação 08) para $0,15 \cdot 10^{-9}\text{M}$ (simulação 10), enquanto que, simultaneamente, a concentração do complexo $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ diminuiu de $0,83 \cdot 10^{-11}\text{M}$ (simulação 08) para $0,81 \cdot 10^{-11}\text{M}$ (simulação 10). O aumento da concentração da glicina aumentou a concentração do complexo $\text{Cu}(\text{Gl})_2$ de $0,49 \cdot 10^{-11}\text{M}$ (simulação 07) para $0,11 \cdot 10^{-9}\text{M}$ (simulação 09). O complexo CuNH_3^+ teve sua concentração diminuída de $0,33 \cdot 10^{-15}\text{M}$ (simulação 07) para $0,17 \cdot 10^{-15}\text{M}$ (simulação 09). O manganês e o magnésio apresentaram-se em percentuais complexados consideravelmente maiores em relação a todas as simulações anteriores; tais acréscimos foram devido, respectivamente, ao aumento das concentrações dos complexos MnGl^+ , $\text{Mn}(\text{Gl})_2$, MnFA^{2-} e MgGl^+ , $\text{Mg}(\text{GL})_2$, MgEDTA^{2-} , MgFA^{2-} .

Os ligantes que sofreram maiores reduções em suas concentrações complexadas, como consequência do aumento das concentrações dos ligantes em questão, foram o carbonato, o oxalato, o citrato, a etilenediamina, o tartarato e o ortofosfato; tais reduções são devido à maior competitividade do EDTA, da glicina e do ácido fúlvico, uma vez que estes formam complexos relativamente mais estáveis.

A redução mais expressiva de percentual complexado é a do etilenediamina, conforme pode-se observar nos resultados das simulações 07 (tabela 4.7) e 09. Em tal situação, o cobre e o zinco exercem funções importantes através de seus complexos com o referido ligante. Na tabela 4.9, é perceptível que as concentrações dos complexos etilenediamina-cobre diminuem com o aumento das concentrações do ácido fúlvico, da glicina e do EDTA, uma vez que a concentração dos complexos destes ligantes com o cobre aumentam.

Todavia, o percentual complexado da etilenediamina praticamente é igual para as simulações 08 (tabela 4.7) e 10; acontece que nestas simulações o zinco e o cobre não participaram, uma vez que não foram detectados na coleta 04.

As concentrações livres dos metais chumbo e zinco foram reduzidas. Para o cromo, o mercúrio, o cobre e o alumínio não houve alteração relativa às suas concentrações livres; o alumínio praticamente não apresentou alterações em sua possível toxicidade devido a insignificante variação das concentrações de seus complexos, conforme pode-se observar, por exemplo, na comparação dos resultados das simulações 07 e 09, 08 e 10, dispostos na tabela 4.9.

Tabela 4.7 - Percentuais das concentrações complexadas dos reagentes. Introdução dos ligantes orgânicos. Simulações 06, 07 e 08.

Simul.	06	07	08
Reag.	Col. 02+Lig.Org.	Col. 03+Lig.Org.	Col. 04+Lig.Org.
Cr ³⁺	100,00	100,00	100,00
Fe ³⁺	100,00	100,00	100,00
Hg ²⁺	100,00	-	100,00
Mg ²⁺	2,73	3,75	4,10
K ⁺	-	0,03	0,00
Ca ²⁺	2,95	4,73	4,69
Na ⁺	0,05	0,05	0,05
Cu ²⁺	100,00	100,00	ND
Pb ²⁺	51,60	83,80	99,10
Zn ²⁺	41,30	51,40	ND
Al ³⁺	100,00	100,00	100,00
Mn ²⁺	5,13	6,65	6,50
F ⁻	2,21	0,04	0,04
Cl ⁻	0,00	0,00	0,00
SO ₄ ²⁻	3,64	0,71	ND
NH ₃	1,79	0,63	0,06
NO ₃ ⁻	0,03	0,00	0,01
HCO ₃ ⁻	0,32	0,06	0,07
CO ₃ ²⁻	91,80	65,80	15,20
HPO ₄ ²⁻	3,28	0,79	0,98
SiO ₂	0,00	0,00	0,00
Gl	18,40	11,40	5,62
EDTA ⁴⁻	100,00	100,00	100,00
AC ⁻	0,11	0,02	0,02
OX ²⁻	33,30	7,32	7,04
Cit ³⁻	42,50	40,20	5,69
En	13,80	9,11	0,84
HA	65,90	21,60	24,90
FA	0,27	0,15	0,17
TART ²⁻	0,94	0,13	0,16

Tabela 4.8 - Percentuais das concentrações complexadas dos reagentes. Variação da concentração da matéria orgânica. Simulações 09 e 10.

Simulação	09 (coleta 03)	10 (coleta 04)
	[GI ⁻]=4,805mg/l; [EDTA ⁴⁻]= 0,1185mg/l; [FA]=10,36mg/l	
Reag.		
Cr ³⁺	100,00	100,00
Fe ³⁺	100,00	100,00
Hg ²⁺	-	100,00
Mg ²⁺	36,30	36,40
K ⁺	0,03	0,00
Ca ²⁺	5,40	5,35
Na ⁺	0,06	0,05
Cu ²⁺	100,00	ND
Pb ²⁺	99,00	99,50
Zn ²⁺	99,80	ND
Al ³⁺	100,00	100,00
Mn ²⁺	37,90	37,90
F ⁻	0,03	0,03
Cl ⁻	0,00	0,00
SO ₄ ²⁻	0,57	ND
NH ₃	0,63	0,06
NO ₃ ⁻	0,00	0,00
HCO ₃ ⁻	0,05	0,06
CO ₃ ²⁻	14,40	10,60
HPO ₄ ²⁻	0,60	0,75
SiO ₂	0,00	0,00
GI ⁻	3,86	3,86
EDTA ⁴⁻	100,00	100,00
AC ⁻	0,02	0,02
OX ²⁻	4,60	5,30
Cit ³⁻	25,00	4,60
En	0,94	0,82
HA	17,30	22,50
FA	0,10	0,11
TART ²⁻	0,10	0,14

Tabela 4.9 - Concentrações molares de alguns complexos de cobre e de alumínio. Simulações 07, 08, 09 e 10.

Simulações	07	09	08	10
Nº Complexos				
125 CuEnz ⁺	0,68.10 ⁻¹¹	0,38.10 ⁻¹¹	-	-
126 Cu(En) ₂ ²⁺	0,41.10 ⁻⁹	0,25.10 ⁻⁹	-	-
176 CuGl ⁺	0,74.10 ⁻¹²	0,84.10 ⁻¹⁰	-	-
177 Cu(Gl) ₂	0,49.10 ⁻¹¹	0,11.10 ⁻⁶	-	-
178 Cu(Gl) ₃ ⁻	0,45.10 ⁻¹⁶	0,24.10 ⁻⁹	-	-
188 CuEdta ²⁻	0,62.10 ⁻¹²	0,13.10 ⁻¹¹	-	-
193 CuFA ²⁻	0,47.10 ⁻¹⁶	0,50.10 ⁻¹⁶	-	-
91 AlOH ²⁺	0,20.10 ⁻⁸	0,20.10 ⁻⁸	0,17.10 ⁻¹¹	0,17.10 ⁻¹¹
92 AlF ²⁺	0,22.10 ⁻⁹	0,22.10 ⁻⁹	0,12.10 ⁻¹⁹	0,12.10 ⁻¹⁹
93 AlF ₂ ⁺	0,22.10 ⁻⁹	0,22.10 ⁻⁹	0,80.10 ⁻¹⁴	0,80.10 ⁻¹⁴
94 AlF ₃	0,11.10 ⁻¹⁰	0,15.10 ⁻¹⁰	0,35.10 ⁻¹⁵	0,35.10 ⁻¹⁵
95 AlF ₄ ⁻	0,81.10 ⁻¹⁹	0,81.10 ⁻¹⁹	0,12.10 ⁻¹⁷	0,12.10 ⁻¹⁷
96 AlF ₅ ²⁻	0,32.10 ⁻¹⁶	0,32.10 ⁻¹⁶	0,33.10 ⁻²¹	0,33.10 ⁻²¹
97 AlF ₆ ³⁻	0,98.10 ⁻²¹	0,89.10 ⁻²¹	0,62.10 ⁻²⁶	0,62.10 ⁻²⁶
98 Al(OH) ₄ ⁻	0,12.10 ⁻⁴	0,11.10 ⁻⁴	0,11.10 ⁻⁴	0,11.10 ⁻⁴

4.7.2.2.c) Variação do pH

4.7.2.2.c.1) Simulações 11, 12, 13 e 14 (ver tabela 4.10)

Um aspecto evidente nestas simulações é que as concentrações complexadas dos metais aumentam com o aumento do pH. Também as concentrações de hidroxila e de carbonato aumentam quando o pH aumenta, tornando-se bastante claro que o aumento dos percentuais complexados dos metais deve-se ao aumento das concentrações de alguns complexos hidroxila-metal e carbonato-metal.

Os metais pesados que sofrem variações mais contundentes são o chumbo e o zinco. O chumbo chega a oscilar aproximadamente de 26% em pH 5,0 até praticamente a complexação integral no pH 9,0.

Quanto ao cobre, o mesmo praticamente não apresenta concentrações livres para tal faixa de pH e sua especiação encontra-se ilustrada no gráfico 4.7. Está evidente o aumento das concentrações das espécies $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ e $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ com o pH; todavia, as espécies CuOH^+ e CuCO_3 tem suas concentrações acrescidas a partir de pH próximo a 6,0.

O comportamento de algumas espécies de alumínio pode ser observado no gráfico 4.8. A concentração do alumínio livre decresce expressivamente conforme aumenta o pH, sendo o complexo $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ a única espécie responsável por tal queda. Vale ressaltar que esta espécie é a de maior constante de estabilidade entre os complexos hidroxila-alumínio. Também o cromo apresenta queda vertiginosa de sua concentração livre. O aumento de sua concentração complexada é devido apenas ao aumento da concentração do complexo $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, conforme pode-se observar no gráfico 4.9.

Tabela 4.10 - Percentuais das concentrações complexadas dos reagentes. Variação do pH para os dados da coleta 03 com os ligantes orgânicos. Simulações 11, 12, 13 e 14.

Simulação	11	12	13	14
Reag./pH	5,0	6,0	8,0	9,0
Cr ³⁺	96,30	99,99	100,00	100,00
Fe ³⁺	100,00	100,00	100,00	100,00
Hg ²⁺	-	-	-	-
Mg ²⁺	3,11	3,23	4,03	7,25
K ⁺	0,03	0,03	0,03	0,03
Ca ²⁺	4,44	4,52	4,91	7,43
Na ⁺	0,05	0,05	0,06	0,08
Cu ²⁺	100,0	100,00	100,00	100,00
Pb ²⁺	25,70	40,00	96,90	99,70
Zn ²⁺	44,20	46,50	57,30	95,00
Al ³⁺	82,60	97,00	100,00	100,00
Mn ²⁺	5,35	5,47	6,80	8,18
F ⁻	80,00	50,30	0,03	0,03
Cl ⁻	0,00	0,00	0,00	0,00
SO ₄ ²⁻	1,06	0,78	0,70	0,68
NH ₃	50,00	9,10	0,11	0,01
NO ₃ ⁻	0,00	0,00	0,00	0,00
HCO ₃ ⁻	0,06	0,06	0,06	0,06
CO ₃ ²⁻	89,50	87,40	30,10	8,46
HPO ₄ ²⁻	74,90	1,44	0,79	0,77
SiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00
Gl ⁻	17,80	16,20	9,38	5,12
EDTA ⁴⁻	100,00	100,00	100,00	100,00
AC ⁻	0,02	0,02	0,02	0,02
OX ²⁻	97,90	89,90	7,08	6,05
Cit ³⁻	99,50	56,30	38,30	36,60
En	51,20	10,20	8,23	2,41
HA	22,30	22,10	21,20	19,20
FA	1,28	0,35	0,15	0,14
TART ²⁻	1,79	0,41	0,12	0,11

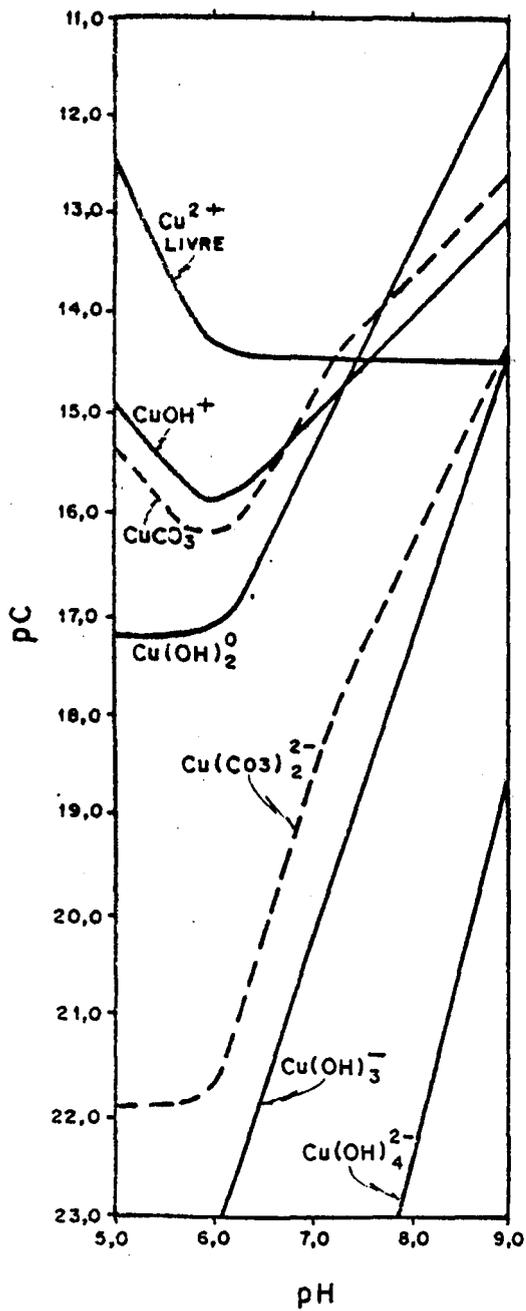


GRÁFICO 4.7: Especiação do cobre em função do pH. Simulações 11,12,13 e 14

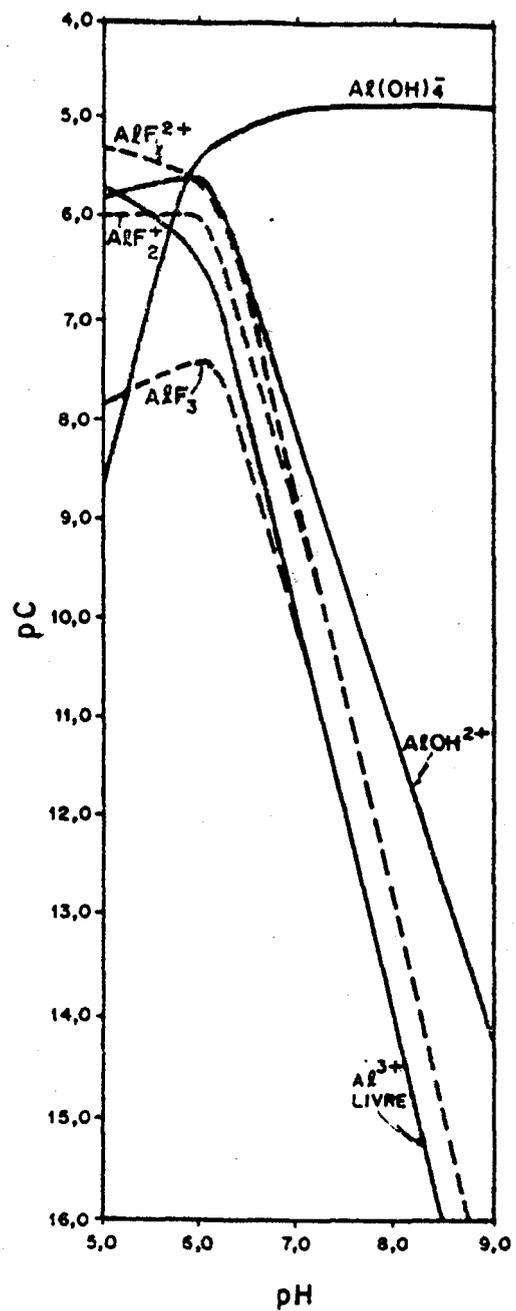


GRÁFICO 4.8: Especiação do alumínio em função do pH. Simulações 11,12,13 e 14

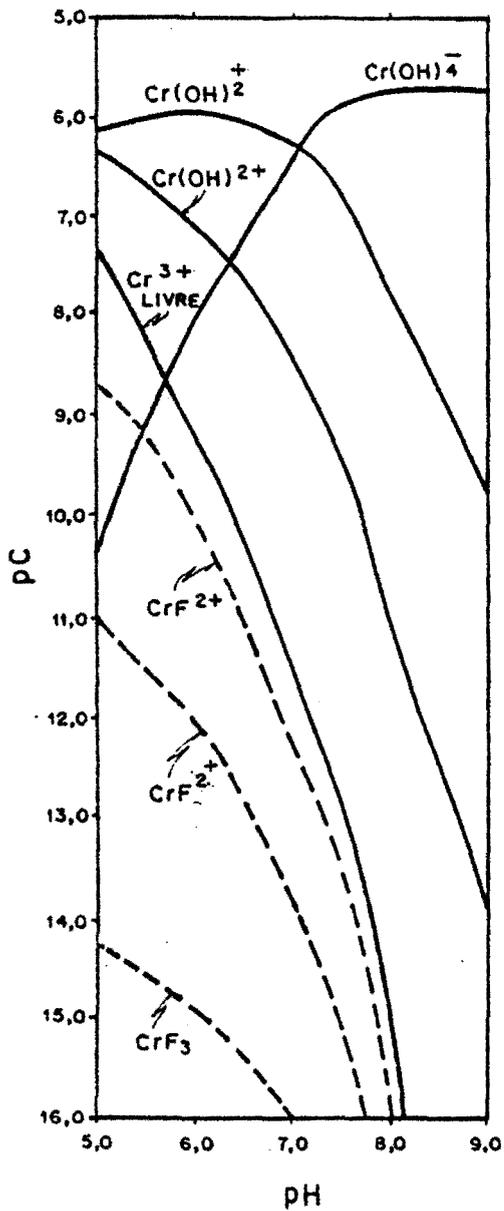


GRÁFICO 4.9: Especiação do cromo total em função do pH. Simulações 11,12,13 e 14

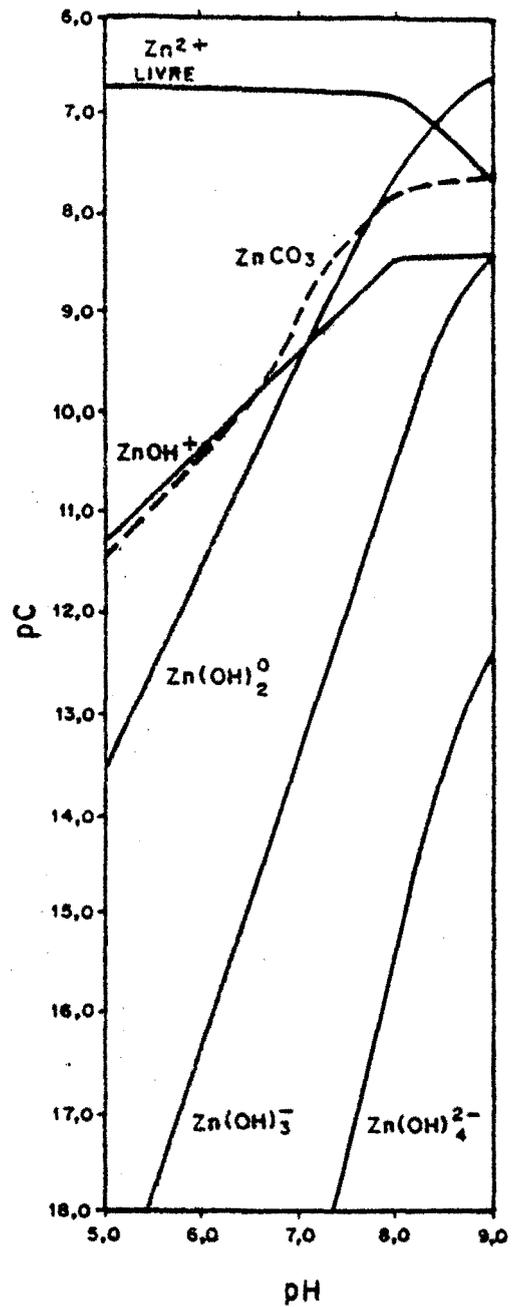


GRÁFICO 4.10: Especiação do zinco em função do pH. Simulações 11,12,13 e 14

Com relação ao zinco, todas as suas espécies hidroxila-zinco aumentam de concentração com o aumento do pH, conforme ilustração do gráfico 4.10. A concentração da espécie $ZnCO_3$ igualmente cresce com o pH, sendo esta e as espécies Zn^{2+} livre e $ZnOH^+$ as predominantes em tal faixa de pH.

O ferro está praticamente todo complexado na faixa de pH de 5,0 a 9,0, uma vez que apresenta concentrações livres bem baixas e decrescentes com o pH, de acordo com o gráfico 4.11 e 4.12. O aumento da concentração complexada do ferro é devido ao crescimento das concentrações dos complexos $Fe(OH)_3$ e $Fe(OH)_4^-$.

O manganês apresenta um comportamento oposto ao do ferro, uma vez que o manganês apresenta grandes percentuais livres em toda faixa de pH estudada.

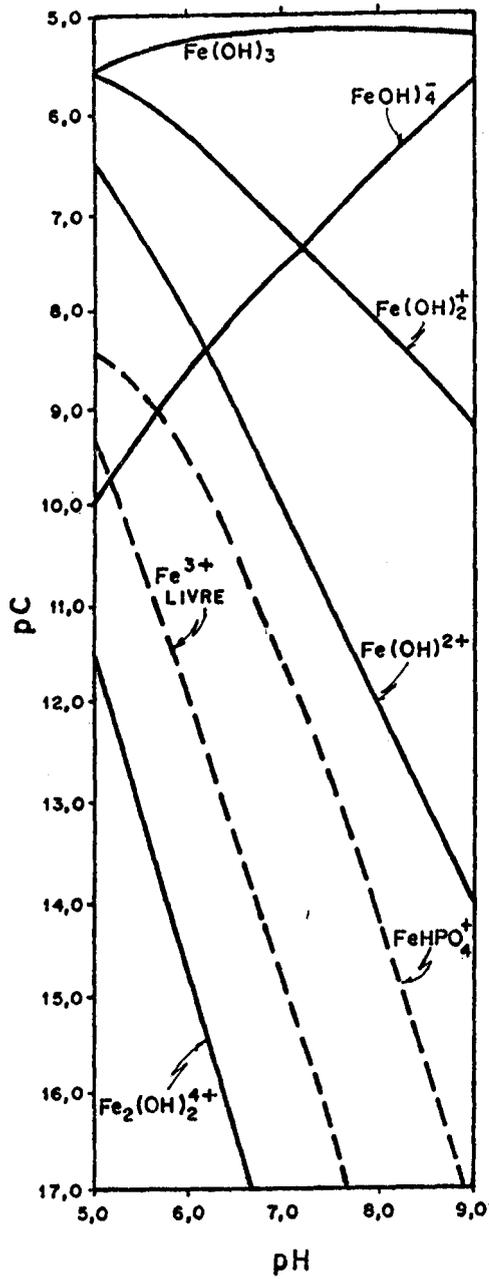


GRÁFICO 4.11: Especiação do ferro em função do pH. Simulações 11,12,13 e 14

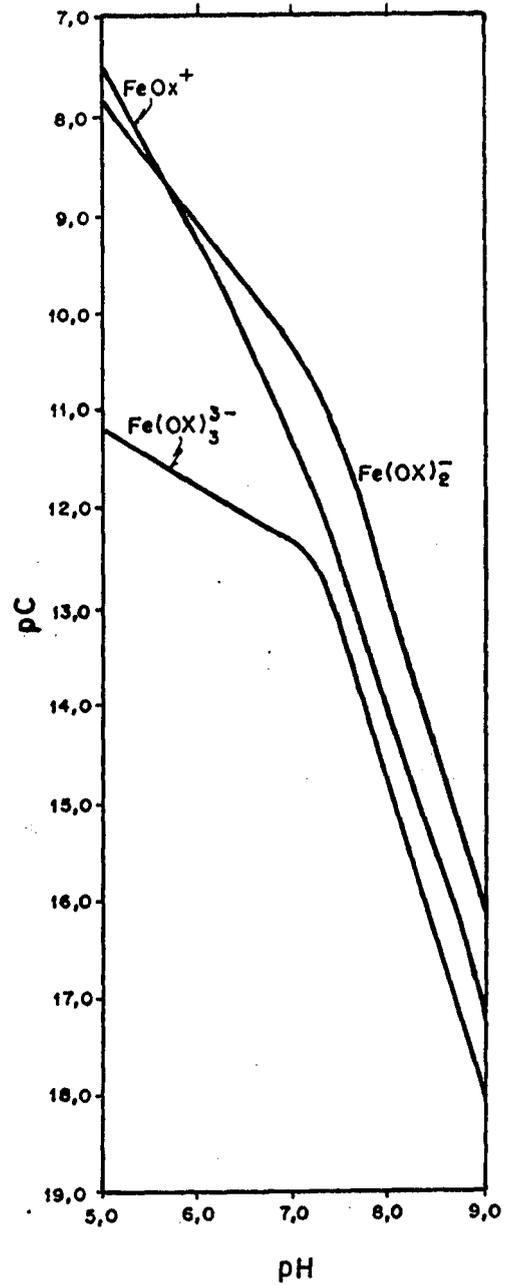


GRÁFICO 4.12: Especiação do ferro em função do pH. Simulações 11,12,13 e 14

Os metais macronutrientes não apresentam grandes oscilações em seus percentuais complexados com a variação do pH. Observando-se a tabela 3.6, deduz-se que tal fato está relacionado aos baixos valores das constantes de estabilidade dos complexos destes metais, minimizando o efeito causado pelo aumento das concentrações da hidroxila e do carbonato. Percebe-se também que mesmo em valores de pH mais altos, os percentuais complexados destes metais permanecem baixíssimos, indicando que provavelmente a produtividade do ecossistema, diretamente relacionada às suas concentrações livres, não é afetada.

Outro aspecto bastante evidente é que o aumento do pH implicou na redução dos níveis complexados de todos os ligantes. Isto era esperado, pois o aumento das concentrações da hidroxila e do carbonato aumentam a competitividade destes, resultando um aumento das concentrações de alguns complexos hidroxila-metal e carbonato-metal e a conseqüente redução dos complexos com os outros ligantes.

Os ligantes sulfato, bicarbonato, acetado, cloreto, nitrato, sílica, EDTA e ácido húmico sofreram tênues variações em seus níveis complexados, isto é, pouco sofreram a competição da hidroxila e do carbonato. Já os ligantes ortofosfato, fluoreto, amônia, oxalato, citrato e etilenediamina foram sensivelmente influenciados.

O ortofosfato variou de 74,9% complexado no pH 5,0 para 0,77% complexado no pH 9,0. No gráfico 4.11, vê-se que o ferro exerce grande influência como intermediário nesta competição, uma vez que o aumento das concentrações das espécies $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ é simultâneo ao decréscimo da concentração da espécie FeHPO_4^+ ; logo, a produtividade relacionada ao ortofosfato livre

poderá ser favorecida com o aumento do pH.

O fluoreto apresenta um comportamento semelhante ao ortofosfato, tendo o alumínio, o cromo, o ferro e o magnésio se como intermediários. A atuação do alumínio neste processo pode ser observada no gráfico 4.8, onde o aumento da concentração do complexo $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ opõe-se à queda da concentração dos complexos fluoreto-alumínio. A influência do cromo está ilustrada no gráfico 4.9, sendo que tal metal comporta-se semelhantemente ao alumínio na liberação de fluoreto livre.

Quanto ao oxalato, observando-se os gráficos 4.11 e 4.12, percebe-se a influência do ferro na competição entre este ligante e a hidroxila. É evidente que o aumento das concentrações dos complexos $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ é concomitante com a diminuição das concentrações dos complexos oxalato-ferro.

Com relação a provável toxicidade devido as concentrações livres dos metais pesados, espera-se que a mesma diminua quando o pH aumenta. A situação mais crítica para os valores de pH estudados recai na faixa de 5,0 a 6,0, principalmente quanto aos metais cromo, chumbo, zinco e alumínio.

Todavia, de acordo com citações anteriores, o cobre não poderia apresentar toxicidade via concentração livre pois está praticamente todo complexado; porém o mesmo poderia ter aumentado seu potencial tóxico pelo aumento do pH e do conseqüente aumento das concentrações dos complexos hidroxila-cobre. Já o alumínio provavelmente aumentaria a sua toxicidade através do complexo $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, mas simultaneamente a mesma é diminuída através da redução das concentrações dos complexos fluoreto-alumínio.

Os metais cálcio, magnésio, potássio, sódio e manganês apresentam-se em grandes percentuais livres para todos valores de pH estudados.

4.7.2.2.c.2) Simulações 15, 16, 17 e 18 (ver tabela 4.11)

O comportamento dos resultados destas simulações é o mesmo apresentado pelos resultados das simulações 11, 12, 13 e 14.

Tanto houve um aumento dos percentuais complexados dos metais, assim como um decréscimo dos percentuais complexados de vários ligantes. Os metais pesados que mais sofreram variações em seus níveis complexados foram o chumbo e o alumínio, enquanto que entre os ligantes, novamente sobressairam-se as expressivas reduções das concentrações complexadas do fluoreto, amônia, ortofosfato, oxalato, citrato e etilenediamina.

No gráfico 4.13 observa-se a especiação do chumbo. Percebe-se que as concentrações das espécies $PbCO_3$, $Pb(OH)_2$, $Pb(CO_3)_2^{2-}$ e $Pb(OH)_3^-$ aumentam com o aumento do pH, enquanto que a concentração do complexo $PbOH^+$ apresenta oscilações. A concentração do complexo $PbOH^{2+}$ demonstra declínio a partir de pH próximo a 7,0.

As espécies de maior concentração são os complexos $PbCO_3$ e $PbOH^+$, além do próprio Pb^{2+} livre quando em pH mais baixo.

A especiação do mercúrio demonstrada no gráfico 4.14, ilustra as baixíssimas concentrações das espécies $HgOH^+$, Hg_2OH^{2+} e Hg^{2+} livre. Todavia, o complexo $Hg(OH)_2$ apresenta-se em maiores concentrações, o qual é o grande responsável pela total complexação do mercúrio em valores mais altos de pH. Neste mesmo gráfico está também evidente a atuação do mercúrio no sentido de reduzir a concentração complexada do etilenediamina através do

decréscimo das concentrações dos complexos $Hg(En)_2^{2+}$ e $HgEn^{2+}$; novamente aqui é evidenciada a competição entre a hidroxila e um outro ligante, tendo um metal como intermediário do processo.

Tabela 4.11 - Percentuais das concentrações complexadas dos reagentes. Variação do pH para os dados da coleta 04 com os ligantes orgânicos. Simulações 15, 16, 17 e 18.

Simulações	15	16	17	18
Reag./pH	5,0	6,0	7,0	9,0
Cr ⁶⁺	96,20	99,90	100,00	100,00
Fe ³⁺	100,00	100,00	100,00	100,00
Hg ²⁺	100,00	100,00	100,00	100,00
Mg ²⁺	2,37	2,49	3,00	6,64
K ⁺	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca ²⁺	3,72	3,80	4,02	6,57
Na ⁺	0,04	0,04	0,04	0,06
Cu ²⁺	ND	ND	ND	ND
Pb ²⁺	25,40	40,00	66,30	99,70
Zn ²⁺	ND	ND	ND	ND
Al ³⁺	75,60	96,60	100,00	100,00
Mn ²⁺	4,98	5,11	6,27	7,79
F ⁻	82,00	47,00	0,08	0,04
Cl ⁻	0,00	0,00	0,00	0,00
SO ₄ ²⁻	ND	ND	ND	ND
NH ₃	50,00	9,10	1,00	0,01
NO ₃ ⁻	0,01	0,01	0,01	0,01
HCO ₃ ⁻	0,07	0,07	0,07	0,07
CO ₃ ²⁻	89,50	87,30	79,50	9,77
HPO ₄ ²⁻	92,00	3,23	0,99	0,95
SiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00
Gl ⁻	13,70	12,20	9,41	5,41
EDTA ⁴⁻	100,00	100,00	100,00	100,00
AC ⁻	0,03	0,03	0,03	0,02
OX ²⁻	98,40	90,20	7,64	6,88
Cit ³⁻	99,80	55,60	12,50	5,44
En	16,20	15,80	14,50	0,04
HA	25,50	25,40	25,20	24,40
FA	1,77	0,37	0,18	0,16
TART ₂ ⁻	2,68	0,45	0,17	0,15

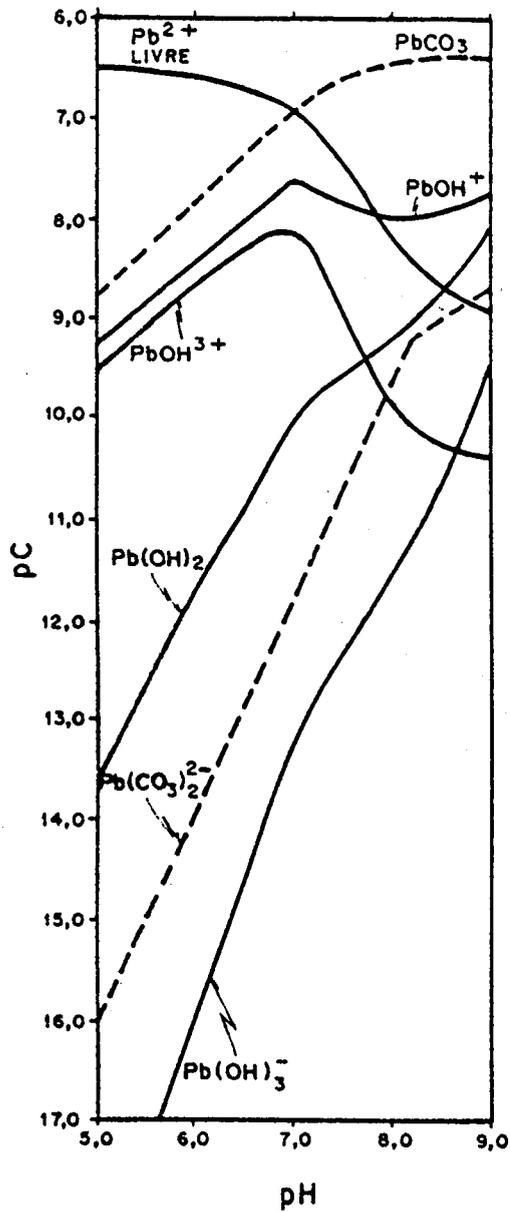


GRÁFICO 4.13: Especiação do chumbo em função do pH. Simulações 15, 16, 17 e 18.

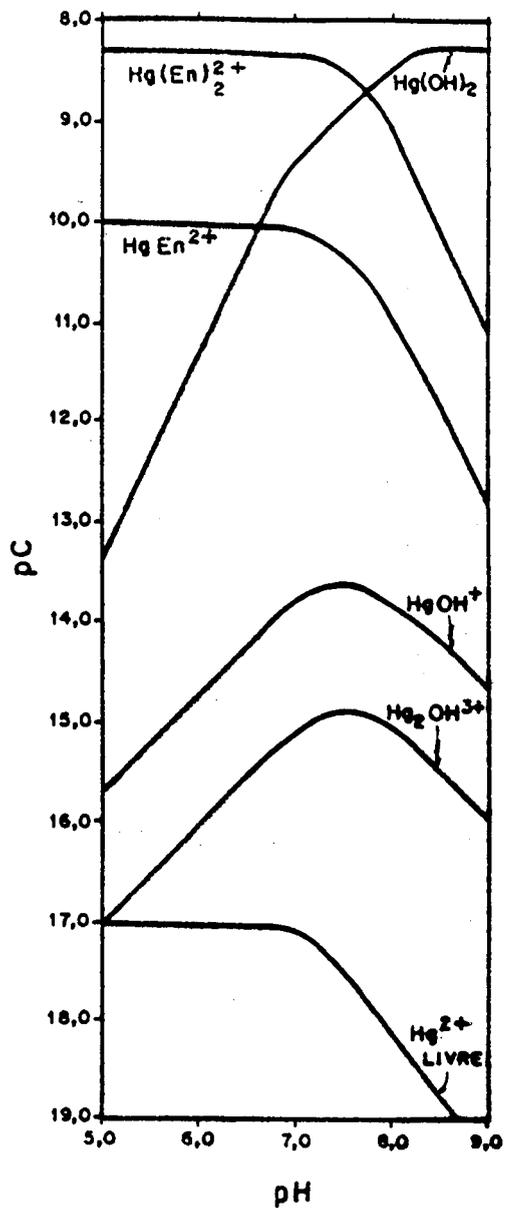


GRÁFICO 4.14: Especiação do mercúrio em função do pH. Simulações 15, 16, 17 e 18.

Com relação aos outros metais, está claro que o ferro praticamente foi todo complexado enquanto que o manganês, o potássio, o cálcio, o sódio e o magnésio apresentam-se em grandes percentuais livres em toda faixa de pH averiguada.

Nestas simulações também são notórios os fatos que a possível toxicidade relacionada as concentrações livres dos metais pesados seria reduzida com o aumento do pH, e que os metais cálcio, magnésio, potássio, sódio e manganês devem, através de seus expressivos percentuais livres, atuar no sentido de reduzir ainda mais o poder tóxico dos metais pesados via competição por posições nas células, conforme já abordado.

No gráfico 4.13, está claro que o complexo $PbCO_3$ é o principal responsável na redução de Pb^{2+} livre, quando o pH aumenta. O gráfico 4.14 ilustra o comportamento do complexo $Hg(OH)_2$ como praticamente o único agente redutor da toxicidade relacionada a Hg^{2+} livre.

4.7.2.2.d) Variação da dureza

4.7.2.2.d.1) Simulações 19, 20 e 21 (ver tabela 4.12)

Enquanto que em simulações anteriores foram variadas as concentrações de ligantes orgânicos e da hidroxila, nestas simulações alterou-se as concentrações de metais (cálcio e magnésio), possibilitando uma avaliação da competição entre estes pela complexação.

Analisando os resultados destas simulações, percebe-se que os percentuais complexados do chumbo, do zinco e do manganês tendem a decrescer com o aumento da dureza, caracterizando assim a competição. Os outros metais não sofreram alterações.

Os ligantes por sua vez tiveram seus percentuais complexados acrescidos, com excesso do cloreto, sílica e EDTA para os quais não houve alteração. Estes acréscimos deve-se ao aumento das concentrações dos respectivos complexos de cálcio e de magnésio com os ligantes em questão. O ácido húmico, por exemplo, teve aumentada sua concentração complexada em função dos complexos MgHA e CaHA.

4.7.2.2.d.2) Simulações 22, 23 e 24 (ver tabela 4.12)

Os resultados destas simulações e da simulação 08 (tabela 4.7), apresentam um leve decréscimo da concentração complexada do manganês e nenhuma alteração nos percentuais complexados dos outros metais, enquanto a dureza aumenta.

Quanto aos ligantes, percebe-se o aumento de seus percentuais complexados com o aumento da dureza, excetuando-se o cloreto, nitrato, sílica, EDTA e etilenediamina (tabela 4.11).

Tabela 4.12 - Percentuais das concentrações complexadas dos reagentes. Variação da dureza. Simulações 19, 20, 21.

Simulações	19	20	21
[Ca ²⁺] =	0,5976 mg/l	0,6972 mg/l	0,7968 mg/l
[Mg ²⁺] =	0,5088 mg/l	0,5936 mg/l	0,6784 mg/l
Reag.			
Cr ³⁺	100,00	100,00	100,00
Fe ³⁺	100,00	100,00	100,00
Hg ²⁺	-	-	-
Mg ²⁺	3,70	3,66	3,61
K ⁺	0,03	0,03	0,03
Ca ²⁺	4,64	4,55	4,46
Na ⁺	0,06	0,06	0,06
Cu ²⁺	100,00	100,00	100,00
Pb ²⁺	83,70	83,60	83,50
Zn ²⁺	50,90	50,40	50,00
Al ³⁺	100,00	100,00	100,00
Mn ²⁺	6,63	6,62	6,60
F ⁻	0,05	0,05	0,06
Cl ⁻	0,00	0,00	0,00
SO ₄ ²⁻	0,83	0,95	1,07
NH ₃	0,64	0,64	0,64
NO ₃ ⁻	0,00	0,01	0,01
HCO ₃ ⁻	0,07	0,08	0,09
CO ₃ ²⁻	66,10	66,40	66,70
HPO ₄ ²⁻	0,94	1,08	1,22
SiO ₂	0,00	0,00	0,00
Gl ⁻	12,10	12,90	13,70
EDTA ⁴⁻	100,00	100,00	100,00
Ac ⁻	0,03	0,03	0,03
Ox ²⁻	8,30	9,27	10,20
Cit ³⁻	40,70	41,20	41,70
En	9,19	9,27	9,35
Ha	24,50	27,20	29,70
Fa	0,18	0,21	0,23
TART ²⁻	0,15	0,17	0,20

Tabela 4.13 - Percentuais das concentrações complexadas dos reagentes. Variação da dureza. Simulações 22, 23 e 24.

Simulações	22	23	24
[Ca ²⁺] =	0,8712 mg/l	1,0164 mg/l	1,1616 mg/l
[Mg ²⁺] =	0,6276 mg/l	0,7322 mg/l	0,8368 mg/l
Reag.			
Cr ³⁺	100,00	100,00	100,00
Fe ³⁺	100,00	100,00	100,00
Hg ²⁺	100,00	100,00	100,00
Mg ²⁺	4,02	3,95	3,88
K ⁺	0,00	0,00	0,00
Ca ²⁺	4,57	4,45	4,34
Na ⁺	0,05	0,05	0,05
Cu ²⁺	ND	ND	ND
Pb ²⁺	99,10	99,10	99,10
Zn ²⁺	ND	ND	ND
Al ³⁺	100,00	100,00	100,00
Mn ²⁺	6,48	6,46	6,44
F ⁻	0,05	0,06	0,07
Cl ⁻	0,00	0,00	0,00
SO ₄ ²⁻	ND	ND	ND
NH ₃	0,07	0,07	0,07
NO ₃ ⁻	0,01	0,01	0,01
HCO ₃ ⁻	0,08	0,09	0,11
CO ₃ ⁻	16,40	17,60	18,80
HPO ₄ ²⁻	1,16	1,34	1,52
S ₂ O ₂	0,00	0,00	0,00
GI ⁻	6,63	7,63	8,60
EDTA ⁴⁻	100,00	100,00	100,00
AC ⁻	0,03	0,03	0,04
OX ²⁻	8,29	9,51	10,70
Cit ³⁻	6,73	7,74	8,73
En	0,84	0,84	0,84
HA	28,40	31,70	34,70
FA	0,20	0,23	0,27
TART ²⁻	0,19	0,22	0,25

5 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1 Conclusões

A partir das concentrações dissolvidas de íons metálicos e ligantes, procedeu-se à simulação da especiação iônica através do modelo COMPLEX.

Nas simulações das espécies iônicas no reservatório da Lomba do Sabão, sem ligantes orgânicos, verificou-se que metais dissolvidos como o cromo, mercúrio, cobre e alumínio, complexam-se preferencialmente. Com a participação dos ligantes orgânicos, tal hierarquia não é afetada, porém também aumentam consideravelmente os percentuais complexados do chumbo e do zinco. Entre os ligantes, destacam-se o EDTA, o oxalato, o citrato, o ácido húmico e o carbonato quanto ao poder de complexação, sendo a competição entre os ligantes constatada. Através do modelo COMPLEX verificou-se que as concentrações livres dos metais pesados são reduzidas com o aumento das concentrações de ligantes orgânicos, reduzindo assim a provável toxicidade relacionada a tais espécies.

O modelo de simulação também confirmou que aumentando o pH, aumenta a complexação dos metais, mas reduz os percentuais complexados dos ligantes. Novamente o chumbo e o zinco apresentam maiores variações em seus níveis complexados, enquanto que o cromo, o alumínio, o ferro, o cobre e o mercúrio permaneceram integralmente complexados em toda a faixa de pH estudada. Desta forma, espera-se que a possível toxicidade das concentrações livres dos metais pesados possa diminuir com o aumento do pH. Não obstante, a produtividade relacionada ao ortofosfato livre deve ser favorecida em valores de pH mais altos, enquanto que a produtividade relativa aos metais macronutrientes provavelmente

pouco é alterada com a variação do pH. O modelo ainda é capaz de mostrar que com o aumento da dureza há indicação de tendência de redução dos percentuais complexados dos metais pesados. Há aumento dos percentuais complexados dos ligantes, como esperado. Logo, é de se esperar que a toxicidade via concentrações livres dos metais pesados tenderia a aumentar, enquanto que a produtividade primária relacionada às concentrações livres de alguns ânions tenderia a se reduzir com o aumento da dureza.

5.2 Recomendações

Recomenda-se no intuito de aperfeiçoar os estudos nesta área de especiação iônica dissolvida em meio aquoso:

- a) aumentar o número de ligantes e complexos para as simulações;
- b) obter dados mais específicos sobre os ligantes orgânicos do reservatório da Lomba do Sabão ou dos corpos d'água simulados;
- c) incluir uma sub-rotina no modelo no sentido de corrigir os valores de constante de estabilidade em função da variação de temperatura, assim como a obtenção de valores de entalpia referentes às reações formadoras de cada complexo;
- d) aprimorar os estudos através da utilização de modelos que abranjam os equilíbrios entre as três fases.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALLEN, H.E.; HALL, R.H. 1980. METAL SPECIATION. EFFECTS ON AQUATIC TOXICITY. Environmental Science Technology, Washington, V.14, n. 4, p.441-443.
2. BABICH, H.; STOTZKY, G. 1981. INFLUENCE OF CHEMICAL SPECIATION ON THE TOXICITY OF HEAVY METALS TO THE MICROBIOTA. In: NRIAGU, J.O. (ed.) AQUATIC TOXICOLOGY. New York, John Wiley, 252 p. Chap.1, p.1.46.
3. BOLETIM METEOROLÓGICO. 1980-1989. Porto Alegre: Secretaria da Agricultura
4. BORGMANN, V, 1983. METAL SPECIATION AND TOXICITY OF FREE METAL IONS TO AQUATIC BIOTA. In: NRIAGU, J.O. (ed.) AQUATIC TOXICOLOGY. New York, John Wiley. 252 p. Chap.2, p.47-72.
5. CAMUSSO, M.; TARTARI, G. 1991. MEASUREMENT AND PROTECTION OF COPPER ION ACTIVITY IN LAKE ORTA, ITALY. Environmental Science Technology, Washington, V.25, n.4, p.678-683.
6. CONAMA. 1986. Resoluções. Ministério do Desenvolvimento e Meio Ambiente. Brasília, 92p.
7. CONNELL, D.; MILLER, G. 1974. POLLUTION MONITORING. In: CHEMISTRY AND ECOTOXICOLOGY OF POLLUTION. Nova York, John Wiley, Chap.10, p.

8. COOKE, T.D.; BRULAND, K.W. 1987. AQUATIC CHEMISTRY OF SELENIUM: EVIDENCE OF BIOMETHYLATION. Environmental Science Technology, Washington, V.21, n.12, p.1214-1219.
9. COSTA NETO, P.L.O. 1977. Estatística. São Paulo: Edgard Blücher. 264p.
10. CUMME, G.A. 1973. CALCULATION OF CHEMICAL EQUILIBRIUM CONCENTRATIONS OF COMPLEXING LIGANDS AND METALS. Talanta, Oxford. V.20, p.1009-1016.
11. DE LUCA, S.J., CASTRO, C.B., IDE, C.N. 1987. Contaminação da chuva e drenagem pluvial. Ambiente, São Paulo, V.1, n.1, p.49-54.
12. DMAE. 1986. O rio Guaíba: Suas Características Físico-Químicas e Biológicas, Porto Alegre, V.II, n.43.
13. DMAE.CESB. 1990. Estudo das Águas Represadas na Lomba do Sabão - Relatório Preliminar, Porto Alegre, V.2, 39p.
14. DUDLEY, L.M.; CORAY, S.C., 1989. COMPUTING THE EQUILIBRIUM COMPOSITION OF AQUEOUS SYSTEMS: AN ITERATIVE SOLUTION AT EACH STEP IN NEWTON-RAPHSON. Environmental Science Technology, Washington, V.23, n,02, p.245-247.
15. EPA, 1981. LAKE DATA. ANALYSIS AND NUTRIENT BUDGET MODELING. RESEARCH AND DEVELOPMENT, USA, 62p.
16. ESTEVES, F.A. 1988. Fundamentos de Limnologia. Rio de Janeiro: Interciência-Finep, 575 p. 288-332.

17. GACHTER, R, et al., 1978. REGULATION OF COPPER AVAILABILITY TO PHYTOPLANKTON BY MACROMOLECULES IN LAKE WATER. Environmental Science Technology, Washington, V.12, n.13, p.1416-1417.
18. GALVIN, R.M. 1991. STUDY OF EVOLUTION OF ALUMINUM IN RESERVOIRS AND LAKES. Water Research, Oxford, V.25, n.12, p.1465-1470.
19. GARY, A.G.; KENNETH, W.B. 1990. MERCURY SPECIATION IN SURFACE FRESHWATER SYSTEMS IN CALIFORNIA AND OTHER AREAS. Environmental Science Technology, Washington, V.24, n.9, p.1392-1400.
20. GINZBURG, G. 1976. CALCULATION OF ALL EQUILIBRIUM CONCENTRATIONS IN A SYSTEM OF COMPETING COMPLEXATION. Talanta, Oxford, V.23, p.149-152.
21. HANSEN, A.M. et al. 1990. STUDY OF COPPER (II) ASSOCIATION WITH DISSOLVED ORGANIC MATTER IN SURFACE WATERS OF THREE MEXICAN COASTAL LAGOONS. Environmental Science Technology, Washington, V.24, n.5, p.683-688.
22. HAYASE, K.; ZEPP, R.G. 1991. PHOTOLYSIS OF COPPER(II) - AMINO ACID COMPLEXES IN WATER. Environmental Science Technology, Washington, V.25, n.07, p.1273-1279.
23. HOUBA, C. et al. 1982. FACTORS AFFECTING THE CONCENTRATIONS OF CADMIUM, ZINC, COPPER AND LEAD IN THE SEDIMENTS OF THE VESDRE RIVER. Water Research, Oxford, V.17, n.20, p.1281-1286.

24. JENKINS, S.H. 1982. MICROPOLLUTANTS IN THE ENVIRONMENT. Oxford: Pergamon. 180 p. (Water Science and Technology, V.14)
25. JORGENSEN, S.E. and JENSEN, A. 1989. COMPLEX FORMATION. In: JORGENSEN S.E., GROMIEC, M.J. (ed.) Mathematical submodels in water quality systems. Amsterdam: Elsevier. 408p. ch. 9, p.151-169.
26. LÖVGREN, L., SJÖBERG, S. 1989. EQUILIBRIUM APPROACHES TO NATURAL WATER SYSTEMS-7. COMPLEXATION REACTIONS OF COPPER(II), CADMIUM(II) AND MERCURY(II) WITH DISSOLVED ORGANIC MATTER IN A CONCENTRATED BOG-WATER. Water Research, Oxford, V.23, n.3, p.327-332.
27. MAGGIORE, R. et al. 1976. SHORT COMMUNICATIONS. COMPUTER CALCULATION OF DISTRIBUTION DIAGRAMS. Talanta, Oxford, V.23, p.43-44.
28. MOREL, F.M.M.; HERING, J.G. 1990. KINETICS OF TRACE METAL COMPLEXATION; LIGAND-EXCHANGE REACTIONS. Environmental Science Technology, Washington, V.24, n.2, p.242-252.
29. MOREL, F.; MORGAN, J. 1972. A NUMERICAL METHOD FOR COMPUTING EQUILIBRIA IN AQUEOUS CHEMICAL SYSTEMS. Environmental Science Technology, Washington, V.6, n.1, p.58-67.
30. MOUVET, C.; BOURG, A.C.M. 1983. SPECIATION (INCLUDING ADSORBED SPECIES) OF COPPER, LEAD, NICKEL AND ZINC IN THE MEUSE RIVER. Water Research, Oxford, V.17, n.6, p.641-649.

31. ORLOB, G., ed. 1983. MATHEMATICAL MODELING OF WATER QUALITY: STREAMS, LAKES AND RESERVOIRS. Chichester, John Wiley, 517p.
32. PAGENKOPF, R.G. 1978. INTRODUCTION TO NATURAL WATER CHEMISTRY. Marcel Dekker, New York, 272p.
33. PESCHEL, G.; WILOT, T. 1988. HUMIC SUBSTANCES OF NATURAL AND ANTHROPOGENEOUS ORIGIN. Water Research, Oxford, V.22, n.1, p.105-108.
34. PLANKEY, B.J.; PATTERSON, H.H, 1987. KINETICS OF ALUMINUM-FULVIC ACID COMPLEXATION IN ACIDIC WATERS. Environmental Science Technology, Washington, V.21, n.6, p.595-601.
35. PLANKEY. B.J.; PATTERSON, H.H. 1988. EFFECT OF FULVIC ACID ON THE KINETICS OF ALUMINUM FLUORIDE COMPLEXATION IN ACIDIC WATERS. Environmental Science Technology, Washington, V.22, n.12, p.1454-1459.
36. RECKOW, R.H. 1983. A METHOD FOR REDUCTION OF LAKE MODEL PREDICTION ERROR. Water Research, Oxford, V.17, n.8, p.911-916.
37. RICHARD, F.C.; BOURG, A.C.M. 1991. AQUEOUS GEOCHEMISTRY OF CHROMIUM: A REVIEW. Water Research, Oxford, V.25, n.07, p.807-816.
38. RUETER, J.G. et al. 1987. INDIRECT ALUMINUM TOXICITY TO THE GREEN ALGA SCENEDESMUS THROUGH INCREASED CUPRIC ION ACTIVITY. Environmental Science Technology, Washington, V.21, n.5, p.435-438.

39. SAWYER, C.N.; McCARTY, P.L. 1967. CHEMISTRY FOR SANITARY ENGINEERS. McGraw Hill Book Company, Toronto, 518p.
40. SCHAFER, A. 1985. FUNDAMENTOS DA ECOLOGIA E BIODIVERSIDADE DAS ÁGUAS CONTINENTAIS. Porto Alegre, Editora da Universidade, 532p.
41. SIKORA, F.J.; McBRIDE, M.B. 1989. ALUMINUM COMPLEXATION BY CATECHOL AS DETERMINED BY ULTRAVIOLET SPECTROPHOTOMETRY. Environmental Science Technology, Washington, V.23, n.03, p.349-356.
42. SILLEN, L.G. et al. 1967. HIGH-SPEED COMPUTERS AS A SUPPLEMENT TO GRAPHICAL METHODS- V. Talanta, Oxford, V.14, p.1261-1286.
43. SNOEYINK, V.L.; JENKINS, D. 1980. Water Chemistry. New York, John Wiley, 463p.
44. STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 1989. 17.ed., Washington, American Public Health Association. 1268p.
45. STEINBERG, C.; KURNEL, W. 1987. INFLUENCE OF CATION ACIDS ON DISSOLVED HUMIC SUBSTANCES UNDER ACIDIFIED CONDITIONS. Water Research, Oxford, V.21, n.1., p.95-98.
46. STEPHENSON, D. 1988. Water and Wastewater Systems Analysis. Elsevier, Amsterdam, 221p.
47. STUMM, W., ed. 1985. CHEMICAL PROCESS IN LAKES. New York, John Wiley. 435p.

48. STUMM, W.; MORGAN, J. 1981. AQUATIC CHEMISTRY, 2.ed. New York, John Wiley, 780p.
49. THOMAS, F. et al. 1991. ALUMINUM(III) SPECIATION WITH ACETATE AND OXALATE. A POTENTIOMETRIC AND Al NMR STUDY. Environmental Science Technology, Washington, V.25, n.9, p.1553-1559.
50. TING PO, I.; NANCOLLAS, G.H. 1972. EQUIL-A GENERAL COMPUTATIONAL METHOD FOR THE CALCULATION OF SOLUTION EQUILIBRIA. Analytical Chemistry. Washington, V.44, n.12, p.1940-1950.
51. TIPPING, E.; BACKES, C.A. 1988. ORGANIC COMPLEXATION OF Al IN ACID WATERS: MODEL TESTING BY TITRATION OF A STREAM WATER SAMPLE. Water Research, Oxford, V.22, n.5, p.593-595.
52. TIPPING, E. et al. 1988. ALUMINUM SPECIATION IN ACIDIC NATURAL WATERS: TESTING OF A MODEL FOR Al-HUMIC COMPLEXATION. Water Research, Oxford, V.22, n.3, p.321-326.
53. VASIL'EV, V.P.; YATSIMIRSKII, K.B. 1960. INSTABILITY CONSTANTS OF COMPLEX COMPOUNDS. Academic of Sciences USSR, Moscow, 214p.
54. WAGNER, I.; KUCH, A. 1983. A MASS TRANSFER MODEL TO DESCRIBE LEAD CONCENTRATIONS IN DRINKING WATER. Water Research, Oxford, V.17, n.10, p.1303-1304.
55. WHITE, J.R.; DRISCOLL, C.T. 1987. ZINC CYCLING IN AN ACIDIC ADIRONDACK LAKE. Environmental Science Technology, Washington, V.21, n.2, p.211-216.

ANEXO: LAUDO DAS COLETAS

TABELA Nº A1

ANÁLISE DA QUALIDADE DA ÁGUA

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

COLETA Nº 01

LABORATÓRIO DE SANEAMENTO

DATA: 30/07/90

LOCAL: LOMBA DO SABÃO - PORTO ALEGRE/RS

PARÂM. FÍSICO-QUÍMICOS	UN.	P1	P2	P3	P4	P5
Acidez	mg/l	4,1	3,0	2,0	4,1	2,0
Alcalinidade Total	mg/l	29,2	31,2	32,3	30,2	31,2
Alcalinidade Fenolf.	mg/l	ND	ND	ND	ND	ND
Cloreto	mg/l	18,3	18,8	18,3	17,3	17,8
Cor	mg/l	80,0	100,0	80,0	60,0	80,0
DBO	mg/l	1,1	1,1	1,0	0,8	0,5
DQO	mg/l	3,63	3,96	1,81	1,07	2,56
Fenóis	mg/l	ND	0,01	0,01	0,01	0,01
Fosfato Orto	mg/l	-	-	-	-	-
Fosfato Total	mg/l	0,056	0,093	0,087	0,135	0,115
Nitrogênio Total	mg/l	0,847	0,940	0,659	0,753	1,035
Nitrogênio Amoniacal	mg/l	0,339	0,226	0,226	0,169	0,113
Nitrogênio Orgânico	mg/l	0,508	0,714	0,433	0,584	0,922
Nitrito	mg/l	0,0235	0,0259	0,0241	0,0224	0,0243
Nitrato	mg/l	0,337	0,469	0,438	0,408	0,485
OD	mg/l	9,8	9,4	9,5	9,4	9,1
Óleos e Graxas	mg/l	2,8	1,2	0,6	1,0	0,2
pH		7,4	7,6	7,5	7,5	7,3
Silica	mg/l	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
ST	mg/l	117,0	110,0	128,0	113,0	118,0
STD	mg/l	106,0	90,0	99,0	101,0	108,0
STS	mg/l	11,0	20,0	29,0	12,0	10,0
SS	mg/l	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Sulfato	mg/l	2,3	1,4	1,6	2,2	2,0
Surfactantes	mg/l	0,28	0,25	ND	0,33	0,31
Turbidez	UNT	14	14	13	12	15
Transparência	m	0,77	0,79	0,68	0,72	0,64
Temperatura da Água	°C	11,5	12,0	12,0	12,0	12,0
Condutividade	$\frac{\mu\text{mhos}}{\text{cm}}$	100,0	100,0	95,0	90,0	95,0

nd: não detectado

CONTINUAÇÃO DA TABELA Nº A1

PARÂM. FÍSICO-QUÍMICO	UN.	P1	P2	P3	P4	P5
METAIS TOTAIS						
Alumínio	mg/l	0,34	0,11	0,23	0,51	0,12
Cálcio	mg/l	2,790	2,793	2,370	3,050	2,370
Chumbo	mg/l	0,979	0,910	0,888	0,933	0,888
Cobre	mg/l	ND	ND	ND	ND	ND
Cromo Total	mg/l	0,450	0,368	0,335	0,285	0,318
Ferro Total	mg/l	-	-	-	-	-
Magnésio	mg/l	0,098	0,100	0,096	0,098	0,104
Manganês	mg/l	0,2397	0,0372	0,0445	0,0471	0,0489
Mercúrio	mg/l	0,00038	0,00028	0,0188	0,0020	0,0004
Potássio	mg/l	-	-	-	-	-
Sódio	mg/l	16,5	17,1	22,7	17,1	19,7
Zinco	mg/l	-	-	-	-	-
Selênio	mg/l	0,0583	0,0667	0,0625	0,0512	0,0565
METAIS DISSOLVIDOS						
Alumínio	mg/l	0,06	0,04	0,04	0,05	0,05
Cálcio	mg/l	1,532	1,690	1,323	1,218	1,009
Chumbo	mg/l	0,750	0,704	0,704	0,681	0,727
Cobre	mg/l	ND	ND	ND	ND	ND
Cromo	mg/l	0,368	0,318	0,318	0,236	0,236
Ferro	mg/l	-	-	-	-	-
Magnésio	mg/l	0,089	0,092	0,087	0,080	0,089
Manganês	mg/l	0,0351	0,0012	0,0021	0,0063	0,0214
Mercúrio	mg/l	0,00018	0,00019	0,00022	0,00040	0,00022
Potássio	mg/l	-	-	-	-	-
Sódio	mg/l	13,8	15,1	13,9	14,4	14,3
Zinco	mg/l	0,039	0,051	0,044	0,041	0,042
Selênio	mg/l	0,0501	0,0612	0,055	0,0497	0,0525

nd: não detectado

TABELA Nº A2

ANÁLISE DA QUALIDADE DA ÁGUA

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

COLETA Nº 02

LABORATÓRIO DE SANEAMENTO

DATA: 25/10/90

LOCAL: LOMBA DO SABÃO - PORTO ALEGRE/RS

PARÂM. FÍSICO-QUÍMICOS	UN.	P1	P2	P3	P4	P5
Acidez	mg/l	9,04	8,04	8,04	7,04	8,04
Alcalinidade Total	mg/l	29,14	26,13	26,13	25,12	26,13
Alcalinidade Fenolf.	mg/l	ND	ND	ND	ND	ND
Cloreto	mg/l	14,84	15,31	14,84	15,31	15,31
Cor	mg/l	160,0	180,0	160,0	160,0	120,0
DBO	mg/l	1,0	1,9	1,2	1,6	1,3
DQO	mg/l	27,07	46,80	24,26	73,86	48,82
Fenóis	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,01	ND
Fosfato Orto	mg/l					
Fosfato Total	mg/l	0,0204	0,0467	0,1293	0,1489	0,1376
Nitrogênio Total	mg/l	1,0318	1,0380	1,0318	1,0318	1,5994
Nitrogênio Amoniacal	mg/l	0,0563	0,1125	0,1562	0,0562	ND
Nitrogênio Orgânico	mg/l	0,9755	0,9255	0,9756	0,0756	1,5994
Nitrito	mg/l	0,0259	0,0188	0,0213	0,0156	0,0175
Nitrato	mg/l	0,0363	1,0600	0,3201	1,2760	0,1411
OD	mg/l	7,5	8,2	7,8	8,1	8,0
Óleos e Graxas	mg/l	2,4	5,4	2,8	3,0	0,6
pH		6,7	6,7	6,8	6,7	6,8
Sílica	mg/l	40,0	40,0	40,0	40,0	20,0
ST	mg/l	107,0	136,0	163,0	193,0	130,0
STD	mg/l	85,0	103,0	121,0	148,0	101,0
STS	mg/l	22,0	33,0	42,0	45,0	29,0
SS	mg/l	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Sulfato	mg/l	4,0	4,0	5,0	3,0	4,0
Surfactantes	mg/l	ND	0,4965	0,0520	0,4027	0,2187
Turbidez	UNT	48	48	50	48	47
Transparência	m	0,54	0,47	0,40	0,38	0,40
Temperatura da Água	°C	21,0	21,0	21,0	20,0	20,0
Condutividade	$\frac{\mu\text{mhos}}{\text{cm}}$	100,0	100,0	100,0	110,0	100,0

nd: não detectado

CONTINUAÇÃO DA TABELA Nº A2

PARÂM. FÍSICO-QUÍMICO	UN.	P1	P2	P3	P4	P5
METAIS TOTAIS						
Alumínio	mg/l	3,6	3,3	7,7	9,7	2,7
Cálcio	mg/l	6,692	8,230	7,901	6,252	6,692
Chumbo	mg/l	0,198	0,360	0,360	0,198	0,225
Cobre	mg/l	0,042	0,034	0,068	0,068	0,086
Cromo Total	mg/l	0,1057	0,1239	0,0920	0,1148	0,1102
Ferro Total	mg/l	2,522	2,506	2,455	2,483	2,460
Magnésio	mg/l	0,812	0,801	0,787	0,764	0,795
Manganês	mg/l	0,62	0,01	0,01	0,02	0,01
Mercúrio	mg/l	0,0026	0,00055	0,00093	0,0044	0,0012
Potássio	mg/l	-	-	ND	ND	ND
Sódio	mg/l	12,1	9,1	9,0	9,5	10,1
Zinco	mg/l	0,0042	0,0042	0,0050	0,0041	0,0039
Selênio	mg/l	0,0013	0,0022	0,0030	0,0014	0,0029
METAIS DISSOLVIDOS						
Alumínio	mg/l	2,7	1,5	1,1	1,0	1,4
Cálcio	mg/l	5,923	6,582	5,690	5,421	4,981
Chumbo	mg/l	0,198	0,458	0,225	0,022	0,028
Cobre	mg/l	ND	ND	ND	ND	ND
Cromo	mg/l	0,0032	0,051	0,0920	0,078	0,073
Ferro	mg/l	2,420	2,402	2,402	2,415	2,411
Magnésio	mg/l	0,812	0,801	0,785	0,756	0,727
Manganês	mg/l	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01
Mercúrio	mg/l	0,0087	0,0011	0,0059	0,0013	0,00025
Potássio	mg/l	-	-	-	-	-
Sódio	mg/l	10,7	9,3	10,0	11,5	8,5
Zinco	mg/l	0,0021	0,0028	0,0025	0,0027	0,0019
Selênio	mg/l	0,0019	0,0024	0,0018	0,0034	0,0022

nd: não detectado

TABELA Nº A3

ANÁLISE DA QUALIDADE DA ÁGUA

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

COLETA Nº 03

LABORATÓRIO DE SANEAMENTO

DATA: 17/12/90

LOCAL: LOMBA DO SABÃO - PORTO ALEGRE/RS

PARÂM. FÍSICO-QUÍMICOS	UN.	P1	P2	P3	P4	P5
Acidez	mg/l	11,1	7,1	6,0	7,1	8,0
Alcalinidade Total	mg/l	44,8	37,9	32,5	48,2	33,6
Alcalinidade Fenolf.	mg/l	ND	ND	ND	ND	ND
Cloreto	mg/l	14,9	17,9	16,9	14,4	15,4
Cor	mg/l	160,0	150,0	150,0	150,0	200,0
DBO	mg/l	-	0,7	4,6	2,7	5,1
DQO	mg/l	22,9	15,1	20,3	16,2	15,8
Fenóis	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Fosfato Orto	mg/l	-	-	-	-	-
Fosfato Total	mg/l	0,17	0,57	0,33	0,30	0,31
Nitrogênio Total	mg/l	1,70	1,14	1,14	1,23	0,96
Nitrogênio Amoniacal	mg/l	0,06	0,11	0,11	0,11	0,17
Nitrogênio Orgânico	mg/l	1,64	1,03	1,03	1,12	0,79
Nitrito	mg/l	0,033	0,038	0,033	0,036	0,034
Nitrato	mg/l	0,35	0,46	0,47	0,47	0,46
OD	mg/l	7,5	7,3	9,0	8,8	9,1
Óleos e Graxas	mg/l	2,6	1,4	0,8	1,2	0,2
pH		7,34	7,25	7,34	6,97	7,10
Silica	mg/l	20,0	20,0	20,0	40,0	20,0
ST	mg/l	117,0	119,0	119,0	144,0	138,0
STD	mg/l	46,0	106,0	89,0	81,0	95,0
STS	mg/l	71,0	13,0	30,0	63,0	42,0
SS	mg/l	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Sulfato	mg/l	3	4	4	3	3
Surfactantes	mg/l	0,083	0,326	0,205	0,187	0,281
Turbidez	UNT	31	31	31	51	50
Transparência	m	0,90	0,89	0,86	0,73	0,79
Temperatura da Água	°C	25,0	26,0	31,5	26,5	27,0
Condutividade	$\frac{\mu\text{mhos}}{\text{cm}}$	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

nd: não detectado

TABELA Nº A4

ANÁLISE DA QUALIDADE DA ÁGUA

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

COLETA Nº 04

LABORATÓRIO DE SANEAMENTO

DATA: 12/04/91

LOCAL: LOMBA DO SABÃO - PORTO ALEGRE/RS

PARÂM. FÍSICO-QUÍMICOS	UN.	P1	P2	P3	P4	P5
Acidez	mg/l	ND	ND	ND	ND	ND
Alcalinidade Total	mg/l	38,6	39,6	39,6	41,6	46,5
Alcalinidade Fenolf.	mg/l	ND	ND	ND	ND	ND
Cloreto	mg/l	16,4	15,9	16,9	15,9	24,4
Cor	mg/l	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
DBO	mg/l	1,5	1,9	2,6	2,5	1,4
DQO	mg/l	2,9	32,1	3,5	4,2	2,9
Fenóis	mg/l	0,01	ND	ND	0,01	0,01
Fosfato Orto	mg/l	0,026	0,028	0,035	0,042	ND
Fosfato Total	mg/l	0,25	0,27	0,26	0,27	0,27
Nitrogênio Total	mg/l	1,02	1,02	0,74	0,83	0,92
Nitrogênio Amoniacal	mg/l	0,36	0,11	ND	0,06	0,06
Nitrogênio Orgânico	mg/l	0,66	0,91	0,74	0,77	0,86
Nitrito	mg/l	0,040	0,050	0,050	0,040	0,042
Nitrato	mg/l	0,20	0,05	0,08	0,08	0,17
OD	mg/l	9,7	9,6	9,9	9,9	10
Óleos e Graxas	mg/l	3,2	5,2	4,0	3,6	3,0
pH		8,19	8,13	8,05	8,21	8,50
Sílica	mg/l	20,0	30,0	20,0	30,0	20,0
ST	mg/l	110,0	121,0	178,0	161,0	115,0
STD	mg/l	92,0	94,0	132,0	129,0	91,0
STS	mg/l	18,0	27,0	46,0	32,0	24,0
SS	mg/l	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Sulfato	mg/l	ND	ND	ND	ND	ND
Surfactantes	mg/l	ND	0,210	ND	0,340	0,156
Turbidez	UNT	4,4	4,9	5,0	3,9	4,2
Transparência	m	-	-	-	-	-
Temperatura da Água	°C	23,0	23,0	23,5	23,5	23,5
Condutividade	$\frac{\mu\text{mhos}}{\text{cm}}$	135,0	137,0	135,0	145,0	135,0

nd: não detectado

CONTINUAÇÃO DA TABELA Nº A4

PARÂM. FÍSICO-QUÍMICO	UN.	P1	P2	P3	P4	P5
METAIS TOTAIS						
Alumínio	mg/l	-	-	-	-	-
Cálcio	mg/l	0,829	0,831	0,824	0,823	0,758
Chumbo	mg/l	0,111	1,116	0,105	0,100	0,105
Cobre	mg/l	ND	0,026	0,026	ND	ND
Cromo Total	mg/l	0,092	0,079	0,079	0,066	0,066
Ferro Total	mg/l	3,428	3,231	2,898	2,722	2,531
Magnésio	mg/l	1,098	0,999	0,956	0,945	0,943
Manganês	mg/l	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04
Mercurio	mg/l	0,015	0,0011	0,0010	0,0051	0,001
Potássio	mg/l	0,698	0,739	0,685	0,677	0,677
Sódio	mg/l	3,356	2,218	2,155	2,998	5,576
Zinco	mg/l	ND	ND	ND	ND	ND
Selênio	mg/l	0,0135	0,0110	0,0103	0,0137	0,0151
METAIS DISSOLVIDOS						
Alumínio	mg/l	0,37	0,20	0,30	0,24	0,40
Cálcio	mg/l	0,735	0,734	0,728	0,716	0,715
Chumbo	mg/l	0,100	0,094	0,088	0,094	0,088
Cobre	mg/l	ND	ND	ND	ND	ND
Cromo	mg/l	0,066	0,052	0,066	0,052	0,052
Ferro	mg/l	1,957	1,727	0,981	0,956	0,543
Magnésio	mg/l	0,529	0,532	0,520	0,518	0,518
Manganês	mg/l	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
Mercurio	mg/l	0,001	0,00097	0,0011	0,001	0,00093
Potássio	mg/l	0,694	0,698	0,677	0,661	0,665
Sódio	mg/l	1,897	1,803	2,029	2,016	5,048
Zinco	mg/l	ND	ND	ND	ND	ND
Selênio	mg/l	0,008	0,0073	0,0085	0,0091	0,109

nd: não detectado

TABELA Nº A5

ANÁLISE DA QUALIDADE DA ÁGUA

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

COLETA Nº 05

LABORATÓRIO DE SANEAMENTO

DATA: 12/06/91

LOCAL: LOMBA DO SABÃO - PORTO ALEGRE/RS

PARÂM. FÍSICO-QUÍMICOS	UN.	P1	P2	P3	P4	P5
Acidez	mg/l	5,1	6,1	5,1	5,1	5,1
Alcalinidade Total	mg/l	38,6	38,6	38,6	38,6	38,6
Alcalinidade Fenolf.	mg/l	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Cloreto	mg/l	22,4	19,9	21,9	22,4	21,9
Cor	mg/l	40,0	30,0	35,0	35,0	40,0
DBO	mg/l	1,3	1,6	1,7	1,3	1,4
DQO	mg/l	28,03	34,12	37,15	36,11	32,09
Fenóis	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Fosfato Orto	mg/l	-	-	-	-	-
Fosfato Total	mg/l	ND	0,126	0,063	0,357	0,066
Nitrogênio Total	mg/l	0,91	1,00	1,00	1,00	1,18
Nitrogênio Amoniacal	mg/l	ND	ND	ND	ND	ND
Nitrogênio Orgânico	mg/l	0,91	1,00	1,00	1,00	1,18
Nitrito	mg/l	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Nitrato	mg/l	0,01	0,01	0,05	0,11	0,16
OD	mg/l	9,5	9,9	10,0	9,7	9,1
Óleos e Graxas	mg/l	3,8	10	12	3,2	2,4
pH		8,02	7,92	7,94	8,04	8,02
Silica	mg/l	10,0	15,0	20,0	10,0	15,0
ST	mg/l	107,0	112,0	109,0	114,0	122,0
STD	mg/l	82,0	94,0	86,0	98,0	110,0
STS	mg/l	25,0	18,0	23,0	16,0	12,0
SS	mg/l	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Sulfato	mg/l	4,0	5,0	4,0	3,0	4,0
Surfactantes	mg/l	ND	0,027	ND	0,032	0,022
Turbidez	UNT	28	21	25	32	30
Transparência	m	0,82	0,82	0,80	0,75	0,80
Temperatura da Água	°C	16,8	17,0	16,8	16,8	16,9
Condutividade	$\frac{\mu\text{mo}}{\text{cm}}$	125,0	140,0	125,0	125,0	125,0

nd: não detectado

CONTINUAÇÃO DA TABELA Nº A3

PARÂM. FÍSICO-QUÍMICO	UN.	P1	P2	P3	P4	P5
METAIS TOTAIS						
Alumínio	mg/l	0,63	0,38	0,50	0,63	1,13
Cálcio	mg/l	0,23	0,28	0,33	0,25	0,28
Chumbo	mg/l	0,11	0,10	0,10	0,10	0,10
Cobre	mg/l	0,044	0,026	0,090	0,053	ND
Cromo Total	mg/l	0,09	0,07	0,07	0,05	0,07
Ferro Total	mg/l	0,43	0,25	0,50	0,55	0,73
Magnésio	mg/l	0,33	0,18	0,33	0,33	0,33
Manganês	mg/l	ND	ND	ND	0,13	0,23
Mercurio	mg/l	-	-	-	-	-
Potássio	mg/l	0,735	0,735	0,714	0,702	0,638
Sódio	mg/l	3,111	3,000	3,09	4,33	4,93
Zinco	mg/l	0,05	0,05	ND	ND	ND
Selênio	mg/l	-	-	-	-	-
METAIS DISSOLVIDOS						
Alumínio	mg/l	0,38	0,38	0,25	0,38	0,25
Cálcio	mg/l	0,35	0,43	0,63	0,48	0,60
Chumbo	mg/l	0,088	0,094	0,094	0,094	0,100
Cobre	mg/l	0,026	0,017	ND	0,035	0,044
Cromo	mg/l	0,071	0,071	0,052	0,052	0,052
Ferro	mg/l	0,40	0,35	0,40	0,35	0,25
Magnésio	mg/l	0,43	0,35	0,48	0,38	0,48
Manganês	mg/l	ND	ND	ND	0,13	0,18
Mercurio	mg/l	-	-	-	-	-
Potássio	mg/l	0,702	0,685	0,677	0,677	0,656
Sódio	mg/l	1,916	1,803	1,723	2,079	3,633
Zinco	mg/l	ND	ND	0,03	0,03	0,05
Selênio	mg/l	-	-	-	-	-

nd: não detectado

CONTINUAÇÃO DA TABELA Nº A5

PARÂM. FÍSICO-QUÍMICO	UN.	P1	P2	P3	P4	P5
METAIS TOTAIS						
Alumínio	mg/l	1,0	2,4	1,5	1,1	0,97
Cálcio	mg/l	44,5	42,5	47,5	43,9	44,4
Chumbo	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Cobre	mg/l	ND	ND	ND	ND	ND
Cromo Total	mg/l	ND	ND	ND	ND	ND
Ferro Total	mg/l	1,88	1,47	1,68	1,27	1,78
Magnésio	mg/l	2,29	2,27	2,31	2,28	2,27
Manganês	mg/l	0,056	0,023	0,034	0,027	0,032
Mercurio	mg/l	0,0018	0,001	0,0018	0,0011	0,0013
Potássio	mg/l	-	-	-	-	-
Sódio	mg/l	10,5	12,1	11,5	11,1	11,2
Zinco	mg/l	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Selênio	mg/l	0,0034	0,0042	0,0035	0,0034	0,0027
METAIS DISSOLVIDOS						
Alumínio	mg/l	0,79	1,4	1,2	0,75	0,47
Cálcio	mg/l	16,0	18,2	19,5	18,9	19,7
Chumbo	mg/l	ND	ND	ND	ND	ND
Cobre	mg/l	ND	ND	ND	ND	ND
Cromo	mg/l	ND	ND	ND	ND	ND
Ferro	mg/l	0,609	0,659	0,863	0,609	0,964
Magnésio	mg/l	2,20	2,19	2,19	2,16	2,16
Manganês	mg/l	0,012	0,015	0,014	0,011	-
Mercurio	mg/l	0,0009	0,0019	-	0,0008	0,0007
Potássio	mg/l	-	-	-	-	-
Sódio	mg/l	10,1	10,5	11,0	10,4	10,7
Zinco	mg/l	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Selênio	mg/l	0,0018	0,0027	0,0030	0,0027	0,0022

nd: não detectado