

ADRIANA GALERA CUNHA

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA
DE UMA PEQUENA BACIA COSTEIRA
NA ZONA MEDITERRÂNEA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica, opção em Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Yves Lucas

CURITIBA

2002

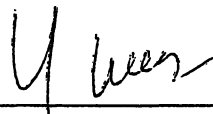
**ANÁLISE DA QUALIDADE DA
ÁGUA DE UMA PEQUENA BACIA COSTEIRA
NA ZONA MEDITERRÂNEA**

por

ADRIANA GALERA CUNHA

Dissertação aprovada como cumprimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica, do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, pela comissão formada pelos professores:

ORIENTADOR:



Yves Marie Pierre Henri Lucas

Universidade de Toulon e do Var - França

MEMBROS:



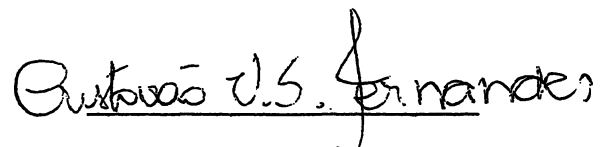
Adolpho José Melfi

Universidade de São Paulo -USP



Heinz Dieter Fill

Universidade Federal do Paraná - UFPR



Cristovão Vicente Scapulatempo Fernandes

Universidade Federal do Paraná - UFPR

CURITIBA, 26 DE MARÇO DE 2002.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, sinceramente, a todas as pessoas que acreditaram em mim e me apoiaram, de uma forma ou de outra, na elaboração deste trabalho.

Em primeiro lugar, agradeço ao meu orientador, Prof. Yves Lucas, que sempre me deu a maior força durante o meu trabalho de pesquisa, me mostrando o caminho a seguir para realizá-lo. Agradeço pelo apoio, paciência, disponibilidade e principalmente pela confiança. Obrigada também pelo bom-humor, indispensável para ultrapassar as dificuldades com serenidade, e pelo tão motivante espírito aventureiro, essencial para o desenvolvimento da Ciência.

Agradeço ao Prof. Fill, Coordenador da Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica da Universidade Federal do Paraná em 1999, e ao Prof. François Resch, Diretor do LEPI (Laboratório de Estudo das Trocas de Partículas nas Interfaces), da Universidade de Toulon e do Var, na França, os quais apoiaram a realização do acordo de cooperação que enquadrou este projeto de pesquisa. Agradeço também a todo o pessoal do LEPI, doutorandos e professores, pela acolhida neste laboratório.

Agradeço igualmente ao Prof. Jean-Yves Benaïm, Diretor do RCMO (Laboratório de Pesquisa da Química Marinha dos Organometálicos), que me acolheu simpaticamente no seu laboratório, disponibilizando os aparelhos necessários e permitindo assim que eu aprendesse e pudesse realizar, por mim mesma, as análises dos metais pesados, do carbono orgânico e do nitrato. Obrigada pela confiança!

Claro que não posso esquecer do pessoal do RCMO, que sempre me deu "un coup de main" durante o período de análises. Agradeço a Dominique Février pela iniciação à polarografia e a Christophe pelas explicações sobre a análise do nitrato e pela colaboração na análise dos metais pesados por polarografia. Um grande obrigada a Stephane Mounier, também do RCMO, pela disponibilidade e ajuda no aprendizado do método de análise do carbono, entre outras coisas. Obrigada por tudo!

Também agradeço, muito sinceramente, à Maria Cristina Forti, pela colaboração na conclusão deste trabalho. Suas críticas e sugestões foram muito importantes para a finalização desta dissertação.

Agradeço, do fundo do coração, a meus amigos e familiares, que me apoiaram ou simplesmente estavam lá quando precisei. Obrigada! Sem vocês nada disso seria possível. Finalmente, agradeço ao Jean-Pierre, pela paciência e apoio, e ao meu pequeno Lorenzo, que veio ao mundo no meio desta avalanche de resultados e que teve que aceitar as ausências da mamãe para que ela pudesse concluir o seu trabalho. Obrigada meus queridos!

SUMÁRIO

I INTRODUÇÃO	1
1 OBJETIVOS.....	2
II ASPECTOS CONCEITUAIS DA QUALIDADE DA ÁGUA	4
1 PROPRIEDADES FÍSICAS DA ÁGUA	4
1.1 <i>Cor</i>	4
1.2 <i>Turbidez</i>	4
1.3 <i>Temperatura</i>	5
1.4 <i>Sólidos</i>	5
2 PROPRIEDADES QUÍMICAS INORGÂNICAS DA ÁGUA	5
2.1 <i>Íons Maiores e Menores</i>	6
2.2 <i>Sílica (SiO₂)</i>	7
2.3 <i>Nutrientes</i>	7
2.3.1 <i>Nitrogênio</i>	8
2.3.2 <i>Fósforo</i>	8
2.4 <i>pH</i>	9
2.5 <i>Alcalinidade</i>	9
2.6 <i>Dureza</i>	10
2.7 <i>Condutividade</i>	11
2.8 <i>Salinidade</i>	11
3 PROPRIEDADES QUÍMICAS ORGÂNICAS DA ÁGUA.....	11
3.1 <i>Oxigênio Dissolvido (OD)</i>	11
3.2 <i>Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)</i>	12
3.3 <i>Demanda Química de Oxigênio (DQO)</i>	12
3.4 <i>Carbono Orgânico Total (TOC)</i>	12
3.5 <i>Carbono Dissolvido Total (DOC)</i>	13
4 POLUIÇÃO DA ÁGUA DOS RIOS.....	13
4.1 <i>Poluição Orgânica</i>	13
4.2 <i>Eutrofização</i>	14
4.3 <i>Metais Pesados</i>	15
4.4 <i>Relações entre a Matéria Orgânica (MO) e os Metais</i>	16

III CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA BACIA DO EYGOUTIER.....	18
1 LOCALIZAÇÃO.....	18
2 SITUAÇÃO FÍSICA DA BACIA.....	21
2.1 <i>Hidrogeologia</i>	21
2.2 <i>Climatologia</i>	22
2.3 <i>Funcionamento Hidráulico da Bacia do Eygoutier</i>	26
2.3.1 Controle de Vazão na Ponte de La Clue.....	26
2.3.2 Cálculo da Vazão na Ponte de Bazeilles.....	29
2.4 <i>Vegetação e Ocupação do Solo</i>	31
IV METODOLOGIA.....	34
1 COLETA E ARMAZENAGEM DAS AMOSTRAS.....	34
1.1 <i>Frequência de Amostragem</i>	34
1.2 <i>Descontaminação do Material de Coleta</i>	35
1.2.1 Descontaminação dos Recipientes Coletores.....	35
1.2.2 Descontaminação do Material para as Filtrações.....	36
1.3 <i>Preservação das Amostras</i>	36
1.4 <i>Identificação das Amostras</i>	37
2 FILTRAGEM DAS AMOSTRAS.....	38
2.1 <i>Filtração Frontal (FF)</i>	39
2.1.1 Equipamento para a Filtração Frontal.....	40
2.1.2 Protocolo para a Filtração Frontal.....	41
2.2 <i>Ultrafiltração Tangencial Seqüencial (UFTS)</i>	41
2.2.1 Equipamento para a UFTS.....	43
2.2.2 Protocolo para a UFTS.....	44
2.2.3 Frações Resultantes da UFTS.....	46
3 BALANÇO DE MASSA.....	47
3.1 <i>Teste de Integridade Parcial</i>	47
3.2 <i>Teste de Integridade Global</i>	49
3.3 <i>Distribuição das Propriedades</i>	51
4 ANÁLISES DAS AMOSTRAS.....	52
4.1 <i>Análises "In Situ" dos Parâmetros da Qualidade da Água</i>	52
4.1.1 Turbidez.....	52
4.1.2 Temperatura e pH.....	53

4.1.3 Sólidos Dissolvidos Totais, Condutividade e Salinidade	53
4.1.4 Oxigênio Dissolvido (OD).....	54
<i>4.2 Análise dos Íons Maiores e Menores</i>	<i>55</i>
4.2.1 Cátions	55
4.2.2 Ânions.....	55
<i>4.3 Análise do Silício</i>	<i>57</i>
<i>4.4 Análise do Nitrato</i>	<i>57</i>
4.4.1 Princípio do Método Skalar	58
<i>4.5 Análise do Carbono Orgânico.....</i>	<i>59</i>
4.5.1 Análise do Carbono Total (TC)	59
4.5.2 Análise do Carbono Inorgânico (IC).....	60
4.5.3 Análise do Carbono Orgânico Total (TOC)	60
4.5.4 Análise do Carbono Orgânico Total Não-Volátil (NPOC).....	60
4.5.5 Tratamento de Sinal.....	61
4.5.6 Tratamento de Dados.....	61
4.5.7 Erros e Limites de Detecção	61
<i>4.6 Análise dos Metais Pesados</i>	<i>62</i>
4.6.1 Polarografia.....	62
4.6.1.1 Princípio das Análises por Polarografia.....	64
<i>4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	<i>65</i>
V RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	69
1 EVOLUÇÃO TEMPORAL DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS DO EYGOUTIER.....	69
<i>1.1 Resultados das Análises "In Situ"</i>	<i>69</i>
1.1.1 Condutividade (K).....	70
1.1.2 Salinidade (Sal)	71
1.1.3 Temperatura do Rio (T).....	71
1.1.4 pH.....	73
1.1.5 Oxigênio Dissolvido (OD).....	74
1.1.6 Oxigênio de Saturação (S).....	76
1.1.7 Sólidos	77
1.1.7.1 Sólidos Suspensos (SS).....	77
1.1.7.2 Sólidos Dissolvidos Totais (TDS).....	78
1.1.8 Turbidez (TUR).....	79

<i>1.2 Resultados e Discussões das Análises em Laboratório</i>	80
1.2.1 Ponte de Bazeilles (Exutória).....	81
1.2.1.1 Metais Pesados(Zn, Cu e Pb)	81
1.2.1.2 Nitrato (NO ₃ ⁻).....	91
1.2.1.3 Carbono Orgânico Total (COT)	94
1.2.1.4 Silício (Si)	98
1.2.1.5 Alumínio (Al).....	102
1.2.1.6 Ferro (Fe)	104
1.2.2 Ponte de La Clue	107
1.2.2.1 Metais Pesados(Zn, Cu e Pb)	107
1.2.2.2 Nitrato (NO ₃ ⁻).....	115
1.2.2.3 Carbono Orgânico Total (COT)	117
1.2.2.4 Silício (Si)	120
1.2.2.5 Alumínio (Al).....	123
1.2.2.6 Ferro (Fe)	125
1.2.3 Comparação entre Resultados da FF e da UFTS	128
2 CORRELAÇÕES ENTRE OS PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA DO EYGOUTIER.....	129
<i>2.1 Correlações Entre os Parâmetros de QA Analisados em Laboratório</i>	<i>130</i>
2.1.1 Correlação Nitrato/Silício	132
2.1.2 Correlação Carbono Orgânico Total/Metais Pesados	132
2.1.3 Correlações Si/Al/Fe	133
2.1.4 Correlação entre os Metais Pesados	133
<i>2.2 Correlações entre os Parâmetros de QA Analisados "In Situ"</i>	<i>133</i>
<i>2.3 Correlações - Parâmetros de QA Analisados em Laboratório e "In Situ"</i>	<i>135</i>
3 FLUXOS DE CONTAMINANTES ATINGINDO A EXUTÓRIA DO RIO EYGOUTIER	136
VI CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	139
ANEXOS A-I.....	141
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	191

LISTA DE QUADROS

QUADRO 01 – PRINCIPAIS ESPÉCIES IÔNICAS MAIORES EM ÁGUAS NATURAIS	6
QUADRO 02 – ESPÉCIES IÔNICAS MENORES EM ÁGUAS NATURAIS	7
QUADRO 03 – VALORES TÍPICOS DE ALCALINIDADE.....	10
QUADRO 04 – DUREZA RELATIVA DAS ÁGUAS.....	10
QUADRO 05 – ANÁLISES DOS COMPLEXOS METÁLICOS COM A MATÉRIA ORGÂNICA.....	17
QUADRO 06 – PESOS DAS ESTAÇÕES PLUVIOMÉTRICAS	24
QUADRO 07 – ABERTURA DA COMPORTA DA PONTE DE LA CLUE NOS DIAS DE COLETA.....	28
QUADRO 08 - VAZÕES DE ESTIAGEM NO CANAL DA PONTE DE BAZEILLES	30
QUADRO 09 – PORCENTAGEM DE CADA ZONA DE OCUPAÇÃO DO SOLO.....	32
QUADRO 10 - PROCESSOS DE SEPARAÇÃO EM FUNÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS	38
QUADRO 11 - FATORES DE CONCENTRAÇÃO NAS DUAS ETAPAS DA UFTS (F_D)	50
QUADRO 12 – GAMA E RESOLUÇÃO DO CONDUTIVÍMETRO 320 WTW.....	54
QUADRO 13 - VALOR MÉDIO DA AMOSTRA PADRÃO.....	56
QUADRO 14 - CONCENTRAÇÃO EM NITRATO MÉTODO SKALAR X CROMATOGRAFIA IÔNICA. 56	
QUADRO 15 – ERROS DO ANALISADOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL TOC-5000A	62
QUADRO 16 - CORRELAÇÕES SIGNIFICATIVAS DAS ANÁLISES EM LABORATÓRIO.....	131
QUADRO 17 - CORRELAÇÕES SIGNIFICATIVAS DAS ANÁLISES "IN SITU"	134
QUADRO 18 - CORRELAÇÕES SIGNIFICATIVAS - LABORATÓRIO X "IN SITU" NA PC	135
QUADRO 19- CORRELAÇÕES SIGNIFICATIVAS - LABORATÓRIO X "IN SITU" NA EX.....	135

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 – LOCALIZAÇÃO DA BACIA DO EYGOUTIER.....	18
FIGURA 02 – PONTOS DE COLETA E LIMITES DA BACIA E SUB-BACIAS DO EYGOUTIER	20
FIGURA 03 – CLIMATOLOGIA DA REGIÃO.....	22
FIGURA 04 – CÁLCULO DA PRECIPITAÇÃO MÉDIA DIÁRIA PELO MÉTODO DE THIESSEN.....	23
FIGURA 05 – PRECIPITAÇÃO MÉDIA MENSAL - BACIA DO EYGOUTIER X REGIÃO DO VAR	25
FIGURA 06 – ESQUEMA DE CONTROLE DE CHEIAS DO RIO EYGOUTIER.....	27
FIGURA 07 – SEÇÃO TRANSVERSAL DO CANAL NA PONTE DE BAZEILLES (EXUTÓRIA)	29
FIGURA 08 – VEGETAÇÃO E OCUPAÇÃO DO SOLO DA BACIA DO RIO EYGOUTIER	31
FIGURA 09 – LOCALIZAÇÃO DO PERÍMETRO ZNIEFF DA BACIA DO RIO EYGOUTIER.....	33
FIGURA 10 - VELOCIDADE DE COLMATAÇÃO DOS POROS POR UM FILTRO FRONTAL	40
FIGURA 11 – ESQUEMA DO PROCESSO DE FILTRAÇÃO FRONTAL	40
FIGURA 12 - EVOLUÇÃO DO DIÂMETRO DOS POROS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE FILTRAÇÃO..	42
FIGURA 13 – ESQUEMA DO PRINCÍPIO DA UFTS COM LIMITES DE CORTE DE 0,22 μ M E 5KD .	42
FIGURA 14 – ESQUEMA DO MÓDULO SARTORIUS (UFTS).....	44
FIGURA 15 - FILTRO ANALISADO POR MEV (06/08/99 – EXUTÓRIA).....	65
FIGURA 16 – ANÁLISE DA AMOSTRA POR MEV (03/09/99 ÀS 12H30 – EXUTÓRIA)	66
FIGURA 17 - FILTRO ANALISADO POR MEV (03/09/99 ÀS 12H30 – EXUTÓRIA).....	66
FIGURA 18 – ANÁLISE DA AMOSTRA POR MEV (03/09/99 ÀS 16H00 - EXUTÓRIA).....	67
FIGURA 19- FILTRO ANALISADO POR MEV (03/09/99 ÀS 16H00 – EXUTÓRIA)	67
FIGURA 20 - FILTRO ANALISADO POR MEV (13/10/99 – EXUTÓRIA).....	68
FIGURA 21 – CONDUTIVIDADE NOS DOIS PONTOS DE COLETA	70
FIGURA 22 – SALINIDADE NOS DOIS PONTOS DE COLETA	71
FIGURA 23 – TEMPERATURA DO RIO NOS DOIS PONTOS DE COLETA.....	72
FIGURA 24 – PH A 25°C NOS DOIS PONTOS DE COLETA	73
FIGURA 25 – OXIGÊNIO DISSOLVIDO NOS DOIS PONTOS DE COLETA	75
FIGURA 26 – OXIGÊNIO DE SATURAÇÃO NOS DOIS PONTOS DE COLETA	76
FIGURA 27 – SÓLIDOS SUSPENSOS NOS DOIS PONTOS DE COLETA.....	77
FIGURA 28 – SÓLIDOS DISSOLVIDOS TOTAIS NOS DOIS PONTOS DE COLETA.....	78
FIGURA 29 – TURBIDEZ NOS DOIS PONTOS DE COLETA.....	79
FIGURA 30 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO ZINCO BRUTO NA EXUTÓRIA	83

FIGURA 31 - DISTRIBUIÇÃO DO ZINCO NA EXUTÓRIA.....	84
FIGURA 32 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO COBRE BRUTO NA EXUTÓRIA	86
FIGURA 33 - DISTRIBUIÇÃO DO COBRE NA EXUTÓRIA.....	87
FIGURA 34 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO CHUMBO BRUTO NA EXUTÓRIA	89
FIGURA 35 - DISTRIBUIÇÃO DO CHUMBO NA EXUTÓRIA.....	90
FIGURA 36 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO NITRATO BRUTO NA EXUTÓRIA	92
FIGURA 37 - DISTRIBUIÇÃO DO NITRATO NA EXUTÓRIA	93
FIGURA 38 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO CARBONO ORGÂNICO BRUTO NA EXUTÓRIA	95
FIGURA 39 - DISTRIBUIÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO NA EXUTÓRIA.....	96
FIGURA 40 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO SILÍCIO BRUTO NA EXUTÓRIA.....	99
FIGURA 41 - DISTRIBUIÇÃO DO SILÍCIO NA EXUTÓRIA	100
FIGURA 42 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO ALUMÍNIO BRUTO NA EXUTÓRIA.....	102
FIGURA 43 - DISTRIBUIÇÃO DO ALUMÍNIO NA EXUTÓRIA	103
FIGURA 44 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO FERRO BRUTO NA EXUTÓRIA.....	105
FIGURA 45 - DISTRIBUIÇÃO DO FERRO NA EXUTÓRIA	106
FIGURA 46 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO ZINCO BRUTO NA PONTE DE LA CLUE.....	108
FIGURA 47 - DISTRIBUIÇÃO DO ZINCO NA PONTE DE LA CLUE	109
FIGURA 48 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO COBRE BRUTO NA PONTE DE LA CLUE.....	111
FIGURA 49 - DISTRIBUIÇÃO DO COBRE NA PONTE DE LA CLUE	112
FIGURA 50 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO CHUMBO BRUTO NA PONTE DE LA CLUE	113
FIGURA 51 - DISTRIBUIÇÃO DO CHUMBO NA PONTE DE LA CLUE.....	114
FIGURA 52 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO NITRATO BRUTO NA PONTE DE LA CLUE	115
FIGURA 53 - DISTRIBUIÇÃO DO NITRATO NA PONTE DE LA CLUE.....	117
FIGURA 54 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO COT BRUTO NA PONTE DE LA CLUE	118
FIGURA 55 - DISTRIBUIÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO NA PONTE DE LA CLUE.....	119
FIGURA 56 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO SILÍCIO BRUTO NA PONTE DE LA CLUE	121
FIGURA 57 - DISTRIBUIÇÃO DO SILÍCIO NA PONTE DE LA CLUE.....	122
FIGURA 58 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO ALUMÍNIO BRUTO NA PONTE DE LA CLUE	123
FIGURA 59 - DISTRIBUIÇÃO DO ALUMÍNIO NA PONTE DE LA CLUE.....	124
FIGURA 60 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO FERRO BRUTO NA PONTE DE LA CLUE	126
FIGURA 61 - DISTRIBUIÇÃO DO FERRO NA PONTE DE LA CLUE.....	127
FIGURA 62 – DISTRIBUIÇÕES DE PROPRIEDADES DO CHUMBO POR FF E POR UFTS	128
FIGURA 63 - FLUXOS DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS ATINGINDO A EXUTÓRIA	137
FIGURA 64- FLUXOS DE METAIS PESADOS ATINGINDO A EXUTÓRIA	138

RESUMO

O trabalho desenvolvido ao longo desta dissertação permitiu caracterizar e quantificar nos períodos chuvosos e de estiagens e em episódios chuvosos excepcionais, o transporte de diversas espécies químicas e compostos (Si, Al, Fe, Zn, Cu, Pb, Cd, NO_3^- e carbono orgânico) do continente ao mar, através de um pequeno rio costeiro da zona mediterrânea francesa, o Rio Eygoutier, cuja exutória se situa na Baía de Toulon. A Bacia do Rio Eygoutier drena zonas florestais, urbanas, agrícolas e industriais, recebendo cargas de poluentes diversas de cada uma delas. Fizeram-se campanhas de amostragem quinzenais das águas do Rio Eygoutier em dois pontos de coleta escolhidos estrategicamente no final de duas áreas distintas da bacia: essencialmente agrícola e industrial (Sub-bacia 1) e essencialmente urbana (Sub-bacia 2). No site de amostragem foram efetuadas análises de parâmetros gerais de qualidade da água: condutividade, temperatura, salinidade, pH, oxigênio dissolvido, saturação em oxigênio, conteúdo sólido e turbidez. As amostras de água natural do Rio Eygoutier passaram por dois tipos de processos de separação por tamanho de partículas: a Filtração Frontal (FF) e a Ultrafiltração Seqüencial Tangencial (UFTS), sendo esta última feita mensalmente. Uma vez que foram obtidos resultados mais numerosos a partir da FF, utilizou-se esta forma de separação das partículas para obter-se a distribuição de cada espécie química estudada nas frações particulada e dissolvida. Os resultados obtidos evidenciaram um funcionamento de base com teores relativamente baixos de poluentes nas águas do Eygoutier. Por outro lado, por ocasião das fortes precipitações que freqüentemente sucedem as severas estiagens típicas da região, contaminantes como o carbono orgânico, Zn, Cu e Pb podem atingir picos de concentração muito elevados. Eles são levados para o leito do rio através do escoamento superficial abundante na zona urbana de Toulon, o qual carrega os poluentes principalmente na forma de partículas acumuladas na superfície dos solos durante a estação seca. Os fluxos de contaminantes que atingem a exutória do rio nestas situações críticas, contaminam a Baía de Toulon podendo torná-la imprópria para diversos usos como o banho, os esportes náuticos ou a aquicultura. Observou-se igualmente uma situação de eutrofização do Rio Eygoutier nos dois pontos de coleta, principalmente durante a estiagem de verão, indicada pela diminuição dos teores de silício, nitrato e oxigênio dissolvidos (consumidos pelas espécies biológicas) associados a uma elevada temperatura do rio. A caracterização destas situações críticas de contaminação das águas do Rio Eygoutier em episódios de fortes chuvas, efetuada neste trabalho de pesquisa, pretende contribuir para o direcionamento de futuros projetos de gerenciamento ambiental na região.

ABSTRACT

The research developed in this work is the characterization and the quantification of diverse chemical species and compounds (Si, Al, Fe, Zn, Cu, Pb, Cd, NO_3^- and organic carbon) transported from the continent to the sea by a coastal stream in the French Mediterranean area. The stream (Eygoutier River) flows out in the Toulon Bay. Transport was characterized both in the rainy and the dry seasons, and a detailed way along storm events. The Eygoutier's Basin drains forests, urban, agricultural and industrial zones, receiving corresponding pollutants charges. Fortnightly sampling was done on two strategic points chosen at the outcome of two different sub-basins, one being mostly agricultural and industrial (Sub-basin 1), the other one being mostly urban (Sub-basin 2). On the two sampling points, the main parameters of water quality were determined: conductivity, temperature, salinity, pH, dissolved oxygen, oxygen saturation, solid contents and turbidity. Granulometric fractions in the natural water samples were separated fortnightly by Frontal Filtration and monthly by Tangential Sequential Ultrafiltration. The numerous samples obtained by Frontal Filtration were used to study the chemical species distribution in the particulate and dissolved fractions. The results show that, during non-rainy periods, the base flow had waters with a low content of contaminants. During the heavy rain events succeeding dry periods, heavy metals (mainly Zn, Pb, Cu) and organic carbon reached high concentrations. These contaminants are mainly coming from particulate matter transported by superficial runoff, which is a main process in the urban area. Such events were able to contaminate the Toulon Bay, whose waters become unsuitable for entertainment and other economic uses. An eutrophication of the river was also observed at both sampling sites during the summer dry period, characterized by the diminution of dissolved Si, NO_3^- and oxygen associated to an increase of the water temperature. The knowledge of the factors and processes by which the Mediterranean stream are able to attain a critical state with regard to contaminants is a requirement for future environmental monitoring.

I INTRODUÇÃO

A cidade de Toulon recebe, no verão, muitos turistas vindos de todas as regiões da França e dos países vizinhos, atraídos pelo clima agradável da região, com 290 dias ensolarados por ano. Além da importância turística de se preservar a Baía de Toulon, existe um grande interesse econômico ligado à criação de mariscos, os quais podem ter sua comercialização proibida pela fiscalização, no caso de verificação de contaminação bacteriológica das águas da baía.

Toulon, que é a capital do Departamento do Var, representa uma das principais comunidades litorâneas contribuintes de rejeitos urbanos e industriais para o Mar Mediterrâneo, juntamente com Marselha e Nice. Uma vez que, nos arredores de Toulon, existem muitos rios costeiros de pequeno porte, estes determinam o funcionamento hidrológico da região, na ausência de rios de maior importância. O fato destes rios terem pequenas vazões aliado à ausência de chuvas, torna-os intermitentes. Nas épocas de seca, que se iniciam geralmente na primavera e duram todo o verão, estes pequenos rios mantêm uma vazão mínima, podendo até desaparecer, no caso de uma estiagem muito severa. Durante todo o período sem chuvas, os poluentes oriundos das atividades humanas (urbana, agrícola e industrial) se acumulam na superfície do solo, até a vinda das primeiras precipitações. No período chuvoso, se observam, com frequência, fortes chuvas de longa duração, as quais representam um risco de inundação das margens dos rios, à jusante das bacias coletoras. A grande urbanização do litoral mediterrâneo, elevou a impermeabilidade dos solos, provocando um aumento do volume do escoamento superficial nos episódios de chuva. As águas de escoamento superficial carregam todos os tipos de poluentes depositados sobre o solo durante o tempo seco, introduzindo-os nos pequenos rios da região. A consequência disso é um impacto ambiental importante nas exutórias das bacias coletoras, onde são encontrados altos níveis de contaminantes, sobretudo biológicos e nutrientes.

A Revista "Ça m'Intéresse" promove desde 1995 um prêmio pela Qualidade de Vida nas 36 principais cidades da França: o Palmarès de l'Environnement. A classificação das cidades é baseada na qualidade do ar, da água, dos transportes e da coleta seletiva de lixo e no desenvolvimento socio-econômico. Toulon foi classificada em 31º lugar em 2001, exatamente como em 2000, evidenciando os enormes esforços que a cidade deve ainda fazer para se tornar uma cidade realmente atrativa para seus habitantes e turistas.

Entretanto, do ponto de vista Qualidade da Água, Toulon foi classificada em 11º lugar. Um dos parâmetros desta classificação específica é a média anual das concentrações de nitrato, a qual foi apresentada neste estudo classificatório variando entre 1,9 e 4,5mg.L⁻¹. Esta pesquisa foi baseada no banco de dados do Cemagref (Instituto Francês de Pesquisa para a Engenharia da Agricultura e do Meio-Ambiente), o qual apresenta concentrações de nitrato semelhantes às observadas neste trabalho durante os períodos de seca, mas estão longe de retratar o risco real de poluição por ocasião das fortes precipitações que sucedem as severas estiagens estivais muito freqüentes na região. Nestes períodos, o nitrato pode atingir teores de aproximadamente 10mg.L⁻¹, considerados ainda "aceitáveis" pelos critérios da Rede Nacional da Bacia Rhône-Méditerranée-Corse (RNB-RMC, 1999). Porém, outros poluentes como o carbono orgânico, o zinco, o cobre e o chumbo oferecem um risco mais elevado de contaminação da Baía de Toulon. As concentrações destes contaminantes podem atingir, durante episódios chuvosos, níveis considerados "muito elevados", segundo os critérios da RNB-RMC, tornando as águas inaptas a diversos usos como a produção de água potável, atividades de lazer e esporte aquáticos, irrigação, consumo e culturas aquáticas.

1 OBJETIVOS

A dissertação aqui apresentada tem como objetivos principais a caracterização e quantificação de diversas espécies químicas transportadas do continente ao mar, na zona costeira mediterrânea. O enfoque deste trabalho foi dado à uma pequena bacia modelo: a Bacia do Rio Eygoutier, que tem exutória na Baía de Toulon. Este estudo visa a determinação do funcionamento básico desta bacia durante os períodos chuvosos e secos e em episódios chuvosos excepcionais intensos e de curta duração, a fim de contribuir para o controle de cheias e do transporte de poluentes.

Este trabalho será composto de uma caracterização física da Bacia do Rio Eygoutier e de um período de coletas regulares de amostras de água do rio estudado em pontos previamente escolhidos. Por ocasião das coletas serão feitas análises "in situ" de parâmetros da qualidade da água como condutividade, salinidade, temperatura, pH, oxigênio dissolvido, saturação, conteúdo sólido e turbidez. As amostras coletadas serão separadas por domínios de tamanho de partículas através de dois métodos diferentes: a filtração frontal e a ultrafiltração.

Diversas espécies e compostos químicos contidos nas amostras de água serão analisados em laboratório e, a partir dos resultados obtidos, serão discutidas tanto a evolução temporal da composição química das águas do Rio Eygoutier quanto as correlações existentes entre os parâmetros de qualidade da água analisados. Finalmente serão apresentados os fluxos mais importantes de contaminantes que atingem a Exutória do Rio Eygoutier.

Este estudo faz parte de um programa desenvolvido pelo LEPI (Laboratório de Estudo das Trocas de Partículas nas Interfaces), com a colaboração do RCMO (Laboratório de Pesquisa da Química Marinha dos Organometálicos). Ambos os laboratórios são unidades de pesquisa do Setor de Ciências da Terra e do Universo, da Universidade de Toulon e do Var, na França. O programa é chamado "Estudo da Dinâmica dos Rios Costeiros na Zona Mediterrânea", o qual é dividido em duas fases, sendo a primeira correspondente ao estudo realizado nesta dissertação. A segunda fase do programa compreende o estudo do impacto ambiental causado pela introdução das espécies químicas estudadas na primeira fase do programa sobre as atividades biológicas marinhas.

II ASPECTOS CONCEITUAIS DA QUALIDADE DA ÁGUA

Segundo Kiely (1996), a água natural nunca é pura, contendo sempre uma série de substâncias dissolvidas ou em suspensão, tanto de origem natural como antropogênica. A qualidade da água é determinada através da análise da aptidão da água aos principais usos e à vida aquática. Para medir esta aptidão da água e determinar sua aceitação, deve-se analisar as suas propriedades químicas, físicas e biológicas.

Considerando-se que a qualidade da água varia com o tempo, deve-se coletar amostras de água para análise com frequência suficiente e durante um período o mais abrangente possível. Desta forma, pode-se conhecer as variações dos parâmetros em diversas situações climáticas e em situações adversas, como por exemplo, durante a recepção de grandes descargas ou baixa vazão do corpo receptor.

1 PROPRIEDADES FÍSICAS DA ÁGUA

1.1 COR

A cor na água é ocasionada por substâncias dissolvidas, corantes ou ácidos fúlvicos e húmicos, oriundos da evolução da matéria orgânica. A cor é também proveniente de colóides e partículas em suspensão, usualmente minerais e plâncton.

A cor "verdadeira" é a cor da água causada por substâncias coloidais ou dissolvidas que restam na água filtrada por um filtro de 0,45mm. A cor "aparente", medida sem pré-filtração, é a soma da cor verdadeira à cor da matéria em suspensão. A cor pode ser medida em mg.L^{-1} de platina e varia de 5 a 200 mg.L^{-1} em rios (Kiely, 1996).

1.2 TURBIDEZ

A turbidez é causada pela presença de matéria em suspensão (Kiely, 1996), trazidas principalmente pela erosão e pelo escoamento superficial. Em rios de fluxo rápido, as partículas em suspensão são maiores e a turbidez se eleva nos tempos de cheia, devido à turbulência. A turbidez pode ser medida em mg.L^{-1} de SiO_2 ou na escala do disco de Secchi (Kiely, 1996), ou ainda em unidades de turbidez nefelométricas (NTU).

1.3 TEMPERATURA

Em rios, o aumento da temperatura reduz o nível de oxigênio na água, podendo provocar um estado anaeróbico e dificultando a presença de vida aquática (Kiely, 1996). Um incremento na velocidade das reações bioquímicas (Sigg et al., 1992) ocorre à medida que a temperatura das águas se eleva.

Uma das causas do aumento da temperatura das águas de um rio pode ser a descarga de esgotos com temperaturas superiores à sua (Kiely, 1996).

1.4 SÓLIDOS

O conteúdo de sólidos totais da água (TS) é a soma dos sólidos suspensos (SS) e dos sólidos dissolvidos totais (TDS). Os sólidos totais (TS) são resultantes de todo resíduo remanescente após evaporação a uma temperatura de 105°C. Os sólidos suspensos (SS) são os que ficam retidos em um filtro de diâmetro de poro igual a 1,2µm (Kiely, 1996).

Os sólidos suspensos podem ser classificados em voláteis e não-voláteis (ou fixos). A fração volátil é a gaseificada a uma temperatura de 550°C e o resíduo remanescente corresponde à fração fixa (Kiely, 1996).

2 PROPRIEDADES QUÍMICAS INORGÂNICAS DA ÁGUA

As propriedades químicas da água podem ser classificadas como orgânicas ou inorgânicas (Kiely, 1996). Estas propriedades dependem muito da origem das águas, sendo fundamentais na determinação da aceitação da água para um determinado uso.

2.1 ÍONS MAIORES E MENORES

As águas dos rios contêm íons dissolvidos em várias quantidades. As espécies iônicas são classificadas como "maiores" (Quadro 01), quando elas possuem concentração na ordem de ppm (partes por milhão) e como "menores" (Quadro 02), quando possuem uma concentração na ordem de ppb (partes por bilhão) ou ppt (partes por trilhão).

De acordo com o Quadro 01, o íon cloro predomina nas águas de chuva. Nas águas superficiais, as espécies iônicas predominantes são os carbonatos, sulfatos, cloretos, cátions alcalinos (sódio e potássio) e alcalino-terrosos (cálcio e magnésio). A maioria dos cátions dissolvidos são oriundos da alteração das rochas da bacia do rio. Portanto, as concentrações nas águas de um rio dependem das condições gerais desta alteração, como abundância da chuva, tipo de rocha e de solo ou temperatura.

QUADRO 01 – PRINCIPAIS ESPÉCIES IÔNICAS MAIORES EM ÁGUAS NATURAIS

(*: Kiely, 1996; **: Santos e Ribeiro, 1988)

Grupo Iônico	Elemento Iônico	Concentrações em mg.L ⁻¹			
		Chuva*	Média Mundial de Água dos Rios*	Exemplo do Rio Niágara*	Exemplo do Rio Negro**
Cátions	Cálcio, Ca ²⁺	0.09	1.5	36	<0.0
	Magnésio, Mg ²⁺	0.27	4.1	8.1	0.1
	Sódio, Na ⁺	1.98	6.3	6.5	1.0
	Potássio, K ⁺	0.30	2.3	1.2	1.8
Ânions	Carbonato, HCO ₃ ⁻	0.12	58.4	119	-
	Sulfato, SO ₄ ²⁻	0.58	11.2	22	5.1
	Cloreto, Cl ⁻	3.79	7.8	13	0.9
	Nitrato, NO ₃ ⁻	-	1.0	0.1	-
Características Gerais	Sólidos Dissolvidos Totais (TDS)	7.13	120	165	-
	Dureza (em CaCO ₃)	-	56	123	-
	pH	5.7	-	-	5.1

QUADRO 02 – ESPÉCIES IÔNICAS MENORES EM ÁGUAS NATURAIS
(Adaptado de Kiely, 1996)

Cátions	Ânions
Alumínio, Al^{3+}	Sulfato de Hidrogênio, HSO_4^-
Amônio, NH_4^+	Sulfito de Hidrogênio, HSO_3^-
Arsênico, As^+	Carbonato, CO_3^{2-}
Bário, Ba^{2+}	Fluoreto, F^-
Borato, BO_3^{3-}	Hidróxido, OH^-
Cobre, Cu^{2+}	Fosfatos, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}
Ferro, Fe^{2+} , Fe^{3+}	Sulfeto, S^{2-}
Manganês, Mn^{2+}	Sulfito, SO_3^{2-}

2.2 SÍLICA (SiO_2)

O silício é um elemento que, nos pH usuais das águas, é dissolvido na forma $Si(OH)_4^0$ (Sigg. et al, 1992). O silício é um elemento que faz parte da estrutura de plantas e animais (Kiely, 1996). Por isso, sua concentração decresce, se ocorre uma elevação do nível de nutrientes e de insolação, o que provoca um aumento do crescimento de organismos e conseqüente eutrofização das águas.

A sílica tem importância particular por ser um mineral indicador da eutrofização das águas naturais (Kiely, 1996) e também por ser um elemento básico nas reações entre águas e minerais neoformados.

2.3 NUTRIENTES

Os principais nutrientes presentes nas águas são o nitrogênio e o fósforo, os quais estimulam o crescimento de plantas e organismos aquáticos. A alta concentração destes nutrientes pode causar a eutrofização de um curso d'água (Kiely, 1996). O aumento do nitrogênio e do fósforo em um rio é devido principalmente às descargas de esgotos ou fertilizantes que ele recebe.

2.3.1 Nitrogênio

O nitrogênio é um nutriente usado pelos produtores primários (plantas) na produção de células e também faz parte das proteínas. O excesso de nitrogênio em águas naturais, pode ocasionar sua eutrofização.

As atividades humanas tem aumentado a concentração do nitrogênio nas águas, principalmente através do uso de fertilizantes com nitrogênio e descargas de esgotos domésticos e industriais. As principais formas orgânicas do nitrogênio são o nitrito (NO_2^-), o nitrato (NO_3^-) e a amônia (NH_3^+). Concentrações de nitrogênio orgânico maiores que 1mg.L^{-1} indicam poluição orgânica nas águas superficiais (Kiely, 1996).

2.3.2 Fósforo

O fósforo é um importante nutriente utilizado por plantas e animais, tendo papel fundamental no que diz respeito às trocas energéticas entre as células. Assim como o nitrogênio, o fósforo favorece a eutrofização. Ele é encontrado na composição de detergentes, fertilizantes, sabões, suplementos de alimento animal, catalisadores, lubrificantes, inibidores de corrosão e outros químicos. Este elemento chega aos cursos d'água através da lixiviação das rochas, erosão dos solos, efluentes domésticos e industriais, escoamentos de áreas agrícolas e precipitação atmosférica (Kiely, 1996).

Os compostos de fósforos mais encontrados nas águas são os ortofosfatos e os polifosfatos. Os fosfatos podem ser analisados em suas duas formas : fosfato total dissolvido, representado pelo fosfato que passa por um filtro de $0,45\mu\text{m}$ ou $0,22\mu\text{m}$, e o fosfato particulado, representado pelo fosfato em forma de partículas sólidas retidas por um filtro de $0,45\mu\text{m}$ ou $0,22\mu\text{m}$. A soma destas duas formas de fosfato fornece o valor de fosfato total (PT) presente no curso d'água (Kiely, 1996).

2.4 PH

O pH é uma constante que indica mudanças na qualidade da água devido à influências naturais ou antropogênicas, as quais basificam ou acidificam a água (Kiely, 1996). Segundo Sigg et al. (1992), o pH é definido por:

$$\text{pH} = -\log \{H_3O^+\} = -\log \{H^+\}$$

O valor do pH da maior parte das águas está entre 6 e 9 (Kiely, 1996). A acidez ($\text{pH} < 7$) implica em que o íon H^+ esteja em maior quantidade que o íon OH^- . A basicidade ($\text{pH} > 7$) implica em que H^+ esteja em menor quantidade que o íon OH^- . A neutralidade ($\text{pH} = 7$) se verifica quando os dois íons se encontram em mesma quantidade.

As mudanças de pH nas águas são prejudiciais para a maioria da vida aquática (Sigg et al., 1992). O pH, segundo Sigg et al. (1992), é influenciado pelos seguintes fatores :

- erosão de solos ou rochas que contenham íons ou compostos de caráter ácido ou alcalino ;
- concentração de carbonatos e dióxido de carbono ;
- recepção de descargas líquidas e poluentes atmosféricos.

2.5 ALCALINIDADE

A alcalinidade é a capacidade da água de neutralizar íons H^+ , isto é, sua capacidade de neutralização ácida (Sigg et al., 1992). As espécies carbonatadas influenciam muito no valor da alcalinidade. Outros sais de ácidos fracos como os boratos, silicatos, sulfatos, fosfatos e os íons alcalinos, influenciam a alcalinidade em mais baixa escala (Kiely, 1996).

A alcalinidade pode ser medida em mg de $CaCO_3 \cdot L^{-1}$. O Quadro 03 mostra os valores típicos da alcalinidade presentes nos diversos meios.

QUADRO 03 – VALORES TÍPICOS DE ALCALINIDADE
(Adaptado de Kiely, 1996)

Aplicação	Alcalinidade (mg de CaCO ₃ .L ⁻¹)
Rios montanhosos calcários	50-200
Água potável	50-200
Rejeito doméstico	200-400
Rio ácido	10-20
Rio não-ácido	750
Água do solo ácida	10-20

2.6 DUREZA

A dureza é uma propriedade expressa principalmente pela soma dos cátions metálicos divalentes, cálcio (Ca⁺⁺) e magnésio (Mg⁺⁺). Estes íons reagem com o sabão, formando precipitações e reagem com outros íons formando incrustações. Os íons que causam a dureza são oriundos do solo e das rochas (Kiely, 1996).

A dureza é um parâmetro de qualidade da água expresso em mg de CaCO₃.L⁻¹ (Quadro 04).

QUADRO 04 – DUREZA RELATIVA DAS ÁGUAS
(Adaptado de Kiely, 1996)

Grau de Dureza	mg de CaCO ₃ .L ⁻¹
Mole	0-75
Moderadamente Dura	75-150
Dura	150-300
Muito Dura	>300

2.7 CONDUTIVIDADE

A condutividade é a medida da capacidade de condução elétrica de uma solução aquosa. Visto que a corrente elétrica é conduzida pelo movimento dos íons, então quanto maior a quantidade de íons na água, maior será a condutividade. A condutividade é um indicativo da concentração de sais inorgânicos dissolvidos na água (salinidade) (Kiely, 1996).

2.8 SALINIDADE

A salinidade é a quantidade total de material inorgânico dissolvido. Esta propriedade depende das características dos solos e das rochas da região que drena ou escoam as águas para o corpo receptor. Normalmente as águas superficiais têm pouca salinidade, enquanto que as mais profundas têm salinidade em grau mais elevado (Kiely, 1996).

3 PROPRIEDADES QUÍMICAS ORGÂNICAS DA ÁGUA

O principal elemento de compostos orgânicos é o carbono (Kiely, 1996). Estes compostos são oriundos naturalmente de animais e plantas e antropogenicamente de produtos das indústrias químicas e petroleiras e de atividades agrícolas.

A avaliação do conteúdo orgânico pode ser feita através das análises de oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (TOC) e carbono orgânico dissolvido (DOC) (Kiely, 1996).

3.1 OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD)

A presença de oxigênio dissolvido (OD) é requisito fundamental para a respiração de animais e plantas aquáticos. Ele pode se tornar um fator limitante da vida aquática. O oxigênio contido nas águas do rio é vindo da atmosfera através da interface entre estes dois meios. A concentração de oxigênio dissolvido na água depende da sua solubilidade, a qual aumenta ao mesmo tempo que a temperatura da água diminui (Kiely, 1996).

A velocidade das águas de um rio é um fator que ocasiona turbulência, a qual contribui nos processo de mistura, aumentando os níveis de oxigênio dissolvido na água. A principal causa da redução da concentração de oxigênio dissolvido em um curso d'água é a poluição orgânica proveniente de efluentes domésticos e industriais e de atividades agrícolas (Kiely, 1996).

3.2 DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO)

A DBO é um parâmetro que mede o conteúdo de matéria orgânica na água (Sigg et al., 1992). A DBO_5 é a quantidade de oxigênio dissolvido, consumida por microorganismos, quando estes destroem a matéria orgânica, a $20^{\circ}C$, em um período de 5 dias.

A DBO última, quer dizer, completamente estável, pode ser medida de 10 a 20 dias após a coleta da amostra d'água, e é aproximada igual ao dobro do valor da DBO_5 . As águas limpas tem DBO_5 inferiores a $1mg.L^{-1}$ e um curso d'água passa a ser considerado como poluído quando ele apresenta DBO_5 superior a $5mg.L^{-1}$ (Kiely, 1996).

3.3 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

A DQO é um parâmetro que determina a quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente o conteúdo orgânico das águas. A DQO é medida em $g.L^{-1}$ (Sigg et al., 1992). Um forte oxidante químico é usado para oxidar o material orgânico, assim como são usados os microorganismos no teste de DBO (Kiely, 1996).

3.4 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC)

O carbono orgânico total (TOC) mede todo o carbono em forma de CO_2 , resultando num valor de massa de carbono por litro de amostra.

Esta análise pode ser efetuada através da oxidação do carbono orgânico para dióxido de carbono a uma temperatura de evaporação de aproximadamente $950^{\circ}C$, na presença de um catalisador. O dióxido de carbono pode, então, ser determinado por espectrofotometria através da absorção de infra-vermelho (Kiely, 1996).

3.5 CARBONO DISSOLVIDO TOTAL (DOC)

O carbono dissolvido total (DOC) mede a parte dissolvida do carbono, resultando num valor de massa de carbono por litro de amostra (Kiely, 1996).

Esta análise pode ser efetuada da mesma maneira que a análise do TOC, depois da filtração da amostra de água por meio de um filtro de 0,22, 0,45 ou 0,7 μ m, dependendo dos autores. O DOC é principalmente devido a substâncias húmicas dissolvidas (Mounier, 1997).

4 POLUIÇÃO DA ÁGUA DOS RIOS

A água, por ser um ótimo solvente, pode conter todos os tipos de substâncias dissolvidas, as quais podem ser caracterizadas através de análises químicas. Dentre estas substâncias, podem ser encontrados diversos poluentes químicos, sendo que apenas uma pequena fração destes pode ser analisada em uma única amostra.

Os poluentes podem ser classificados em poluentes que afetam o meio ambiente físico e poluentes que são tóxicos aos organismos vivos (Kiely, 1996). O impacto de cada um deles varia de acordo com o tipo de poluente, características do local afetado e comunidade biológica existente. A poluição por espécies orgânicas é a forma mais freqüente de poluição das águas de rios e provoca dois problemas ambientais graves : a eutrofização e a acidificação

4.1 POLUIÇÃO ORGÂNICA

Apesar de existir uma quantidade pequena de matéria orgânica (MO) nas águas naturais, esta interfere significativamente nos processos físicos, químicos e biológicos. A sua importância é fundamental no que diz respeito ao transporte de metais e à capacidade erosiva das águas (Eyrolle et al., 1993 e Mounier, 1997).

A MO pode ser dividida segundo o seu tamanho em particulada, coloidal e dissolvida. A matéria orgânica particulada (MOP) é composta das partículas retidas por um filtro frontal de 0,22 μ m a 0,45 μ m. A MOP é oriunda principalmente dos excrementos e da degradação de organismos vivos (Mounier, 1997).

A matéria orgânica coloidal (MOC) apresenta o tamanho com limite superior de $0,22\mu\text{m}$ e limite inferior compreendido entre 20 e 1 kD (kiloDalton). A matéria orgânica dissolvida (MOD) é menor que o limite inferior da MOC (Mounier, 1997).

A atividade antropogênica é capaz de aumentar, de uma maneira drástica, a quantidade de matéria orgânica nas águas dos rios. A maioria das descargas jogadas dentro dos rios são compostas de esgotos domésticos, efluentes industriais e agrícolas, assim como águas pluviais. Ricas em matéria orgânica (MO), estas descargas favorecem a atividade bacteriana aeróbica, resultando no consumo do oxigênio dissolvido na água e na liberação de nutrientes como nitrato e fosfato (Kiely, 1996).

A redução nos níveis de oxigênio provocada pelas bactérias aeróbicas é atenuada pela difusão do oxigênio vindo da superfície da água e de áreas próximas com uma concentração mais alta de oxigênio. Esta compensação é um processo longo e, portanto, enquanto os níveis de oxigênio decrescem, as bactérias anaeróbicas prosperam cada vez mais, produzindo produtos tóxicos para a maioria dos organismos vivos (Kiely, 1996).

O grau de decréscimo das concentrações de oxigênio varia dependendo do clima, o qual influencia a vazão do curso d'água. Segundo Kiely (1996), outros parâmetros que também influenciam os níveis de oxigênio dissolvido em um rio são a temperatura, a diluição do efluente, o grau de aeração do rio, a DBO da descarga e do corpo receptor e a quantidade de materiais orgânicos existentes no rio.

4.2 EUTROFIZAÇÃO

A eutrofização pode ser definida como um enriquecimento do conteúdo de nutrientes nas águas, como por exemplo, o nitrogênio e o fósforo. Estes nutrientes provocam um aumento na produtividade primária. O grau de produtividade pode ser medido através dos níveis de fosfato e da média anual de produção de plantas na forma de clorofila-A (Kiely, 1996).

A eutrofização pode ser natural ou artificial. A eutrofização natural é um processo no qual os sistemas aquáticos passam gradualmente da condição de oligotrófico para eutrófico com o tempo. A eutrofização que pode ser considerada como poluição é a eutrofização artificial, causada pelo homem. As principais fontes de nutrientes que causam a eutrofização artificial são os efluentes domésticos e as atividades agrícolas. Em muitos cursos d'água, os sedimentos também são fontes significativas de nutrientes (Kiely, 1996).

Os mais importantes impactos da eutrofização sobre o ecossistema aquático são (Kiely, 1996):

- a diversidade das espécies diminui e a comunidade biológica dominante se transforma;
- a biomassa de plantas e animais aumenta;
- a turbidez e a razão de sedimentação aumentam;
- condições anaeróbias podem se desenvolver: durante a noite, a fotossíntese cessa enquanto que a respiração continua, causando uma diminuição do teor de oxigênio dissolvido.

Estes impactos causam os seguintes efeitos nefastos para o ser humano (Kiely, 1996):

- o tratamento da água potável é dificultado (odor e sabor desagradáveis);
- o consumo da água é prejudicial à saúde;
- o aumento da vegetação pode impedir o fluxo normal das águas;
- espécies de peixes comercialmente importantes podem desaparecer;
- diminuição de espaços reservados ao lazer (e.g. esportes náuticos e pesca).

4.3 METAIS PESADOS

Os metais pesados são metais de transição, geralmente encontrados nas águas naturais em estado de traço, isto é, em uma concentração inferior a 100 ppm. As principais fontes dos metais pesados são : indústrias, extração de minerais, combustão fóssil e produção de cimento (Mounier, 1997).

Os metais pesados não podem ser bioprocessados e entretanto entram na cadeia alimentar, visto que podem ser encontrados em peixes e moluscos (Kiely, 1996). Este acúmulo de metais pesados pode prejudicar a flora e a fauna aquática, além de se tornar um problema de saúde pública, no caso dos seres humanos utilizarem organismos contaminados como alimento.

A toxicidade depende muito do estado químico em que o elemento se encontra no meio, isto é, da sua especiação (Mounier, 1997). Por exemplo, quando os metais traço estão no seu estado livre, eles são potencialmente tóxicos aos seres vivos, mas alguns se tornam inofensivos sob a forma de complexos, como o cobre (Eyrolle et al., 1993). Outras espécies contendo metais, como o metil-mercúrio ou os derivados orgânicos do estanho, continuam tóxicos na forma de complexos (Mounier, 1997).

4.4 RELAÇÕES ENTRE A MATÉRIA ORGÂNICA (MO) E OS METAIS

As águas naturais contam com a presença de numerosos ligantes orgânicos, como os ácidos húmicos e fúlvicos. Estes últimos têm grande importância no processo de regularização dos metais, devido às suas propriedades complexantes (Mounier, 1997).

A presença de íons metálicos livres, os quais têm grande afinidade com os compostos orgânicos, eleva o índice de complexação, isto é, de formação de complexos orgânicos nas águas intersticiais (Eyrolle et al., 1993). Como consequência deste fenômeno, verificam-se várias alterações em processos como solubilização, precipitação, transporte e acúmulo de metais no meio-ambiente.

O fator que mais influencia a complexação é o pH, o qual regula a competição entre as espécies orgânicas e inorgânicas. No caso dos pH ácidos, a concentração de metal livre aumenta porque os lugares onde acontece a complexação são carregados positivamente. Para os pH inferiores a 6, as concentrações de complexos inorgânicos é negligenciável. Para pH básicos, um equilíbrio se estabelece entre os complexos orgânicos e inorgânicos, com uma predominância dos complexos orgânicos (Mounier, 1997).

Considerando que em certos tipos de águas, quase todos os metais presentes estão na forma de complexos orgânicos, pode-se concluir que a MO nas águas favorece o aumento das concentrações de metais (Eyrolle, 1994).

As técnicas de estudos das espécies têm como base a separação do metal livre do complexo ou a observação "in situ" de uma das espécies: ligante, metal livre ou complexo metálico. Os métodos não-separadores têm como fundamento a determinação da concentração de uma das espécies dos metais (Quadro 05).

QUADRO 05 – ANÁLISES DOS COMPLEXOS METÁLICOS COM A MATÉRIA ORGÂNICA

(Adaptado de Eyrolle, 1994)

	Técnicas	Metais Analisados	Espécies Medidas	Problemas de Absorção	Deslocamento do Equilíbrio	Ajuste da Força Iônica
Com Separação	Cromatografia Líquida / Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)	Todo metal analisável por AAS	Totalidade dos íons metálicos e os metais livres nas diferentes frações escolhidas	Possível	Possível	Sem restrição
	Ultrafiltração (UF) / AAS	Todo metal analisável por AAS	Totalidade dos íons metálicos e a concentração dos metais livres	Sim, sobre as membranas e suportes de célula. Depende do metal considerado	Possível	Sem restrição
	Díalise / AAS	Todo metal analisável por AAS	Totalidade dos íons metálicos e a concentração dos metais livres	Possível sobre as membranas	Possível	~ 0,001 ou mais
Sem Separação	Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	Metais ativos em RPE (V, Cu, Mn, Fe)	Meio ambiente eletrônico do metal	Não	Não	Sem restrição
	Eletrodo Seletiva (ISE) / Potenciometria	Cd, Cu, Pb, Ca	Os íons metálicos hidratados (metal livre)	Possível	Não	~ 0,01 ou mais
	Potenciometria Hidrogênica	Todos os metais	Aumento da concentração de H ⁺ oriundo dos complexos com os quais existe competição	Não	Não	Sem restrição
	Voltimetria Anódica (DPASV)	Cu, Cd, Pb, Zn	Metais hidratados e complexos eletronicamente instáveis	Sim	Sim	~ 0,001 ou mais
	Fluorescência	Metais paramagnéticos como o Cu	Ligante complexado ou não-complexado	Não	Não	Sem restrição

III CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA BACIA DO EYGOUTIER

1 LOCALIZAÇÃO

A Bacia do Rio Eygoutier está situada na aglomeração da cidade de Toulon, a qual é a capital do departamento do Var, na Região de Provence-Alpes-Côte d'Azur, no Sudeste da França (Figura 01). A Bacia do Eygoutier tem aproximadamente 66km² e o comprimento do seu talvegue principal é de 16km.

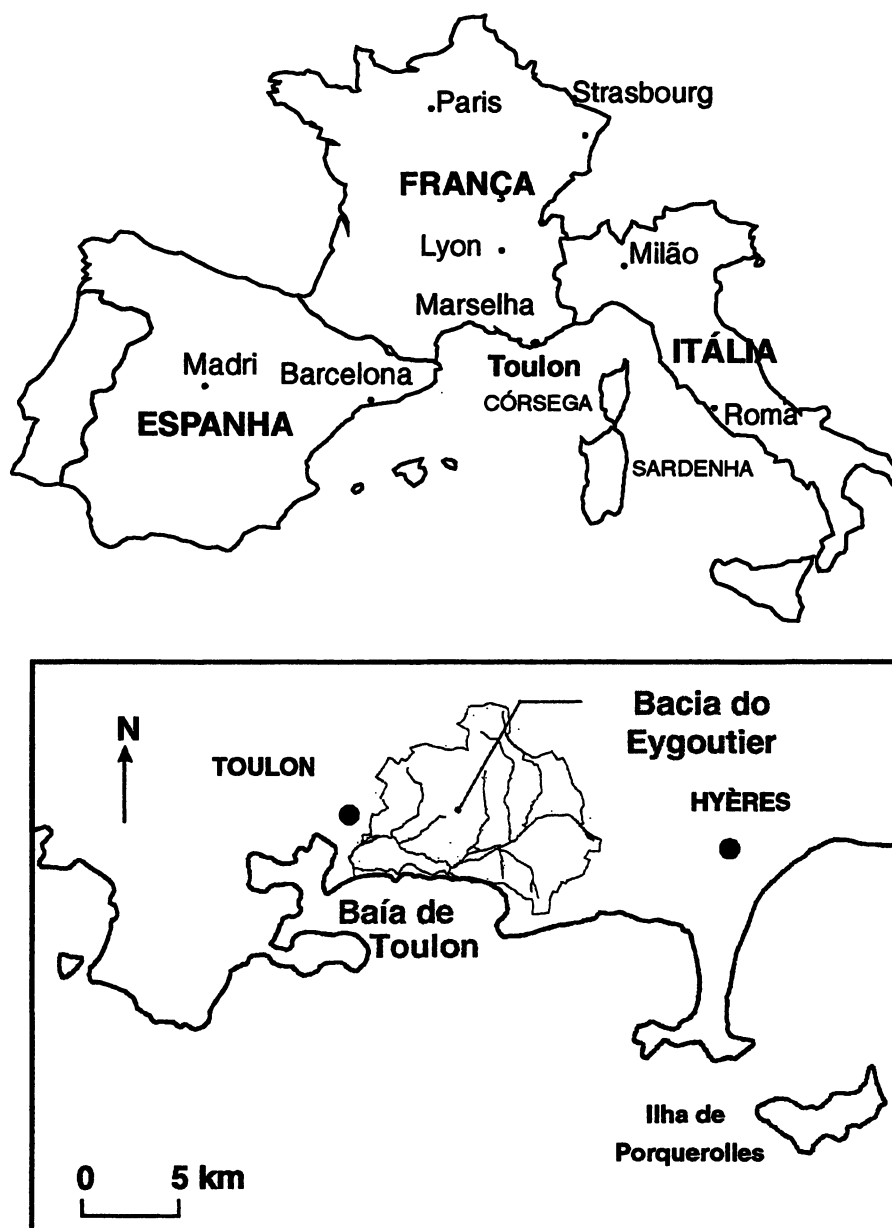


FIGURA 01 – LOCALIZAÇÃO DA BACIA DO EYGOUTIER

Toulon tinha 170.167 habitantes, em 1990, sendo assim considerada a 15ª maior cidade da França. Por ocasião do último recenseamento, em 1999, verificou-se que a população diminuiu 0,94%, passando a ter 160.712 habitantes, mas mantendo sua classificação em relação às outras cidades francesas. Toulon está situada ao centro de uma aglomeração de mais de 400.000 habitantes (56,3% da população do Var), sendo a terceira maior cidade da Região Provence-Alpes-Côte d'Azur, depois de Marselha e Nice.

Este estudo se concentra na Bacia do Rio Eygoutier (Figura 02), a qual coleta parte das águas das cidades de La Crau, La Farlède, Carqueiranne, La Garde, Le Pradet, La Valette-du-Var e Toulon. O Rio Eygoutier, corpo receptor destas águas, nasce ao Sul da cidade de La Crau e desemboca, pelo Túnel de Lamalgue, na Baía de Vignettes, a qual se situa na Baía Grande de Toulon.

A coleta das amostras foi efetuada periodicamente em dois pontos estratégicos, definidos ao longo do Rio do Eygoutier, os quais definem duas sub-bacias coletoras com características diferenciadas: a Sub-bacia 1 e a Sub-bacia 2. Fez-se uma coleta excepcional num terceiro ponto, próximo à nascente, na interseção das Rodovias D76 e A570, na cidade de La Crau, no dia 26/08/99.

A Sub-bacia 1, à Leste da Bacia do Eygoutier, coleta as águas da cabeceira do Eygoutier até o primeiro ponto de coleta, na Ponte de La Clue, situada na Rodovia D559, na cidade Le Pradet, imediatamente após a interseção do Eygoutier e do Planquette. Este ponto, conta com a contribuição dos seguintes afluentes: Planquette, Réganas, Lambert, Règue e Artaude. A Sub-bacia 1 tem 46,8 km² e representa 71,1% da superfície da Bacia do Rio Eygoutier, sendo composta de áreas urbanizadas, agrícolas e industriais.

A Sub-bacia 2 coleta as águas da Bacia do Rio Eygoutier do primeiro ao segundo ponto de coleta, na Ponte de Bazeilles, situada na Avenida Mal. de Lattre-de-Tassigny, no bairro de La Rode, em Toulon. A partir deste ponto de coleta, o Rio Eygoutier não recebe contribuições de galerias pluviais ou de escoamento superficial, recebendo a contribuição da Sub-bacia 1 somada às águas dos seguintes afluentes: Ste. Musse e St. Joseph, o que resulta na superfície da Bacia do Rio Eygoutier. A Sub-bacia 2 tem 19,0 km² e representa 28,9% da superfície da Bacia do Rio Eygoutier, sendo composta quase inteiramente de áreas urbanizadas.

Durante a estação seca, quando as águas do Eygoutier baixam muito, ele é totalmente desviado pela comporta parcialmente aberta da Ponte de La Clue, a qual despeja parte do rio no Túnel de La Clue, que se dirige diretamente à Bacia de Toulon.

Neste período de estiagem, a Sub-bacia 2 se torna completamente independente da Sub-bacia 1, contando apenas com a contribuição dos seus afluentes e do escoamento superficial para assegurar a vazão do Rio Eygoutier. Quando chove muito, a comporta é aberta completamente, continuando a desviar completamente o rio para o Túnel de La Clue.

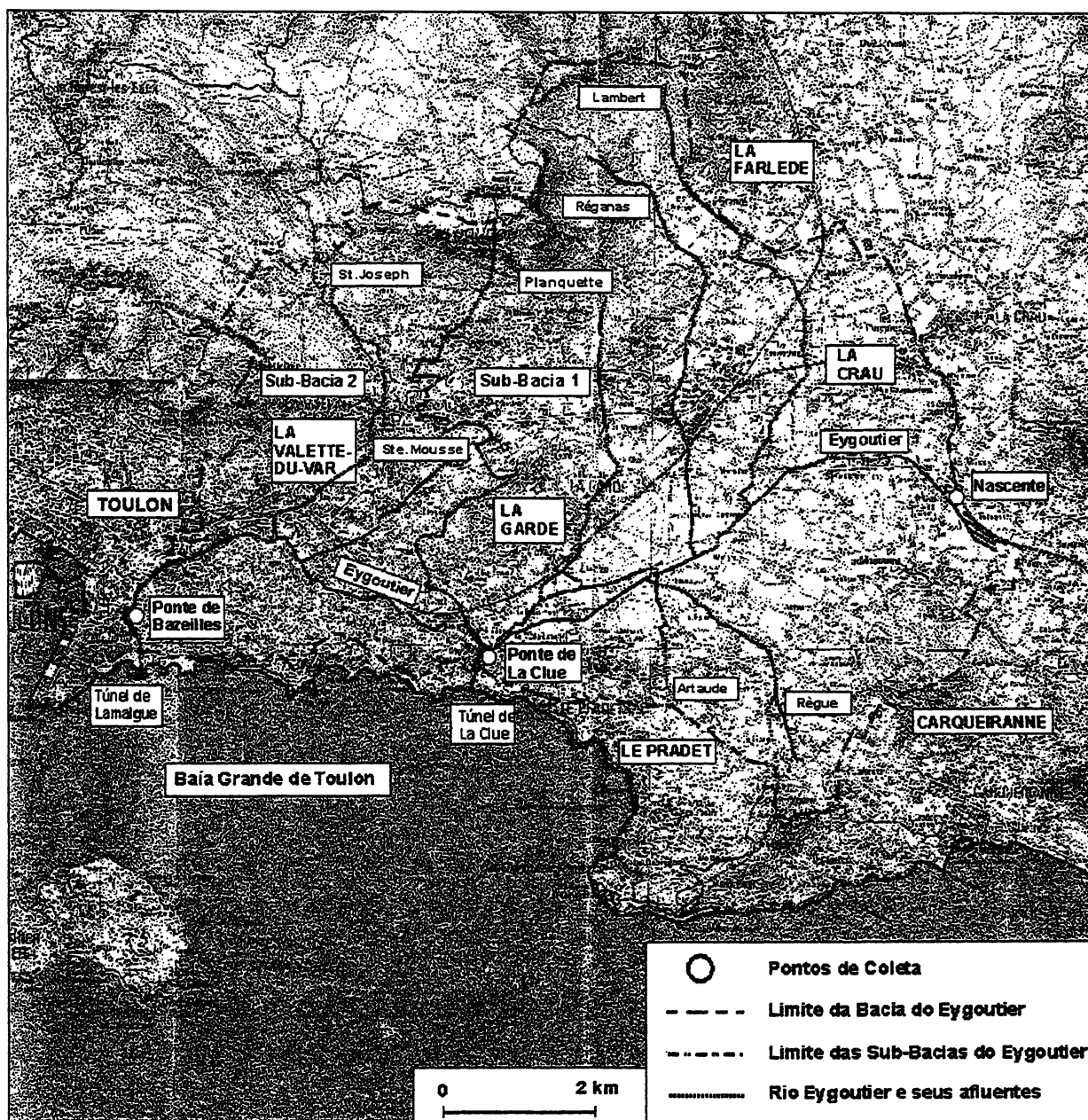


FIGURA 02 – PONTOS DE COLETA E LIMITES DA BACIA E SUB-BACIAS DO EYGOUTIER
(Mapa IGN 24 - De Marselha a Hyères 1:50.000)

2 SITUAÇÃO FÍSICA DA BACIA

Neste item, fez-se um levantamento de dados relacionado à geologia, hidrologia, clima, vegetação e ocupação do solo da região, fatores de importância fundamental para a compreensão do funcionamento da bacia. Estes fatores são interdependentes, influenciando um no comportamento do outro. Por exemplo, se a formação geológica for do tipo ácida ou básica, pode-se prever as interações químicas solo-água e justificar a presença deste ou daquele componente no curso d'água.

2.1 HIDROGEOLOGIA

Na Região de Toulon, existe apenas um rio importante, o Rio Gapeau, cuja bacia de drenagem conta com 560km². O Gapeau escoar em direção à depressão Permiana¹, ao Norte da cidade de La Crau, e se dirige ao cristalino de Maurettes, na direção Leste. Em seguida, o Gapeau passa por uma planície aluvial mal drenada, voltando a formar um lençol subterrâneo, o qual escoar em direção Sudoeste. Três outros rios de menor importância, o Grand Vallat, o Reppe e o Las, cortam ortogonalmente as estruturas geológicas. Apenas os dois últimos têm conteúdos aluviais suficientemente desenvolvidos no setor a jusante para permitir a circulação de lençóis subterrâneos de alguma importância.

O principal aquífero da Região de Toulon é constituído pelo conjunto cálcario-dolomítico jurássico superior, apresentando uma morfologia "kárstica" comprovada. O aquífero é dividido em três unidades : Beausset, Mont Faron e Gros Cerveau.

A unidade de Beausset é a principal, sendo que ela se desenvolve de Leste a Norte, na direção da cidade de Cuers, e tem sua exutória constituída pelo conjunto de ressurgências perenes ou temporárias do Revest cuja vazão (480L.s⁻¹) acumulada por uma barragem, alimenta parcialmente a cidade de Toulon .

A unidade de Mont Faron tem sua exutória na fonte de Saint-Antoine (165L.s⁻¹) no Vale do Las, e a do Gros Cerveau-Croupatier, na saída das gargantas da cidade de Ollioulles (90L.s⁻¹), no Vale do Reppe. O Rio Eygoutier, de menor porte que o Gapeau recebe parte das águas vindas do Mont Faron, mas não existem estudos especificando qual a participação deste aquífero para o corpo receptor.

¹ adjetivo que significa que as rochas da depressão pertencem ao nível estratigráfico chamado Permiano.

O Rio Eygoutier drena, ao Norte, uma área calcária do Secundário e, ao Sul uma área de morros constituídos de sedimentos ácidos do Primário (arenitos e argilas). Da depressão Permiana, ele drena uma área de coluviões e sedimentos peri-glaciais do Quaternário.

2.2 CLIMATOLOGIA

O clima predominante na região de Toulon é tipicamente mediterrâneo, isto é, com muitos dias ensolarados no ano, um inverno não muito rigoroso e um verão seco, com tempestades e ventos violentos (ver Figura 03).

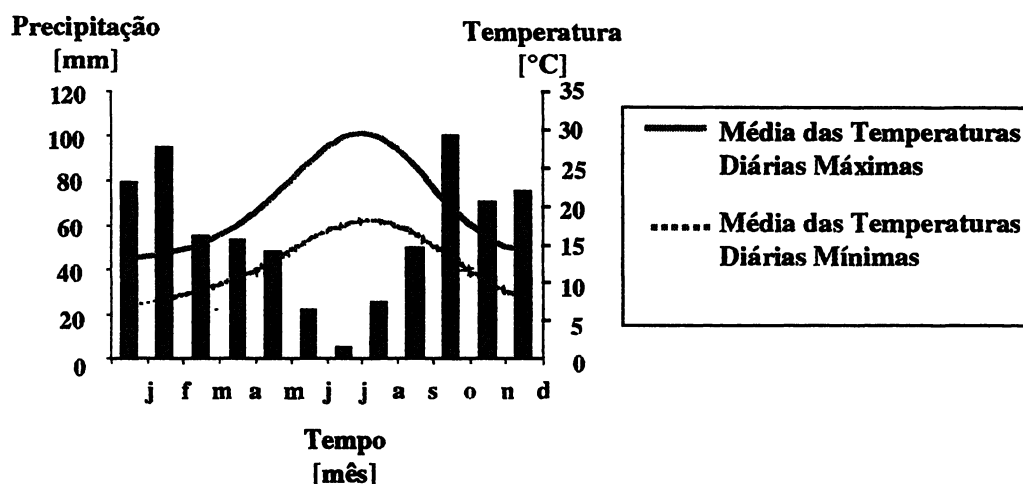


FIGURA 03 – CLIMATOLOGIA DA REGIÃO

A precipitação média anual é de 672 mm. O ano conta com uma média de 290 dias ensolarados, 78 dias com chuva e 113 dias com vento forte ($>60\text{km.h}^{-1}$). A temperatura mensal média é de 7 graus em janeiro e 22 graus em julho.

Existem três Estações Pluviométricas (EP) nas proximidades da Bacia do Rio Eygoutier, gerenciadas por entidades diferentes: MétéoFrance (EP1), Sindicato Intercomunitário de Gerenciamento do Eygoutier - SIAE da Compagnie Générale des Eaux (EP2) e o Centro Técnico de La Garde (EP3). O cálculo da precipitação média diária na superfície da Bacia do Rio Eygoutier, durante o período deste trabalho, foi efetuado através do Método de Polígonos de Thiessen (Figura 04).

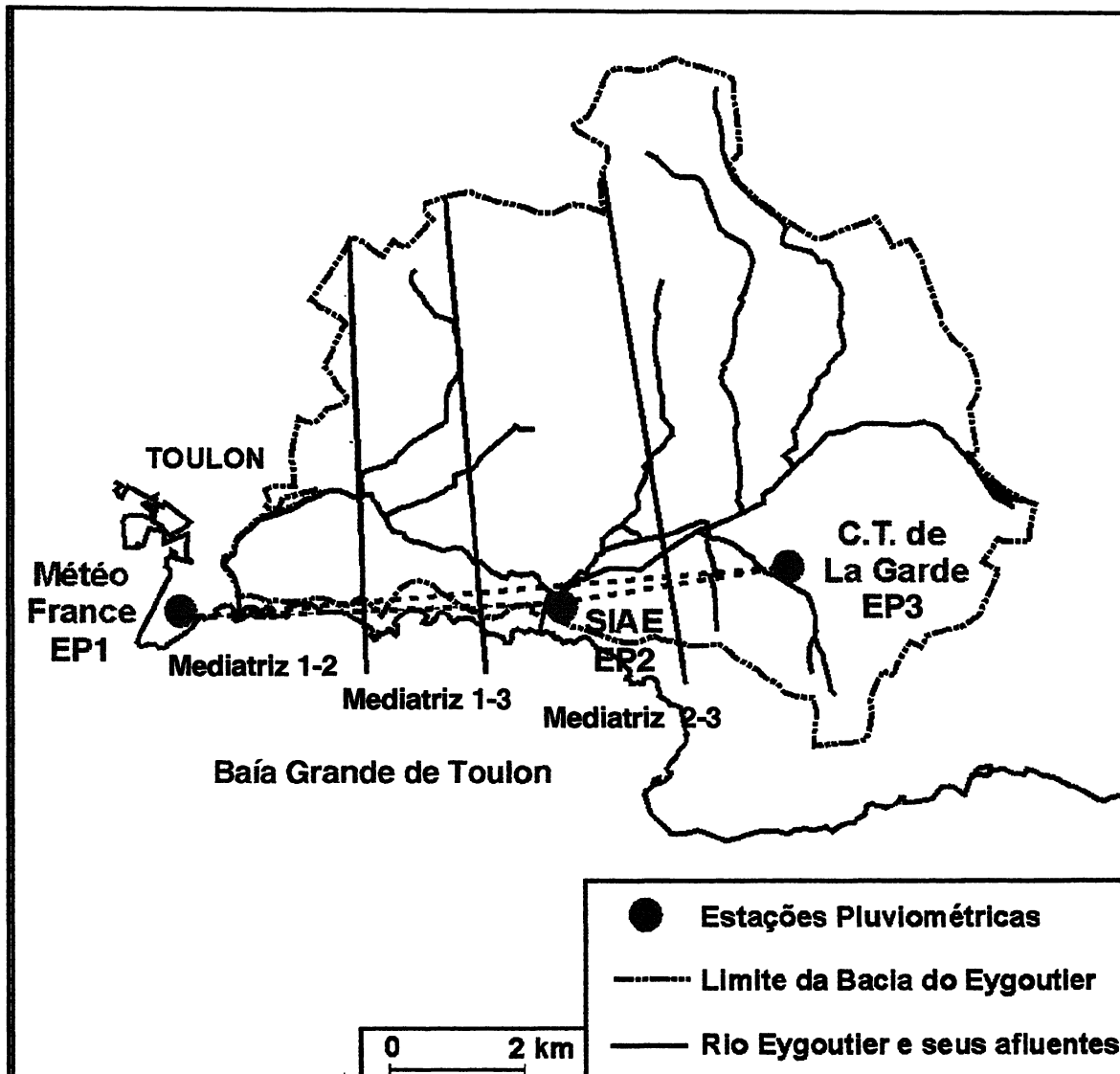


FIGURA 04 – CÁLCULO DA PRECIPITAÇÃO MÉDIA DIÁRIA PELO MÉTODO DE THIESSEN

Para utilizar este método segue-se os seguintes passos:

- ligar as estações pluviométricas 1, 2 e 3, com linhas pontilhadas;
- traçar mediatrizes a estas linhas (mediatrizes 1-2, 2-3 e 1-3);
- calcular as áreas destes domínios, atribuindo-lhes pesos (w_i);

Segundo Kiely (1996), a precipitação média diária (P) é calculada através de uma média ponderada, usando as precipitações diárias obtidas em cada estação pluviométrica (P_i) e multiplicando-as pelo peso atribuído a cada domínio (w_i):

$$P = \sum_{i=1}^3 P_i \cdot w_i \quad (1)$$

As mediatrizes 1-2 e 2-3 separam a bacia em três áreas correspondentes a cada uma das estações pluviométricas (A_1 , A_2 e A_3). A porcentagem destas áreas em relação à área total da bacia determina o peso (contribuição) de cada estação pluviométrica (w_1 , w_2 e w_3) no cálculo da precipitação média diária.

Nos dias em que foram observadas grandes diferenças entre as precipitações observadas na EP1 e na EP2 (MétéoFrance e SIAE) em relação à EP3 (La Garde), as precipitações médias diárias foram calculadas somente a partir da EP1 e da EP2, utilizando-se a mediatriz 1-3 para separar as duas superfícies de contribuição. Se a precipitação observada na EP2 era muito diferente das observadas na EP1 e na EP3, as precipitações médias diárias foram calculadas somente a partir da EP1 e da EP3, utilizando-se a mediatriz 1-2 para separar os domínios de contribuição das chuvas medidas nestas duas últimas estações.

Os pesos, calculados a partir das porcentagens das áreas da bacia, correspondentes aos domínios de cada estação pluviométrica, são dados pelo Quadro 06, a seguir.

QUADRO 06 – PESOS DAS ESTAÇÕES PLUVIOMÉTRICAS

EP	1	2	3	Estações Pluviométricas Utilizadas no Cálculo de P
pesos (w)	0,064	0,936	0,000	1 e 2
	0,192	0,000	0,808	1 e 3
	0,064	0,378	0,558	1, 2 e 3

As precipitações médias diárias, obtidas pela Equação 1, correspondentes ao período de coletas de 1999/2000 na Bacia do Rio Eygoutier, estão apresentadas no Anexo A. Nos dias em que não houve participação das três estações pluviométricas no cálculo da precipitação média diária, esta foi assinalada em negrito no Anexo A.

A comparação das precipitações médias mensais observadas na Bacia do Rio Eygoutier, no período de coletas 1999/2000, e aquelas observadas na região do Var, foi apresentada na Figura 05.

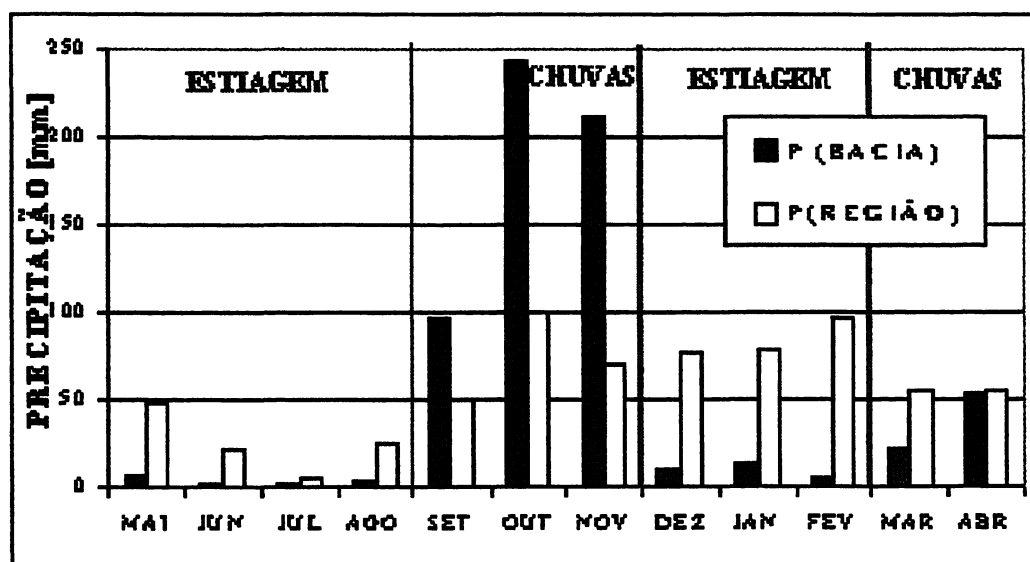


FIGURA 05 – PRECIPITAÇÃO MÉDIA MENSAL - BACIA DO EYGOUTIER X REGIÃO DO VAR

O regime pluviométrico da região, segundo Lamorte (2000), pode ser dividido em três períodos diferentes:

- período chuvoso: de outubro a fevereiro com 70mm.mês^{-1} (salvo outubro que conta com aproximadamente 100mm , por causa das fortes chuvas);
- períodos medianamente chuvosos: de março a maio e setembro com 40 a 60mm.mês^{-1} ;
- período seco: junho a agosto com menos de 30mm.mês^{-1} .

De acordo com os cálculos de precipitação média diária (P) obtidos a partir da Equação 1, observaram-se os seguintes resultados:

- período chuvoso: setembro com 96mm (chuvas intensas e de média duração) e outubro e novembro com média de 226mm.mês⁻¹ (chuvas intensas e de longa duração);
- período medianamente seco: dezembro a fevereiro com média de 8,8mm.mês⁻¹ (chuvas pouco intensas e de curta duração);
- período medianamente chuvoso: março e abril com 21,8 e 53,5mm (chuvas intensas e de curta duração);
- período seco: maio a agosto com média de 1,4mm.mês⁻¹.

Estes resultados mostram que, neste ano hidrológico, a Bacia do Rio Eygoutier apresentou dois períodos secos, sendo a primeira estiagem mais curta, contando com alguns episódios chuvosos fracos (dezembro a fevereiro) e a segunda mais longa e severa, quase completamente seca (de maio a agosto). Este comportamento pluviométrico diferencia a bacia estudada da média da região, onde se verifica apenas um período de estiagem, menos severo, durante o verão. Os períodos chuvosos na Bacia do Rio Eygoutier são mais curtos, com precipitações muito mais intensas que a média da região, fatores estes que podem aumentar os riscos de inundação e contaminação da Exutória deste rio.

2.3 FUNCIONAMENTO HIDRÁULICO DA BACIA DO EYGOUTIER

2.3.1 Controle de Vazão na Ponte de La Clue

Durante parte da primavera e quase todo o verão, a Bacia do Rio Eygoutier enfrentou uma severa estiagem, sendo observados apenas 6,8mm de chuvas do dia 20/05/99 até o dia 02/09/99. Neste período, observou-se que alguns dos afluentes do Rio Eygoutier chegaram a secar completamente, visto que este é um rio de pequeno porte e não dispõe de reservas hídricas importantes.

A existência de uma comporta, na Ponte de La Clue, permite o controle da vazão do Rio Eygoutier. Esta comporta desvia as águas do Rio Eygoutier, em parte ou completamente, para o Túnel de La Clue, o qual segue diretamente para a Baía de Toulon, evitando uma possível contaminação da Exutória pelos poluentes contidos nas águas do Rio Eygoutier (Figura 06).

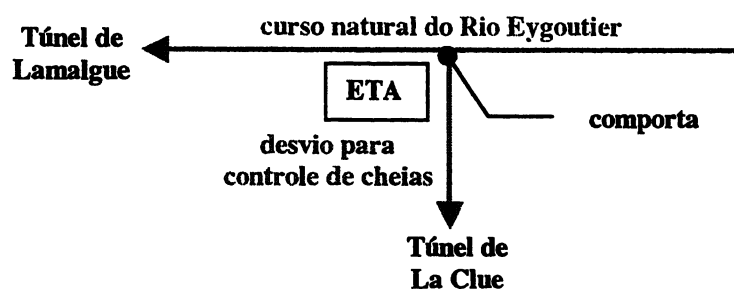


FIGURA 06 – ESQUEMA DE CONTROLE DE CHEIAS DO RIO EYGOUTIER

A Estação de Tratamento de Água (ETA) da Ponte de La Clue, situada logo após a comporta, despeja seus rejeitos diretamente no Túnel de La Clue, não existindo nenhum contato entre eles e a fração do Eygoutier que segue para a Exutória.

Durante o período de estiagem, as duas Sub-bacias são absolutamente independentes uma da outra, sendo que a pouca vazão que o Eygoutier ainda mantém até a Ponte de La Clue, é completamente desviada pela abertura parcial da comporta que vai para o Túnel de La Clue. Desta forma, a Exutória, neste período sem chuvas, só recebeu águas de escoamento superficial, trazidas por múltiplas galerias, ao longo das suas margens.

Quando começou o período chuvoso, o rio começou a encher rapidamente. A comporta da Ponte de La Clue, que estava até o momento parcialmente aberta, encontrava-se completamente aberta no dia 23/09/99, continuando a desviar a totalidade do Rio Eygoutier. A comporta continuou completamente aberta até a coleta do dia 30/09/99.

Durante as coletas dos dias 07/10/99 e 14/10/99, a comporta estava aberta parcialmente, como durante a estiagem. Ela foi reaberta completamente antes da coleta do dia 28/10/99, certamente devido à grande vazão ocasionada pelas fortes chuvas dos dias 12 a 24/10/99. A comporta continuou aberta, desviando completamente as águas do Rio Eygoutier, até a coleta do dia 10/12/99, uma vez que o mês de novembro foi muito chuvoso, contabilizando uma precipitação de 210,6mm, isto é, 37,5% da altura total de chuva no segundo semestre de 1999.

O Quadro 07 resume as posições da comporta da Ponte de La Clue observadas por ocasião das coletas.

QUADRO 07 – ABERTURA DA COMPORTA DA PONTE DE LA CLUE NOS DIAS DE COLETA

Data de Amostragem	Abertura da Comporta	Data de Amostragem	Abertura da Comporta
01/07/1999	parcial	28/10/1999	total
22/07/1999	parcial	10/11/1999	total
28/07/1999	parcial	25/11/1999	total
05/08/1999	parcial	10/12/1999	total
12/08/1999	parcial	22/12/1999	parcial
19/08/1999	parcial	12/01/2000	total
26/08/1999	parcial	22/01/2000	total
02/09/1999	parcial	10/02/2000	total
16/09/1999	parcial	25/02/2000	parcial
23/09/1999	total	09/03/2000	parcial
30/09/1999	total	20/03/2000	parcial
07/10/1999	parcial	24/03/2000	parcial
14/10/1999	parcial	11/04/2000	total

No dia 22/12/99, a comporta estava parcialmente aberta, provavelmente devido à diminuição das chuvas no mês de dezembro (8,7mm), o que amenizou os riscos de inundação da zona urbana de Toulon e de poluição da Exutória. Neste dia, pela primeira vez desde o início das coletas, o Rio Eygoutier tinha vazão suficiente para não ser desviado completamente pela comporta, dividindo suas águas entre o Túnel de La Clue e a Exutória.

Nas coletas dos dias 12/01/00 a 10/02/99, a comporta estava completamente aberta e o Rio Eygoutier continuava a se dividir entre o Túnel de La Clue e a Exutória. No dia 25/02/00, dia da minha última coleta, a comporta estava aberta parcialmente, sendo que as águas do Eygoutier continuavam a ser divididas pela comporta.

Nas coletas dos dias 09, 20 e 24/03/00, efetuadas por Céline Lamorte, na Ponte de La Clue, a comporta estava aberta parcialmente e reproduzindo a situação do dia 25/02/00. Na última coleta, do dia 11/04/00, a comporta estava totalmente aberta, desviando as águas do Eygoutier para o Túnel de La Clue (Lamorte, 2000).

2.3.2 Cálculo da Vazão na Ponte de Bazeilles

Antes de tirar conclusões sobre os parâmetros de qualidade de água analisados neste trabalho, é necessário conhecer um pouco o funcionamento hidráulico do Rio Eygoutier. Na Ponte de Bazeilles o leito do rio corresponde a um canal retangular, cuja seção transversal é mostrada na Figura 07.

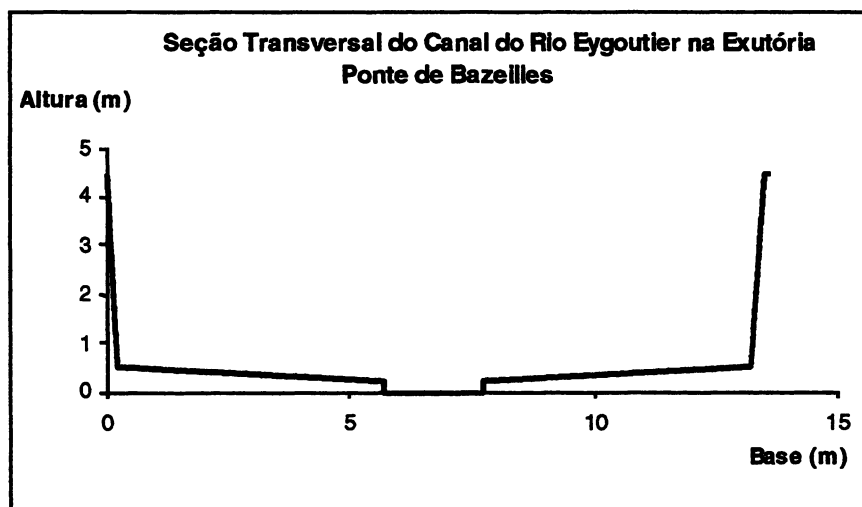


FIGURA 07 – SEÇÃO TRANSVERSAL DO CANAL NA PONTE DE BAZEILLES (EXUTÓRIA)
(Adaptado de Lamorte, 2000)

Estimou-se as vazões neste ponto de coleta durante a primeira estiagem, correspondente ao início das coletas até o dia 02/09/1999. A partir de então, não foi possível continuar a estimar as vazões, devido à dificuldade de acesso ao canal causada pelas chuvas que aumentaram a altura da lâmina de água. Para canais retangulares com seção conhecida, é possível estimar a vazão nesta seção através da Equação de Manning:

$$Q = \frac{A \cdot R h^{2/3} \cdot i^{1/2}}{n} \quad (2)$$

onde:

B= base da seção transversal;

h= altura da seção transversal;

v= velocidade do rio;

A= área da seção transversal;

P= perímetro molhado da seção transversal;

n= coeficiente de rugosidade de Manning;

Rh= raio hidráulico;

i= declividade do canal;

Q= vazão.

Os dados necessários para o cálculo estão apresentados no Quadro 08. O coeficiente de rugosidade de Manning (n), utilizado para o cálculo da vazão, levou em consideração o material do canal, em concreto grosseiro, sem acabamento (Henderson, 1966).

QUADRO 08 - VAZÕES DE ESTIAGEM NO CANAL DA PONTE DE BAZEILLES

Amostra	B [m]	h [m]	v [m/s]	A [m ²]	P [m]	n	Rh [m]	i [m/m]	Q [m ³ /s]
EX230799	2,100	0,090	0,143	0,189	2,280	0,014	0,083	0,00347	0,151
EX290799	2,040	0,090	0,167	0,184	2,220	0,014	0,083	0,00347	0,147
EX050899	1,955	0,085	0,115	0,166	2,125	0,014	0,078	0,00347	0,128
EX120899	2,000	0,090	0,130	0,180	2,180	0,014	0,083	0,00347	0,144
EX190899	2,000	0,090	0,107	0,180	2,180	0,014	0,083	0,00347	0,144
EX260899	2,000	0,090	0,143	0,180	2,180	0,014	0,083	0,00347	0,144
EX020999	2,000	0,110	0,231	0,220	2,220	0,014	0,099	0,00347	0,198

Lamorte (2000) fez estimativas de vazão na Ponte de Bazeilles durante o período do seu trabalho (09/03/2000 a 11/04/2000), utilizando também a Equação de Manning, a qual foi calculada a partir da altura da lâmina de água. Esta foi medida a partir da Ponte de Bazeilles, contornando-se assim o problema encontrado anteriormente de alagamento do canal nos períodos chuvosos, o que impossibilitava o acesso para medidas das alturas de lâmina d'água. As vazões calculadas por Lamorte, apresentadas no Anexo I, foram utilizadas no cálculo do fluxo de contaminantes que atingem a Exutória do Rio Eygoutier.

2.4 VEGETAÇÃO E OCUPAÇÃO DO SOLO

A vegetação da Bacia do Rio Eygoutier é limitada, visto que grande parte da sua superfície foi urbanizada ou industrializada. Entretanto, à montante da bacia, nas cidades de La Farlède, La Crau, La Garde, Le Pradet e Carqueiranne existem áreas agrícolas, compostas quase exclusivamente de vinhedos (Figura 08). Os outros cultivos correspondem a áreas pequenas e pouco numerosas, espalhadas entre os vinhedos.

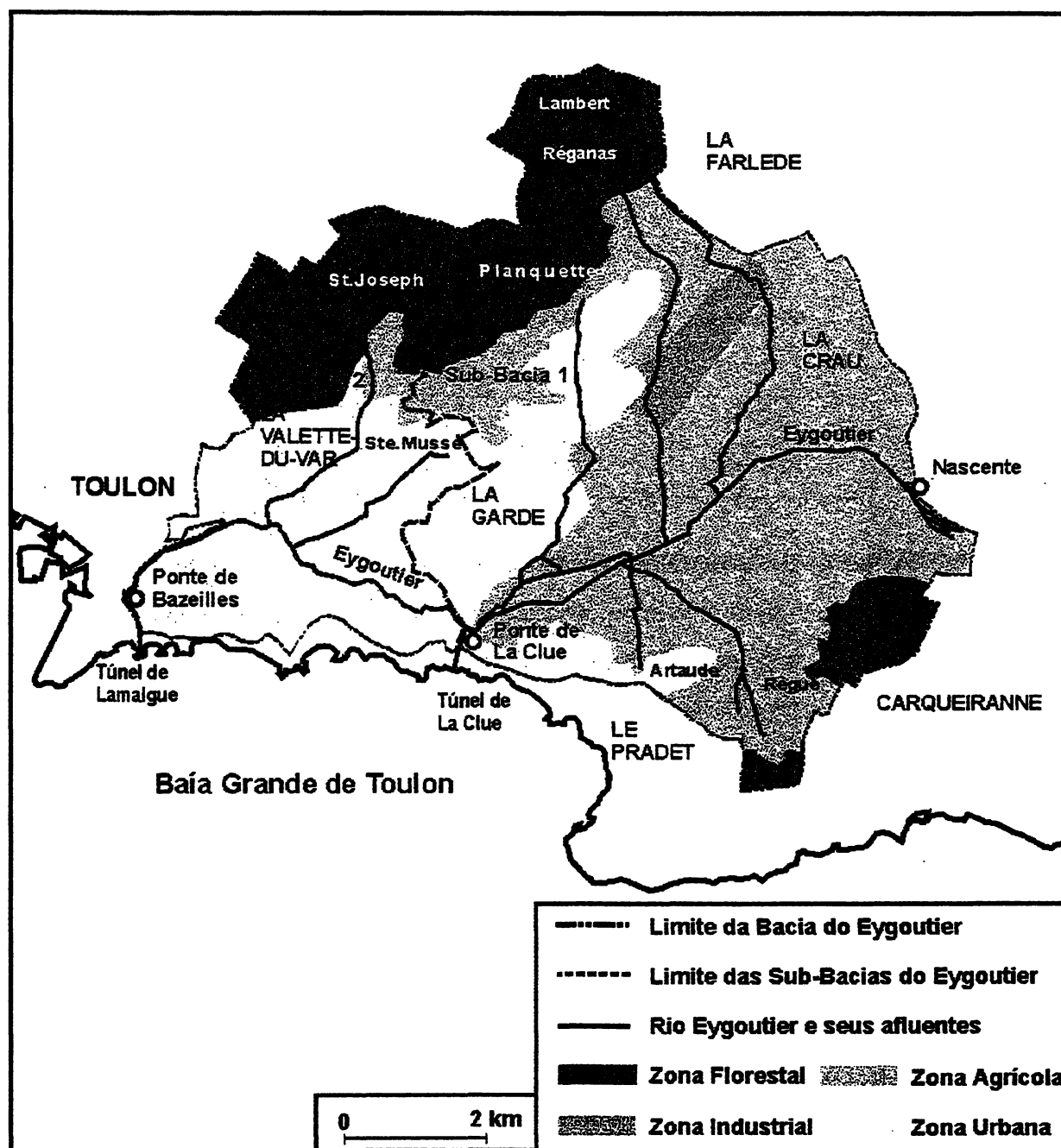


FIGURA 08 – VEGETAÇÃO E OCUPAÇÃO DO SOLO DA BACIA DO RIO EYGOUTIER

Nas cabeceiras dos afluentes do Eygoutier resta ainda um pouco da floresta tipicamente mediterrânea, constituída principalmente de coníferas e espécies decíduas. Estas zonas florestais estão concentradas nas proximidades dos Montes Faron, Le Coudon, Le Paradis e La Colle Noire.

A Bacia do Rio Eygoutier foi dividida em quatro zonas: agrícola, industrial, urbana e florestal. A percentagem da superfície de cada uma destas zonas, em relação à superfície total da bacia, permite uma avaliação qualitativa e quantitativa da contribuição delas para a poluição do Rio Eygoutier (Quadro 09).

QUADRO 09 – PORCENTAGEM DE CADA ZONA DE OCUPAÇÃO DO SOLO

Zonas	Bacia (65,8km²)	Sub-bacia 1 (46,8km²)	Sub-bacia 2 (19,0km²)
Florestal	23,5%	19,4%	34,0%
Industrial	3,0%	4,2%	0,0%
Agrícola	42,4%	58,4%	2,7%
Urbana	31,1%	17,9%	63,3%
TOTAL	100,0%	100,0%	100,0%

A Sub-bacia 1 tem uma superfície agrícola importante e acolhe a Zona Industrial de Toulon Est. Estas duas atividades, agrícola e industrial, contribuem significativamente com a composição da água nesta Sub-bacia, visto que a poluição hídrica é função dos rejeitos agrícolas e industriais despejados no Rio Eygoutier e em seus afluentes. A zona urbana, com 17,9% da superfície total da Sub-bacia, não é negligenciável e pode ter um impacto negativo sobre a qualidade da água do Eygoutier, considerando que o escoamento superficial é mais alto em regiões onde o solo é revestido e, portanto, quase impermeável.

A Sub-bacia 2 é predominantemente urbana, com uma zona florestal razoável e uma pequena zona agrícola. Nesta Sub-bacia, a poluição hídrica é trazida principalmente pelo escoamento superficial, considerando-se que o solo é muito pouco permeável. As chuvas são um fator muito importante de poluição, visto que elas trazem para o leito do rio, através do escoamento superficial, os poluentes existentes na superfície do solo.

A Sub-bacia 1 drena toda a zona industrial e a maior parte da zona agrícola existente na Bacia do Rio Eygoutier, ambas poluentes potenciais. Por esse motivo, foi delimitada, na região de encontro entre o Rio Eygoutier e seus afluentes da Sub-bacia 1, uma Zona Natural de Interesse Ecológico Faunístico e Florístico (ZNIEFF) (Figura 09).

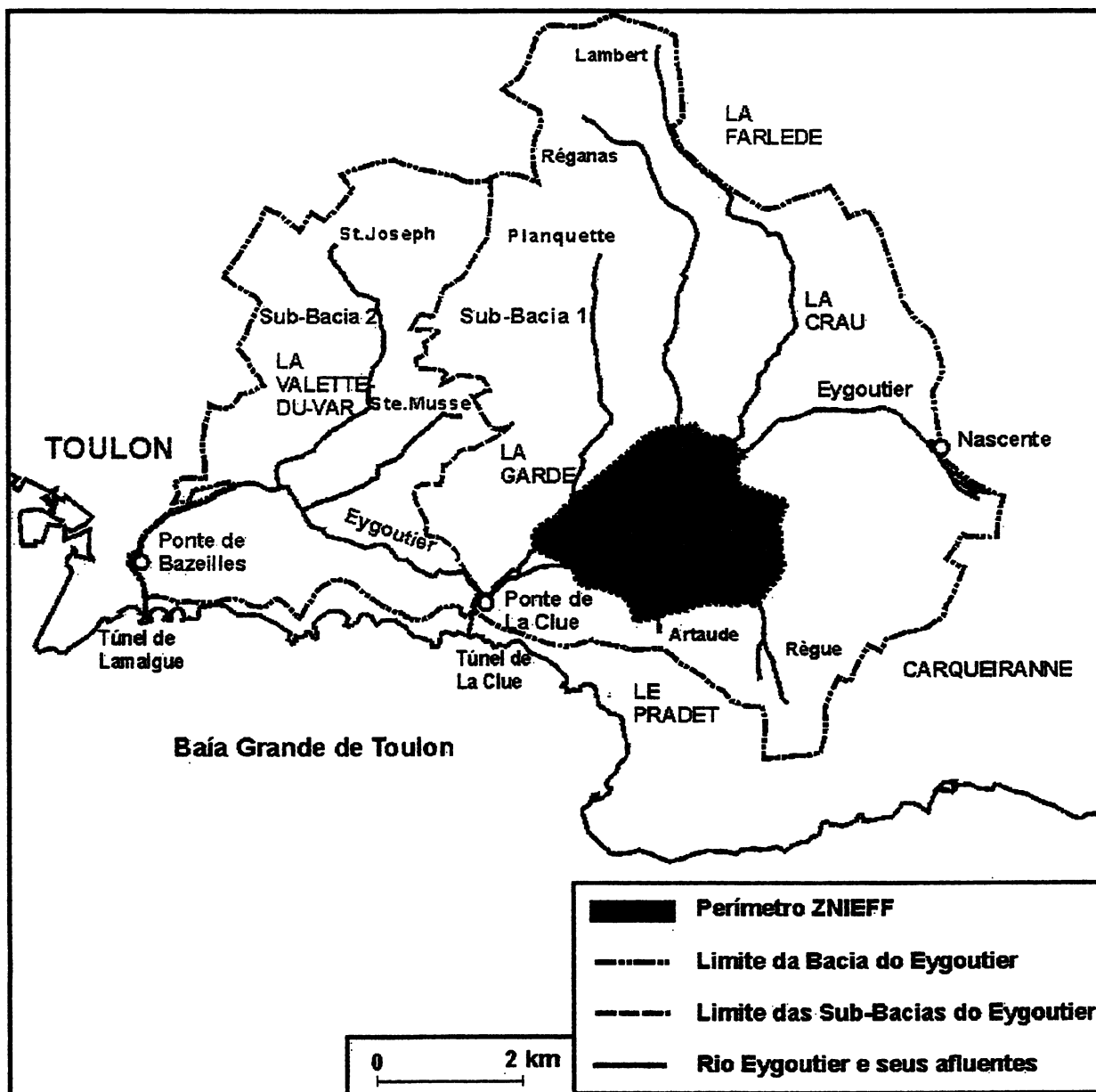


FIGURA 09 – LOCALIZAÇÃO DO PERÍMETRO ZNIEFF DA BACIA DO RIO EYGOUTIER

A demarcação da ZNIEFF evidencia uma área de riscos ambientais e concentra as atenções dos organismos que controlam o meio-ambiente na região, como por exemplo, o Comitê da Bacia Rhône-Méditerranée-Corse.

IV METODOLOGIA

1 COLETA E ARMAZENAGEM DAS AMOSTRAS

1.1 FREQUÊNCIA DE AMOSTRAGEM

As amostras de água foram coletadas e analisadas periodicamente, de 01/07/99 a 25/02/00. No início, as coletas foram feitas semanalmente e, mais tarde, quinzenalmente, visto que as concentrações das espécies químicas não variavam muito fora dos dias de chuva. Efetuou-se um total de 22 coletas na Ponte de La Clue e na Ponte de Bazeilles.

Além dessas coletas feitas regularmente, foram efetuadas outras 3 campanhas de amostragem em episódios chuvosos excepcionais, na Ponte de Bazeilles. O primeiro destes episódios chuvosos, do dia 03/09/99, corresponde à primeira chuva depois de um longo período de estiagem, que durava desde o início das coletas, no dia 01/07/99. Neste dia, foram coletadas 3 amostras, ao longo do dia, a fim de verificar a distribuição dos parâmetros de qualidade da água ao longo de um dia chuvoso. Pode-se verificar que os diversos parâmetros não levam sempre o mesmo tempo para atingir seus picos de concentração.

Uma coleta excepcional, num ponto próximo à nascente, foi acrescentada a este trabalho, com o objetivo de verificar a ordem de grandeza dos elementos contidos nas águas do Eygoutier, quando estes ainda estão livres da interferência do meio-ambiente.

Adicionou-se a este trabalho, os resultados obtidos por quatro campanhas de amostragem (4 dias de coleta) na Ponte de La Clue e na Ponte de Bazeilles, a fim de obter conclusões mais precisas sobre o comportamento químico das águas do Eygoutier. Este trabalho suplementar data de 09/03/00 a 11/04/00 (Lamorte, 2000). No dia 20/03/00, dia chuvoso, foram coletadas 5 amostras de manhã na Ponte de Bazeilles, e mais 2 amostras, uma pela manhã e outra à tarde, na Ponte de La Clue. Pôde-se então fazer uma melhor verificação dos tempos de pico máximo para cada parâmetro de qualidade da água, ao longo de um dia chuvoso.

1.2 DESCONTAMINAÇÃO DO MATERIAL DE COLETA

As amostras foram coletadas em recipientes de 250mL e de 100mL de capacidade, compostos de polietileno de alta densidade, marca Nalgène. Além desses, um recipiente de 50L, também em polietileno de alta densidade, foi utilizado para coletar as amostras submetidas à ultrafiltração. Todos os recipientes foram protegidos de exposição solar direta e descontaminados antes de cada coleta.

A fim de prevenir contaminação das amostras, foi estabelecido um protocolo de descontaminação prévia de todo o material utilizado nas campanhas de amostragem.

1.2.1 Descontaminação dos Recipientes Coletores

Dois tipos de descontaminação foram realizados, em função do uso previsto das amostras:

- descontaminação com uma solução 10% em volume de ácido nítrico (65%) para as amostras destinadas à análise dos sulfatos e dos cátions dissolvidos;
- descontaminação com uma solução a 10% em volume de ácido sulfúrico (95-97%) para as amostras destinadas à análise dos nitratos e de carbono.

Os recipientes coletores foram então preenchidos com as devidas soluções e depositados sobre um agitador magnético por cerca de 24 horas. Em seguida, os coletores eram esvaziados no coletor de rejeitos do laboratório.

Os recipientes foram enxaguados com uma quantidade de água deionizada correspondente a três vezes seu volume. Os coletores foram então completados com água deionizada e levados para agitação magnética por 24 horas. Novamente, os recipientes foram enxaguados com uma quantidade de água deionizada correspondente a três vezes seu volume. Os recipientes coletores permaneceram cheios de água deionizada até o momento das coletas, as quais foram efetuadas logo após a descontaminação. Esse mesmo protocolo foi empregado para descontaminar a parte inferior do recipiente coletor do filtro manual.

1.2.2 Descontaminação do Material para as Filtrações

Nos dias de Coleta para Ultrafiltração, as três garrafas de 50L foram enxaguadas vigorosamente, uma de cada vez, com aproximadamente 5 litros de água deionizada.

O suporte das membranas filtrantes e a lâmina separadora das membranas, em aço inoxidável, foram limpos com uma esponja suave e sabão líquido. Após enxágüe com água de torneira, eles foram enxaguados abundantemente com água deionizada. Os dois pares de membranas filtrantes foram enxaguados com água deionizada e, em seguida, imersos em um recipiente com água deionizada que foi trocada três vezes antes da utilização das membranas para que as partículas presas dentro delas fossem eliminadas.

O filtro manual tem a maioria das peças compostas de polisulfone (PSF), que é um plástico com ótima resistência química às bases e ácidos fracos sendo desta forma, adequado para utilização neste trabalho, uma vez que as águas do Eygoutier são básicas. Após cada coleta, todas as partes do filtro foram lavadas com uma esponja suave e sabão líquido, enxaguadas com água natural e depois enxaguadas abundantemente com água deionizada. A parte inferior do filtro foi descontaminada da mesma maneira que os recipientes coletores.

1.3 PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS

O material coletado foi tratado para preservação "in situ", imediatamente após as coletas. Para cada fração, obteve-se três amostras iguais, sendo as duas primeiras acidificadas, respectivamente, com ácido nítrico e sulfúrico supra-puros e a última envenenada com azida de sódio (NaN_3).

Nos dias de Coleta para Filtração Frontal, foram utilizados dois recipientes de 250mL descontaminados com a solução de ácido nítrico cujas amostras foram preservadas com 200 μL de ácido nítrico supra-puro a 69,5% e os dois recipientes de 100mL descontaminados com a solução de ácido nítrico cuja amostras foram preservadas com 100 μL de NaN_3 a 99,99%. Foram utilizados também três recipientes de 250mL descontaminados com a solução de ácido sulfúrico, em dois deles as amostras foram preservadas com 500 μL de ácido sulfúrico supra-puro a 98% e em um deles a amostra foi mantida sem preservante.

Nos dias de Coleta para Ultrafiltração, além das amostras descritas no parágrafo anterior, foram obtidas dezesseis alíquotas suplementares repartidas da seguinte forma: quatro em recipientes de 250ml descontaminados com a solução de ácido nítrico preservadas com 200 μ L de ácido nítrico supra-puro a 69,5%, quatro em recipientes de 100mL descontaminados com a solução de ácido nítrico e preservadas com 100 μ L de NaN_3 a 99,99% quatro em recipientes de 250mL descontaminados com a solução de ácido sulfúrico em adicionar preservantes e quatro em recipientes de 250 mL descontaminados com a solução de ácido sulfúrico preservadas com 500 μ L de ácido sulfúrico supra-puro a 98%. Estas amostras são as frações resultantes da Ultrafiltração, método apresentado neste mesmo capítulo, item 2.2.

As alíquotas das amostras em frascos descontaminados e preservadas com ácido nítrico serviram para a análise dos seguintes elementos: Si, Fe, Al, Zn, Pb, Cd e Cu (Appelo e Postma, 1994). As alíquotas das amostras armazenadas em frascos descontaminadas e preservadas com ácido sulfúrico serviram para a análise das espécies de nitrogênio e do carbono orgânico (protocolo para análise de nitratos pelo Método Skalar - capítulo IV, item 4.4.4). As alíquotas das amostras armazenadas em recipientes descontaminados com ácido sulfúrico e sem preservantes foram preparadas por segurança, mas não precisaram ser utilizadas.

As amostras foram envolvidas em folhas de alumínio e, logo após as coletas, armazenadas em congelador, a uma temperatura de aproximadamente -25°C . Para cada período de análise, com duração de uma semana, eram retirados lotes de amostras do congelador que, em seguida, eram mantidos sob refrigeração a uma temperatura de aproximadamente 4°C .

1.4 IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

A fim de facilitar a identificação das amostras, adaptou-se um código a cada uma delas, o qual foi escrito sobre os frascos com canetas marcadoras. Este código é composto do local e data da coleta, processo de filtração e fração da amostra, além do horário da amostra, nos dias em que houve mais do que uma coleta. Além disso, os dias de chuva, onde houveram coletas excepcionais, foram assinalados em negrito. Os locais da coletas são identificados com duas letras cada um: NA (Nascente), PC (Ponte de La Clue) e EX (Exutória ou Ponte de Bazeilles).

As datas de coleta são descritas no formato DDMMAA. O processo de filtração utilizado e fração da amostra correspondentes são dados por B (bruto), F (filtrado por filtro frontal de 0,22 μ m), UFC1 (fração concentrada da 1ª etapa de UFTS), UFP1 (fração permeada da 1ª etapa de UFTS), UFC2 (fração concentrada da 2ª etapa de UFTS), UFP2 (fração permeada da 2ª etapa de UFTS).

No dia 03/09/99, foram feitas três coletas na Ponte de Bazeilles, às 9h00, 12h30 e 16h00, respectivamente, identificadas por números romanos. As amostras do dia 20/03/00, feitas por Céline La Morte, foram identificadas da mesma maneira. Ela coletou seis amostras na Ponte de Bazeilles, às 8h15, 8h30, 9h45, 10h15, 10h45 e 12h15, e duas amostras na Ponte de La Clue, às 11h00 e 15h50. Um exemplo da aplicação deste código é: EX030999UFP2-II, que significa uma amostra coletada na Exutória (Ponte de Bazeilles), no dia 03/09/99, a qual corresponde à fração permeada da 2ª etapa de UFTS, coletada às 12h30.

2 FILTRAGEM DAS AMOSTRAS

Os processos de separação de partículas por membranas, segundo Kiely (1996), incluem:

- Microfiltração (MF);
- Ultrafiltração (UF);
- Osmose Inversa (RO);

Estas técnicas de separação podem ser frontais ou tangenciais, abrangendo diferentes domínios de filtração, de acordo com o diâmetro dos poros das membranas (Quadro 10).

QUADRO 10 - PROCESSOS DE SEPARAÇÃO EM FUNÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS
(Adaptado de Kiely, 1996)

Processo de Separação	Osmose Inversa	Ultrafiltração	Microfiltração	Filtração
Domínios de Filtração (μ m)	0,0001-0,001	0,001-0,1	0,1-10	10-100

Neste trabalho, as técnicas de separação foram usadas para fracionar a matéria orgânica em três partes : particulada, coloidal e dissolvida. A fração particulada foi obtida através da microfiltração frontal, e as frações, coloidal e dissolvida foram separadas por ultrafiltração tangencial sequencial.

A microfiltração e a ultrafiltração são métodos de separação de partículas e moléculas, através de membranas porosas, de acordo com o seu tamanho e massa molecular. Um gradiente de pressão é utilizado como força motriz.

2.1 FILTRAÇÃO FRONTAL (FF)

A filtração frontal foi feita "in situ", assim como a análise de alguns parâmetros de qualidade da água, descritos adiante, neste mesmo capítulo, item 4.1. A filtração frontal separa a fração particulada da dissolvida na amostra, sendo que os colóides estão adicionados à fração dissolvida. Este método é muito simples e rápido, visto que o filtro frontal e a bomba à vácuo são compactos e de fácil transporte. O diâmetro dos poros da membrana é de $0,22\mu\text{m}$, sendo que as moléculas retidas pela membrana constituem a fração particulada e as moléculas que passam por ela constituem a fração dissolvida.

Na literatura encontra-se também o uso de filtro com diâmetro de poro de $0,45\mu\text{m}$ ou $0,7\mu\text{m}$ para separar a fração particulada da dissolvida. Vários estudos mostram uma diferença negligenciável entre os resultados obtidos com filtros de $0,22$, $0,45$ ou $0,7\mu\text{m}$ de tamanho de poro (USGS, 2000). Neste estudo, o valor de $0,22\mu\text{m}$ foi escolhido porque impede a passagem da maioria dos microorganismos (e.g. bactérias), favorecendo a conservação da amostra.

As principais desvantagens desta técnica são a colmatação e a limitação do volume de filtração (Eyrolle, 1994). Quanto maior for a carga de partículas contida na amostra, menor será o tempo de colmatação dos poros e menor será o volume filtrado. Outro fator que influi na velocidade de colmatação dos poros é o tamanho das partículas a serem filtradas (Figura 10).

Se o domínio de tamanho das partículas for superior aos poros do filtro, a colmatação será adiada, porque o empilhamento destas partículas vai criar uma rede de poros maior que os poros do filtro (Mounier, 1997). Em contrapartida, se a distribuição dos diâmetros das partículas for da mesma ordem de grandeza que o diâmetro dos poros, a colmatação será antecipada, pois as partículas vão preencher rapidamente os poros do filtro, inutilizando-os.

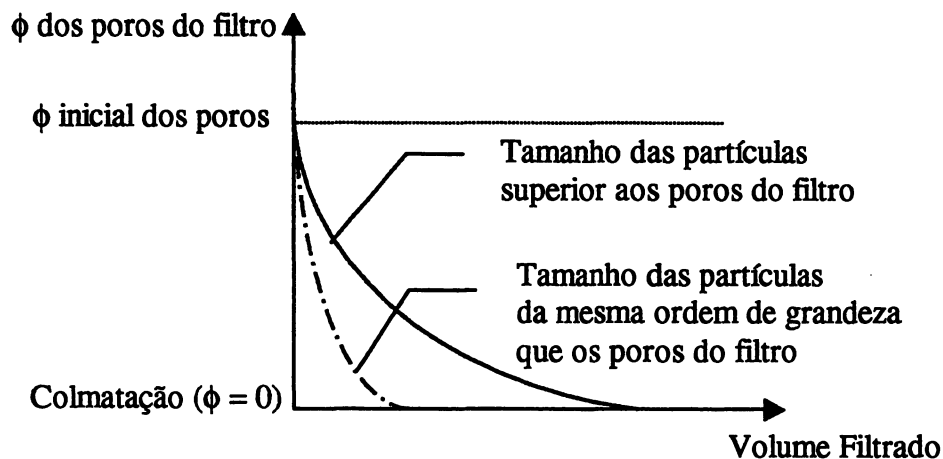


FIGURA 10 - VELOCIDADE DE COLMATAÇÃO DOS POROS POR UM FILTRO FRONTAL
(Adaptado de Mounier, 1997)

2.1.1 Equipamento para a Filtração Frontal

A filtração frontal manual foi efetuada utilizando um suporte de filtro com recipiente inferior e superior, com capacidade para 500ml cada um (Figura 11). O conjunto é composto de polisulfone, da marca Nalgène.

Acoplou-se ao filtro uma bomba a vácuo manual, marca Mityvac. O recipiente superior do suporte do filtro, onde a amostra bruta é vertida, adapta uma membrana filtrante circular de 47mm de diâmetro, da marca Micropore, em celulose, com poros de $0,22\mu\text{m}$. A superfície nominal do filtro frontal é de $13,30\text{ cm}^2$.

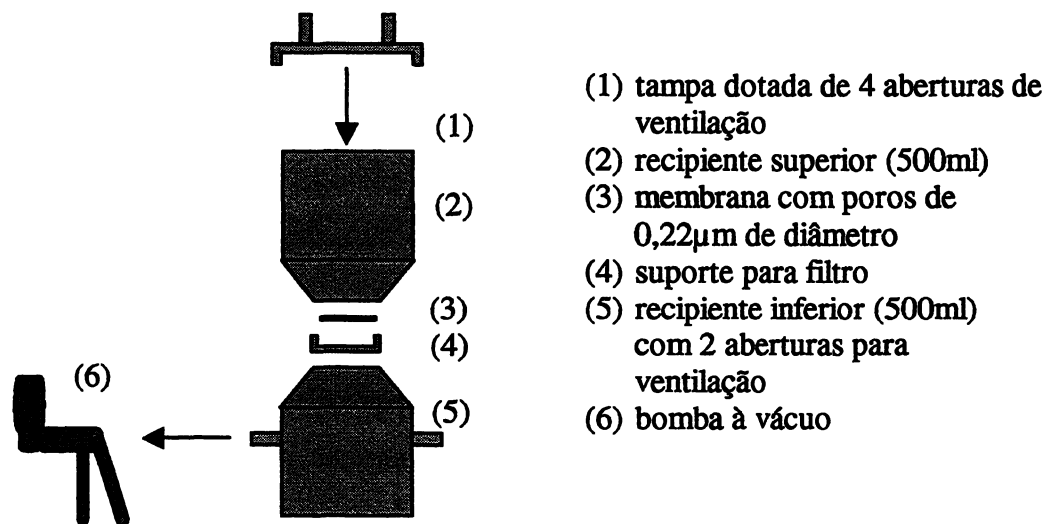


FIGURA 11 – ESQUEMA DO PROCESSO DE FILTRAÇÃO FRONTAL

2.1.2 Protocolo para a Filtração Frontal

A filtração frontal manual seguiu o seguinte protocolo:

- a) fechar uma das aberturas laterais do recipiente inferior com uma tampa em elastômero termoplástico (TPE), adaptando à outra abertura lateral um tubo de $\phi=6,4\text{mm}$ por sua vez adaptado à bomba a vácuo;
- b) aplicar o vácuo lentamente e, em seguida, verter a amostra no recipiente superior;
- c) ventilar o sistema, tirando as tampas das quatro aberturas do recipiente superior e, após o término da filtração, retirar o recipiente superior;
- d) retirar cuidadosamente a membrana filtrante com o auxílio de uma pinça plana e abrir os dois orifícios do recipiente inferior;
- e) verter o volume filtrado através de uma das aberturas do recipiente inferior dentro dos recipientes coletores, preservando e armazenando a amostra conforme protocolos.

2.2 ULTRAFILTRAÇÃO TANGENCIAL SEQUENCIAL (UFTS)

A Ultrafiltração Tangencial Sequencial (UFTS) é um processo que gera a proporção de cada elemento sob as formas particulada, coloidal e dissolvida. Neste trabalho, a UFTS foi utilizada para separar a fração coloidal da dissolvida. Foi utilizado um sistema do módulo Sartorius (UltraSart Mini).

A principal vantagem da UFTS é o sistema tangencial de filtração, o qual evita a colmatagem de partículas nos poros das membranas, permitindo a filtração de grandes volumes. Na UFTS, a filtração é feita em sentido perpendicular à circulação da amostra, então a vazão e a pressão criam uma zona de turbulência na superfície das membranas, o que diminui consideravelmente a adsorção de partículas às membranas, tornando possível o tratamento de grandes volumes de água (Mounier, 1997).

Outra vantagem deste processo é que ele proporciona um melhor controle dos parâmetros físico-químicos durante a separação, devido ao isolamento do suporte das membranas da amostra. Nesta técnica, considera-se que, a partir do início da filtração, uma camada de polarização se forma sobre a membrana porosa, cuja espessura se estabiliza rapidamente. Esta camada tem uma concentração alta em espécies ionizadas, o que contribui para a estabilização do diâmetros dos poros da membrana (Figura 12).

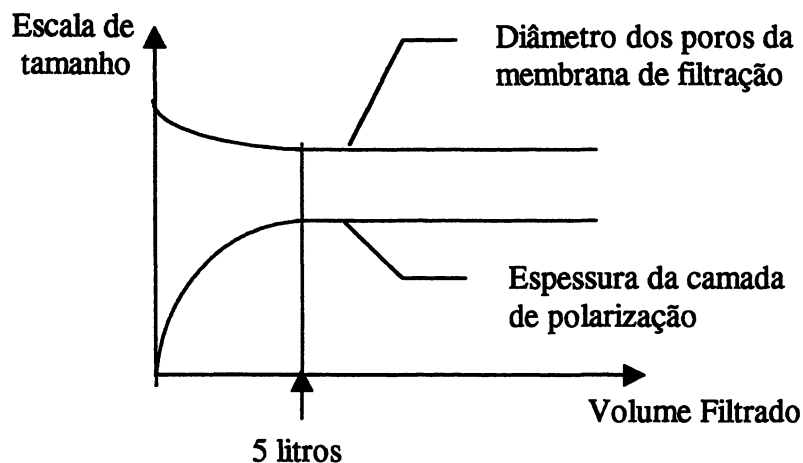


FIGURA 12 - EVOLUÇÃO DO DIÂMETRO DOS POROS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE FILTRAÇÃO
(Adaptado de Mounier, 1997)

As principais desvantagens deste método são as dificuldades na manipulação devidas ao peso, e o desconhecimento do diâmetro exato dos poros, apesar de saber-se que este é constante durante o processo. Como a ultrafiltração é um processo seqüencial (Figura 13), pode-se obter várias frações concentradas e permeadas de uma mesma amostra, com diversos intervalos de poros.

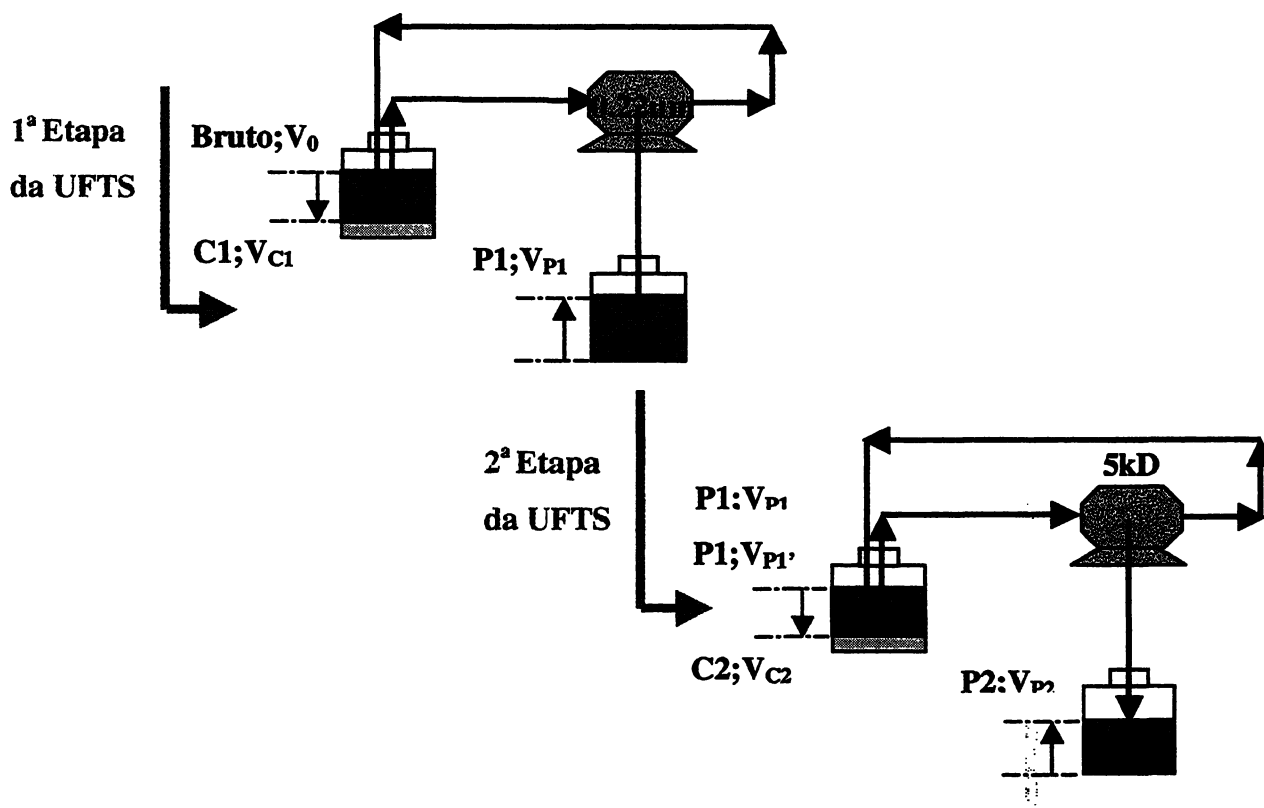


FIGURA 13 – ESQUEMA DO PRINCÍPIO DA UFTS COM LIMITES DE CORTE DE $0,22\mu\text{m}$ E 5kD
(Adaptado de Mounier, 1997)

Neste trabalho, a UFTS foi feita em duas etapas consecutivas. Na primeira etapa foi utilizado um par de membranas com diâmetro de poros de $0,22\mu\text{m}$ e, na segunda, um par de membranas com diâmetro de poros de 5kD. Obteve-se cinco volumes de cada amostra: uma fração bruta (V_0), duas frações concentradas (C1 e C2) e duas frações permeadas (P1 e P2). Em todas as análises das amostras, são verificadas as distribuições dos elementos contidos em cada uma das frações.

O módulo Sartorius funciona de acordo com o chamado "modo concentração", onde as moléculas retidas pelas membranas são concentradas, contrariamente às moléculas filtradas pela membrana. O fator de concentração (f), corresponde à razão entre o volume inicial de amostra (V_0) e o volume final do concentrado (V_f). O valor de f , segundo Mounier (1997), não deve ser maior que 10, a fim de que as condições de manipulação se mantenham constantes ao longo do processo (camada de polarização, vazão, diâmetro dos poros, agregação/floculação do concentrado).

No processo de UFTS, a unidade métrica é substituída pelo Dalton (D), nas ordens de grandeza menores que $0,1\mu\text{m}$. Isso ocorre, porque a partir deste limite o tamanho não será o único fator de maior ou menor retenção de uma molécula no filtro. As propriedades físico-químicas da molécula e da membrana passam a ter importância fundamental no processo, sendo assim mais adequado adotar o Dalton, unidade que corresponde a 1g.M^{-1} , como unidade de medida. A calibração do processo de UFTS é efetuada através de moléculas de massa molecular conhecida, cujas taxas de retenção determinam os limites de corte das membranas.

2.2.1 Equipamento para a UFTS

A UFTS foi efetuada utilizando o sistema Sartorius - UltraSart Mini (Figura 14). Os módulos suportes, em aço inoxidável, podem acoplar um par de membranas de $0,1\text{m}^2$ de superfície de filtração, de diferentes diâmetros de poro. O par de membranas é separado por uma lâmina metálica repleta de orifícios circulares, por onde passa, tangencialmente, o fluxo de filtração.

Os dois pares de membranas utilizados neste trabalho, têm poros de $0,22\mu\text{m}$ e 5 kiloDalton (kD) de diâmetro, respectivamente, e são compostos de triacetato de celulose. Utilizaram-se, como recipientes de entrada e saída do processo de ultrafiltração, duas garrafas de polietileno de alta densidade, previamente descontaminadas.

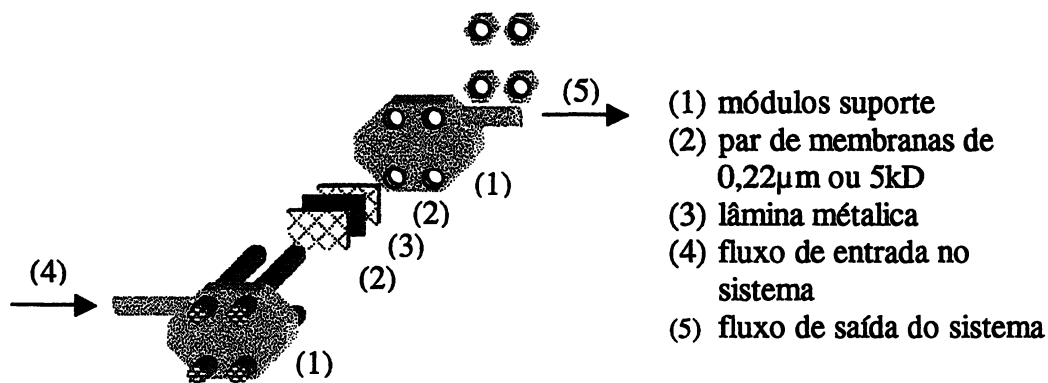


FIGURA 14 – ESQUEMA DO MÓDULO SARTORIUS (UFTS)

Os dois pares de membranas utilizados neste trabalho, têm poros de 0,22 μ m e 5 kiloDalton (kD) de diâmetro, respectivamente, e são compostos de triacetato de celulose. Utilizaram-se, como recipientes de entrada e saída do processo de ultrafiltração, duas garrafas de polietileno de alta densidade, previamente descontaminadas.

A vazão de filtração foi de 10 a 20L.h⁻¹ em ambas as etapas da UFTS. A fim de manter um fluxo de filtração tangencial e evitar o acúmulo de partículas na superfície das membranas, foi utilizada uma bomba hidráulica a 1,5 bar.

2.2.2 Protocolo para a UFTS

A UFTS foi efetuada em laboratório, logo após a coleta, para evitar alterações nas frações particulada e coloidal, causadas pelas agregações das espécies orgânicas durante a estocagem. O protocolo estabelecido no quadro deste trabalho foi dividido em duas etapas:

Primeira Etapa de Ultrafiltração - Membranas de 0,22 μ m

- posicionar a garrafa 1 (bruto) como entrada da bomba hidráulica e a garrafa 2 (vazia) como saída;
- posicionar as membranas de 0,22 μ m, separadas pela lâmina metálica, entre os módulos do sistema Sartorius, fechando bem o sistema com as tarraxas para que não haja fuga de água;

- c) posicionar o tubo de saída do sistema dentro da pia, para que, durante a lavagem do sistema com a água da amostra, esta seja jogada fora ao final do ciclo;
- d) ligar a bomba hidráulica, lavando o sistema ao filtrar aproximadamente 5 litros de água da garrafa 1 (bruto) para a garrafa 2, anotando no final da lavagem o volume de água bruta contido na garrafa 1 (V_0);
- e) enxaguar vigorosamente a garrafa 2 com a água de lavagem, jogando fora o seu conteúdo;
- f) posicionar o tubo de saída do sistema Sartorius, para dentro da garrafa 1, ligando em seguida a bomba hidráulica para dar início ao processo de ultrafiltração;
- g) quando o volume da garrafa 1 (V_{C1}) atingir aproximadamente 10% do volume inicial anotado anteriormente, desligar a bomba e medir V_{C1} com uma proveta;
- h) amostrar a fração concentrada (C1) nos recipientes coletores, preservando-a com ácidos nítrico e sulfúrico supra-puros, de acordo com o seu destino;
- i) anotar o volume aproximado de água que foi filtrado para a garrafa 2 (V_{P1}) e amostrar o permeado (P1) da mesma maneira que o concentrado ;
- j) jogar fora o conteúdo da garrafa 1 (V_{C1}) e enxaguá-la com aproximadamente 2 litros de água destilada, esvaziando-a em seguida.

Segunda Etapa de Ultrafiltração – Membranas de 5kD

- a) posicionar a garrafa 2 (P1) como entrada da bomba hidráulica e a garrafa 1 (C1), agora vazia, como saída;
- b) desatarraxar o sistema Sartorius e retirar as membranas de $0,22\mu\text{m}$, mergulhando-as em um recipiente com água destilada, à parte;
- c) posicionar as membranas de 5kD, separadas pela lâmina metálica, dentro do sistema Sartorius, rosqueando as tarraxas adequadamente;
- d) posicionar o tubo de saída do sistema dentro da pia, para que, durante a lavagem do sistema com a água da amostra, esta seja jogada fora ao final do ciclo;
- e) ligar a bomba hidráulica, lavando o sistema ao filtrar aproximadamente 5 litros de água da garrafa 2 (P1) para a garrafa 1, anotando no final da lavagem o volume contido na garrafa 2 (V_{P1});

- f) enxaguar vigorosamente a garrafa 1 com a água de lavagem e, em seguida, jogar fora o seu conteúdo;
- g) posicionar o tubo de saída do sistema Sartorius, para dentro da garrafa 2 (P1) e ligar a bomba hidráulica, dando início ao processo de ultrafiltração;
- h) quando o volume da garrafa 2 (C2) atingir aproximadamente 10% do volume inicial anotado anteriormente, desligar a bomba e medir o volume da garrafa 2 (V_{C2}) com uma proveta;
- i) amostrar a fração concentrada (C2) nos recipientes coletores, preservando-a com ácidos nítrico e sulfúrico supra-puros, de acordo com o seu destino;
- j) anotar o volume aproximado de água que foi filtrado para a garrafa 1 (V_{P2}) e amostrar a fração permeada (P2) da mesma maneira que a concentrada;
- k) desatarraxar o sistema Sartorius e retirar as membranas de 5kD, mergulhando-as em um outro recipiente contendo água deionizada, agitando-as e renovando a água deionizada cinco vezes ou mais, conforme a carga de partículas que as membranas contêm;
- l) após a limpeza das membranas, imergí-las em um recipiente contendo água destilada envenenada a $400\mu\text{L.L}^{-1}$ com uma solução de NaN_3 (1mol.L^{-1}). Esta solução é destinada a preservar as membranas de ataques microbiológicos (Mounier, 1997);
- m) armazenar este recipiente em geladeira a aproximadamente 4°C .

2.2.3 Frações Resultantes da UFTS

A fração bruta (V_0) representa a água bruta natural, com o mínimo possível de modificação de suas propriedades. Esta fração apresenta, freqüentemente, partículas em suspensão (Mounier, 1997).

A primeira etapa da UFTS, usando a membrana de $0,22\mu\text{m}$, resulta em duas frações, uma concentrada e outra permeada. A fração concentrada (C1) representa a fração particulada da amostra (moléculas $>0,22\mu\text{m}$), e a fração permeada (P1) representa as moléculas que passaram pelo filtro (moléculas $<0,22\mu\text{m}$).

A segunda etapa da UFTS, usando a membrana de 5kD, resulta igualmente em duas frações, uma concentrada e outra permeada. A fração concentrada (C2) representa a fração coloidal da amostra ($5\text{kD} < \text{moléculas} < 0,22\mu\text{m}$), e a fração permeada (P2) representa a fração dissolvida da amostra (moléculas $< 5\text{kD}$).

As frações particulada, coloidal e dissolvida representam três domínios de tamanho das moléculas, os quais são utilizados para analisar a distribuição das propriedades de cada elemento.

3 BALANÇO DE MASSA

Durante o processo de UFTS, vários problemas podem surgir, induzindo a erros nos resultados das análises dos elementos contidos em cada fração. Os principais problemas encontrados são os seguintes:

- erros de manipulação: vazamentos, adsorção às garrafas coletoras e contaminações por elementos contidos na atmosfera;
- perdas por adsorção: concentração das moléculas na camada de ionização;
- perdas por absorção: fixação das moléculas sobre as membranas.

Estes erros podem ser calculados através do balanço de massa, com base na Lei de Conservação de Massa, a qual estabelece que " A soma dos pesos (massas) das substâncias que entram em uma reação é igual à soma dos pesos (massas) dos produtos da reação". Entretanto, segundo Mounier (1997), o balanço de massa é uma verificação que não evidencia todos os erros, visto que uma perda pode ser compensada por uma contaminação.

3.1 TESTE DE INTEGRIDADE PARCIAL

Um teste de integridade, baseado no balanço de massa, pode ser efetuado ao fim de cada etapa de UFTS. Este teste fornece o impacto de um erro sobre o balanço de massa em cada uma das etapas de UFTS. Para que ele seja válido, é necessário que a concentração do parâmetro de qualidade da água a ser testado seja proporcional ao fator de concentração (f) naquela etapa.

Em uma etapa da UFTS de limite de corte igual a i ($0,22\mu\text{m}$ ou 5kD), considera-se que a amostra tem uma concentração inicial C_{Pi-1} , de volume V_{Pi-1} . Após a finalização desta etapa, obtém-se duas frações, uma concentrada C_{Ci} , de volume V_{Ci} , e outra permeada C_{Pi} , de volume V_{Pi} (Mounier, 1997).

Adaptando-se a Lei de Conservação de Massa à UFTS, obtém-se a seguinte equação:

$$C_{Pi-1} \cdot V_{Pi-1} = V_{Ci} \cdot C_{Ci} + V_{Pi} \cdot C_{Pi} \quad (3)$$

onde:

C_{Pi-1} = concentração da fração permeada pelo filtro de limite de corte i-1;

V_{Pi-1} = volume da fração permeada pelo filtro de limite de corte i-1;

C_{Pi} = concentração da fração permeada pelo filtro de limite de corte i;

V_{Pi} = volume da fração permeada pelo filtro de limite de corte i;

C_{Ci} = concentração da fração concentrada pelo filtro de limite de corte i;

V_{Ci} = volume da fração concentrada pelo filtro de limite de corte i.

Colocando a concentração inicial da etapa em questão em evidência, temos que:

$$C_{Pi-1} = \frac{V_{Ci} \cdot C_{Ci} + V_{Pi} \cdot C_{Pi}}{V_{Pi-1}} \quad (4)$$

Considerando-se que não houve perdas e que o volume inicial da amostra é igual à soma dos volumes das duas frações resultantes (Lei da Conservação de Massas), temos que:

$$V_{Pi-1} = V_{Ci} + V_{Pi} \quad (5)$$

então,

$$V_{Pi} = V_{Pi-1} - V_{Ci} \quad (6)$$

Aplicando a Equação 6 na Equação 4, temos que:

$$C_{Pi-1} = \frac{(V_{Ci} \cdot C_{Ci} + V_{Pi-1} \cdot C_{Pi} - V_{Ci} \cdot C_{Pi})}{V_{Pi-1}} \quad (7)$$

Reorganizando a Equação 7, temos que:

$$C_{Pi-1} = \frac{V_{Ci}}{V_{Pi-1}} \cdot (C_{Ci} - C_{Pi}) + C_{Pi} \quad (8)$$

Para visualizar o teste de integridade, feito através do balanço de massa, pode-se construir um gráfico para cada etapa da UFTS de limite de corte i . Neste gráfico, os valores da ordenada correspondem à concentração inicial (C_{Pi-1}), obtido pela Equação 05. Traça-se uma reta de conservação (45°), sobre a qual se situam os pontos livres de qualquer erro durante a etapa da UFTS de limite de corte i , onde a concentração inicial calculada (ordenada) seja igual a concentração obtida pelas análises (abscissa).

Plotando-se os resultados das concentrações analisadas sobre o gráfico, considera-se que os pontos que se encontram acima da reta de conservação são indicadores de uma poluição na amostra. Os pontos que se encontram abaixo da reta de conservação indicam uma má retenção dos elementos ou análise mal feita deles (Mounier, 1997).

Os gráficos resultantes dos testes de integridade parcial estão apresentados no Anexo B.

3.2 TESTE DE INTEGRIDADE GLOBAL

Pode-se fazer, igualmente, um teste de integridade global, que mostra o impacto de um erro no balanço de massa da manipulação completa. Calcula-se, com antecedência, a concentração efetiva (natural) das moléculas retidas pelo filtro de limite de corte i (C_i), que corresponde à concentração da frações concentradas pelo filtro de limite de corte i ($C_{Ci}-C_{Pi}$) divididas pelo fator de concentração f :

$$C_i = \frac{(C_{Ci} - C_{Pi})}{f_i} = (C_{Ci} - C_{Pi}) \cdot \frac{V_{fi}}{V_{0i}} \quad (9)$$

onde:

C_i = concentração efetiva das moléculas retidas no limite de corte i ;

C_{Pi} = concentração da fração permeada pelo filtro de limite de corte i ;

C_{Ci} = concentração da fração concentrada pelo filtro de limite de corte i ;

f_i = fator de concentração;

V_{0i} = volume inicial para a etapa de UFTS de limite de corte i ;

V_{fi} = volume final para a etapa de UFTS de limite de corte i ;

A concentração total (C_{calc}) pode ser obtida através da seguinte equação:

$$C_{calc} = \sum_{i=1}^2 C_i + C_{P2} \quad (10)$$

Considera-se que, se a soma dos volumes das duas frações obtidas por uma etapa da UFTS é maior que 90% do volume inicial da amostra para esta etapa, então o balanço de massa teve um resultado aceitável (Mounier,1997). Alguns autores, mais flexíveis, consideram o balanço de massa aceitável, se ele tem um máximo de 20% de perdas.

Um problema encontrado durante a UFTS foi o fator de concentração (f), o qual, em algumas etapas da UFTS, excedeu muito o máximo recomendável ($f=10$). Sabendo-se que altos fatores de concentração, comprometem os resultados do processo de UFTS, devido à mudanças nos parâmetros da manipulação (Mounier, 1997), eliminaram-se os resultados obtidos nas etapas em que o fator de concentração era maior que 15. Estes resultados foram assinalados em negrito no Quadro 11.

QUADRO 11 - FATORES DE CONCENTRAÇÃO NAS DUAS ETAPAS DA UFTS (F_1)

Amostras	f_1	f_2
PC220799	9,29	13,71
EX230799	16,10	xxx
PC280799	10,82	7,88
EX290799	10,40	10,47
EX030999-II	7,63	7,03
PC300999	11,99	8,59
EX011099	9,39	11,12
PC281099	12,96	13,12
EX291099	10,80	9,74
PC251199	18,38	9,73
EX261199	8,87	42,09
EX110100	20,18	84,62
PC120100	9,69	12,93
PC100200	8,20	8,93
EX110200	10,82	7,88

Calculou-se também a porcentagem da diferença entre as concentrações calculadas (C_{calc}) e medidas (C_{med}) em relação à concentração calculada: ϵ_i (erro de recuperação de concentração na etapa i) para cada etapa i e para o processo inteiro ϵ_T .

Observou-se que apenas 31% das etapas de UFTS (das que não foram eliminadas por ter fator de concentração maior que 15), tiveram erros parciais menores que 20%, sendo levados em conta apenas estes resultados nas análises das distribuições de propriedades dos elementos analisados. Os erros de recuperação totais podem esconder erros parciais, se estes tiverem sentido contrário, isto é, se uma das etapas contiver um erro de perda e a outra de ganho de concentração. Os resultados dos cálculos dos erros de recuperação parciais estão apresentados no Anexo C.

3.3 DISTRIBUIÇÃO DAS PROPRIEDADES

A distribuição das propriedades de uma amostra, em função do tamanho das suas moléculas, determina as porcentagens das concentrações de um parâmetro em cada limite de corte. Desta forma pode-se dividir as concentrações obtidas pelas análises nas frações particulada, coloidal e dissolvida.

Para obter as porcentagens de cada fração, associadas a cada parâmetro de qualidade da água, utilizam-se os resultados das Equações 04 e 05. Para cada etapa da UFTS, de limite de corte i , obtém-se:

$$\%C_i = \frac{C_i}{\sum_{i=1}^2 C_i + C_{P2}} \cdot 100 \quad (11)$$

A partir destas porcentagens, obtidas pela Equação 11, traçaram-se histogramas representativos da participação de cada fração na totalidade da concentração de um dado parâmetro de qualidade da água. Estes histogramas estão apresentados no Anexo D.

4 ANÁLISES DAS AMOSTRAS

As análises foram feitas o mais rápido possível, de acordo com a disponibilidade dos aparelhos necessários. Os resultados das análises "in situ" e em laboratório estão apresentadas nos Anexos E e F, respectivamente.

4.1 ANÁLISES "IN SITU" DOS PARÂMETROS DA QUALIDADE DA ÁGUA

Alguns dos parâmetros físicos e químicos da qualidade da água, expostos neste trabalho foram analisados "in situ", logo antes das coletas, com o auxílio de aparelhos portáteis.

Os parâmetros físicos da qualidade da água analisados foram os seguintes :

- turbidez (TUR) ;
- temperatura (T);
- sólidos dissolvidos totais (TDS).

Os parâmetros químicos da qualidade da água analisados foram os seguintes:

- pH ;
- condutividade (K) ;
- salinidade (Sal) ;
- oxigênio dissolvido (OD).

4.1.1 Turbidez

A turbidez foi analisada com um turbidímetro portátil Modelo 2100, da marca HACH. O método de análise deste instrumento é a nefelometria, o qual utiliza uma fotocélula para medir a contribuição dos sinais de luz, dispersos a 90°, de um feixe luminoso atravessando a amostra. A análise de cada amostra foi repetida quatro vezes, girando a amostra em torno dela mesma de 90°, no sentido horário, a fim de evitar possíveis erros de manipulação.

A calibração é baseada na formazina, a solução tampão primária da turbidez. Uma calibração com formazina foi efetuada ao menos a cada três meses para assegurar a qualidade dos resultados da análise.

Este parâmetro é medido em unidades de turbidez nefelométricas (NTU). O aparelho tem alcance de 0 a 1000 NTU e precisão de $\pm 2\%$ da medida mais a luz parasita, a qual tem um valor menor que 0,02 NTU. A resolução é de 0,01 NTU sobre o alcance mais baixo e a reprodutibilidade é de 1% da medida ou 0,01 NTU, sendo usado o maior destes dois valores.

4.1.2 Temperatura e pH

A temperatura e o pH foram medidos com um pHmetro portátil modelo 320, marca WTW (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten). Este aparelho, dotado de um microprocessador e acoplado a um eletrodo, foi calibrado com dois pontos, sendo que as soluções tampão padrão utilizadas tinham pH iguais a 4,01 e 7,02. A comparação entre um eletrodo de referência e um eletrodo sensível à H^+ , estabelece um potencial E, medido em Volts, o qual é transformado em unidades pH pela relação seguinte:

$$pH = -EF \cdot (2,3RT)^{-1} \quad (12)$$

onde:

E= potencial medido;

F= constante de Faraday;

R= constantes dos gases perfeitos;

T= temperatura do rio.

O alcance da temperatura é de $-5,0$ a $99,9^\circ\text{C}$. Sua resolução é de $0,1\text{K}$ e sua precisão é de $\pm 1\text{K}$, entre -10°C e 55°C . O alcance do pH é de $-2,0$ a $16,0$. Sua resolução é de $0,01$ e sua precisão é de $\pm 0,01$, entre -10°C e 55°C .

4.1.3 Sólidos Dissolvidos Totais, Condutividade e Salinidade

Os sólidos dissolvidos totais (TDS), a condutividade e a salinidade foram medidos com um condutímetro portátil modelo 320, marca WTW (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten). A este aparelho é acoplada a célula de condutividade padrão Tetracon 325.

O alcance dos sólidos dissolvidos totais (TDS) é de 0 a 1999 mg.L⁻¹. Sua resolução é de 1mg.L⁻¹ e sua precisão é de $\pm 2\% \pm 1$ dígito, para temperatura de amostra entre 15°C e 35°C.

A condutividade é medida em microSiemens.cm⁻¹ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$), que é uma unidade que representa o inverso do ohm ($1\mu\text{S.cm}^{-1}=1\Omega^{-1}$). As gamas e as resoluções correspondentes são dadas pelo Quadro 12, a seguir. A precisão do aparelho, quanto à condutividade, é de $\pm 0,5\%$ do valor medido para uma temperatura entre -10°C e 55°C.

QUADRO 12 – GAMA E RESOLUÇÃO DO CONDUTIVÍMETRO 320 WTW

Gama	Resolução
0,0 a 199,9 $\mu\text{S.cm}^{-1}$	0,1 $\mu\text{S.cm}^{-1}$
0,0 a 1999 $\mu\text{S.cm}^{-1}$	1 $\mu\text{S.cm}^{-1}$
0,0 a 19,9 mS.cm ⁻¹	0,01 mS.cm ⁻¹
0,0 a 199,9 mS.cm ⁻¹	0,1 mS.cm ⁻¹
0,0 a 500 mS.cm ⁻¹	1 mS.cm ⁻¹

O último parâmetro medido pelo condutivímetro é a salinidade. A escala de medição da salinidade é de 0 a 70 (UNESCO, 1981). Sua resolução é de 0,01 e sua precisão é de $\pm 0,1$ na escala entre 0 e 42 para temperatura entre 5°C e 25°C.

4.1.4 Oxigênio Dissolvido (OD)

O oxigênio dissolvido foi medido com um oxímetro portátil modelo 320, marca WTW (Wissenschaftlich - Technische Werkstätten), n° 200.212. A escala de medição do oxigênio dissolvido é de 0 a 19,99 mg.L⁻¹. Sua resolução é de 0,01 mg.L⁻¹ e sua precisão é de $\pm 0,5\%$ do valor medido para uma temperatura entre -5°C e 30°C.

4.2 ANÁLISE DOS ÍONS MAIORES E MENORES

4.2.1 Cátions

Os teores de alumínio (Al^{3+}) e de ferro (Fe^{2+}) contidos nas amostras foram analisados pelo CEREGE (Centro de Estudo e Pesquisa em Geociências do Meio Ambiente) por ICP-AES (Espectrofotometria por Emissão Atômica com Gerador Indutivo de Plasma). Este é um método de análise muito prático e rápido, visto a possibilidade de analisar várias espécies químicas contidas em uma só amostra ao mesmo tempo.

Introduz-se a amostra no plasma, sendo que os átomos no plasma emitem fótons com comprimentos de onda característicos de cada elemento ionizado no momento em que este volta ao seu estado fundamental. Os fótons são registrados por um ou mais espectrômetros óticos e quando calibrados em relação a amostras padrão, eles podem fornecer uma análise.

Os limites inferiores de detecção do aparelho são de 10ppb de alumínio e 5 ppb de ferro. O erro de manipulação nas análises do alumínio é de 3% e do ferro de 4%.

4.2.2 Ânions

A cromatografia iônica foi utilizada para medir os teores dos ânions: fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-), brometo (Br^-), nitrato (NO_3^-) e fosfato (HPO_4^{2-}) de somente algumas amostras, devido à disponibilidade limitada do equipamento de análise. O aparelho utilizado foi o Cromatógrafo Iônico DX-120, da Dionex Corporation, o qual foi concebido para separação isocrática, seguida de detecção condutimétrica. O método de detecção condutimétrica numérica integra a tecnologia de auto-supressão. Utilizou-se o supressor Auto-Regenerador SRS-ULTRA, o qual funciona continuamente, e tem por objetivo a redução do fundo de condutividade do eluente, permitindo assim a otimização da detecção condutimétrica. Os íons necessários para suprimir o eluente são gerados por eletrólise contínua da água.

A coluna de cromatografia iônica IonPac AS9-HC, para separação de ânions, pode analisar ânions minerais comuns, como os fluoretos, os cloritos, bromatos, cloretos, nitritos, fosfatos, brometos, cloratos, nitratos e sulfatos.

O programa PeakNet controla o DX-120, adquirindo e tratando seus dados, através de rotinas nele incorporadas. Esta aplicação permite a impressão tanto do cromatograma quanto dos dados processados no mesmo papel de registro. A calibração foi feita através de uma solução padrão com concentrações conhecidas dos ânions a serem analisados. Os valores obtidos pela detecção condutimétrica correspondem às áreas de pico e às concentrações mostradas no Quadro 13.

QUADRO 13 - VALOR MÉDIO DA AMOSTRA PADRÃO

Tempo de Retenção (min)	Composto	Concentração (mg.L ⁻¹)	Área de Pico	Altura de Pico
4,10	F ⁻	2,50	913524	90711
7,32	Cl ⁻	5,00	1299802	109148
12,38	Br ⁻	5,00	527080	27819
14,48	NO ₃ ⁻	5,00	695401	31348
19,85	HPO ₄ ⁻	5,00	343932	10093
22,02	SO ₄ ⁻	5,00	890256	25412

Tanto as alturas quanto as áreas de pico podem ser medidas, sendo que a capacidade máxima do instrumento é de 4000 picos. Os tempos de retenção podem ser corrigidos automaticamente. Pôde-se comparar, no Quadro 14, os valores de nitrato obtidos por cromatografia iônica em relação à colorimetria pelo método Skalar (capítulo IV, item 4.4.1).

QUADRO 14 - CONCENTRAÇÃO EM NITRATO MÉTODO SKALAR X CROMATOGRÁFIA IÔNICA

amostra	data da análise	[NO ₃ ⁻]skalar (mg.L ⁻¹)	data da análise	[NO ₃ ⁻]cromat. (mg.L ⁻¹)
EX010799B	06/10/99	2,22	13/12/99	21,02
EX010799F	06/10/99	2,1939	13/12/99	10,51
PC010799B	06/10/99	0,715	13/12/99	1,29
PC010799F	06/10/99	0,6366	13/12/99	1,04
PC220799B	15/09/99	0,1922	13/12/99	0,54
PC220799F	15/09/99	0,0433	13/12/99	0,16
EX230799B	28/10/99	2,508	13/12/99	14,72
EX230799F	28/10/99	2,5169	13/12/99	14,93
EX260899F	02/11/99	3,82	13/12/99	13,02
EX030999B-II	03/11/99	2,2667	14/12/99	9,41
EX030999UFC1-II	17/11/99	1,6844	14/12/99	8,07
EX030999UFP1-II	17/11/99	2,2786	14/12/99	8,93
EX030999UFC2-II	17/11/99	1,4754	14/12/99	6,34
EX030999UFP2-II	17/11/99	0,9952	14/12/99	4,5

As amostras ficaram congeladas, a 18°C, até a data da análise do nitrato pelo Método Skalar. Em seguida, as amostras foram armazenadas em um refrigerador a 4°C até serem analisadas por cromatografia iônica. Pode-se concluir que houve uma evolução do teor de nitrato contido nas amostras entre as duas análises.

4.3 ANÁLISE DO SILÍCIO

O silício foi analisado, assim como o ferro e o alumínio, no CEREGE (Centro de Estudo e Pesquisa em Geociências do Meio Ambiente). O método utilizado para as análises foi a Colorimetria, visto que os teores de silício eram muito baixos para que fossem medidos por ICP, método que foi utilizado para analisar os outros elementos medidos no CEREGE.

A colorimetria ou fotometria tem como base o fato que certos elementos associados a reativos, reenviam um comprimento de onda. O colorímetro envia uma luz através de um filtro de cor correspondente ao elemento procurado em uma amostra. Ele mede a onda refletida pelas partículas e assim deduz a concentração. A calibração do aparelho se faz a partir de um branco específico ao elemento procurado. Para um dado elemento, existem vários domínios de medida, tornando as medidas muito mais precisas. O limite de detecção do aparelho utilizado é de <50ppbSi e o erro de manipulação de 5%.

O silício é um elemento caracterizado por reter metais, sendo possível a existência de uma correlação entre ele e os metais analisados.

4.4 ANÁLISE DO NITRATO

Os nitratos das amostras foram analisados no RCMO (Laboratório de Pesquisa da Química Marinha dos Organometálicos), através do Sistema Technicon, usando o protocolo do Método Skalar (catnr.461-353.2, issue 082291/MH/91063720), que é um processo de espectro-colorimetria que permite a análise da quantidade de nitrito+nitrato, em amostras de água. A concentração de nitrito é considerada nula, portanto o resultado da medida é igual à concentração de nitrato na amostra. Os limites de detecção da análise do nitrato pelo Método Skalar são de 0 a 1ppmN. O coeficiente de variação decorrente de erros de manipulação é de aproximadamente 0,08 %.

4.4.1 Princípio do Método Skalar

Segundo o protocolo do Método Skalar, o processo inicia-se com a diluição da amostra em uma solução de cloreto de amônia, a qual teve seu pH corrigido para 8,5 com uma solução de hidróxido de amônia. Em seguida, a amostra é bombeada através de uma coluna contendo grãos de cádmio ativados, os quais reduzem o nitrato em nitrito.

A preparação da coluna de redução é feita através da lavagem dos grãos de cádmio com uma solução de ácido hidrocloreto a 32%, seguida de uma lavagem dos grãos com uma solução de sulfato de cobre a 2%, agitando a solução alguns minutos até descoloração da solução.

O nitrito, originariamente presente, somado ao nitrato reduzido, é determinado pela reação de diazotação da sulfanilamida ($C_6H_8N_2O_2S$) em meio ácido, seguida de uma associação com o N-(1-naftil)-etileno-diamina-dihidroclorato ($C_{12}H_{16}Cl_2N_2$), que forma um composto colorido, cuja densidade ótica pode ser diretamente relacionada à concentração de nitrato contida nas amostras. A medida é feita quando o comprimento de onda é igual a 540nm. Wood et al. (1967) propõem as seguintes equações de conversão:

Redução do nitrato:



Oxidação do cádmio:



Cinco soluções padrão foram preparadas no início de cada dia de análise, a fim de obter uma reta de calibração. Estas soluções continham respectivamente 0,2ppmN, 0,4ppmN, 0,6ppmN, 0,8ppmN e 1ppmN, obtidas a partir de uma solução-mãe contendo 100ppmN, preparada a partir de nitrato de sódio ($NaNO_3$) e água Milli-Q.

4.5 ANÁLISE DO CARBONO ORGÂNICO

O aparelho utilizado foi o Analisador de Carbono Orgânico Total, Modelo TOC-5000A, da marca Shimadzu. Este aparelho pode medir o Carbono Total (TC), o Carbono Inorgânico (IC), o Carbono Orgânico Total (TOC=TC-IC), Carbono Orgânico Não-Volátil (NPOC=TOC-POC, medido depois da borbulhagem) e o Carbono Orgânico Volátil (POC=TOC-NPOC).

De acordo com o manual de utilização do Shimadzu TOC-5000A, o método de análise do carbono orgânico é baseado na oxidação deste formando CO₂, a uma temperatura de 680°C, na presença de um catalisador. O dióxido de carbono é então analisado por um detector infra-vermelho não-dispersivo (NDIR). O TOC-5000A utiliza ar ultra puro N50, em garrafa, como gás vetor e suporte de combustão. Este ar ultra puro, reconstituído do nitrogênio puro e do oxigênio puro, não deve conter mais de 1ppm nem de CO₂, nem de CO, nem de HC (hidrocarboneto).

No trabalho presente, foi analisado apenas o NPOC contido nas amostras de água, devido à grande quantidade de amostras a serem analisadas e à prioridade de uma caracterização destas.

4.5.1 *Análise do Carbono Total (TC)*

O tubo de combustão do TC é preenchido de catalisador de oxidação e aquecido a 680°C. O gás vetor (ar ultra puro) é introduzido no tubo depois de ser umidificado e a vazão é regulada a 150 mL.min⁻¹ por um controlador de pressão e um controlador de fluxo de massa.

Uma vez que a amostra tenha sido introduzida pelo injetor no tubo de combustão, todo o carbono da amostra é queimado e decomposto em CO₂. O gás vetor, que contém o produto da combustão, passa através do recipiente que contém o reativo e, em seguida, é resfriado e seco por um desumidificador (efeito Palletier). Então, ele passa por uma armadilha halógena e, logo depois, entra em uma célula de detecção a infra-vermelho não-dispersivo (NDIR), onde o CO₂ é detectado. A célula NDIR gera um sinal de detecção (sinal analógico) que representa um pico cuja superfície é calculada por uma unidade de tratamento de dados.

Esta área é proporcional à concentração de Carbono Total (TC) na amostra. Conseqüentemente, se a equação da curva de extensão, que exprime a relação entre a superfície do pico e a concentração em Carbono Total, é conhecida graças à extensão prévia com uma solução padrão TC, a concentração de TC na amostra pode ser determinada a partir da superfície calculada do pico. Lembra-se que o Carbono Total (TC) é composto de Carbono Orgânico Total (TOC) e de Carbono Inorgânico (IC).

4.5.2 Análise do Carbono Inorgânico (IC)

A amostra é introduzida por injeção em um recipiente, onde o gás de arraste passa sob a forma de pequenas bolhas na solução acidificada pelo reativo.

Apenas o Carbono Inorgânico (IC) da amostra é transformado em CO₂, o qual é detectado pela célula NDIR. A concentração em Carbono Inorgânico (IC) é determinada da mesma forma que para o Carbono Total (TC), sendo que somente os carbonos sob forma de carbonatos e bicarbonatos podem ser quantificados como parte do IC.

4.5.3 Análise do Carbono Orgânico Total (TOC)

A concentração em TOC se obtém subtraindo a concentração em IC da concentração em TC, pois ambos os valores já foram calculados.

4.5.4 Análise do Carbono Orgânico Total Não-Volátil (NPOC)

As amostras foram acidificadas, antes de serem armazenadas (ver capítulo IV, item 1.3), com ácido sulfúrico, 2mL.L⁻¹ de H₂SO₄ (98%). Automaticamente, 100µL de amostra foram injetados por uma seringa, passando em seguida por uma borbulhagem automática, onde foram misturados, durante 8 minutos, ao ar ultra puro.

O IC e o POC são eliminados da amostra por evaporação durante a borbulhagem, antes de se medir a concentração em TC, que passa então a ser igual a NPOC (NPOC=TC-IC-POC). Depois de cada análise de NPOC, foi analisada a concentração em IC, a qual devia ser obrigatoriamente nula, provando a eficiência da borbulhagem automática e da acidificação para remover o carbono inorgânico (Kiely, 1996).

A análise do NPOC também pode ser chamada de TOC. Isso acontece porque os carbonos orgânicos voláteis (POC) contidos nas amostras de água (solventes orgânicos, por exemplo), evaporam a temperatura ordinária, dificultando uma análise precisa do carbônico orgânico total ($COT=POC+NPOC$).

Os teores de NPOC obtidos neste trabalho serão chamados de TOC, assim como é o costume em trabalhos científicos sobre este assunto. Desta forma, pode-se comparar, de forma clara, os resultados aqui apresentados com outros obtidos na mesma região de estudo.

4.5.5 Tratamento de Sinal

O amplificador da célula NDIR dá um sinal analógico correspondente à concentração de CO_2 , no gás vetor. O sinal é convertido por um conversor em frequência de impulsão proporcional. O sinal de impulsão isolado pelo foto-acoplador é lido por uma unidade de tratamento que detecta os picos, mede as áreas de pico e transmite os resultados ao monitor e à impressora.

4.5.6 Tratamento de Dados

O cálculo da concentração foi efetuado utilizando 3 a 4 pontos, com escolha automática da curva de extensão ótima a partir de três curvas. Em seguida, é feita a supressão automática de valores anormais e o cálculos de valores de substituição automática, de desvios-padrão e coeficientes de variação.

4.5.7 Erros e Limites de Detecção

Para analisar o erro aproximado nas análises de carbônico orgânico, analisou-se aleatoriamente cinco amostras com duas curvas diferentes (curva 6 e 10). A razão entre as concentrações em TOC (NPOC) das cinco amostras dosadas leva a um erro de 4,266%, com um desvio padrão (SD) de 1,332% (Quadro 15). O erro considerado foi de 5%, a fim de englobar a maioria dos erros de manipulação. Os limites de detecção do TOC-5000A são de 4ppbC a 4000ppmC.

QUADRO 15 – ERROS DO ANALISADOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL TOC-5000A

Amostras	Curva #6	Curva #10	#6 / #10
PC1002FS	24445	23849	1,02499
PC1002UFR22S	24568	23298	1,05451
PC1002UFP22S	16810	16210	1,03701
PC1002UFR5S	19214	18484	1,03949
PC1002UFP5S	17545	16594	1,05731
		MN	1,04266
		SD	0,01332

4.6 ANÁLISE DOS METAIS PESADOS

Os metais pesados analisados neste trabalho foram o zinco (Zn^{2+}), o cádmio (Cd^{2+}), o chumbo (Pb^{2+}) e o cobre (Cu^{2+}).

O cádmio, o chumbo e o cobre contidos nas amostras coletadas foram analisados no RCMO (Laboratório de Pesquisa da Química Marinha dos Organometálicos), por polarografia. A análise destes três metais foi possível de ser feita ao mesmo tempo, pois estes tinham idêntico protocolo de análise.

Para determinar as concentrações em zinco, por polarografia, seria necessário modificar o protocolo e as análises deveriam ser feitas separadamente. Tendo em conta a pouca disponibilidade do aparelho e o tempo necessário para efetuar as análises, decidiu-se enviar as principais amostras ao CEREGE (Centro de Estudo e Pesquisa em Geociências do Meio Ambiente) para que este elemento fosse analisado em tempo hábil.

As amostras enviadas foram escolhidas de acordo com a importância das datas de coleta, de forma a otimizar a evolução de cada elemento ao longo das estações seca e chuvosa.

4.6.1 Polarografia

Este processo foi usado para medir as concentrações dos seguintes metais pesados: cádmio (Cd^{2+}), chumbo (Pb^{2+}) e cobre (Cu^{2+}).

O aparelho utilizado foi o Metrohm VA663 acoplado ao sistema μ AUTOLAB, que gerencia a célula eletroquímica de medida. Segundo o manual de utilização do Metrohm VA663, este pode trabalhar com três eletrodos à mercúrio diferentes: HMDE (Hanging Mercury Drop Electrode), DME (Dropping Mercury Electrode) e SMDE (Static Mercury Drop Electrode). Os três tipos de eletrodos registram uma curva corrente/tensão para a dosagem direta de cada elemento.

O HMDE é um eletrodo com uma gota de mercúrio estacionária. Existem três tamanhos de gota, sendo que sua superfície é função da pressão de N_2 efetiva e da qualidade intrínseca do capilar de vidro utilizado.

O SMDE é um eletrodo com uma gota de mercúrio estática. Neste caso, existem também três tamanhos de gota, com superfície igualmente dependente da pressão de N_2 efetiva e da qualidade intrínseca do capilar de vidro utilizado.

O DME é um eletrodo com uma gota de mercúrio que cai, gota a gota. A duração de queda das gotas de mercúrio depende da regulagem do instrumento de medida corrente/tensão. Este foi o eletrodo utilizado para a análise do cádmio, do cobre e do chumbo.

Um programa chamado μ AUTOLAB, controlado por um computador, é acoplado ao Metrohm VA663. O μ AUTOLAB é composto de dois módulos: o GPES (General Purpose Electrochemical System) e o EAS (Electro Analytical System). O programa GPES é constituído de duas partes distintas, as quais se comunicam através de uma memória partilhada:

- interface com o usuário, gráficos e programa de análise de dados;
- rotinas, as quais desenvolvem toda a comunicação com o μ AUTOLAB.

O EAS é um programa utilizado em análises quantitativas através da medida de voltagem. Estas análises estão baseadas no método de adição padrão. O programa fornece os seguintes resultados:

- edição de todos os parâmetros relevantes;
- medida dos diagramas de voltagem;
- controle das adições de soluções padrão através de buretas motoras ou manualmente;
- cálculo das concentrações;
- estoque de dados automático e controle de impressão;
- controle da bureta.

4.6.1.1 Princípio das Análises por Polarografia

A polarografia é um processo de Voltimetria por Redissolução Anódica (Anodic Stripping Voltametry), que consiste em duas fases:

- fase de concentração ou eletrólise;
- fase de análise ou redissolução anódica.

De acordo com o manual de utilização do Metrohm VA663, durante a fase de concentração, os metais a serem analisados são depositados sobre a gota de mercúrio do eletrodo DME, mergulhado na célula de análise, a qual contém 20mL de amostra, 1mL de sal de fundo e 100 μ L de ácido nítrico supra-puro.

O potencial do aparelho aumenta de E_i (potencial inicial) a E_f (potencial final), sendo que os potenciais de equilíbrio (E_0) de cada metal estão compreendidos entre E_i e E_f . O potencial de equilíbrio do cobre ($E_{0,Cu}$) é igual a 0,036V, o potencial de equilíbrio do chumbo ($E_{0,Pb}$) é igual a -0,382V e o potencial de equilíbrio do cádmio ($E_{0,Cd}$) é igual a -0,558V. Esta fase de acumulação de metais dura de 0,5 a 3 minutos.

Na fase de análise, o aparelho adiciona cinco vezes à amostra, uma solução padrão multi-elementos, que contém 1 μ g.L⁻¹ de Pb, 1 μ g.L⁻¹ de Cu e 1 μ g.L⁻¹ de Cd. Estas adições resultam na plotagem de cinco Curvas de Adição Padrão nos diagramas de voltagem. Os valores do eixo das abscissas representam as concentrações na célula. Estas concentrações são calculadas através dos volumes e concentrações das adições da solução padrão multi-elementos, além do volume da célula. O eixo das ordenadas pode representar três valores diferentes : altura de pico, superfície de pico ou soma do máximo da derivada.

Nas análises efetuadas neste trabalho, foram utilizadas as superfícies dos picos como ordenadas dos diagramas de voltagem. Estes valores são multiplicados pelo fator de correção do efeito de diluição.

4.6.2 ICP –AES

O método de ICP-AES (Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente) tem a vantagem de determinar a concentração de vários elementos de uma amostra em uma só análise. Para analisar uma amostra por ICP-AES, eleva-se sua temperatura a altos níveis por meio de um plasma mantido por indução e mede-se em seguida a emissão de fótons características de um elemento ionizado quando este volta ao seu estado fundamental.

Este processo de análise, realizado no CEREGE, além de determinar os teores em alumínio (Al^{3+}) e em ferro (Fe^{2+}) das amostras (ver capítulo IV, item 4.2.1), foi também utilizado para determinar as concentrações em zinco (Zn^{2+}). O limite inferior de detecção do zinco por ICP é de 10ppb. O erro de manipulação é de 5%.

4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é um processo baseado no bombardeamento da amostra por um feixe de elétrons. A interação dos elétrons incidente na amostra causa a emissão de elétrons secundários de excitação, os quais são detectados para construir a imagem. O resultado é uma representação da superfície do objeto observado (Delepine, 2000).

O microscópio usado era equipado de um sistema de análise dos elementos por quantificação dos raios X de desexcitação dos elementos constituindo a amostra (EDAX). Os clichês mostram a composição geral da amostra numa resolução de $150 \times 100 \mu\text{m}$. Observa-se no clichê do dia 06/08/99 (Figura 15), durante a primeira estiagem, carapaças silicosas de diatoméias, provavelmente da ordem das penais e da família das *Naviculaceae*, visto o seu formato tipo "embarcação".

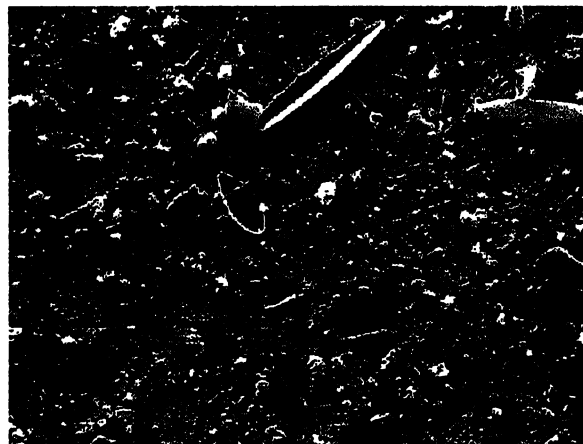


FIGURA 15 - FILTRO ANALISADO POR MEV (06/08/99 – EXUTÓRIA)

Antes de ser analisada, a superfície da amostra é recoberta com uma camada condutiva em ouro, e por essa razão esse elemento é observado em altos níveis na análise da amostra do dia 03/09/99 às 12h30 (Figura 16).

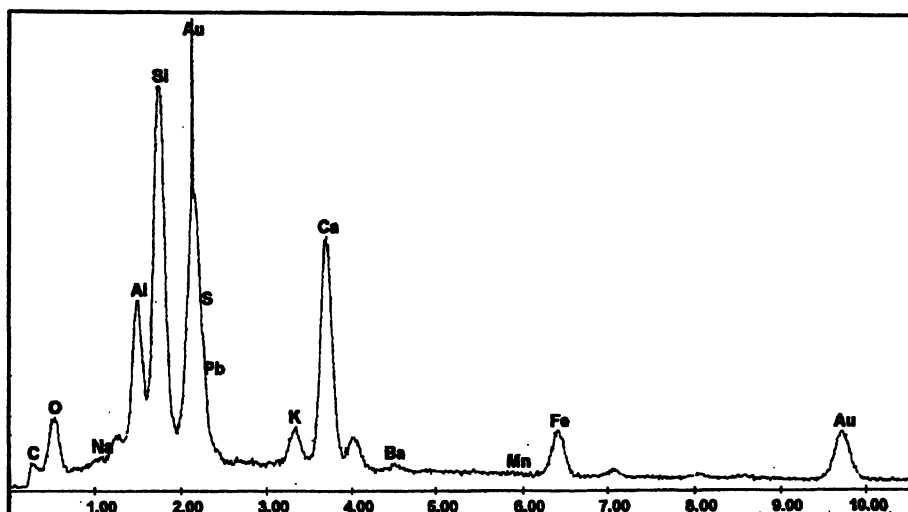


FIGURA 16 – ANÁLISE DA AMOSTRA POR MEV (03/09/99 ÀS 12H30 – EXUTÓRIA)

A presença de chumbo particulado é caracterizada na Figura 16. No entanto, o estudo detalhado da amostra mostrou que o chumbo têm uma repartição difusa na amostra: partículas ricas em chumbo não foram identificadas. Isto indica que o chumbo pode estar adsorvido sobre as superfícies das partículas da amostra. Observa-se também a presença de carbono, alumínio, silício e ferro em suas frações particuladas.

Ressalta-se que a detecção do chumbo é excepcional, uma vez que os teores de chumbo normalmente encontrados nas amostras são muito baixos para permitir uma detecção sistemática deste elemento por meio de análise do tipo EDAX. A Figura 17 mostra a composição geral desta amostra.

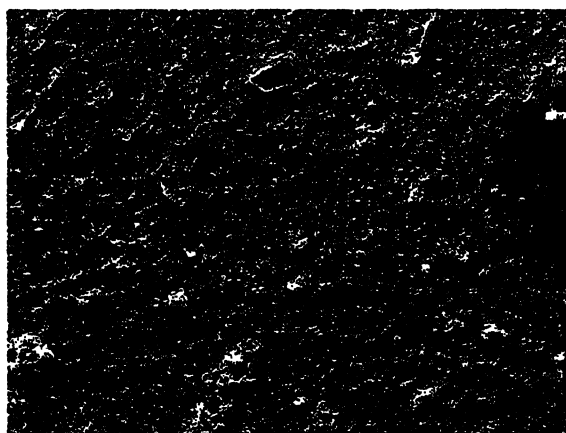


FIGURA 17 - FILTRO ANALISADO POR MEV (03/09/99 ÀS 12H30 – EXUTÓRIA)

A Figura 18 mostra a análise da amostra do dia 03/09/99 às 16h, no qual observa-se a presença de carbono, silício e alumínio nas suas formas particuladas. O chumbo e o ferro não são detectados. Pode-se observar, na Figura 19, a composição geral desta amostra.

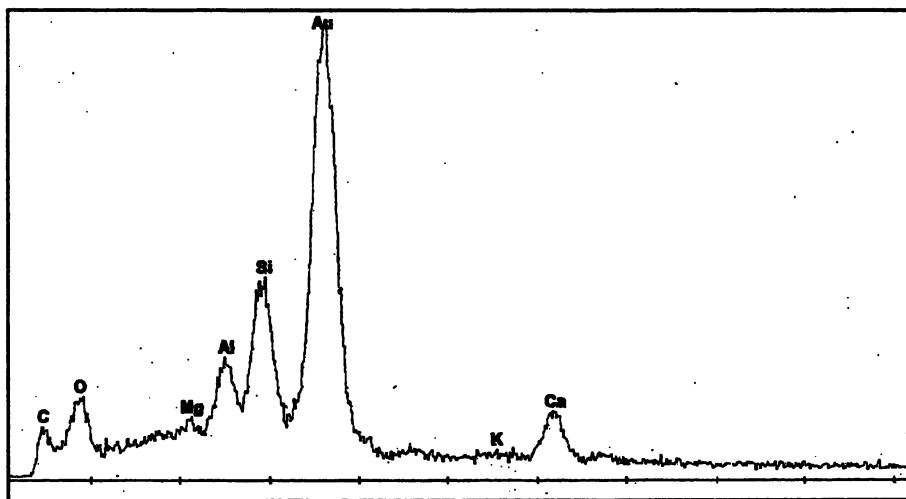


FIGURA 18 – ANÁLISE DA AMOSTRA POR MEV (03/09/99 ÀS 16H00 - EXUTÓRIA)



FIGURA 19- FILTRO ANALISADO POR MEV (03/09/99 ÀS 16H00 – EXUTÓRIA)

A Figura 20 mostra a análise da amostra no segundo dia de precipitação amostrado pelo MEV. Neste caso também é caracterizada a presença de uma alga, desta vez filamentosa. Estas algas pertencem ao microplâncton (20-200 μ m), formado pelas diatoméias e pelos dinoflagelados (Braby, 2001).

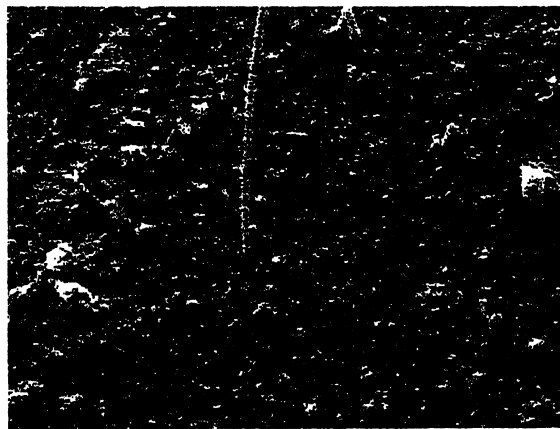


FIGURA 20 - FILTRO ANALISADO POR MEV (13/10/99 – EXUTÓRIA)

Concluindo, os dados de MEV confirmam a natureza do material particulado em suspensão nas águas estudadas. Trata-se de minerais provenientes de solos, de partículas de matéria orgânica, de partículas silicosas de origem biogênica, sobretudo de carapaças de diatoméias.

V RESULTADOS E DISCUSSÕES

1 EVOLUÇÃO TEMPORAL DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS DO EYGOUTIER

1.1 RESULTADOS DAS ANÁLISES "IN SITU"

As análises "in situ" das amostras obtidas no quadro deste trabalho datam de 01/07/99 a 25/02/00. Como visto anteriormente, acrescentou-se a este trabalho, os resultados analíticos obtidos por Lamorte (2000) a partir de amostras coletadas na Ponte de La Clue e na Ponte de Bazeilles de 09/03/00 a 11/04/00. Os resultados adicionados são de análise dos seguintes parâmetros de QA: condutividade, temperatura, pH, oxigênio dissolvido, oxigênio de saturação e turbidez. As análises "in situ" de Lamorte (2000), foram efetuadas com os mesmos aparelhos portáteis utilizados neste trabalho. Duas coletas de Lamorte foram realizadas em dias chuvosos, portanto os resultados analíticos das suas amostras de água nestes dias, adicionados aos obtidos neste trabalho em dias igualmente chuvosos, permitiram uma avaliação mais precisa do comportamento químico das águas do Eygoutier em episódios chuvosos.

Os valores medidos de oxigênio dissolvido (OD) e do oxigênio de saturação (S) foram enquadrados nas Classes de Qualidade das Matérias Oxidáveis da Rede Nacional da Bacia Rhône-Méditerranée-Corse (RNB-RMC, 1999). A qualidade da água, segundo os critérios da RNB-RMC, é dividida em 5 classes: "muito boa", "boa", "aceitável", "ruim" e "muito ruim". A classe de qualidade "muito boa", permite a vida, a produção de água potável após uma simples desinfecção bem como atividades de lazer e esportes aquáticos. A classe de qualidade "muito ruim" não permite mais a satisfação de pelo menos um destes dois usos ou do equilíbrio biológico (RNB-RMC, 1999).

Comparou-se os resultados das análises "in situ" de temperatura, pH, oxigênio dissolvido, oxigênio de saturação e condutividade do Rio Eygoutier, no segundo semestre de 1999, com os mesmos parâmetros, obtidos no mesmo período, na Estação de Qualidade da Água do Rio Gapeau, situada na Ponte da Rodovia N98, em Hyères, a qual é administrada pela RNB-RMC. A Bacia do Rio Gapeau é adjacente à Bacia do Rio Eygoutier, situando-se a leste desta.

Os resultados numéricos das análises "in situ" estão apresentados no Anexo E.

1.1.1 Condutividade (K)

A condutividade do rio Eygoutier, tanto na PC como na EX, mantém-se relativamente constante, variando entre 800 e $1000\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, aproximadamente (Figura 21). Pode-se dizer que este intervalo de condutividade é alto, visto que o intervalo típico de condutividade para águas de rios é de 100 a $1000\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Comparando-se com outro rio da região, a média de condutividade do Eygoutier também é alta, visto que a média anual de condutividade, recolhida mensalmente em 1999, na Estação de Qualidade da Água do Rio Gapeau é de $642\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, variando entre 521 e $758\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ao longo deste mesmo ano.

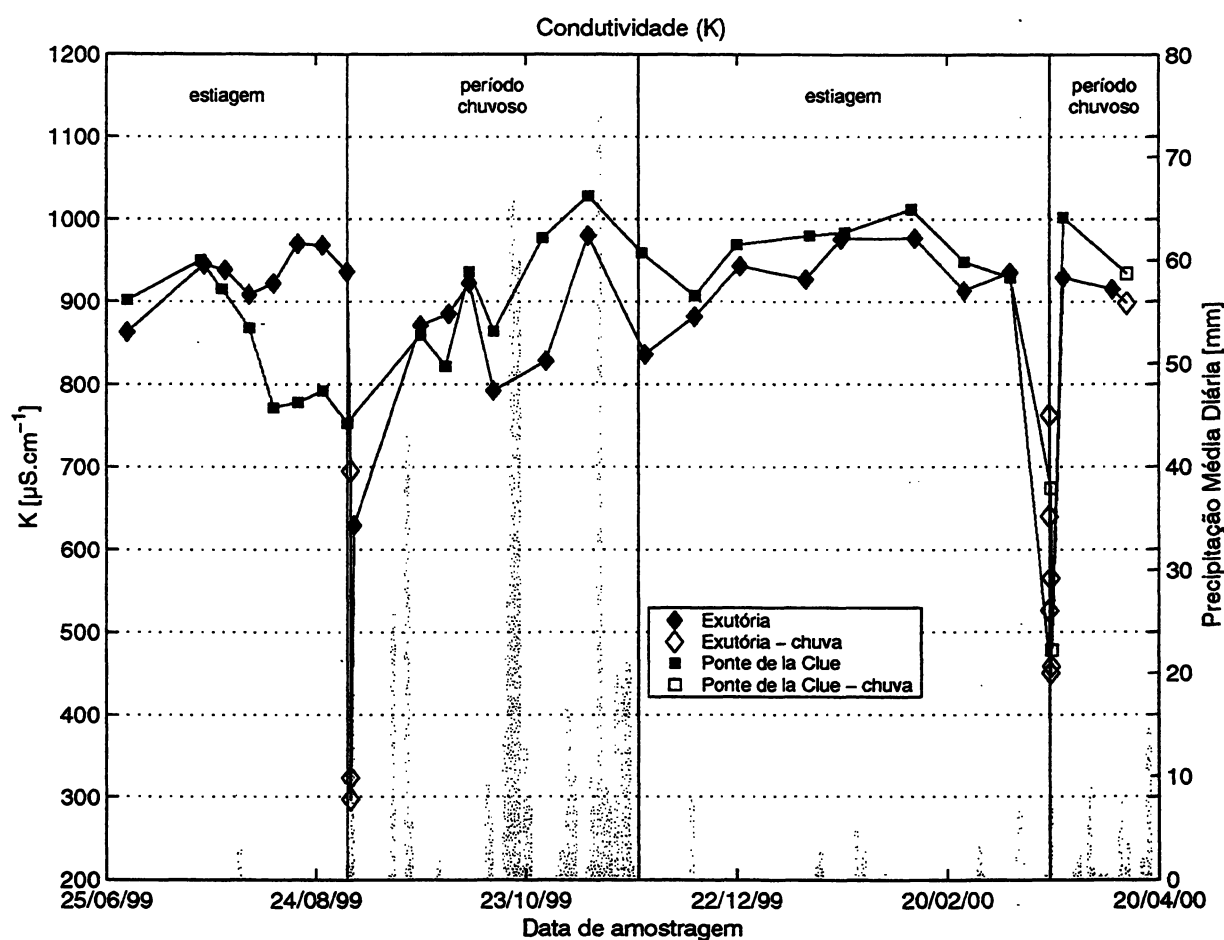
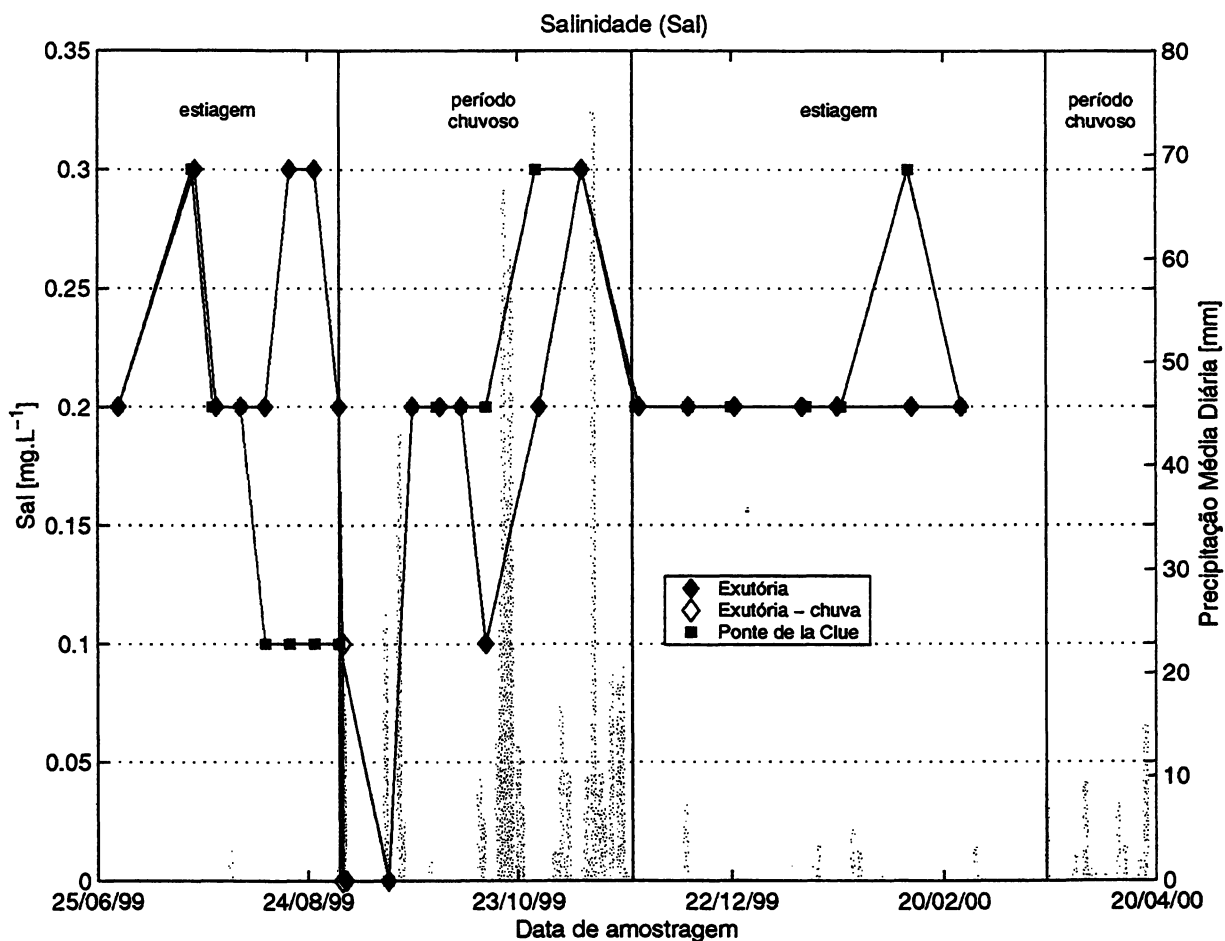


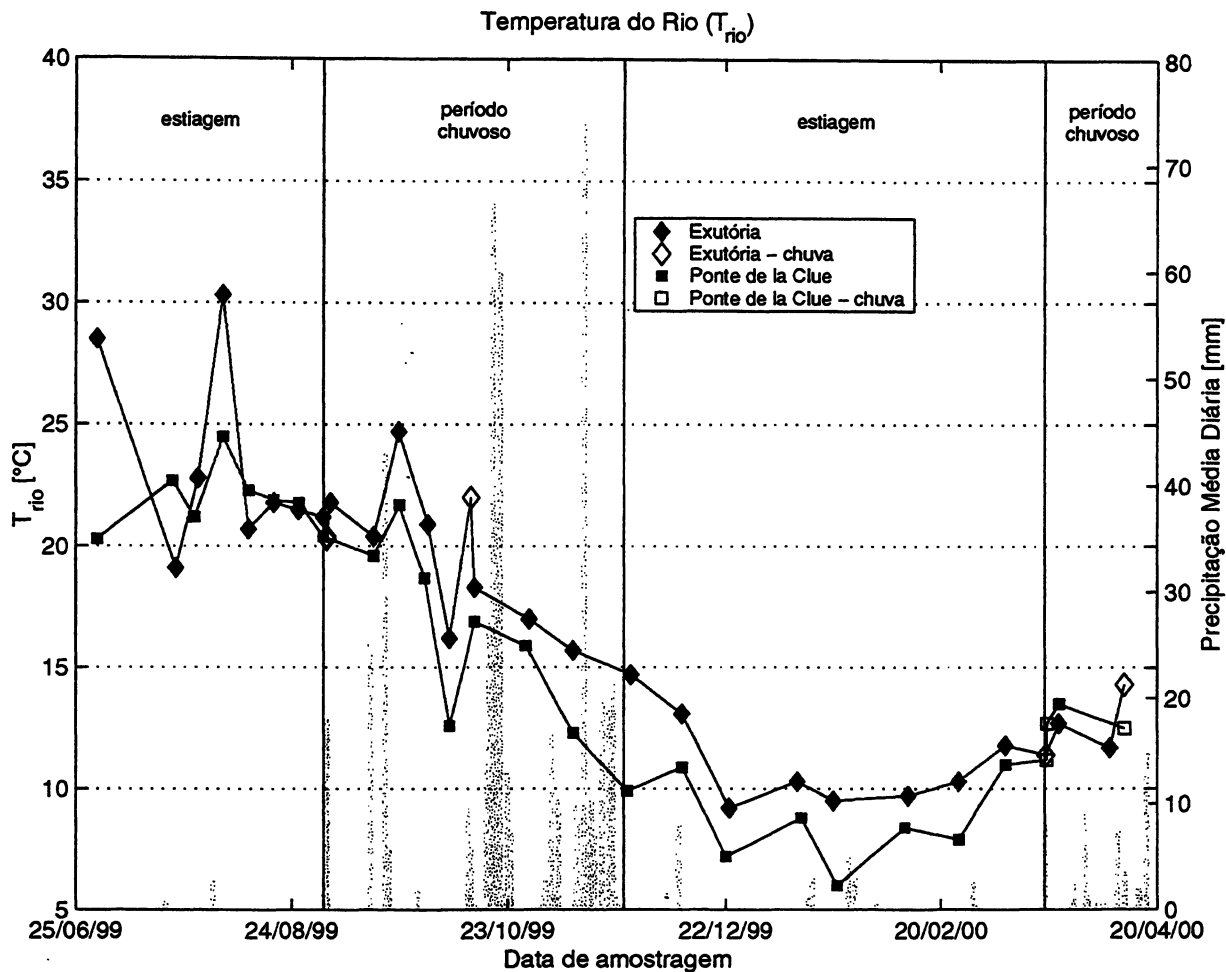
FIGURA 21 – CONDUTIVIDADE NOS DOIS PONTOS DE COLETA

Observou-se um decréscimo significativo da condutividade por ocasião dos dois primeiros dias chuvosos amostrados, podendo observar valores mínimos de condutividade de $297\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ no dia 03/09/99, na EX, e de 478 e $458\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ no dia 20/03/00, na PC e na EX, respectivamente.

1.1.2 Salinidade (Sal)

A salinidade mantém-se relativamente constante ao longo do tempo, excluindo os dias de precipitação e os dias que as sucedem, variando entre $0,2$ e $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ (Figura 22). Apesar da precisão limitada do condutímetro para medir esse parâmetro de qualidade da água, pôde-se observar que, assim como para a condutividade, a salinidade decresce durante e logo após os episódios chuvosos dos dias 03/09/99 e 13/10/99.





1.1.4 pH

O pH, nos dois pontos de coleta, é variável na primeira estiagem e no primeiro período chuvoso até o dia 10/11/99, oscilando entre 7,4 e 8,1 na PC e entre 7,5 e 8,2 na EX, caracterizando o caráter básico das águas do Eygoutier (Figura 24). A partir desta data, quando o pH era de 7,6 na PC e de 7,9 na EX, o pH aumenta relativamente até o final das coletas, no dia 11/04/00, quando são observados pH de 8,2 na PC e de 8,5 na EX.

Observou-se que nos dias de precipitação e nos dias que as sucedem, o pH apresenta um decréscimo, caracterizando a acidez das águas da chuva que se misturam às do Rio Eygoutier.

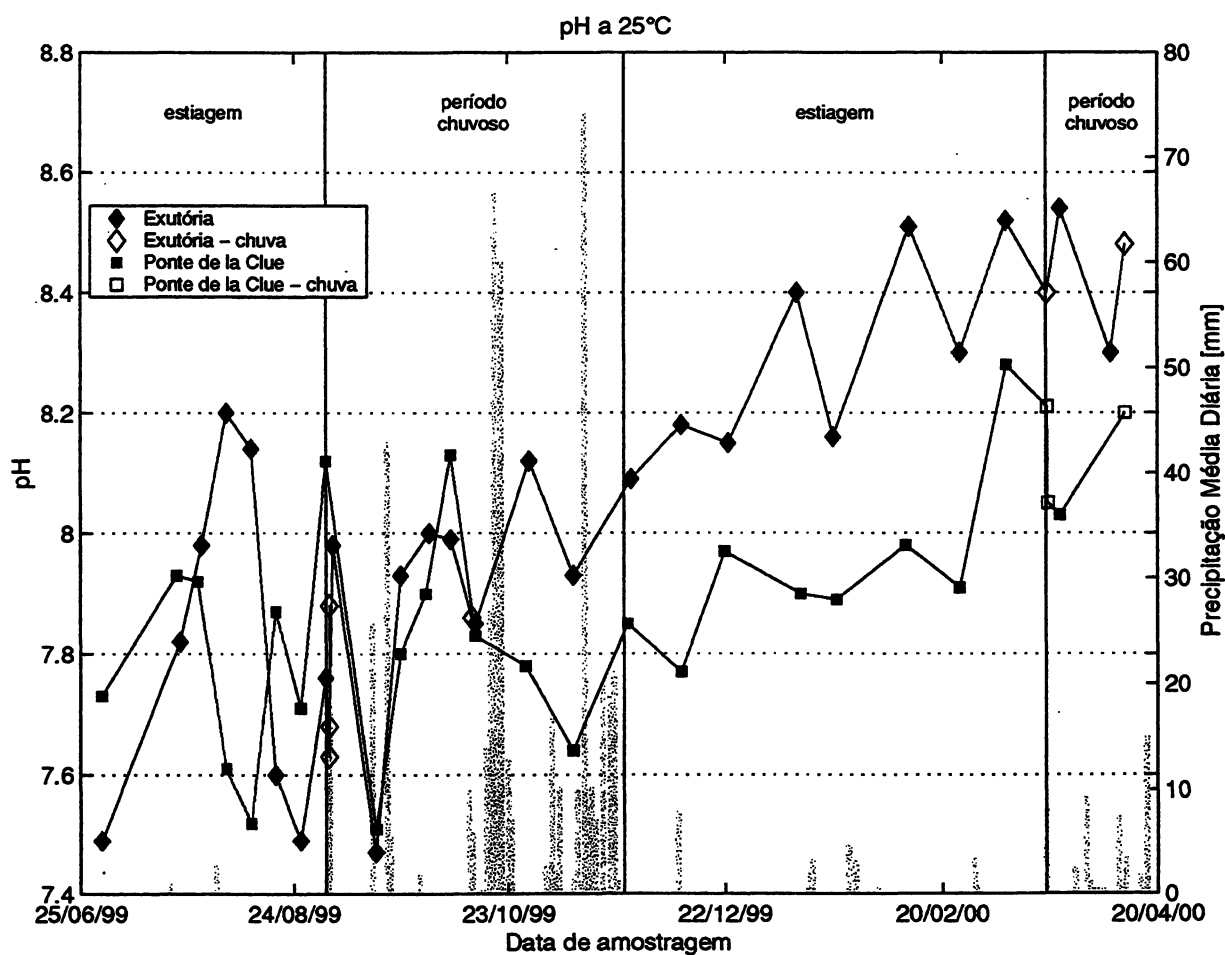


FIGURA 24 – pH A 25°C NOS DOIS PONTOS DE COLETA

O pH médio do Rio Gapeau no segundo semestre de 1999 é igual a 8,0 na Ponte da Rodovia N98 (Agência de Águas Rhône-Méditerranée-Corse), variando de 7,4 a 8,5. Neste local, observa-se que o pH se mantém entre 7,4 e 7,7 durante o verão e entre 8,0 e 8,5 durante as outras estações.

No Rio Eygoutier, também pode-se verificar o mesmo caso uma vez que no verão o pH varia de 7,5 a 7,2 na EX, e de 7,4 a 8,1 na PC, enquanto que nas outras estações, ele varia de 7,8 a 8,5 na EX, e de 7,6 a 8,2 na PC. Verifica-se então que na Exutória, durante o verão, o pH do Rio Eygoutier é menor que nas outras estações, como ocorre no Rio Gapeau, enquanto que o pH na Ponte de La Clue segue o mesmo ritmo em todas as estações. Isso pode ser explicado pela maior vazão na PC, atenuante dos efeitos das possíveis descargas acidificantes recebidas pelo Rio Eygoutier.

1.1.5 Oxigênio Dissolvido (OD)

A concentração de oxigênio dissolvido (OD) nos dois pontos de coleta é baixa durante a primeira estiagem, como pode-se ver na Figura 25. Na EX, a concentração de OD varia entre 3,8 e 5,7mg.L⁻¹ apresentando média é igual a 5,1mg.L⁻¹, valor que classifica a qualidade do rio como "aceitável" (teores de OD entre 4 e 6mg.L⁻¹), pelos critérios da RNB-RMC(1998). Na PC, no mesmo período, a concentração de OD varia entre 1,5 e 5,4mg.L⁻¹, apresentando média igual a 3,6mg.L⁻¹, teor que classifica a qualidade do rio como "ruim" (teores de OD entre 3 e 4mg.L⁻¹). Estes baixos teores são provocados pela baixa vazão, grande insolação e ao provável processo de eutrofização que se instala neste período.

A partir do primeiro período chuvoso, observa-se que nos dias secos, excluindo o dia 04/09/99, que sucede a primeira precipitação, o oxigênio dissolvido apresenta concentrações mais elevadas. Na EX, a concentração de OD varia entre 7,7 e 9,9mg.L⁻¹, com média igual a 8,8mg.L⁻¹ e classe de qualidade "muito boa" (teores de OD acima de 8mg.L⁻¹). Na PC, no mesmo período, a concentração de OD varia entre 6,2 e 9,4mg.L⁻¹, sua média é igual a 7,6mg.L⁻¹ e classe de qualidade "boa" (teores de OD entre 6 e 8mg.L⁻¹).

A partir do primeiro período chuvoso, observa-se que nos dias secos, excluindo o dia 04/09/99, que sucede a primeira precipitação, o oxigênio dissolvido apresenta concentrações mais elevadas. Na EX, a concentração de OD varia entre 7,7 e 9,9mg.L⁻¹, com média igual a 8,8mg.L⁻¹ e classe de qualidade "muito boa" (teores de OD acima de 8mg.L⁻¹). Na PC, no mesmo período, a concentração de OD varia entre 6,2 e 9,4mg.L⁻¹, sua média é igual a 7,6mg.L⁻¹ e classe de qualidade "boa" (teores de OD entre 6 e 8mg.L⁻¹).

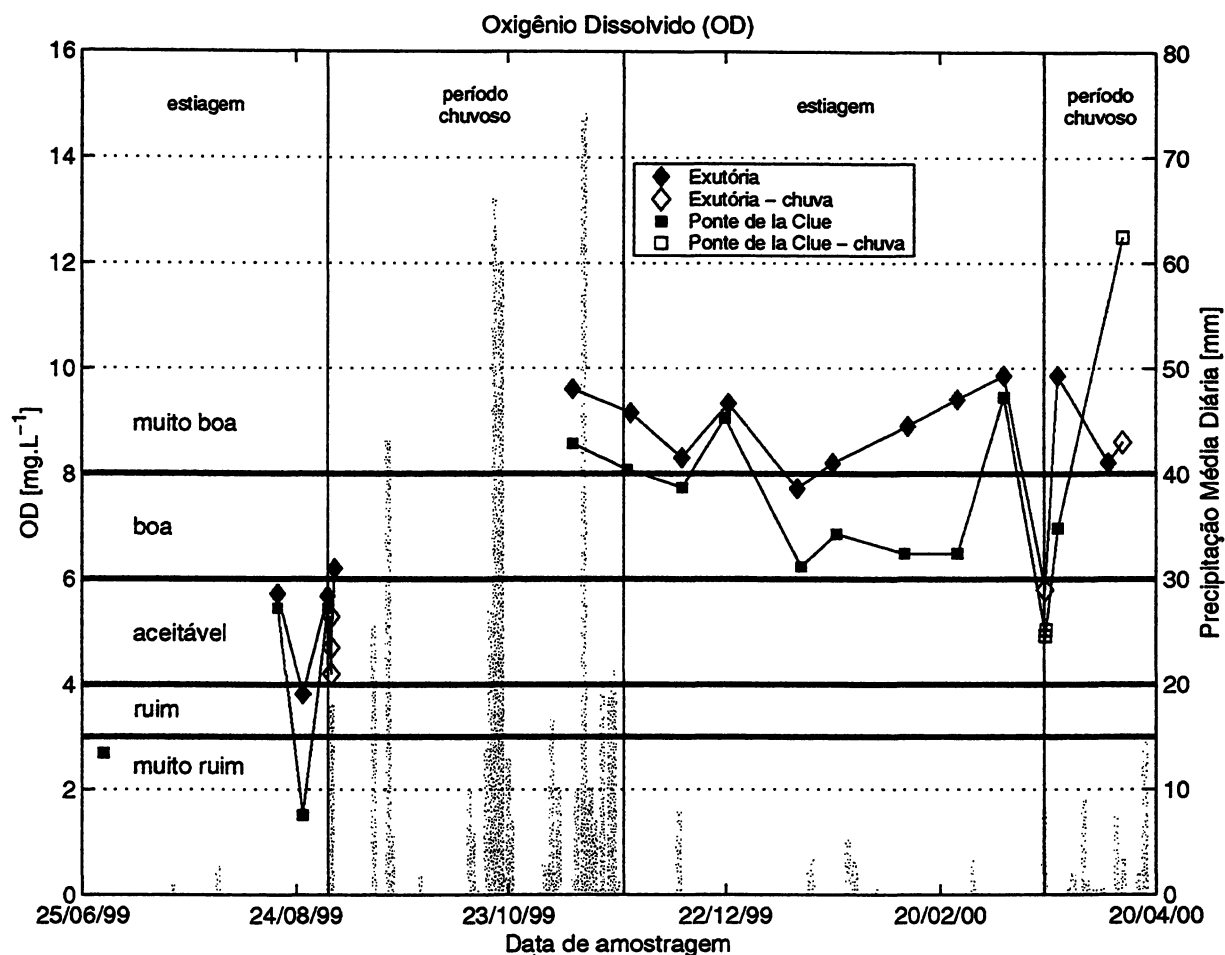


FIGURA 25 – OXIGÊNIO DISSOLVIDO NOS DOIS PONTOS DE COLETA

Nos episódios chuvosos dos dias 03/09/99 e 20/03/00, observa-se um decréscimo nos teores de OD. Nestes dias os teores de OD são próximos de $5,0\text{mg.L}^{-1}$ e classificam o Rio Eygoutier como "aceitável" em termos de qualidade. Por ocasião do terceiro dia de chuva amostrado, não se observou diminuição dos teores de OD.

No Rio Gapeau foram coletados no segundo semestre de 1999 dados muito semelhantes aos do Rio Eygoutier. Nos meses de junho, julho e agosto, correspondentes à primeira estiagem, o Gapeau apresentou média de concentração de OD de $2,9\text{mg.L}^{-1}$ (classe de qualidade "muito ruim") e nos meses de setembro, outubro e novembro média igual a $9,0\text{mg.L}^{-1}$ (classe de qualidade "muito boa"). Estes resultados evidenciam a influência das severas estiagens nas concentrações de OD destes rios.

1.1.6 Oxigênio de Saturação (S)

O oxigênio de saturação segue o mesmo comportamento dos teores de OD, uma vez que as mudanças nos seus valores é também influenciada pela severa estiagem de verão e suas conseqüências, como baixa de vazão e eutrofização. Na Figura 26 pode-se observar que na primeira estiagem a média do oxigênio de saturação é igual a 58% na EX (classe de qualidade "aceitável" de 50 a 70%) e igual a 40% na PC (classe de qualidade "ruim" de 30 a 50%). Nos dias secos, excluindo-se o dia 04/09/99, a média do oxigênio de saturação é de 84% na EX (classe de qualidade "boa" de 70% a 90%) e de 67% na PC (classe de qualidade "aceitável").

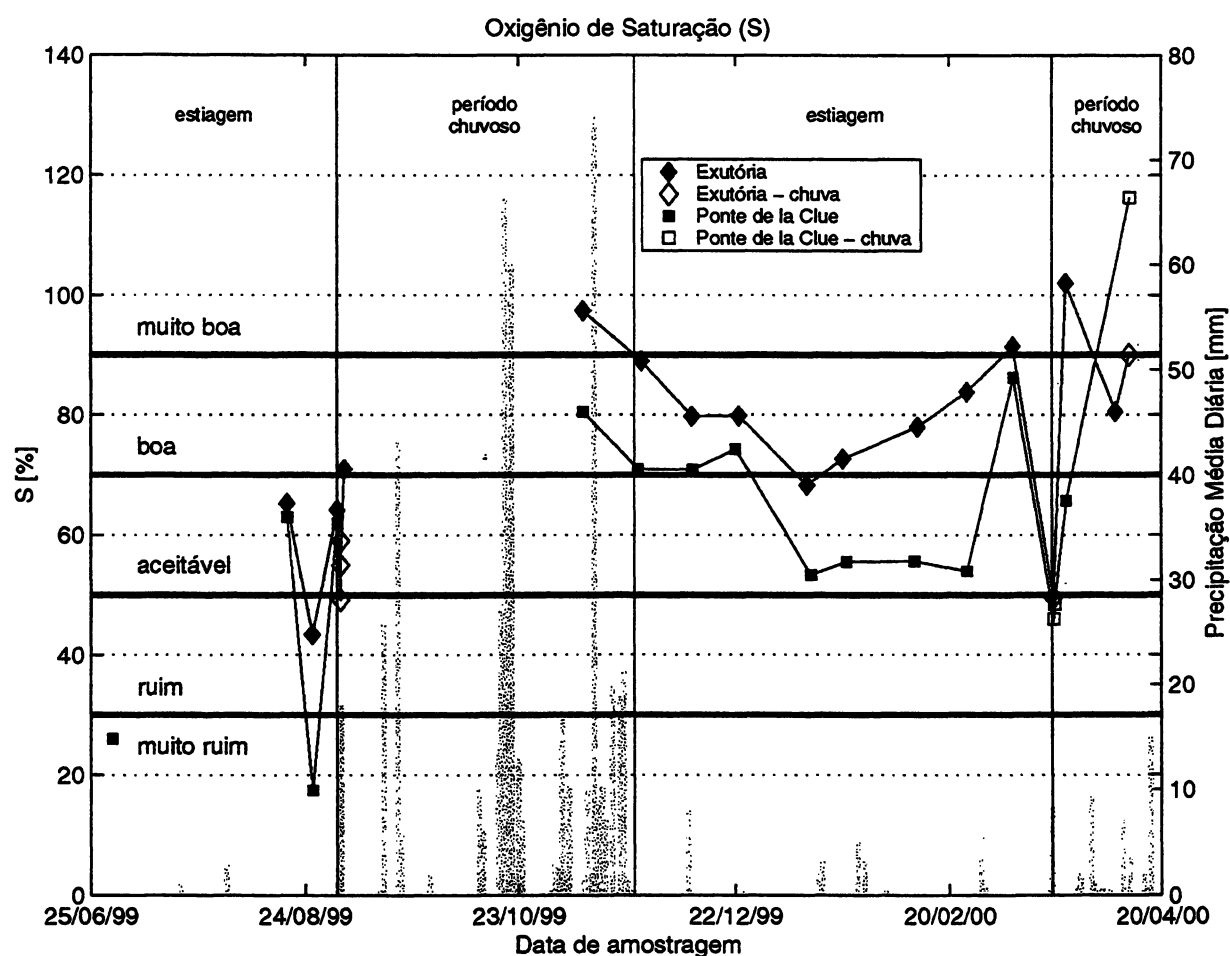


FIGURA 26 – OXIGÊNIO DE SATURAÇÃO NOS DOIS PONTOS DE COLETA

Nos dias 03/09/99 e 20/03/00, o oxigênio de saturação decresce, atingindo mínimos de aproximadamente 50%, valor que equivale ao limite entre as classes de qualidade "ruim" e "aceitável". No dia 11/04/00 não houve decréscimo do oxigênio de saturação.

1.1.7 Sólidos

O conteúdo sólido do Eygoutier foi obtido em duas frações: suspensa e dissolvida. A concentração dos sólidos dissolvidos totais (TDS) foi medida com o condutímetro e os sólidos suspensos (SS) a partir da pesagem do filtro utilizado na filtração frontal. O filtro foi seco em estufa e pesado, em balança de alta precisão, logo antes de filtrar a amostra e após a filtragem, ele foi novamente seco em estufa e pesado. A razão entre a diferença entre estes dois pesos e o volume de amostra filtrada corresponde à concentração de sólidos suspensos na amostra. Os sólidos totais (TS) correspondem à soma das frações suspensa e dissolvidas nas amostras.

1.1.7.1 Sólidos Suspensos (SS)

O teor de SS é baixo nos dias secos, salvo nos dias que sucedem dias de chuva, variando de 0 a $4,8\text{mg.L}^{-1}$ na EX e de 0 a 11mg.L^{-1} na PC (Figura 27). O teor máximo de SS ocorreu durante a primeira chuva, sendo igual a 75mg.L^{-1} na EX e a 90mg.L^{-1} na PC.

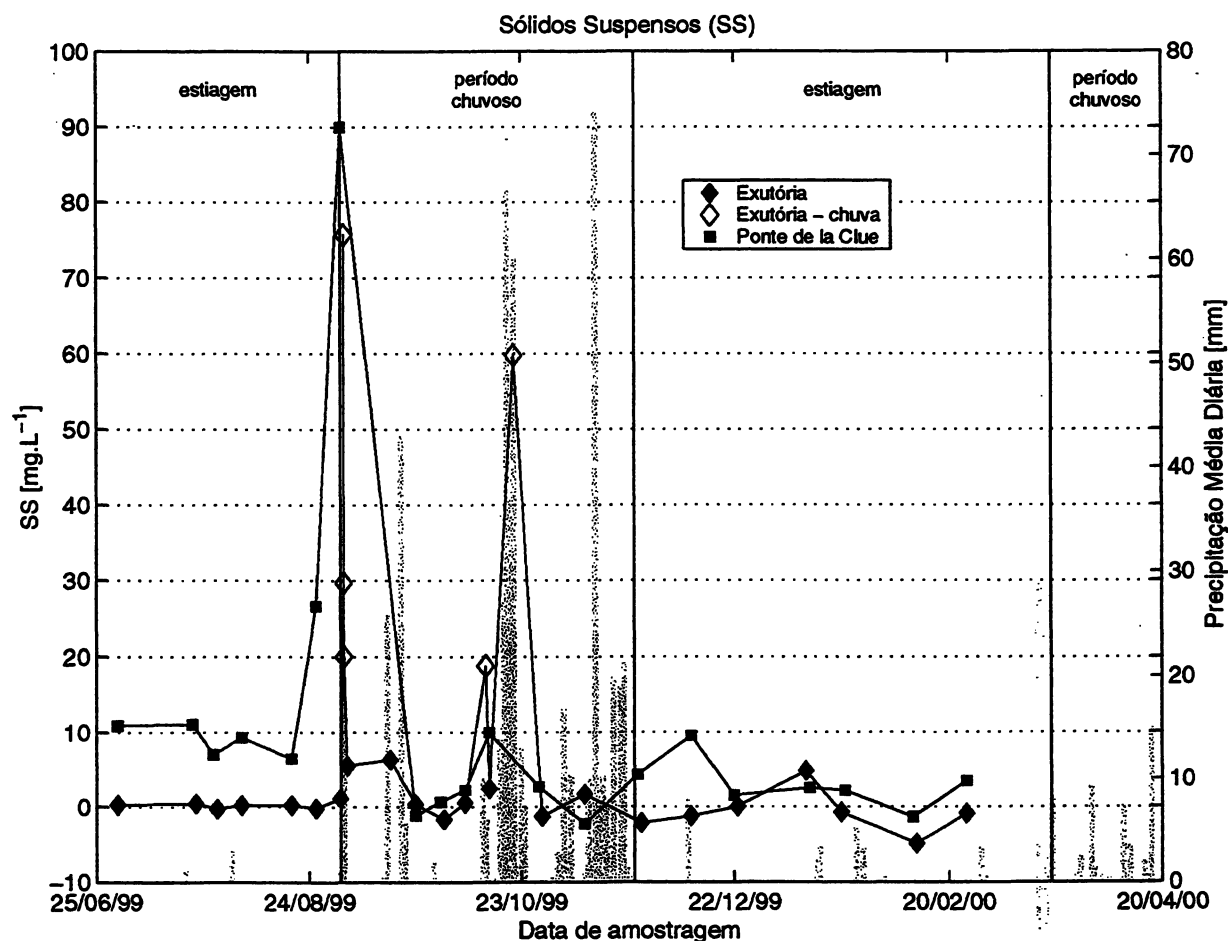


FIGURA 27 – SÓLIDOS SUSPENSOS NOS DOIS PONTOS DE COLETA

1.1.7.2 Sólidos Dissolvidos Totais (TDS)

A concentração dos sólidos dissolvidos totais é razoavelmente constante nos dias secos, excluindo-se os dias que sucedem precipitações, formando um fluxo de base com teores de TDS variando entre 800 e 1000mg.L⁻¹. No dia 03/09/99, único dia de precipitação amostrado somente na Exutória, o teor de TDS decresce significativamente, atingindo um mínimo de 298mg.L⁻¹ (Figura 28). Este decréscimo é provocado pelo aumento da vazão que carrega muitas partículas para o rio (aumento dos teores de SS) e que ainda não diluíram nas águas do rio (decréscimo dos teores de TDS).

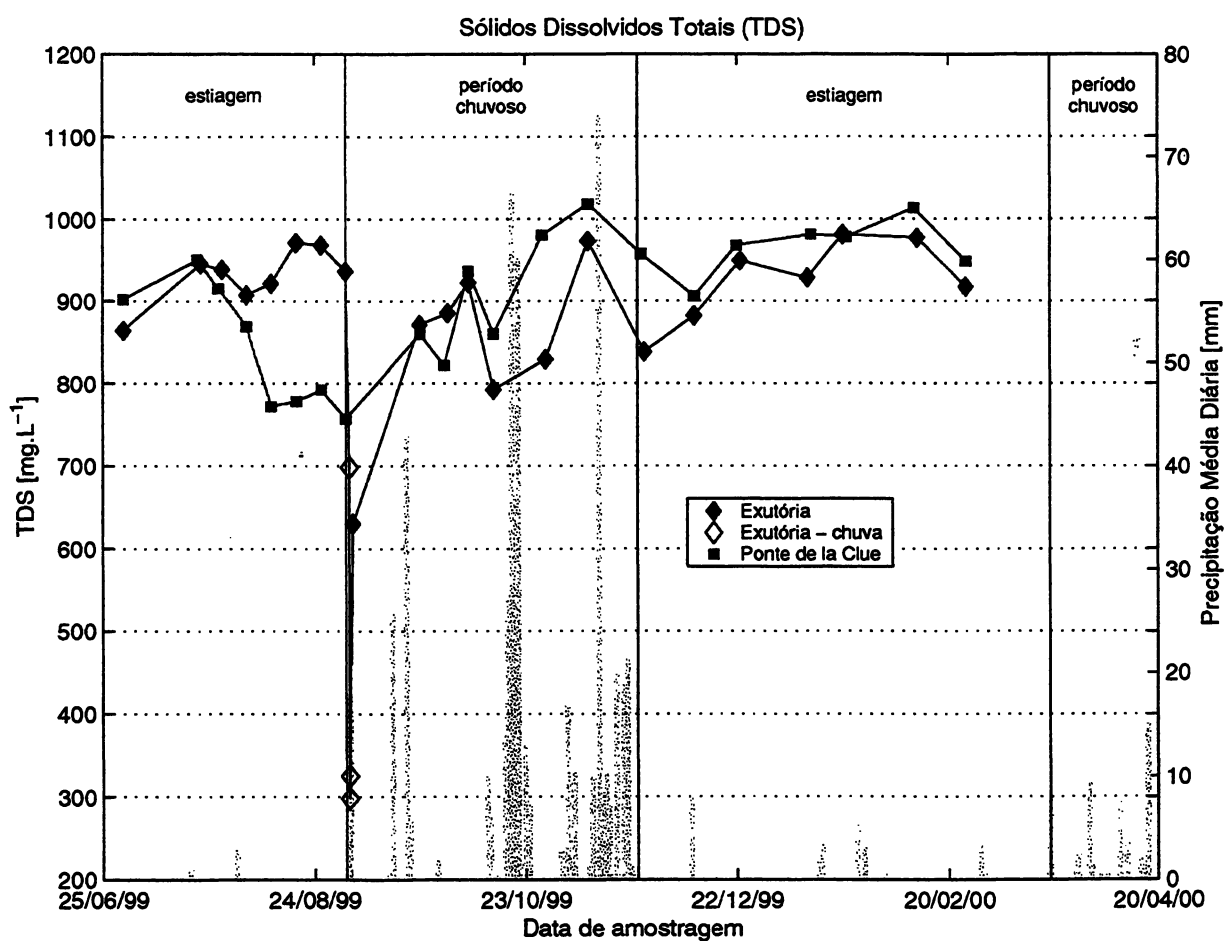


FIGURA 28 – SÓLIDOS DISSOLVIDOS TOTAIS NOS DOIS PONTOS DE COLETA

Na PC, não foram observadas mudanças significativas nos teores de TDS, uma vez que não houve medida nos episódios chuvosos e que a solubilização da maioria das partículas é feita rapidamente.

1.1.8 Turbidez (TUR)

A turbidez nas águas se comporta como os sólidos suspensos, apresentando altos valores em ambos os pontos de coleta nos episódios chuvosos (Figura 29). A amostra do dia 20/03/00 foi a que apresentou maior turbidez em dia chuvoso. Neste dia, foram observados picos de 232NTU na EX e de 249NTU na PC. Nos dias secos, a média é de 2,9NTU na EX e de 5,4 na PC, excluindo o dia 02/09/99 da PC, quando a turbidez foi de 63NTU.

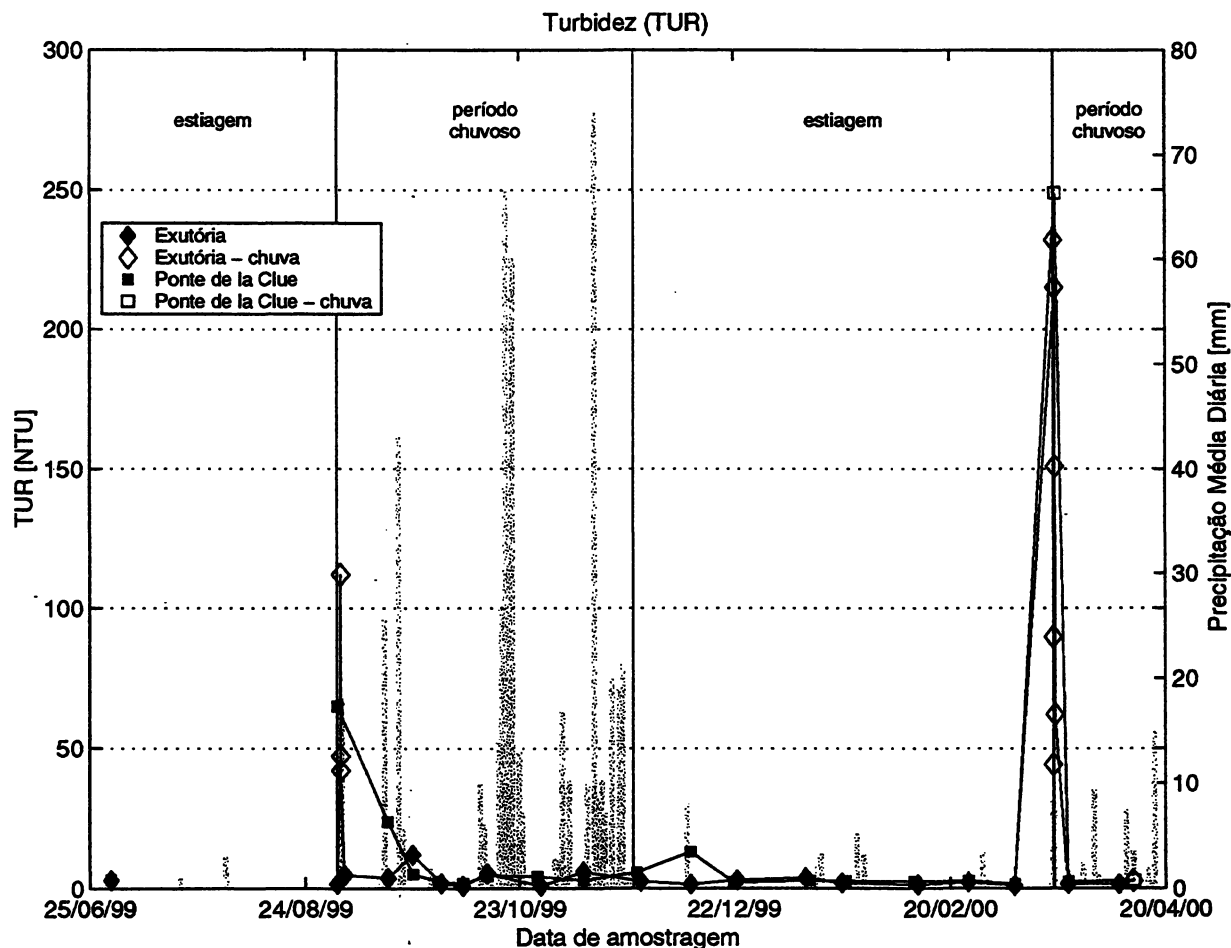


FIGURA 29 – TURBIDEZ NOS DOIS PONTOS DE COLETA

Fez-se apenas duas análises de turbidez durante a primeira estiagem, tanto na PC quanto na EX. Visto que os valores de turbidez no fluxo de base são baixos em todo o período de coletas, pode-se dizer que a turbidez cresce significativamente na PC durante a primeira estiagem, enquanto que ela permanece baixa na EX, como no fluxo de base. O aumento da turbidez na PC, durante a primeira estiagem, é causado pelo provável processo de eutrofização instalado no local. Os altos valores de turbidez observados nas precipitações se devem à introdução de sólidos suspensos no rio através do escoamento superficial.

1.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES DAS ANÁLISES EM LABORATÓRIO

Neste capítulo são apresentadas, em forma gráfica, as concentrações dos parâmetros de QA analisados em laboratório: metais pesados (Zn, Cu e Pb), nitrato, carbono orgânico, silício, alumínio e ferro. O cádmio, analisado por polarografia, não foi detectado nas amostras.

As análises de laboratório das amostras realizadas neste trabalho datam de 01/07/99 a 25/02/00. Como visto anteriormente, acrescentou-se a este trabalho, os resultados analíticos obtidos por Lamorte (2000) a partir de amostras coletadas na Ponte de La Clue e na Ponte de Bazeilles de 09/03/00 a 11/04/00. Os resultados adicionados são de dosagem dos seguintes elementos: metais pesados (Zn, Cu, Pb), COT, Si, Al e Fe.

As análises de laboratório de Lamorte (2000), foram efetuadas com os mesmos aparelhos, métodos e protocolos utilizados neste trabalho. Desta forma, pôde-se adicionar os seus resultados aos obtidos neste trabalho, como no caso das análises “in situ”. Desta forma, obteve-se uma melhor interpretação dos resultados analíticos das espécies e compostos químicos citados acima.

A discussão sobre os resultados diz respeito à origem das águas do Rio Eygoutier e à evolução de cada parâmetro de QA, ao longo dos períodos de estiagem e chuvosos e em episódios de chuva. A distribuição dos elementos nas frações particulada e dissolvida é colocada igualmente em discussão neste estudo. A origem predominante das águas dos rios são as águas de chuva, as quais se transformam, dependendo do tipo de solo, em escoamentos superficial (águas do tipo 1), sub-superficial (águas do tipo 2) e subterrâneo (águas do tipo 3). A contribuição de cada tipo de escoamento à vazão total do rio vai depender, então, da taxa de infiltração nos solos.

As águas do tipo 1 aumentam com a impermeabilização dos solos, sendo mais abundantes nas zonas urbanas, onde a infiltração no solo é praticamente nula, provocando uma transformação imediata das águas pluviais em escoamento superficial. As águas do tipo 2 e 3, oriundas da infiltração das chuvas nos solos, têm um tempo de residência maior e formam o fluxo de base dos rios, garantindo a reserva hídrica destes.

Nas águas do Rio Eygoutier as concentrações das espécies e compostos químicos analisados não são preocupantes do ponto de vista ambiental, excetuando-se os episódios chuvosos. Durante os períodos de chuvas intensas, após severas estiagens, as concentrações da maioria dos elementos analisados (COT, Al, Fe, Zn, Cu e Pb), podem atingir níveis muito altos nos picos máximos das chuvas, aumentando muito os riscos de poluição na Baía de Toulon. O comportamento do silício e do nitrato é oposto, pois estes dois parâmetros da QA sofrem uma diluição durante os episódios chuvosos, diminuindo suas concentrações. Esta diluição, causada pelas precipitações, não representa qualquer risco ambiental para a Bacia do Rio Eygoutier.

Os valores de concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) e de nitrato foram enquadrados, respectivamente, nas Classes de Qualidade das Matérias Orgânicas e do Nitrato da Rede Nacional da Bacia Rhône-Méditerranée-Corse (RNB-RMC, 1999). A qualidade da água, segundo os critérios da RNB-RMC, é dividida em 5 classes que correspondem à aptidões da água à biologia e aos diversos usos, como visto anteriormente. Os metais pesados foram enquadrados nas Classes de Concentrações de Micropoluentes na Água (zinco, cobre e chumbo) da RNB-RMC, de 1999. As classes de concentração são divididas em: "< limite de detecção e fracas", "moderadas e elevadas" e "muito elevadas".

Fez-se também uma comparação dos resultados analíticos de nitrato obtidos no segundo semestre de 1999, com os dados de nitrato do mesmo período, da Estação de Qualidade da Água do Rio Gapeau, situada na Ponte da Rodovia N98, em Hyères, a qual é administrada pela RNB-RMC. A Bacia do Rio Gapeau é adjacente à Bacia do Rio Eygoutier, situando-se a leste desta.

Os resultados numéricos da evolução temporal de cada parâmetro de qualidade da água nos dois pontos de coleta, estão apresentados no Anexo F.

1.2.1 Ponte de Bazeilles (Exutória)

1.2.1.1 Metais Pesados (Zn, Cu e Pb)

Os metais pesados podem ser originários das zonas agrícolas, industriais ou urbanas. O zinco e o cobre fazem parte da composição dos produtos fito-sanitários utilizados no tratamento dos vinhedos (Lamorte, 2000), sendo então possível que a contaminação das águas do Rio Eygoutier por esses dois poluentes, seja oriunda da zona agrícola.

Existem muitas indústrias com potencial poluidor na região. Entre elas, pode-se citar as encontradas na zona industrial, representada na Bacia do Rio Eygoutier pela Zona Industrial (ZI) de Toulon Leste. Duas empresas de eletro-eletrônicos, a ECA (Automatismos Industriais e Etiquetagem Eletrônica) e a Transfix Toulon (Construtora Industrial de Transformadores). Segundo Kiely (1996), indústrias de eletro-eletrônicos produzem rejeitos poluentes que incluem vários metais pesados, entre eles o zinco, o cobre e o chumbo, os quais foram analisados neste trabalho.

Outras duas empresas, também localizadas na ZI de Toulon Leste, a Alain Pierre Martin Automobiles e a Carrosserie Gavarry, fazem pinturas de automóveis, sendo provável a presença de cobre e chumbo na composição das tintas utilizadas para este fim. Os poluentes de origem industrial são disseminados principalmente na atmosfera, podendo ser transportados até os rios do escoamento superficial.

Na zona urbana, existem várias possíveis origens para os três metais pesados aqui analisados: Zn, Cu e Pb. O zinco e o cobre podem ser oriundos do uso dos pneus de automóveis (Lamorte, 2000), e o chumbo, ainda utilizado em forma de compostos orgânicos em aditivos de alguns combustíveis, pode chegar à atmosfera através da evaporação do petróleo (Kiely, 1996), que provoca um depósito de partículas de chumbo no solo. Entretanto, a gasolina distribuída na Europa não contém mais chumbo desde janeiro de 2000. O chumbo pode, porém, ser oriundo da lixiviação de chumbo depositado no solo antes de janeiro de 2000. Outras fontes de metais pesados são os lixos domésticos e industriais, os quais podem ser introduzidos no rio propositalmente, através de despejos nas grelhas de águas pluviais, ou acidentalmente, por exemplo por falta de proteção contra as chuvas (Lamorte, 2000).

a) Zinco (Zn)

- Bruto

Em dias secos, excluindo-se os dias que sucedem episódios de chuva, os teores de zinco total são baixos e pouco variáveis, contribuindo para que a concentração no fluxo de base seja relativamente constante, variando entre 0 e $12\mu\text{g.L}^{-1}$ (Figura 30). Excepcionalmente, o teor de zinco total do dia 07/10/99, de $107\mu\text{g.L}^{-1}$, é mais alto que os encontrados no fluxo de base.

Nos outros dias pertencentes ao fluxo de base, os teores de zinco total ultrapassam ligeiramente a classe de concentração "fraca" da RNB-RMC, que considera "< limite de detecção e fracas" as concentrações de 0 a $10\mu\text{g.L}^{-1}$, "moderadas e elevadas" as que estão entre 10 e $100\mu\text{g.L}^{-1}$ e "muito elevadas" as que estão acima de $100\mu\text{g.L}^{-1}$.

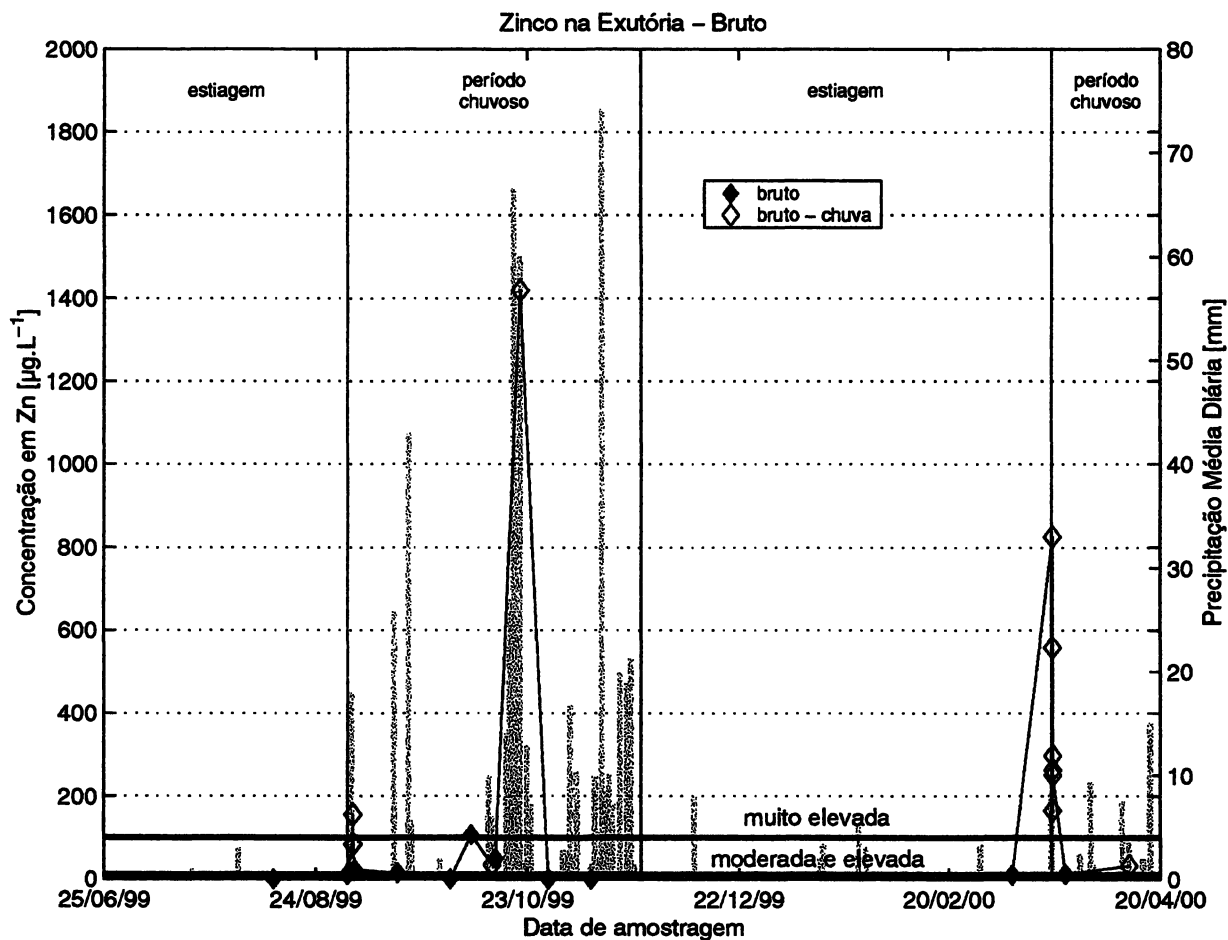


FIGURA 30 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO ZINCO BRUTO NA EXUTÓRIA

As concentrações de zinco aumentam nos dias de chuva, estando classificadas como "moderadas e elevadas" na segunda e quinta chuvas e atingindo, nas outras chuvas, concentrações mais altas que as consideradas "muito elevadas" pela RNB-RMC, principalmente na terceira e quarta chuva, onde os picos máximos de concentração de zinco são de 1419 e $826\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente.

Nos dias subsequentes às chuvas (04/09/99, 16/09/99 e 14/10/99), as concentrações de zinco total nas águas do rio apresentam valores altos, mostrando uma influência duradoura do zinco carregado para o rio por ocasião das chuvas. Nestes dias, as concentrações são classificadas como "moderadas e elevadas" pela RNB-RMC.

Comentário - Nos dias chuvosos e nos dias subsequentes às chuvas, as concentrações de zinco aumentam com as águas do tipo 1, incrementadas pelas chuvas. Nos outros dias, as concentrações de zinco total são relativamente constantes e baixas, oriundas provavelmente de águas do tipo 2 e 3.

- Fração Particulada e Dissolvida

Nos dias secos, excluindo-se aqueles subsequentes a eventos chuvosos, observam-se teores de zinco relativamente baixos, como mostra a Figura 31. Estes teores constituem um fluxo de base com concentrações relativamente constantes, tanto nas estiagens quanto nos períodos chuvosos, variando de 0 a $24\mu\text{g.L}^{-1}$ na fração dissolvida e de 0 a $11\mu\text{g.L}^{-1}$ na fração particulada.

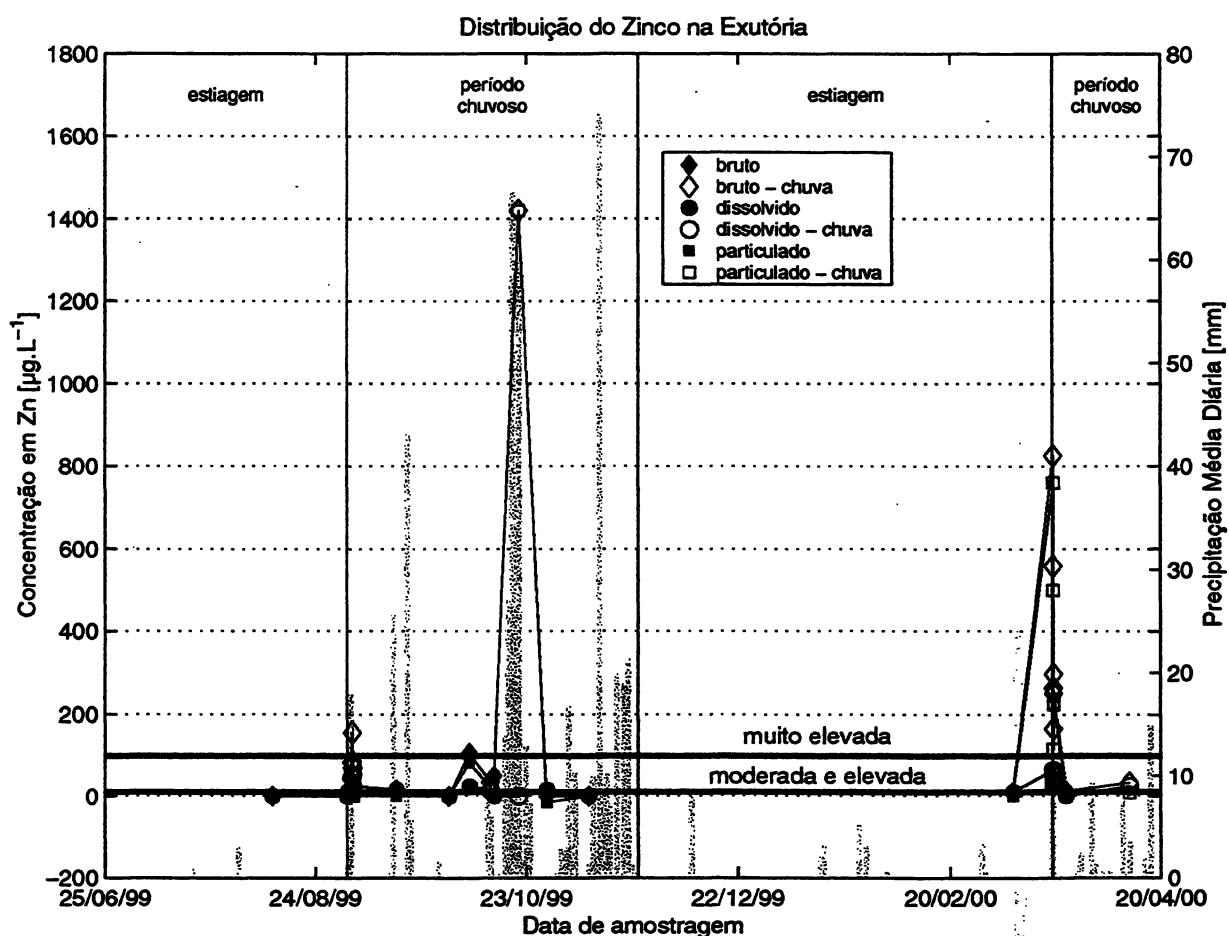


FIGURA 31 - DISTRIBUIÇÃO DO ZINCO NA EXUTÓRIA

Nas precipitações, os teores de zinco aumentam, sendo que estas contribuições suplementares são distribuídas em frações diferentes para cada chuva. As cinco chuvas contêm zinco dissolvido na seguinte porcentagem, respectivamente: 50%, 35%, 0%, 10% e 75% do zinco total nas amostras. Nos dias de chuva, o teor de zinco fração dissolvida está compreendido entre 0 e $70\mu\text{g.L}^{-1}$, atingindo o seu máximo na primeira chuva, quando esta fração tem participação de 50% na concentração de zinco da amostra.

A fração particulada do zinco tem teores altos na terceira e quarta chuvas, com máximos de $1419\mu\text{g.L}^{-1}$ e $761\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente. Estas contribuições correspondem a episódios de chuvas fortes e são provavelmente oriundas de partículas depositadas sobre os solos e carregadas pelas chuvas. A contribuição da Sub-Bacia 1 na Exutória não foi confirmada na terceira chuva, visto que não houve coleta na Ponte de La Clue neste dia e que a comporta de divisão das águas foi aberta entre as coletas do dia 07 e 28/10/0. No dia da quarta chuva, efetuou-se uma coleta na PC, na qual observou-se que o Eygoutier não estava sendo completamente desviado para o Túnel de La Clue e que a Exutória contava com as contribuições da Sub-Bacia 1 e 2, podendo então receber cargas poluentes de origem industrial, agrícola ou urbana.

Comentário – A origem das águas da fração particulada é a mesma que a do bruto: tipo 1 nos dias de chuva e tipos 2 e 3 no fluxo de base. A fração dissolvida é essencialmente formada pelas águas do tipo 2 e 3. As duas frações têm distribuição variável nas amostras. O aumento da fração particulada na terceira e quarta chuvas pode ter sido ocasionado pela intensidade das chuvas e pela contribuição suplementar da Sub-bacia 1 nestes dias.

b) Cobre (Cu)

- Bruto

As concentrações do cobre bruto são variáveis durante a primeira estiagem, observando-se dois picos de concentrações durante este período (Figura 32). Do início da estiagem até o primeiro pico, no dia 05/08/99, as concentrações de cobre variam de $3,6\mu\text{g.L}^{-1}$ a $20,0\mu\text{g.L}^{-1}$, passando da classe de concentração "moderada e elevada" da RNB-RMC (teores de cobre entre 1 e $10\mu\text{g.L}^{-1}$) à classe "muito elevada" (teores de cobre acima de $10\mu\text{g.L}^{-1}$). Após este pico, observam-se apenas concentrações pertencentes à classe "moderada e elevada", até o início do primeiro período chuvoso.

Comentário - O aumento dos teores de cobre, nos dias de precipitações e nos dias subsequentes a estas, é oriundo das águas do tipo 1, incrementadas pelas chuvas. Depois da terceira chuva, quando o fluxo de base apresenta concentrações mais constantes, as águas são provavelmente do tipo 2 e 3. O comportamento do cobre bruto se assemelha muito ao do zinco bruto.

- Fração Particulada e Dissolvida

Nos dias secos, excluindo os dias que sucedem precipitações, os teores de cobre da fração dissolvida se comportam da mesma maneira que o bruto. Essa fração, como mostra a Figura 33, é predominante na amostra, para esses dias, apresentando concentração média aproximada de 80% da concentração bruta.

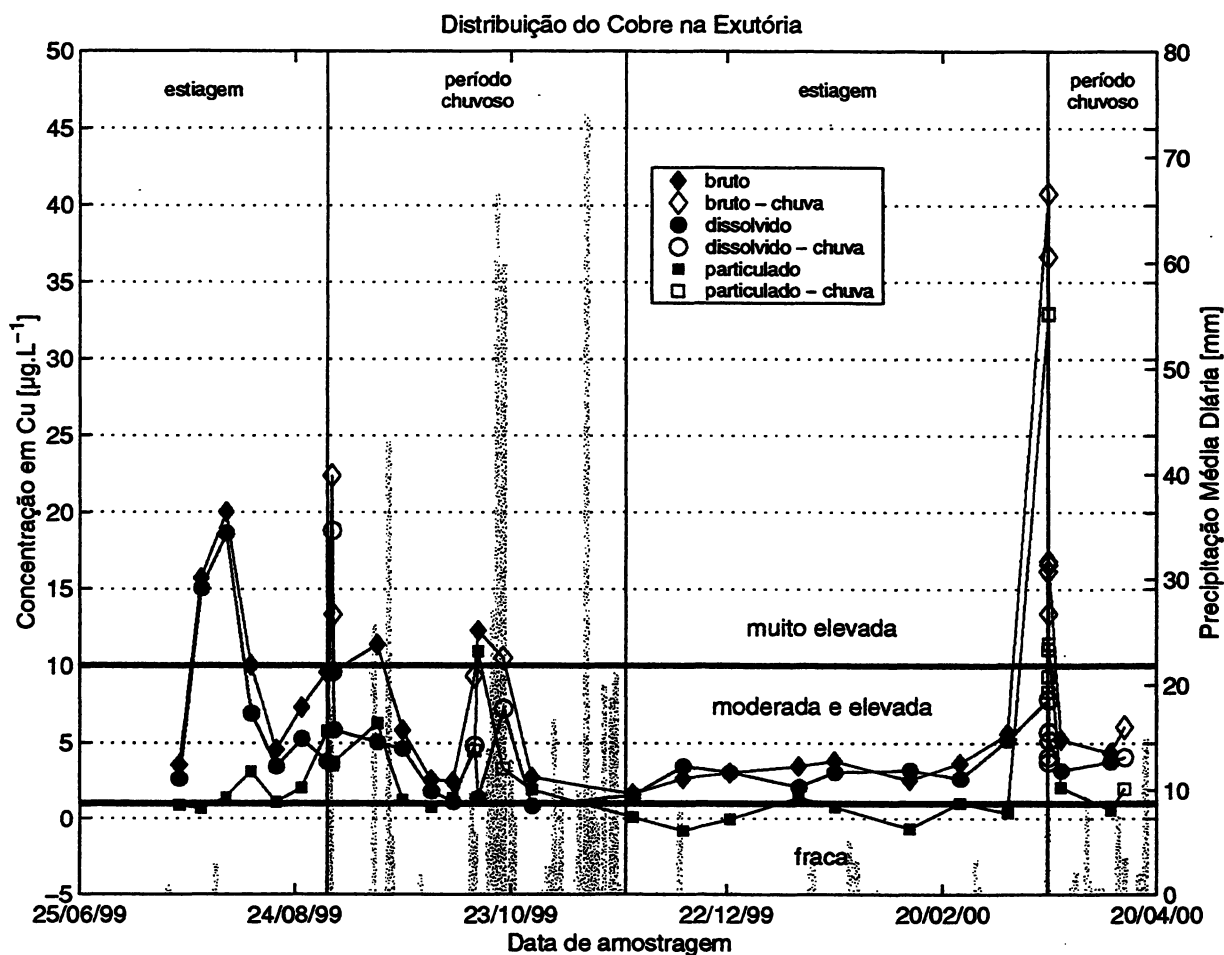


FIGURA 33 - DISTRIBUIÇÃO DO COBRE NA EXUTÓRIA

Nas precipitações, quando as concentrações de cobre aumentam muito, a participação da fração dissolvida é variável, porém decrescente com o tempo. Na primeira chuva, a participação da fração dissolvida é importante (78%), nas segunda e terceira chuvas, ela apresenta um decréscimo modesto (52 e 68%, respectivamente) e na última chuva representa 30% da concentração de cobre na amostra.

Comentário – Assim como para o zinco, o cobre é oriundo principalmente de águas do tipo 1, nos dias de precipitações e nos dias que as sucedem, e de águas dos tipos 2 e 3 nos dias pertencentes ao fluxo de base. Verifica-se um aumento significativo da fração particulada na quarta chuva, dia em que foi confirmada a contribuição adicional da Sub-bacia 1 na Exutória, o que pode ter ocasionado a concentração suplementar na fração particulada, oriunda de solos contaminados pelos tratamentos agrícolas contra fungos.

c) Chumbo (Pb)

- Bruto

Como pode-se observar na Figura 34, as concentrações de chumbo bruto são baixas e relativamente constantes nos dias secos, excluindo os dias que sucedem os episódios chuvosos. Forma-se, nestes dias, um fluxo de base onde a concentração média é igual a $1,3\mu\text{g.L}^{-1}$, a qual é classificada como "fraca" pela RNB-RMC (teores de chumbo entre 0 e $10\mu\text{g.L}^{-1}$).

Na segunda chuva e nos dias que sucedem episódios chuvosos, as concentrações aumentam de forma discreta, estando compreendidas entre $4,4$ e $7,9\mu\text{g.L}^{-1}$, valores de concentração pertencentes à classe "fraca", equivalente à classificação do fluxo de base. Os teores de chumbo aumentam nos dias de chuva para $27,8$, $13,4$ e $28,1\mu\text{g.L}^{-1}$ na primeira, terceira e quinta chuva, respectivamente. Nestas ocasiões, a classe de concentração do rio passa a ser "moderada e elevada" (teores de chumbo entre 10 e $100\mu\text{g.L}^{-1}$). Durante a quarta chuva, a concentração de chumbo atinge um pico de $133,7\mu\text{g.L}^{-1}$, passando para a classe de concentração "muito elevada" (teores de chumbo acima de $100\mu\text{g.L}^{-1}$).

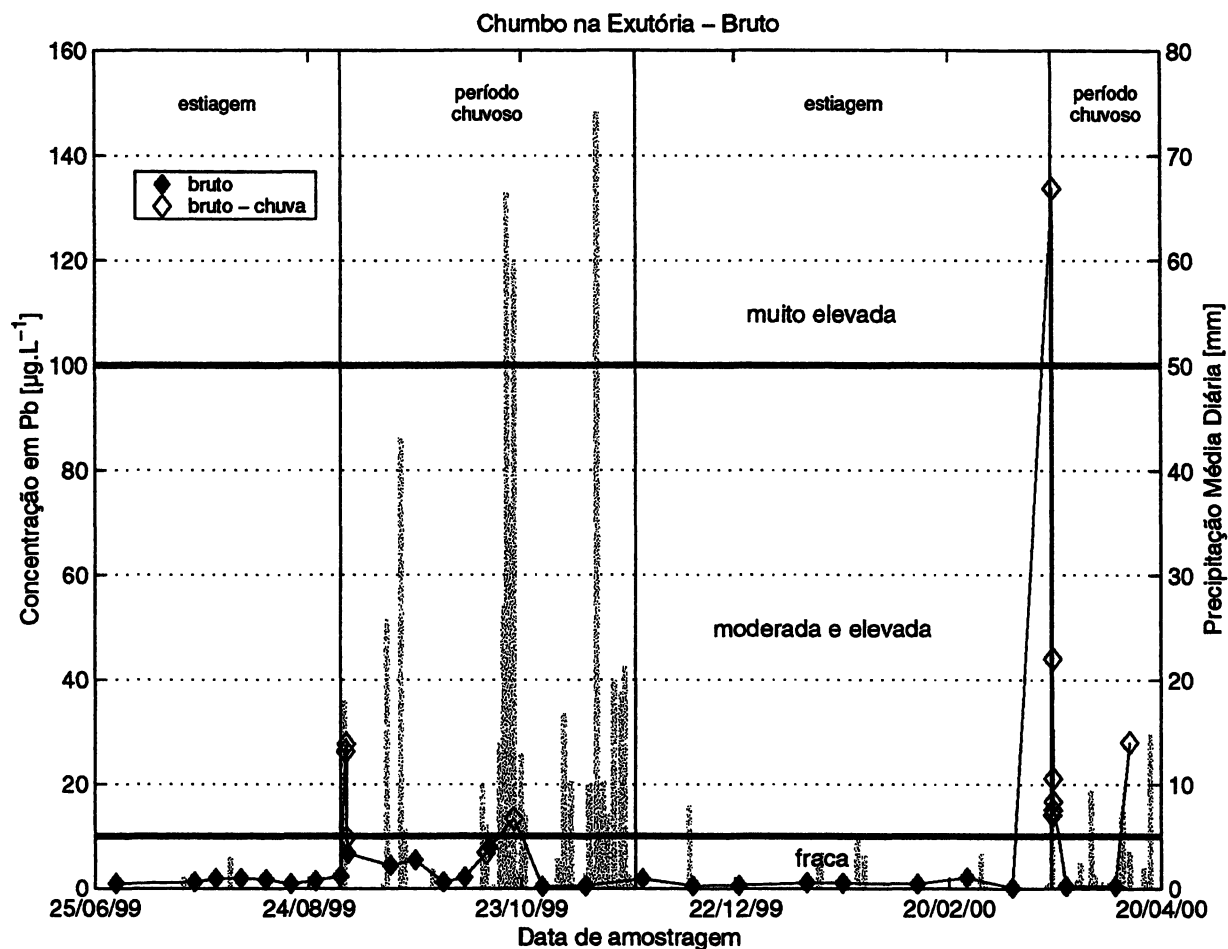


FIGURA 34 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO CHUMBO BRUTO NA EXUTÓRIA

Comentário - O aumento dos teores, durante os dias de precipitação e os dias subsequentes, é vindo de águas do tipo 1, as quais são incrementadas pelas chuvas. Nos outros dias, as águas do Eygoutier são formadas, provavelmente, por águas do tipo 2 e 3, formando um fluxo de base muito constante, assim como o zinco e o cobre (excetuando a primeira estiagem, no caso do cobre).

- Fração Particulada e Dissolvida

Nos dias secos, excluindo os dias que sucedem episódios chuvosos, os teores de chumbo na fração dissolvida se comportam da mesma maneira que no bruto, representando em média aproximadamente 70% da concentração em chumbo da amostra (Figura 35).

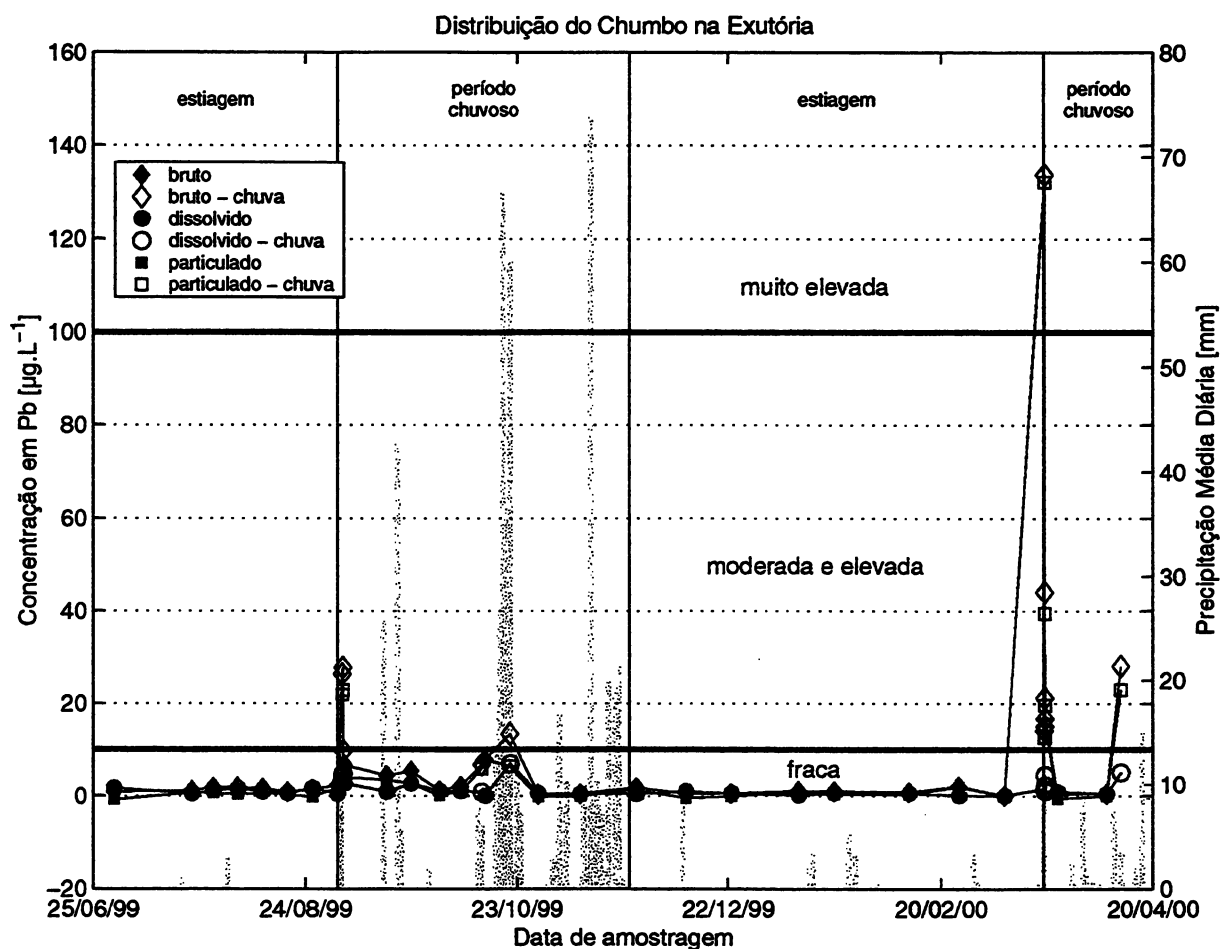


FIGURA 35 - DISTRIBUIÇÃO DO CHUMBO NA EXUTÓRIA

Nos dias de chuva, as concentrações aumentam significativamente, mas a distribuição do chumbo na amostra é variável. Nas três primeiras chuvas e na última chuva, a participação da fração particulada é de, em média, 30% da concentração bruta. Na quarta chuva, onde a concentração do chumbo foi classificada como "muito elevada", a fração particulada representa mais que 90% do chumbo total na amostra.

Comentário - Assim como para o zinco e o cobre, o chumbo provavelmente é oriundo de águas do tipo 1 nas precipitação e nos dias subsequentes às precipitações, e de águas dos tipos 2 e 3 nos dias correspondentes ao fluxo de base. As concentrações de chumbo particulado aumentam significativamente por ocasião da quarta chuva, indicando uma possível contribuição sólida de chumbo oriunda da Sub-bacia 1 e carregada pelas águas do tipo 1. A contribuição da Sub-bacia 1 foi excepcional e causada pelo aumento da vazão do Eygoutier.

1.2.1.2 Nitrato (NO_3^-)

O nitrato é oriundo principalmente das zonas agrícolas. Ele é um nutriente importante, utilizado pelas plantas no seu crescimento e, por este motivo, é encontrado na composição de fertilizantes. O nitrato é muito solúvel, podendo ser levado até o leito do rio através de águas do tipo 1, 2 ou 3.

A permeabilidade do solo pode influenciar na quantidade e na velocidade de lixiviação do nitrato acumulado nos solos. Considerando-se que a maioria dos solos que compõem a Bacia do Rio Eygoutier são de natureza permeável (Lamorte, 2000), pode-se afirmar que a lixiviação do nitrato é facilitada pela geologia da região.

- Bruto

Durante a primeira estiagem, as concentrações do nitrato nas águas do rio são relativamente baixas. Entretanto esses teores, aumentam de 2,2 a 4,2mg.L⁻¹, com o avanço da seca, como pode-se observar na Figura 36. A qualidade do Rio Eygoutier quanto ao nitrato, neste período, pode ser classificada como "boa" pela RNB-RMC (teores de nitrato entre 2 e 10mg.L⁻¹).

Durante o primeiro evento chuvoso, a concentração nas águas do rio cai abruptamente para 1,6mg.L⁻¹, ao longo das três coletas efetuadas, passando a ter uma classe de qualidade "muito boa" (teores de nitrato entre 0 e 2mg.L⁻¹). Na segunda precipitação não é observado um efeito de diluição do nitrato, provavelmente porque esse efeito foi discreto considerando-se que o teor de nitrato da coleta precedente, de 0,9mg.L⁻¹, era mais baixo que o da coleta precedente à primeira chuva.

No primeiro período chuvoso, as concentrações de nitrato variam muito e continuam a aumentar de maneira geral, como durante a estiagem, atingindo um pico de 6,2mg.L⁻¹, no dia 10/11/99. Na segunda estiagem, as concentrações de nitrato variam muito, mas são mais altas que na primeira estiagem (entre 4,5 e 9,7mg.L⁻¹), apesar disso, permanecem na classe de qualidade "boa", segundo a classificação da RNC-RMC.

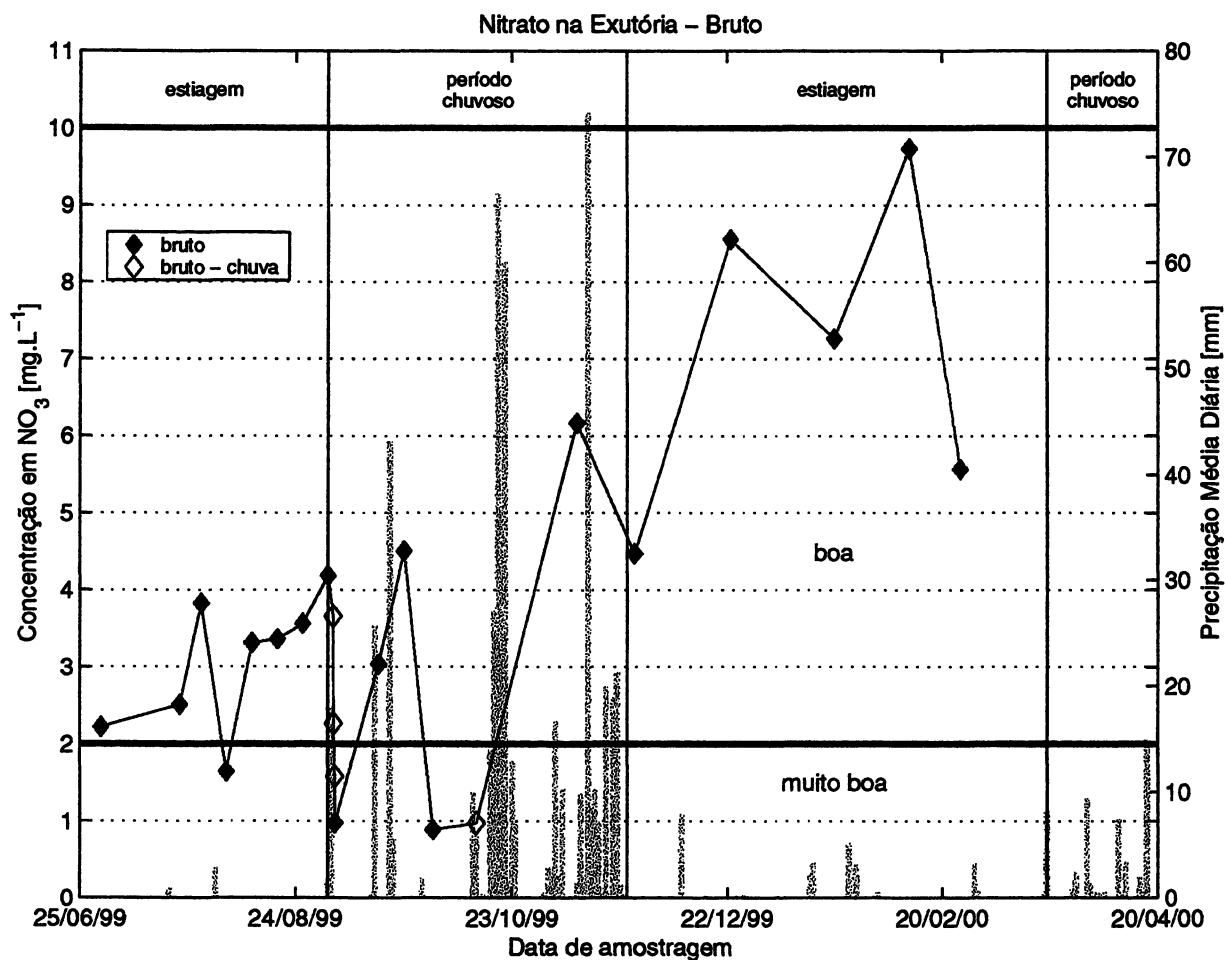


FIGURA 36 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO NITRATO BRUTO NA EXUTÓRIA

Os resultados analíticos do nitrato no segundo semestre de 1999 revelaram uma classe de qualidade no mínimo "boa" em todas as coletas, resultados melhores que os da Estação de Qualidade da Água do Rio Gapeau no mesmo período (concentração média de 16,2mg.L⁻¹), que lhe conferem neste período uma classe de qualidade "aceitável" (concentrações de nitrato entre 10 e 25 mg.L⁻¹).

Comentário – Na primeira estiagem, as águas são do tipo 3, com baixo teor de nitrato. Nos dias de chuva, observa-se um efeito de diluição pontual do nitrato, devido à chegada de águas do tipo 1. A partir da coleta do dia 22/12/99, a vazão do Eygoutier foi suficiente para que esse não fosse completamente desviado para o Túnel de La Clue. O aumento nos teores de nitrato, verificado a partir dessa data, se deve provavelmente ao carreamento, pelas águas do tipo 2 e 3, de fertilizantes nitrogenados da zona agrícola da Sub-bacia 1.

- Fração Particulada e Dissolvida

Através da técnica de colorimetria é dosado o nitrato dissolvido e, portanto, os valores de concentração determinados na fração dissolvida deveriam ser os mesmos que aqueles obtidos para a concentração na fração bruta. Para 8 das 22 amostras, os dados mostram efetivamente uma diferença menor que 5% entre as frações dissolvida e bruta, o que corresponde ao erro do aparelho (Figura 37).

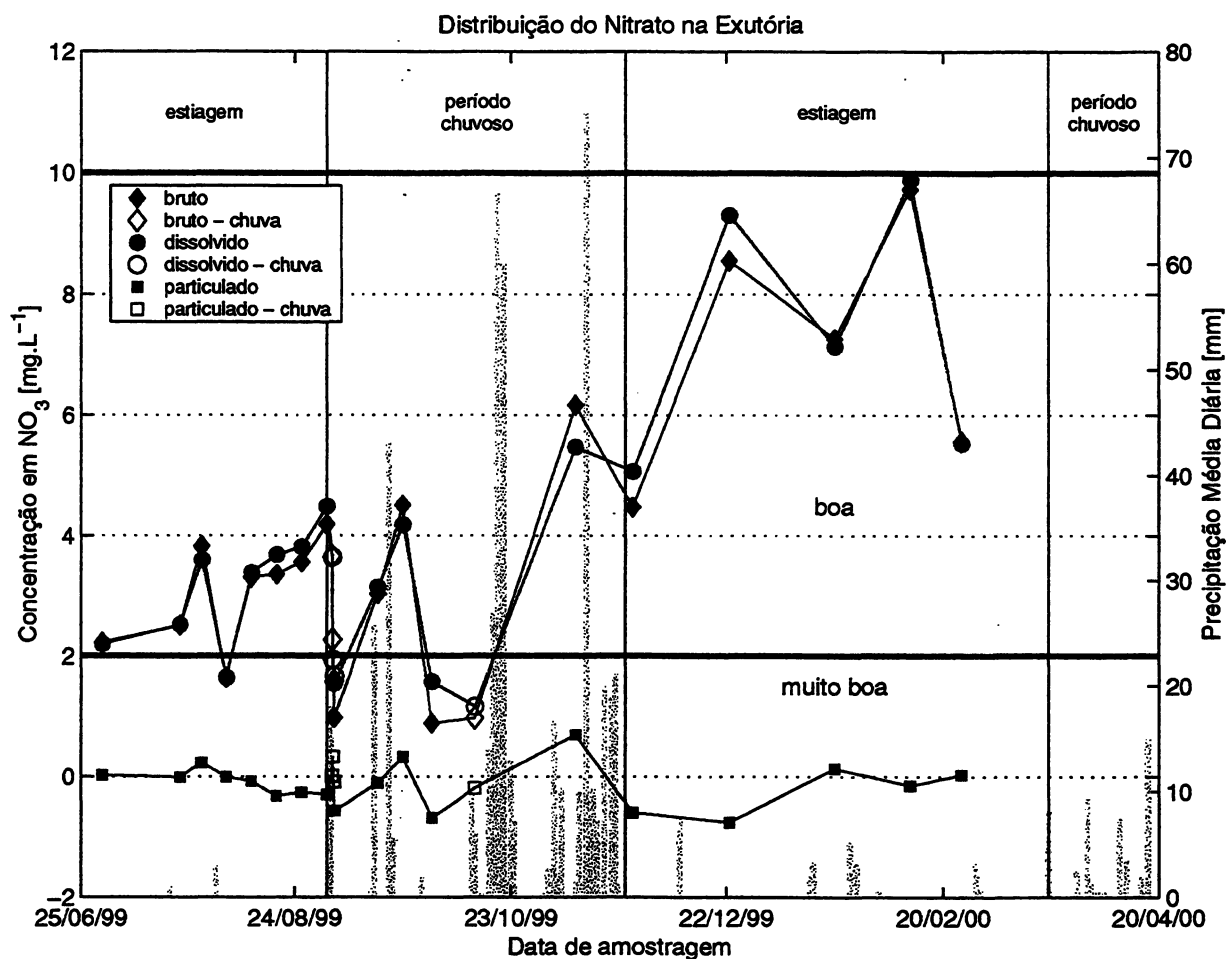


FIGURA 37 - DISTRIBUIÇÃO DO NITRATO NA EXUTÓRIA

Entre as amostras que apresentam uma diferença não negligenciável entre o bruto e a fração dissolvida, 5 amostras apresentam fração particulada maior que a dissolvida. Nestes casos, provavelmente ocorreu uma solubilização de uma pequena parte do nitrato particulado contido na amostra bruta. Nas outras 9 amostras, a fração dissolvida é mais concentrada em nitrato que a bruta, indicando uma possível contaminação da fração dissolvida. Apesar de serem identificados esses possíveis erros, eles são todos inferiores a $0,8\text{mg.L}^{-1}$, não influenciando muito nas discussões gerais aqui apresentadas.

Comentário – Observou-se que a fração dissolvida é equivalente ao bruto, uma vez que ela representa praticamente a totalidade do nitrato nas amostras, como visto anteriormente. Visto que os filtros são feitos de celulose, não contendo espécies do nitrogênio, eles não têm participação no processo de contaminação.

A contaminação é provavelmente causada por erros de manipulação ou pelo desenvolvimento de bactérias nitrificantes no período entre a coleta e a análise das amostras. A fração particulada calculada, é negligenciável em todos os períodos, considerando-se que ela pertence a esta margem de erros.

1.2.1.3 Carbono Orgânico Total (COT)

No processo analítico, o carbono orgânico é oxidado formando dióxido de carbono. A fração dosada, aqui chamada de COT, corresponde ao carbono orgânico não-volátil, isento dos carbonatos, os quais volatizaram durante a agitação prévia da amostra. O COT, tanto na fração particulada quanto na dissolvida, pode ser de origem alóctona (lixiviação dos solos e da percolação das águas através deles) ou autóctona (desenvolvimento do plâncton).

O carbono orgânico particulado (COP) é oriundo principalmente dos excrementos e da degradação da matéria viva como algas, bactérias e microorganismos (Mounier, 1996). O carbono orgânico dissolvido (COD) tem a seguinte distribuição em águas de rios: 50% de substâncias húmicas (ácidos fúlvicos e húmicos), 30% de ácidos hidrófilos e 20% de compostos simples, como ácidos aminados, ácidos carboxílicos e glucídios (Sigg et al., 1992).

- Bruto

A concentração bruta média de COT, excluindo as precipitações e dias subsequentes a elas, é de $2,5\text{mg.L}^{-1}$, variando entre $1,0$ e $4,7\text{mg.L}^{-1}$, como pode-se observar na Figura 38. As concentrações de COT aumentam durante as chuvas, principalmente na primeira e na quarta chuva, atingindo um máximo de $59,0\text{mg.L}^{-1}$ durante esta última.

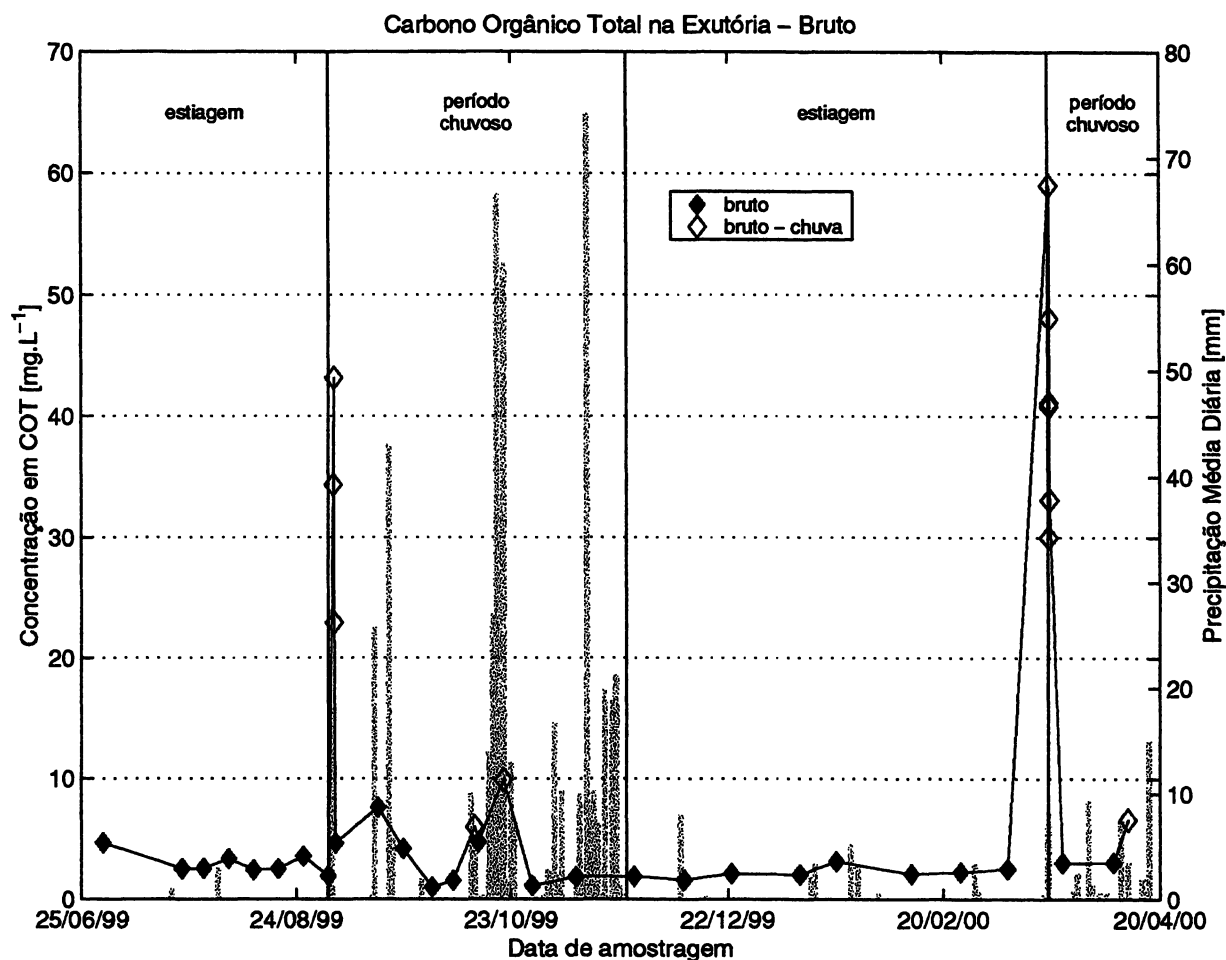


FIGURA 38 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO CARBONO ORGÂNICO BRUTO NA EXUTÓRIA

Comentário - O aumento da concentração durante as chuvas caracteriza uma carga de água do tipo 1. Os teores, de COT bruto são levemente superiores durante a primeira estiagem, indicando uma possível produção autóctona, causada pelo aumento da temperatura e pela insolação excessiva, verificados neste período.

- Fração Particulada e Dissolvida

Na maioria dos casos (26 das 38 amostras), os resultados da fração dissolvida são maiores que os do bruto, indicando uma possível contaminação pela solubilização dos filtros de celulose (Figura 39). Analisou-se a água deionizada, filtrada previamente pelo mesmo filtro frontal, de 0,22 μ m de diâmetro de poro, usado em todas as coletas e obteve-se concentrações em carbono orgânico bruto equivalente a 0,47mg.L⁻¹ e em carbono orgânico dissolvido (COD) equivalente a 0,42mg.L⁻¹. Esse resultado indica que, ao se filtrar a água pura, o filtro não sofre contaminação detectável e tampouco solubilização.

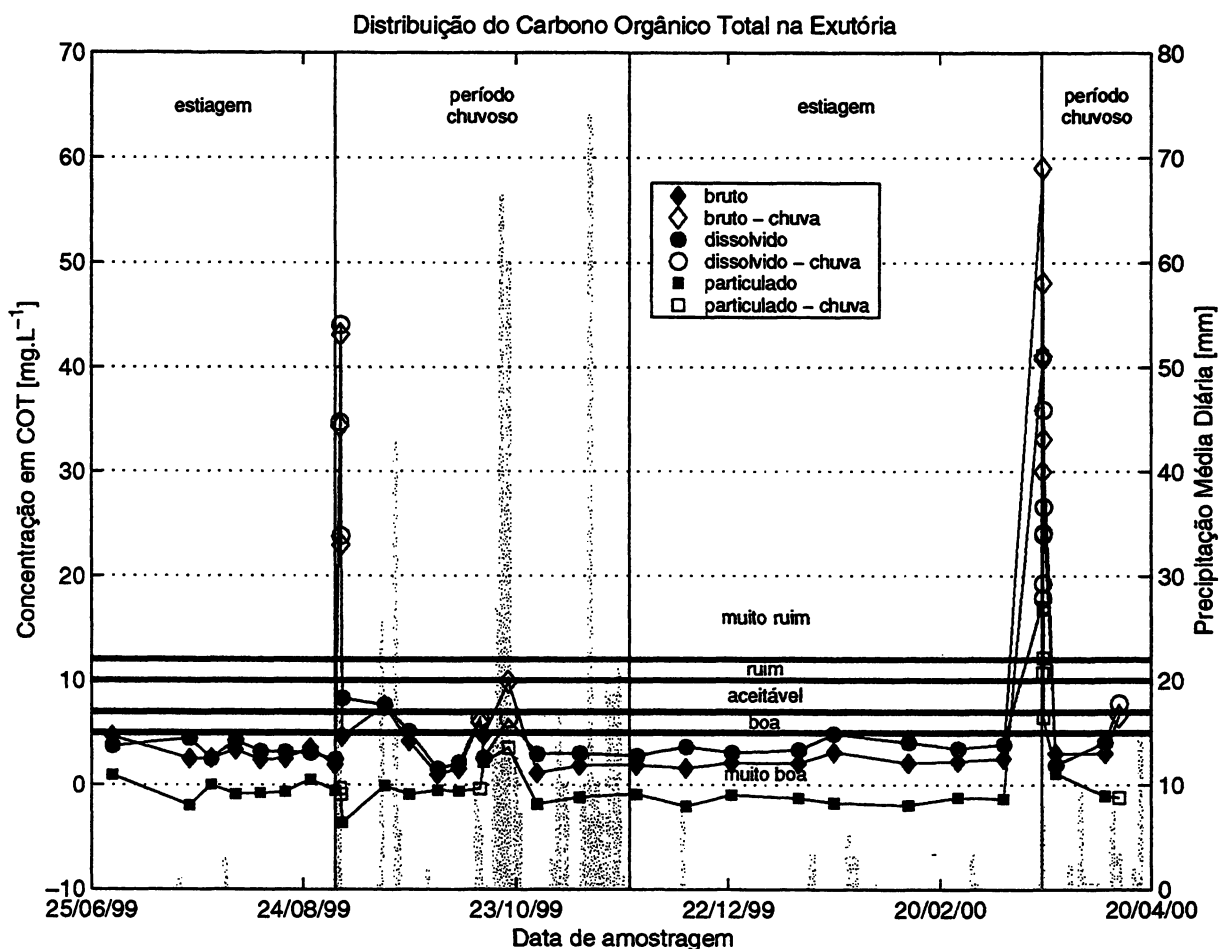


FIGURA 39 - DISTRIBUIÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO NA EXUTÓRIA

Entretanto, as águas do Rio Eygoutier podem conter componentes capazes de solubilizar os filtros, acumulando erros nas concentrações do COD. Estes erros somente são significativos para as amostras coletadas do fluxo de base, quando as concentrações de COT são baixas. Na análise da distribuição do COT nos episódios chuvosos, quando as concentrações são mais altas, esta diferença é desprezível.

Na fração dissolvida da amostra, em todo o período de coletas (01/07/99 a 11/04/00), excluindo as precipitações e dias subsequentes a elas, encontram-se concentrações de COD relativamente baixas, de 1,5 a 5,1mg.L⁻¹, sendo a média igual a 3,3mg.L⁻¹, conferindo ao fluxo de base do Rio Eygoutier uma classe de qualidade "muito boa", segundo os critérios da RNB-RMC (teores de COD de 0 a 5mg.L⁻¹). Durante o segundo semestre de 1999, a concentração média em COD obtida no Rio Eygoutier foi de 3,2mg.L⁻¹, muito semelhante à concentração média em COD, de 3,0mg.L⁻¹, obtida a partir de dados mensais, no mesmo período, pela Estação de Qualidade da Água do Rio Gapeau.

Por outro lado, nas precipitações, as concentrações de COD aumentam muito. Na segunda terceira e quinta chuvas, as concentrações em COD obtidas conferiam ao Rio Eygoutier uma classe de qualidade "aceitável" (teores de 7 a 10mg.L⁻¹). Os teores de COD encontrados no Eygoutier na primeira e na quarta chuvas, classificaram a qualidade das suas águas como "muito ruim" (acima de 12mg.L⁻¹), atingindo picos de 44 e 35mg.L⁻¹, respectivamente.

Nos dias subseqüentes à episódios de chuva, verificaram-se concentrações mais altas que no fluxo de base, exatamente como para os metais pesados, demonstrando um efeito duradouro da poluição do rio pelo COD, por ocasião das chuvas. As concentrações em COD podem ser classificadas como "moderada e elevada" no dia 04/09/99 e como "muito elevadas" nos dias 16/09/99 e 14/10/99.

A distribuição do COT nas duas frações variou de uma chuva para a outra. Na primeira, segunda e quinta chuvas, o carbono orgânico contido na amostra de rio está inteiramente na fração dissolvida, enquanto que na terceira e na quarta chuvas as frações particuladas representam 35 e 65% da concentração de COT contida nas amostras coletadas durante os máximos nos picos destas chuvas.

Comentário - O aumento das concentrações de COT, nos dias de chuvas, se deve à chegada de águas do tipo 1, tanto para a fração particulada como para a dissolvida. Estas águas de escoamento superficial têm origens diversas, portanto a matéria orgânica pode ser alóctona ou autóctona. As cargas de COT que chegaram no Rio Eygoutier por ocasião da primeira, segunda e quinta chuvas, contam com a contribuição exclusiva da Sub-bacia 2, predominantemente urbana.

A parte alóctona desta carga é provavelmente oriunda da lixiviação da matéria orgânica encontrada sobre ruas e calçadas, principalmente fezes de animais domésticos e, mais ocasionalmente, lixos orgânicos mal protegidos. A parte autóctona é certamente mais acentuada na primeira chuva, visto que uma longa estiagem a precedeu, causando a eutrofização do rio neste local. Visualmente, pôde-se verificar vários sinais desta eutrofização, como por exemplo a presença de uma grande quantidade de algas e cor muito escura das águas. Esta mesma situação é verificada logo antes da quarta chuva, no final da segunda estiagem (Lamorte, 2000).

Na terceira chuva, não é possível confirmar se a participação é exclusiva da Sub-bacia 2 ou se a Sub-bacia 1 contribui igualmente para o carregamento da Exutória. Na quarta chuva amostrada, a participação da fração particulada aumentou para 65%, caracterizando um aumento do COT alóctono na amostra, devido também à contribuição da Sub-bacia 1, a qual estava interligada à Exutória neste dia. A Sub-bacia 1 predominantemente agrícola, contribui essencialmente com a carga de COT originária de fertilizantes orgânicos, como esterco de animais de criação.

1.2.1.4 Silício (Si)

O silício é um elemento presente na estrutura de plantas e organismos aquáticos (Kiely, 1996). Durante períodos em que o rio apresenta igualmente uma grande carga de nutrientes e insolação propícios para o desenvolvimento acelerado da vida aquática, que caracterizam situações de eutrofização, as concentrações do silício dissolvido podem ser reduzidas. A degradação destes organismos e plantas aquáticas é a principal fonte de silício, autóctono e alóctono, após situações de eutrofização.

O silício particulado, de origem alóctona, é formado essencialmente de minerais, quartzo e argilas, sendo os minerais predominantes (Lamorte, 2000). O silício particulado foi caracterizado por diatoméias, visíveis ao Microscópio Eletrónico de Varredura (MEV), como visto anteriormente.

As análises do silício foram feitas por colorimetria, medindo-se a concentração do silício dissolvido na amostra. A fração particulada encontrada nas amostras não é conclusiva, pois representa apenas uma parcela do silício particulado total, solubilizado em condições de pH igual a 2 (preservação das amostras com ácido nítrico).

- Fração Bruta

Os valores são relativamente constantes e relativamente baixos nas duas estiagens e no primeiro período chuvoso, estando compreendidos entre 0,1 e 1,1mg.L⁻¹, como mostra a Figura 40. Isto se deve a um provável processo de eutrofização que se instala no Eygoutier durante as duas estiagens, utilizando o silício presente nas águas para o desenvolvimento de plantas e organismos aquáticos.

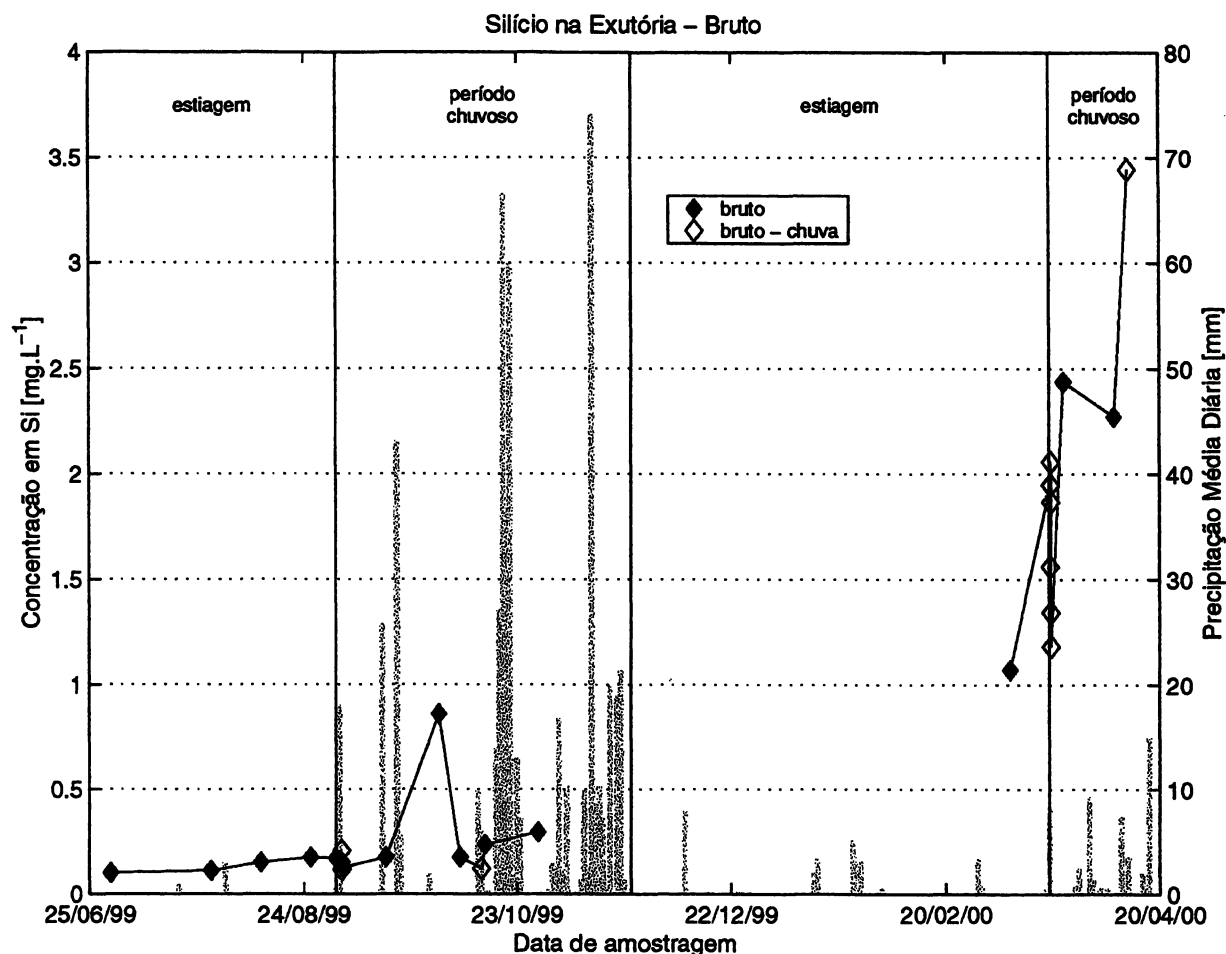


FIGURA 40 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO SILÍCIO BRUTO NA EXUTÓRIA

A possível eutrofização do rio é mais importante na primeira estiagem, uma vez que os teores de silício são menores que na segunda estiagem, a qual é mais curta e menos severa, como visto anteriormente. Verifica-se um decréscimo dos teores de silício nos dias de chuva, exceto na quinta chuva. No segundo período chuvoso, excluindo o dia 20/03/99, quando houve uma forte chuva, as concentrações de silício cresceram continuamente, atingindo um máximo de $3,4\text{mg.L}^{-1}$ ao final do período de coletas.

Comentário - As concentrações de silício livre são baixas do início das coletas ao fim da segunda estiagem, indicando uma possível eutrofização do rio. A partir do segundo período chuvoso, as concentrações de silício aumentam muito, sendo estes acréscimos oriundos de dois processos. O primeiro é uma auto-depuração das águas do rio, que inverteu o processo de eutrofização instalado até então. A auto-depuração é possível devido ao clima frio, com pouca insolação e pela maior vazão proporcionada pelas chuvas, visto que os nutrientes (representados aqui pelo teor de nitrato) continuam a aumentar neste mesmo período.

O segundo processo é uma maior contribuição de águas de tipo 3, devido ao efeito pistão que ocorre depois do recarregamento dos lençóis freáticos. As águas dos lençóis profundos, as quais têm alto tempo de residência no solo, podem aproximar o equilíbrio termodinâmico com os minerais. O equilíbrio com o quartzo, por exemplo, a um pH inferior a 9 e temperatura igual a 20°C, corresponde a uma concentração em silício dissolvido ao redor de 2,8 mg.L⁻¹. O fenômeno de diluição pelas águas de escoamento superficial, pouco concentradas, é no entanto caracterizado, em diferentes escalas, durante as chuvas.

- Fração Particulada e Dissolvida

Nos dias secos, excluindo os dias subsequentes à episódios de chuvas, a fração dissolvida é predominante, apresentando valor mínimo de 88% do silício total na amostra. A única exceção é o dia 01/10/99, onde a concentração de silício segue o fluxo de base na fração dissolvida, enquanto que a fração particulada aumenta significativamente (Figura 41).

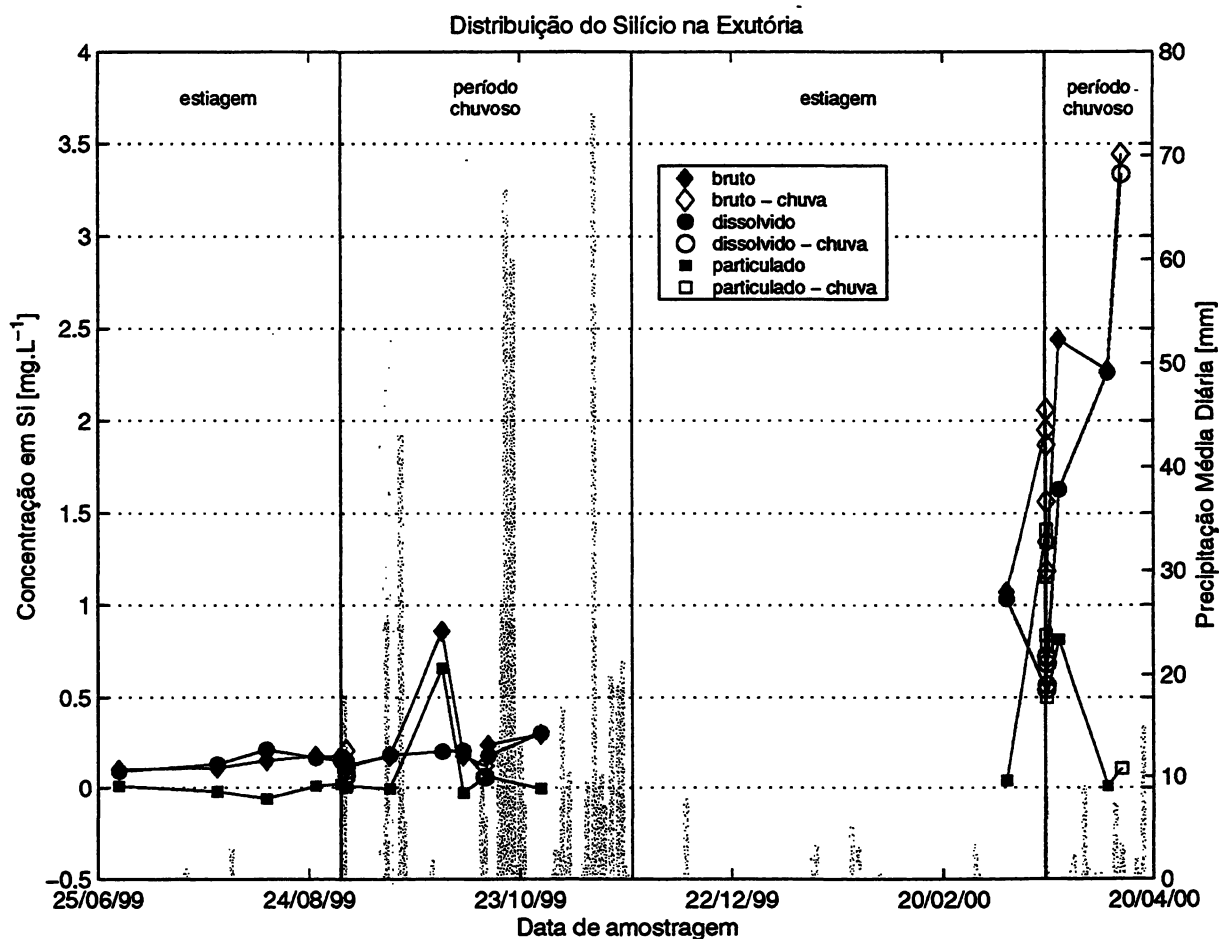


FIGURA 41 - DISTRIBUIÇÃO DO SILÍCIO NA EXUTÓRIA

Nas primeiras 3 chuvas amostradas, os teores de silício total diminuem. A fração particulada passa a ser mais significativa, representando 50 a 72% do silício total. Este silício livre suplementar encontrados nas amostras brutas, até aqui chamados de fração "particulada", representam apenas uma parcela das legítimas partículas de silício que foram solubilizadas, em condições de pH igual a 2. Esta parcela, muito solúvel, será chamada de "fração particulada de fácil dissolução".

Na última chuva, contrariamente às outras, a fração dissolvida de silício representa a totalidade do silício encontrado na amostra e não existe um efeito de diluição em relação à coleta precedente. A situação de eutrofização, observada durante as estiagens precedentes, foi amenizada durante o segundo período chuvoso que precede a última chuva, como explicado anteriormente. Nos dias 03/09/99 e 20/03/00, dias chuvosos nos quais efetuou-se várias coletas, houve um decréscimo do silício ao longo do dia, evidenciando a sua diluição progressiva.

Comentário – O silício pode ter origem autóctona ou alóctona (águas dos tipos 1, 2 e 3). Nas concentrações do fluxo de base, a fração dissolvida do silício equivale praticamente ao silício total da amostra até o início do segundo período chuvoso, onde a maior vazão do rio, o descarregamento dos lençóis profundos e o maior poder erosivo das águas do tipo 1 aumentam os teores de silício à jusante do rio.

A fração particulada de fácil dissolução deve ser oriunda principalmente de partículas biogênicas, bem como fitolitas alóctonas ou carapaças de fitoplâncton, sendo que a maioria dos minerais pedogênicos é resistente à solução ácida de pH 2. A fração particulada de fácil dissolução, de origem alóctona, é menos importante nas primeira, segunda e quarta chuvas, visto que as duas Sub-bacias estavam independentes neste dia e a Exutória recebia apenas a contribuição da Sub-bacia 2.

Na terceira chuva, o incremento de silício particulado de fácil dissolução atinge altos níveis, provavelmente carregado pelas águas do tipo 1 de toda a superfície da Bacia do Rio Eygoutier. Verifica-se um decréscimo dos teores de silício particulado ao longo da terceira chuva, indicando a diluição progressiva da fração particulada deste elemento.

1.2.1.5 Alumínio (Al)

O alumínio é um elemento encontrado nos solos, na forma de espécies minerais, óxidos, hidróxidos e silicatos de alumínio. A dissolução destas formas do alumínio do solo não aparece facilmente nas análises do alumínio dissolvido, pois este é pouco solúvel e tem forte afinidade com a matéria orgânica, formando complexos com ela e desaparecendo assim das soluções aquosas (Lamorte, 2000). Segundo Michard (1989), na maior parte das águas naturais ($\text{pH} \approx 7$), a solubilidade do hidróxido de alumínio, sua espécie predominante, é sempre próxima do mínimo. Por esses motivos, a fração particulada do alumínio alóctono, lixiviado pelo escoamento superficial, será sempre predominante.

- Bruto

Os teores de alumínio são constantes e relativamente baixos em todo o período de coleta, excluindo-se as precipitações e os dias subsequentes a elas (Figura 42).

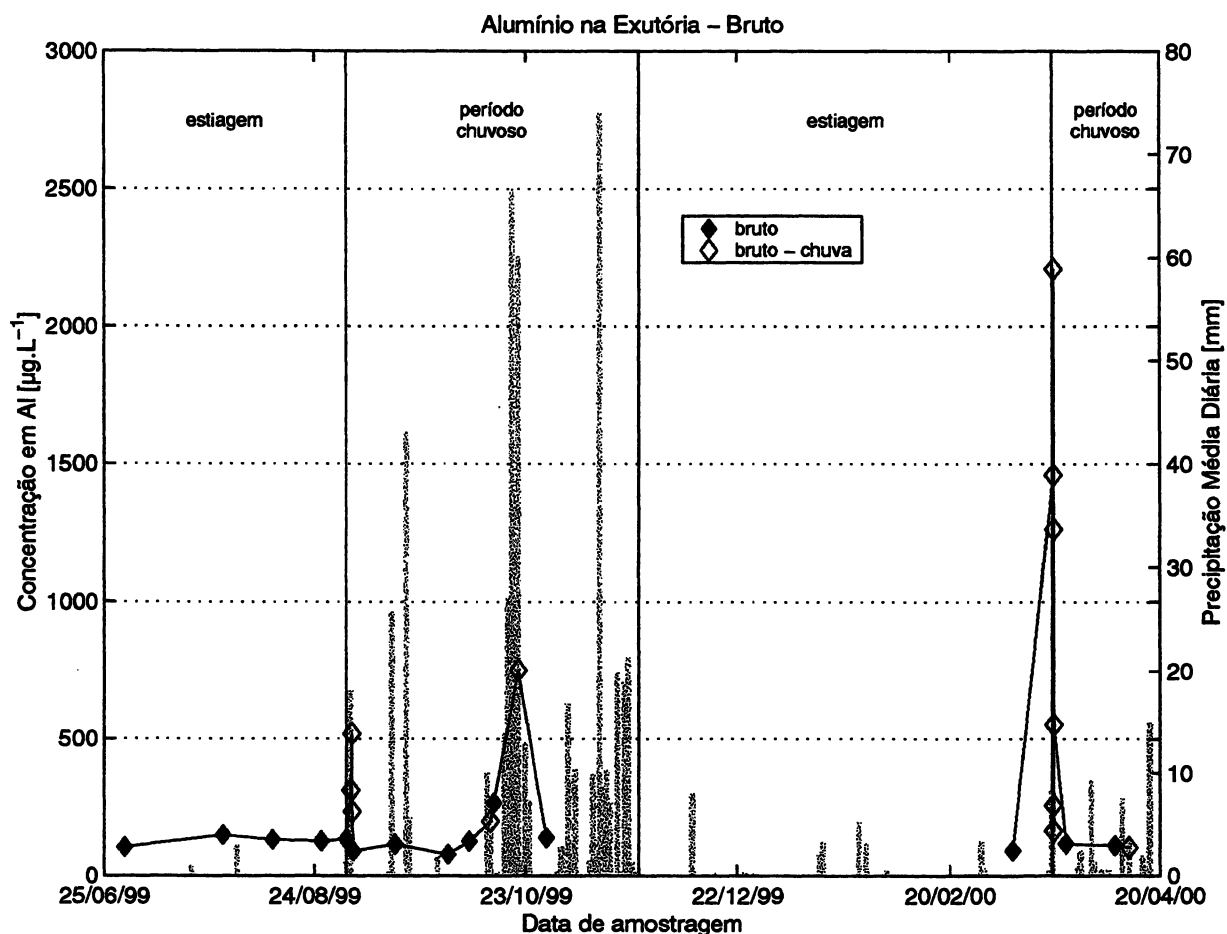


FIGURA 42 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO ALUMÍNIO BRUTO NA EXUTÓRIA

Comentário - Os teores correspondentes ao fluxo de base são oriundos provavelmente de águas do tipo 2 e 3. Nas precipitações e nos dias subsequentes a elas, os teores aumentam com a contribuição das águas do tipo 1.

- Fração Particulada e Dissolvida

Os teores de alumínio dissolvido são predominantes durante todo o período de coleta, excluindo-se as precipitações. Eles participam, nestes dias, com 73% a 94% do total de alumínio na amostra, como mostra a Figura 43.

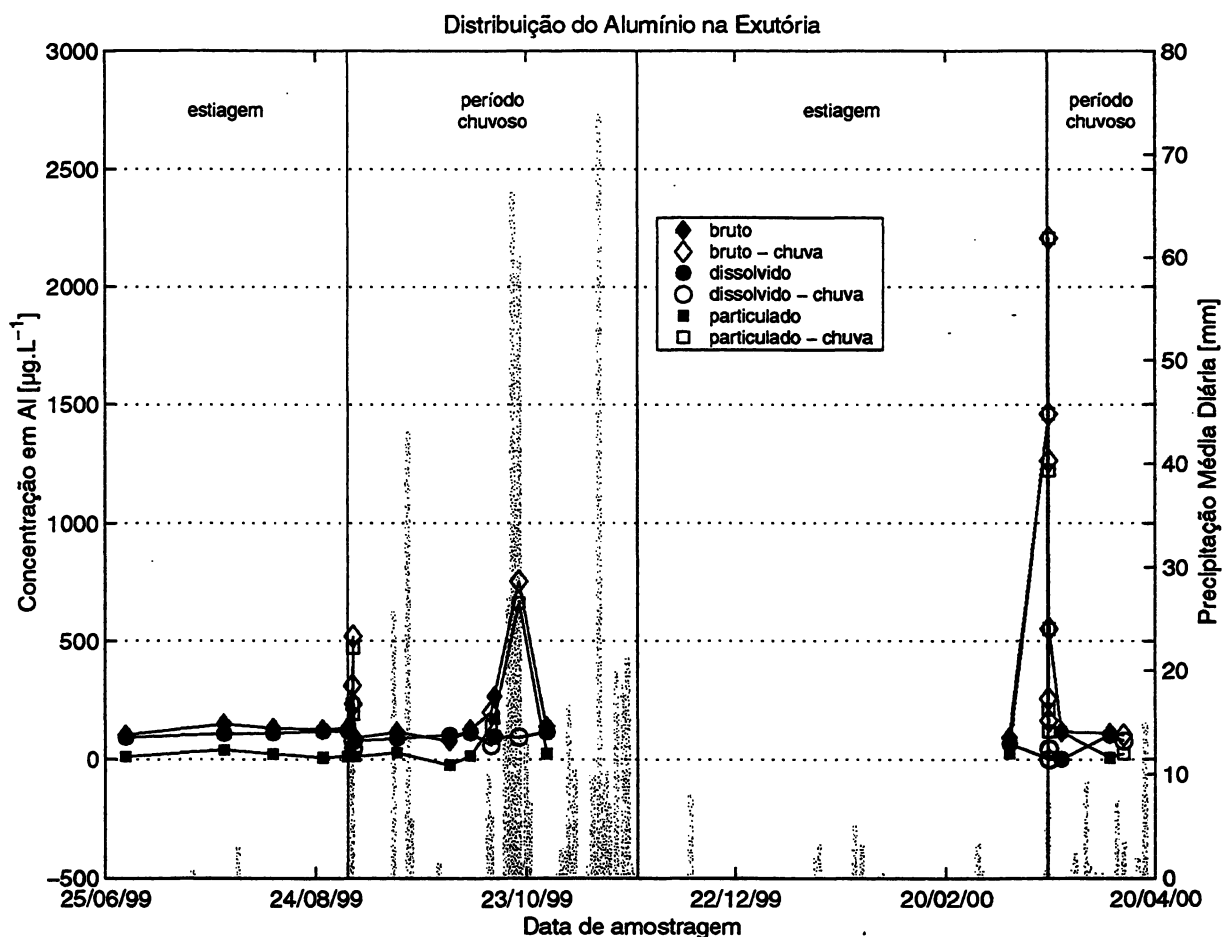


FIGURA 43 - DISTRIBUIÇÃO DO ALUMÍNIO NA EXUTÓRIA

Nos dias de chuva, a situação se inverte, uma vez que a fração particulada passa a ser predominante, representando de 71 a 100% do total de alumínio na amostra. A única exceção é a quinta precipitação, que apresentou baixa intensidade e não influenciou no teor de alumínio da amostra.

Nos dias 14/10/99 e 24/03/00, dias subseqüentes a episódios chuvosos, verificam-se também porcentagens altas de alumínio particulado, de 64% e 100% do alumínio total na amostra, resultado da influência das chuvas precedentes.

Comentário – Os teores em alumínio correspondentes ao fluxo de base são formados quase exclusivamente pela fração dissolvida, proveniente de águas do tipo 2 e 3. Durante os dias de chuva, constata-se um aumento dos teores na fração particulada, confirmando que, em episódios chuvosos, os teores em alumínio encontrados nas amostras são trazidos pelas águas do tipo 1, as quais têm carga sólida importante e onde os minerais se encontram em suspensão. O teor mais importante de alumínio na fração particulada é observado na quarta chuva se deve-se à contribuição adicional da Sub-Bacia 1 neste dia, exatamente como ocorreu para os metais, o carbono e o silício.

1.2.1.6 Ferro (Fe)

O ferro é um elemento encontrado nos solos, na forma de espécies minerais, óxidos, hidróxidos e silicatos de alumínio. A dissolução destas formas de ferro do solo é difícil, assim como para o alumínio, considerando-se a baixa solubilidade do ferro em meio alcalino ($\text{pH} > 7$). Este elemento apresenta igualmente uma forte afinidade com a matéria orgânica (MO), sendo extraído do meio aquático ao formar complexos com ela. Por esses motivos aqui citados, a fração particulada do alumínio alóctono (lixiviado pelo escoamento superficial), será sempre predominante.

Em águas naturais, com pH igual a aproximadamente 7, a espécie predominante do ferro é o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e sua concentração em ferro total é de 10^{-9}M , ou seja, aproximadamente $0,056\mu\text{g.L}^{-1}$ (Michard, 1989). Visto que todas as amostras consideradas nesta discussão têm valores maiores que $11\mu\text{g.L}^{-1}$, pode-se concluir que as águas estão super-saturadas em ferro e que o ferro existente se encontra provavelmente complexado com a matéria orgânica.

- Bruto

Na EX, o ferro se comporta como o alumínio, apresentando teores menores. O ferro bruto tem teores constantes e baixos nos dias secos, de 11 a 55 $\mu\text{g.L}^{-1}$, salvo nos dias subsequentes a eventos de chuva. Os teores crescem nas quatro primeiras chuvas, atingindo picos de 645, 184, 508 e 396 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente (Figura 44). Nos dias 16/09/99 e 14/10/99, dias subsequentes a eventos de chuva, observaram-se teores de ferro maiores que os do fluxo de base, evidenciando a influência duradoura das chuvas precedentes.

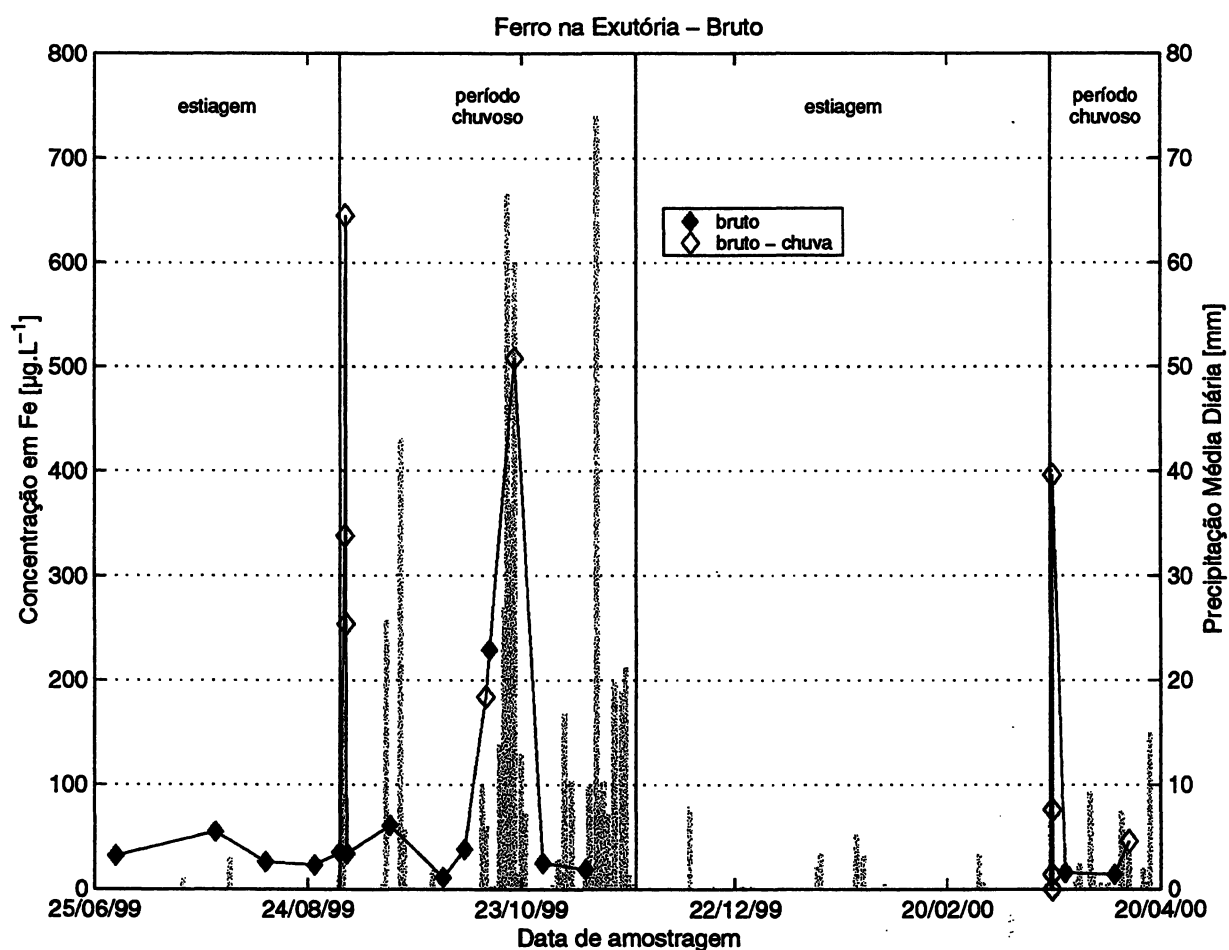


FIGURA 44 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO FERRO BRUTO NA EXUTÓRIA

Comentário – A origem das águas que trazem o ferro parece ser a mesma que as que trazem o alumínio para o leito do Eygoutier. Nos dias sem chuvas, as águas são principalmente do tipo 2 e 3, formando um fluxo de base constante e baixo, enquanto que nos dias de chuva, as concentrações aumentam muito com a carga sólida proveniente do escoamento superficial (águas do tipo 1).

- Fração Particulada e Dissolvida

Apesar da grande semelhança do ferro bruto com o alumínio bruto, suas distribuições diferem no que diz respeito ao fluxo de base. A fração particulada é predominante no fluxo de base, formado pelos dias sem chuva, excetuando os dias seguintes de chuva (Figura 45). Esta fração representa de 58 a 100% do ferro total na amostra.

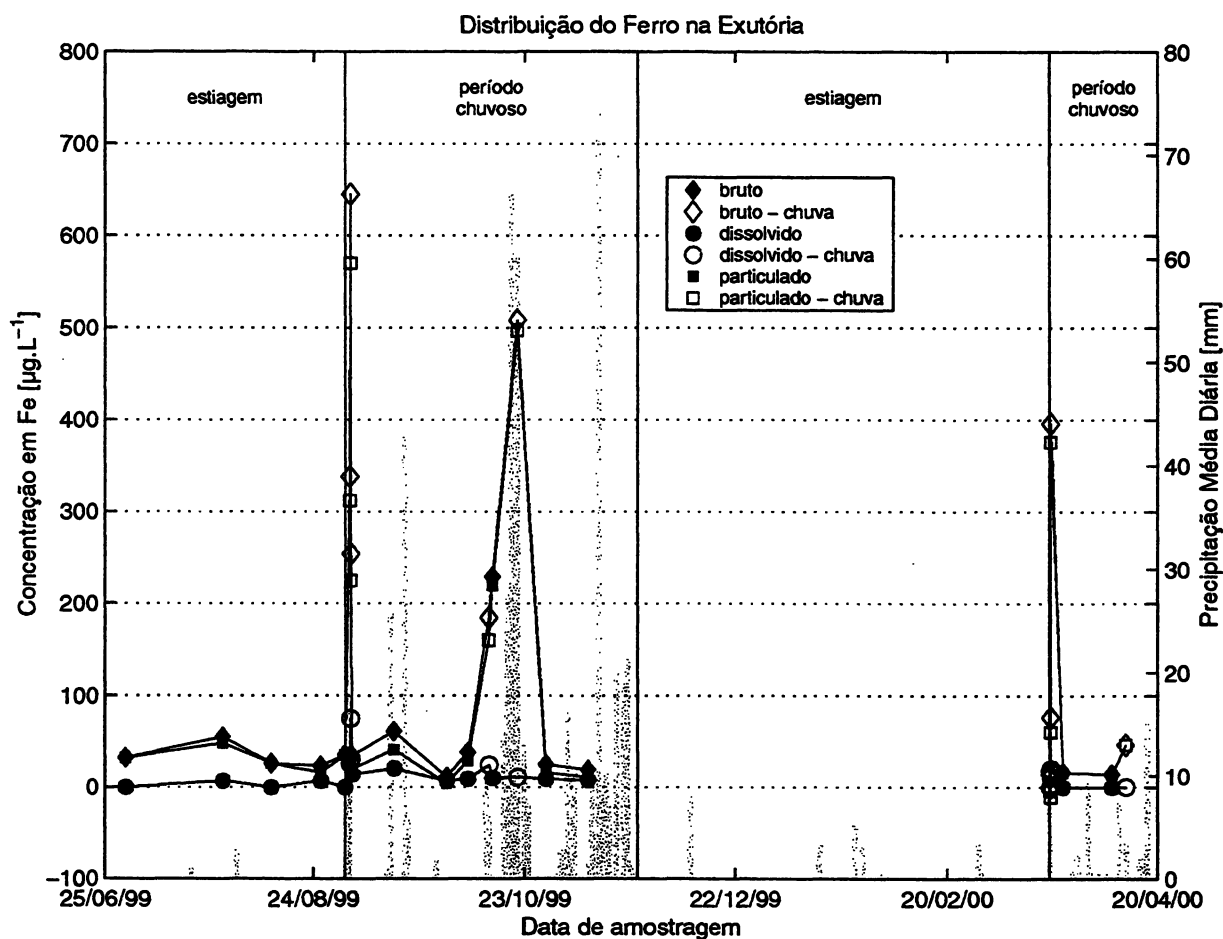


FIGURA 45 - DISTRIBUIÇÃO DO FERRO NA EXUTÓRIA

A exceção à regra é o dia 01/10/99, onde a concentração do ferro particulado baixou bruscamente, baixando para 36% sua participação no montante de ferro total da amostra, enquanto a fração dissolvida não apresenta mudança significativa em relação aos outros valores do fluxo de base. Esta diminuição extraordinária do ferro particulado acompanha um aumento no silício particulado, também fora dos teores normais de fluxo de base. Não existem evidências dos possíveis motivos desta mudança no comportamento destes dois elementos, podendo ter ocorrido uma simples contaminação da amostra bruta.

Nas precipitações, a fração particulada do ferro representa mais de 87% do ferro bruto nas amostras. A única exceção é o dia da quarta precipitação, quando foram efetuadas 6 coletas, ao longo das quais se observa uma variação de 0 a 100% da participação da fração particulada de ferro nas amostras. Os resultados obtidos pelas análises destas amostras não entrarão nesta discussão, visto que foram considerados aberrantes e com prováveis erros de manipulação ou de análise por Lamorte (2000), autora das coletas.

No dia 14/10/99, dia subsequente a um episódio chuvoso, o ferro particulado mantém a mesma contribuição que no dia anterior, enquanto que nos dias 04 e 16/09/99, também dias que sucedem episódios chuvosos, esta contribuição diminui para 59 e 67%, respectivamente.

Comentário - As águas do fluxo de base são provavelmente do tipo 2 e 3. Nos dias de chuva, verifica-se um acréscimo nos teores causado pelo carreamento de partículas de ferro pelas águas do tipo 1, onde os minerais se encontram principalmente em suspensão.

1.2.2 Ponte de La Clue

1.2.2.1 Metais Pesados (Zn, Cu e Pb)

a) Zinco (Zn)

- Bruto

Nos dias secos, salvo os dias que sucedem eventos chuvosos, os teores de zinco bruto são baixos e formam um fluxo de base relativamente constante, durante todo o período de coletas. Nestes dias, os teores variam de 0 a $18\mu\text{g.L}^{-1}$, valores próximos aos observados na Exutória (Figura 46). Estes resultados enquadram o Eygoutier na classe de concentração "< limite de detecção e fraca" (entre 0 e $10\mu\text{g.L}^{-1}$) ou próximas ao limite inferior da classe de concentração "moderada e elevada" (entre 10 e $100\mu\text{g.L}^{-1}$), segundo a RNB-RMC (1998).

Nos dias 16/09/99 e 14/10/99, dias que sucedem episódios chuvosos, e no dia 20/03/00, primeira precipitação do segundo período chuvoso, observam-se teores de zinco maiores que os do fluxo de base. No dia 16/09/99, o teor de zinco bruto é de $36\mu\text{g.L}^{-1}$, valor superior ao intervalo do fluxo de base, mas que não modifica a classe de concentração de zinco nas águas do Rio Eygoutier, a qual continua a ser considerada "moderada e elevada".

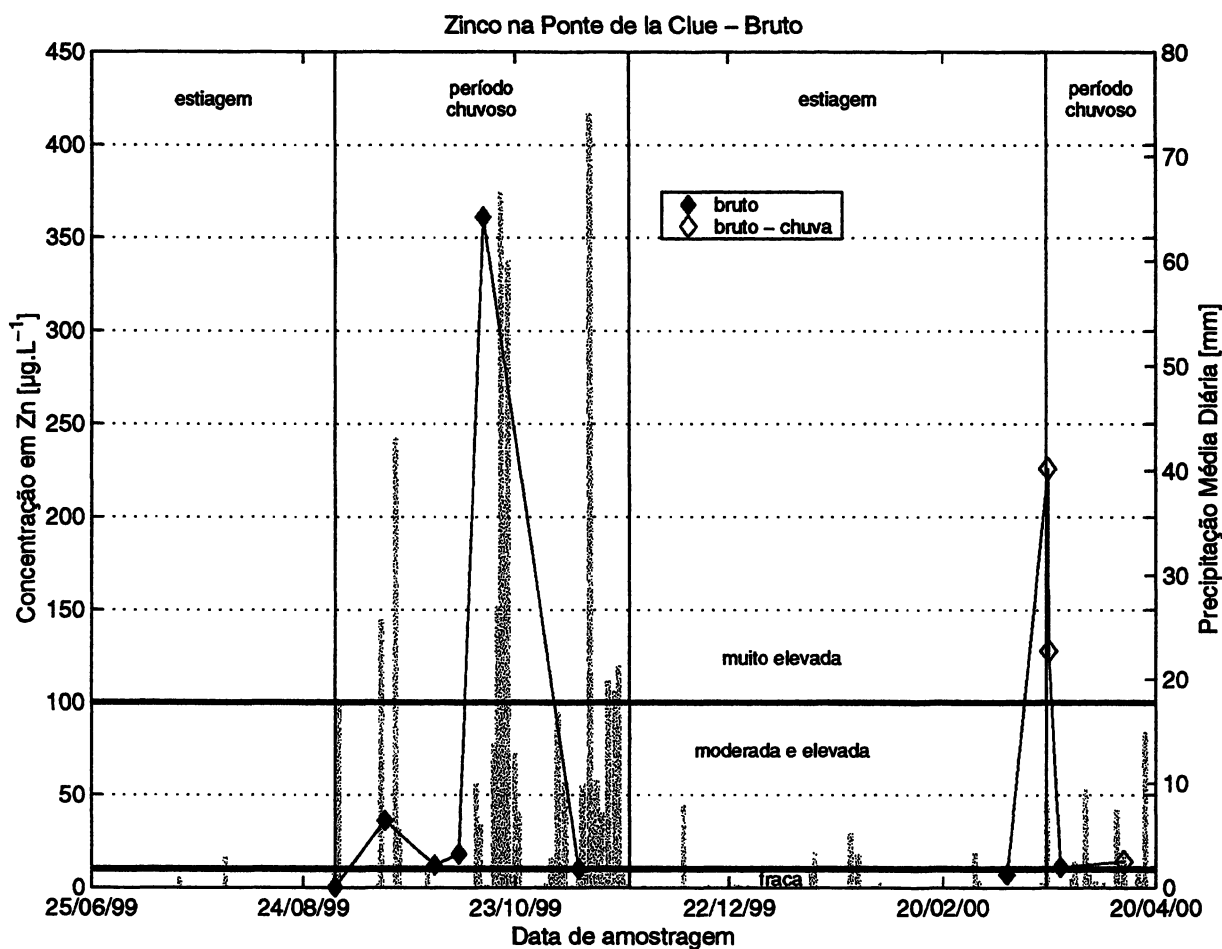


FIGURA 46 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO ZINCO BRUTO NA PONTE DE LA CLUE

Os dias 14/10/99 e 20/03/00 apresentam acréscimos nos teores de zinco mais importantes, com picos de 361 e 226 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente. Estas concentrações são muito mais importantes que as consideradas "muito elevadas" pela RNB-RMC (teores de zinco acima de 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$), mas são discretas comparando-as com os picos de zinco observados na Exutória. No dia 11/04/00, segunda precipitação do segundo período chuvoso, o teor de zinco continuou a pertencer ao intervalo de concentrações correspondentes ao fluxo de base.

Comentário – Assim como na Exutória, os teores de zinco do fluxo de base na Ponte de La Clue são trazidos principalmente pelas águas dos tipos 2 e 3 e os dos dias 14/10/99 e 20/03/00 apresentam altos teores de zinco trazidos pelas águas do tipo 1. Os valores de pico, no entanto, permanecem inferiores aos valores observados na Exutória.

- Fração Particulada e Dissolvida

Nos dias de fluxo de base, os teores de zinco são relativamente baixos, mas com distribuição muito variável, como pode-se observar na Figura 47. Do início das coletas até o dia 07/10/99, os teores correspondentes ao fluxo de base apresentam fração particulada equivalente igual ao zinco total contido na amostra. A partir desta data, a situação se inverte, a fração dissolvida passando a ser igual ao zinco total da amostra. Na Exutória também verifica-se a mesma inversão de distribuição do zinco, a partir da mesma data.

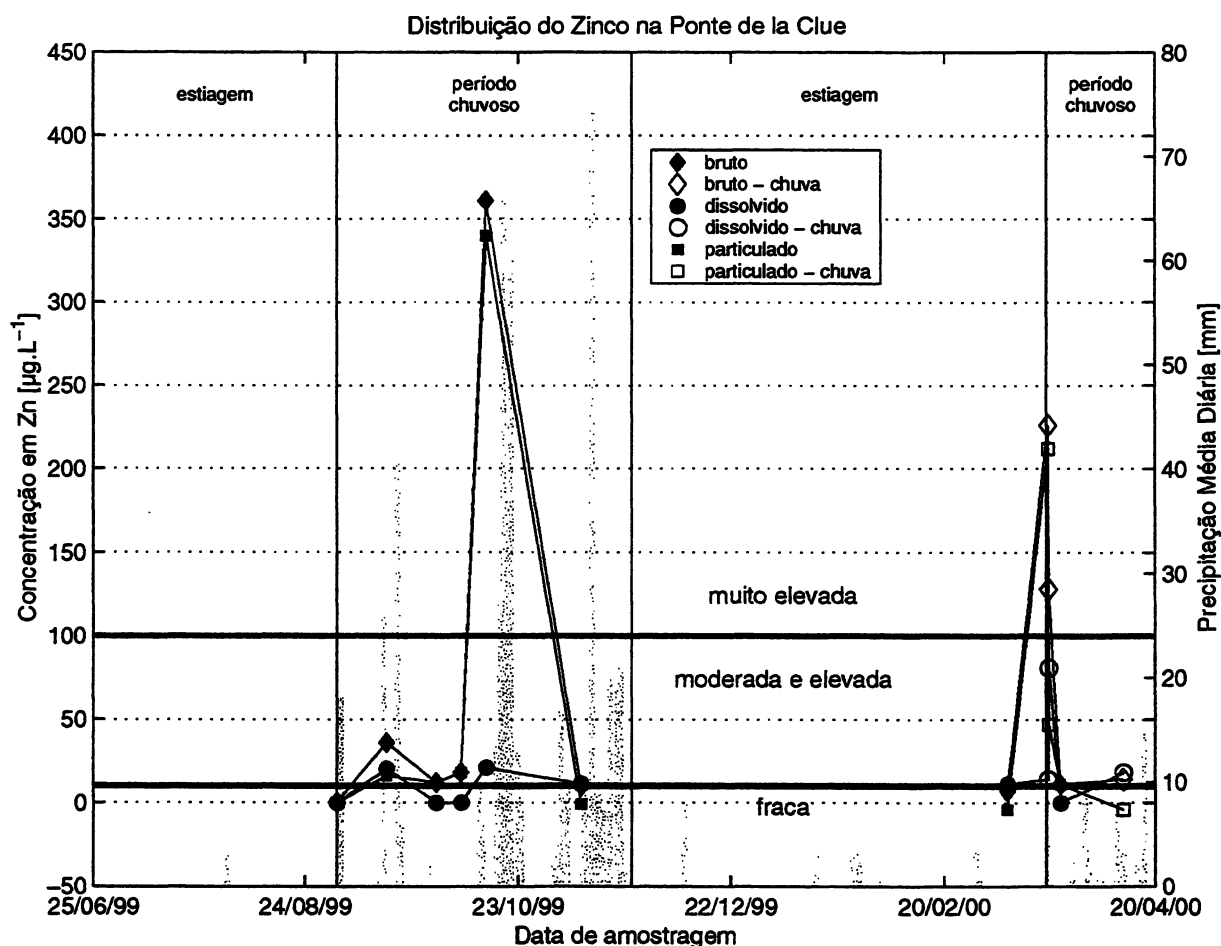


FIGURA 47 - DISTRIBUIÇÃO DO ZINCO NA PONTE DE LA CLUE

Na primeira precipitação, efetuaram-se duas coletas: às 11h00 e às 15h30. A primeira coleta, que representa o pico de concentração de zinco total, apresenta 94% de zinco na fração particulada e a segunda coleta apresenta 37% de zinco na fração particulada, indicando a diluição do zinco nas águas do Eygoutier ao longo do dia.

No dia 14/10/99, dia subsequente a um episódio de chuva, observou-se um alto teor da fração particulada do zinco na Ponte de La Clue, representando 94% do zinco total na amostra, distribuição equivalente à da primeira coleta do dia de chuva, antes da diluição. Os teores suplementares de zinco particulado podem ter vindo tanto da zona industrial quanto da zona agrícola, como explicado anteriormente. No dia 11/04/00, dia de pouca precipitação (3,5mm), o teor de zinco total não aumentou e a distribuição é a mesma das amostras do fluxo de base coletadas a partir do dia 07/10/99.

Comentário – A inversão entre frações particuladas e dissolvidas a partir do dia 07/10/99 pode ser relacionada às chuvas fortes do mês de outubro e novembro, sem que o processo exato seja identificado.

b) Cobre (Cu)

- Bruto

O cobre na Ponte de La Clue tem um comportamento semelhante ao da Exutória, com a diferença que a primeira estiagem na PC apresenta teores de cobre relativamente constantes e, portanto, faz parte também dos teores do fluxo de base, assim como os dias secos, excluindo os dias que sucedem eventos chuvosos. As concentrações do fluxo de base, cujos valores variam entre 0,6 e 4,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$, têm concentração média igual a 2,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$, classificada como "moderada e elevada" (teores entre 1 e 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$), conforme os critérios da RNB-RMC.

No dia 20/03/00, primeira chuva, os teores de zinco aumentaram muito, atingindo um pico de 16,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$, concentração classificada como "muito elevada" (teores de cobre acima de 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$). No dia 11/04/00, segunda chuva, o teor de cobre total não aumentou, seguindo o ritmo das amostras do fluxo de base.

No dia 16/09/99, dia subsequente a um episódio de chuva, o teor de cobre bruto sofreu um acréscimo significativo, como mostra a Figura 48. Entretanto, essa amostra, que apresenta concentração igual a 8,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$, continua a pertencer à mesma classe de concentração que o fluxo de base, isto é, "moderada e elevada", como visto anteriormente.

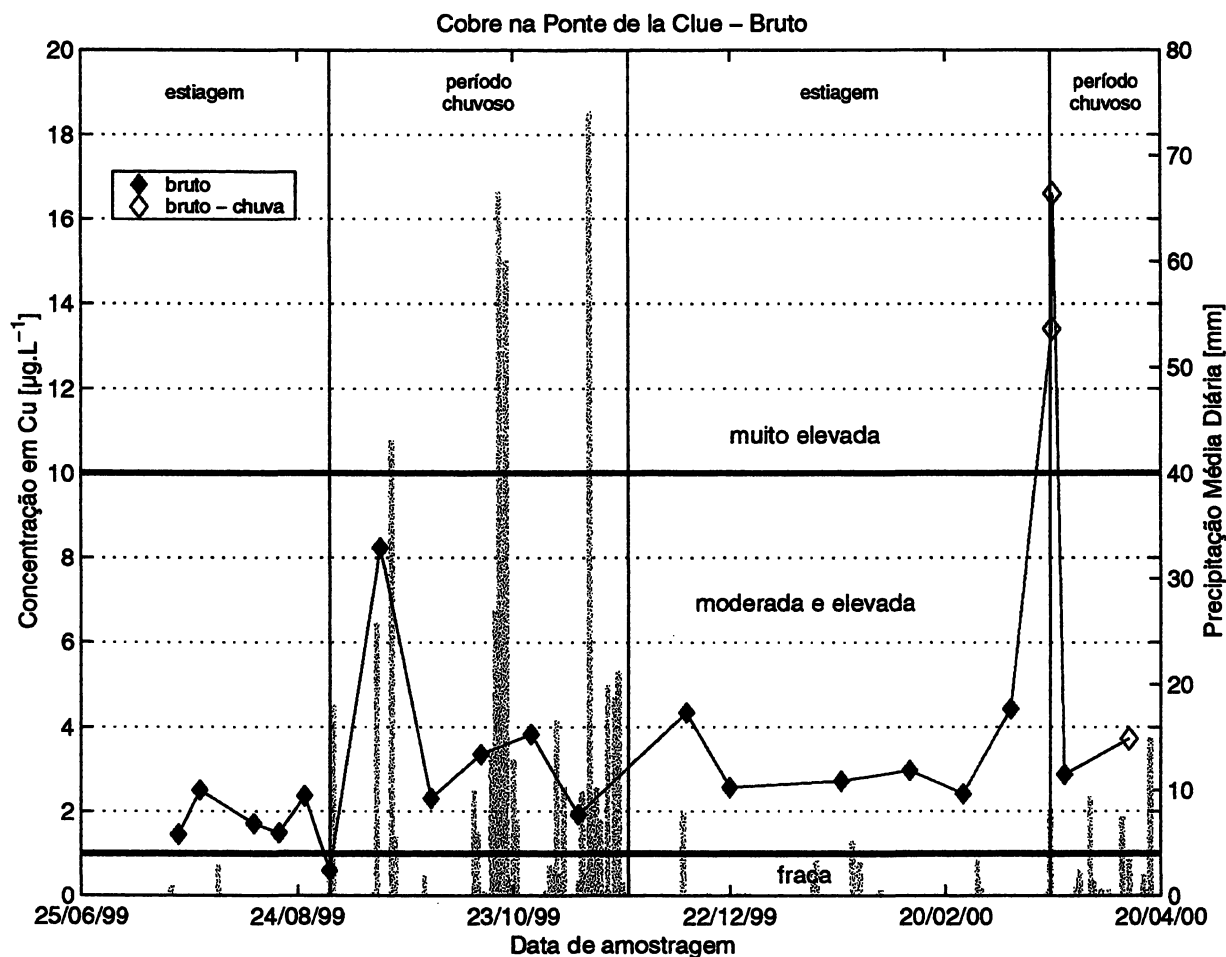
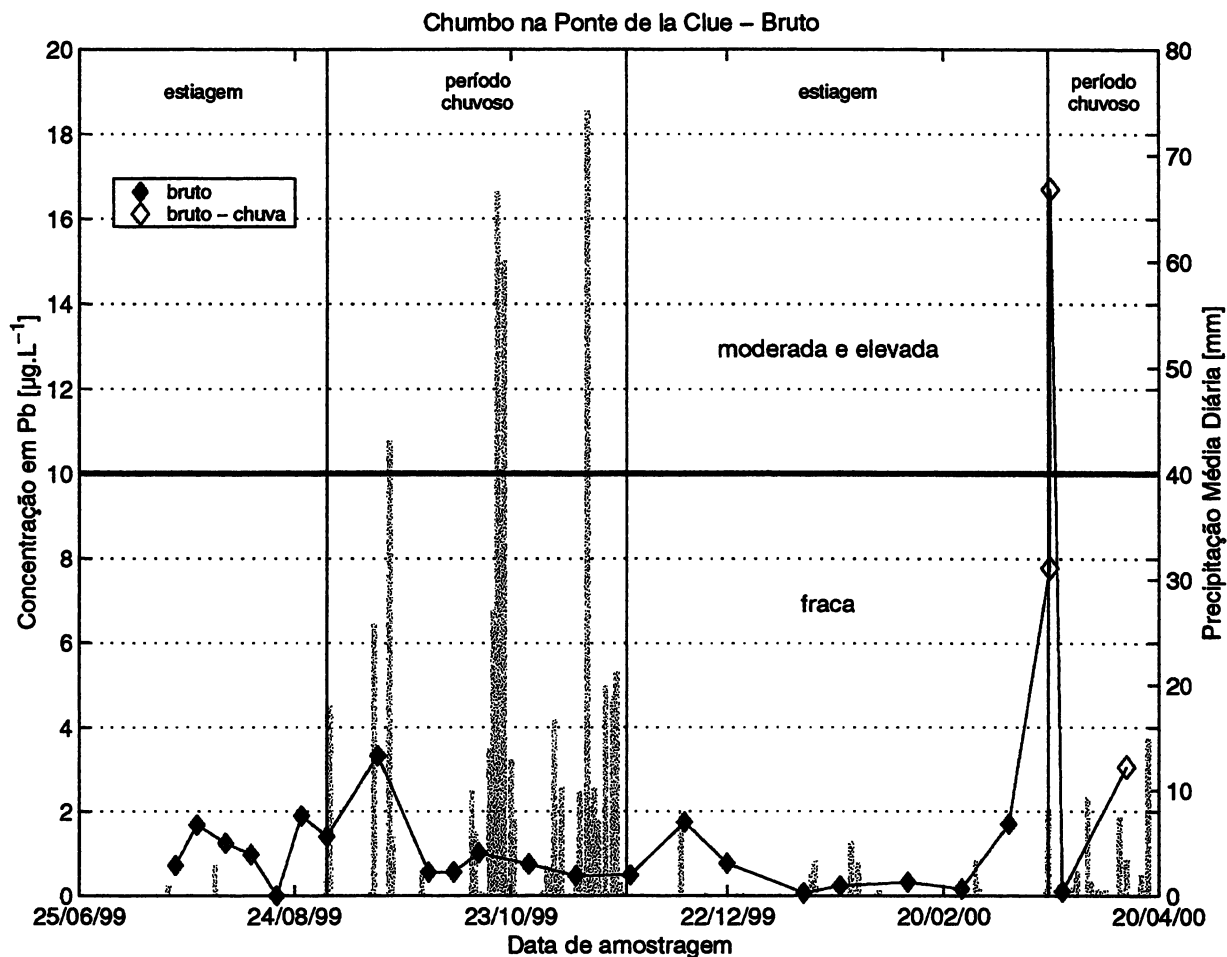


FIGURA 48 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO COBRE BRUTO NA PONTE DE LA CLUE

Comentário – Como para o zinco, os teores de cobre do fluxo de base são formados principalmente por águas dos tipos 2 e 3. O primeiro dia de chuva e o dia 16/09/99, apresentam teores suplementares de cobre trazidos pelas águas do tipo 1. Como no caso do zinco, os teores mais altos também permanecem inferiores aos que foram observados na EX.

- Fração Particulada e Dissolvida

Nos dias secos, como mostra a Figura 49, a distribuição do cobre na amostra é muito variável, sem uma tendência clara. Nestes dias, a fração particulada tem uma contribuição de 0 a 67% do teor de cobre encontrado na amostra. No dia da primeira chuva, a concentração de cobre aumenta e a participação da fração particulada representa aproximadamente 80% do cobre total na amostra. Esta concentração suplementar de cobre particulado pode ter vindo tanto da zona industrial quanto da zona agrícola, como ocorreu para o zinco.



- Fração Particulada e Dissolvida

Nos dias secos, a distribuição do chumbo é variável, como para o cobre, não podendo-se assinalar nenhuma tendência evidente. Nos dias de precipitação, as concentrações de chumbo aumentam e a fração particulada é predominante, representando de 88 a 97% da concentração da fração bruta. Estas concentrações adicionais de chumbo particulado, muito mais importantes na primeira chuva, como pode-se ver na Figura 51, são oriundas sobretudo da zona industrial, como explicado anteriormente.

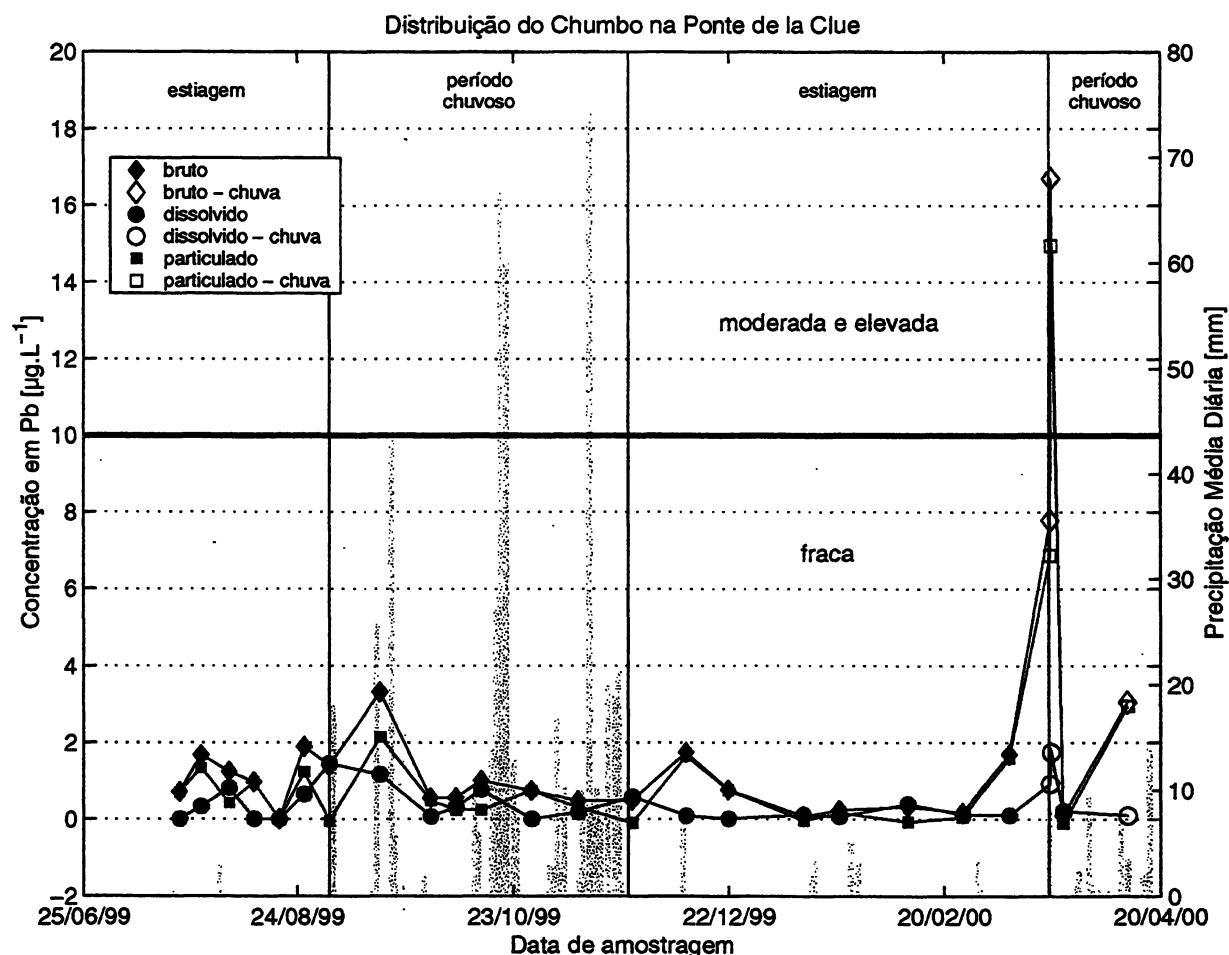


FIGURA 51 - DISTRIBUIÇÃO DO CHUMBO NA PONTE DE LA CLUE

Assim como na Exutória, nos dias 16/09/99 e 14/10/99, dias que sucedem eventos chuvosos, verificaram-se concentrações mais altas que os valores do fluxo de base. No dia 16/09/99 a fração particulada é predominante, como nos dias de precipitação, representando 65% do chumbo total da amostra. No dia 14/10/99, a situação se inverte, como aconteceu no mesmo dia para os outros metais. A fração dissolvida passa a ser predominante representando 76% da concentração total de chumbo na amostra.

Comentário – Idem ao bruto.

1.2.2.2 Nitrato (NO_3^-)

- Bruto

Como mostra a Figura 52, durante a primeira estiagem, as concentrações de nitrato bruto são baixas e constantes, inferiores a $0,7\text{mg.L}^{-1}$. Neste período, a qualidade do Rio Eygoutier neste períodos quanto ao nitrato, neste período, pode ser classificada como "muito boa" pela RNC-RMC (teores de nitrato entre 0 e 2mg.L^{-1}).

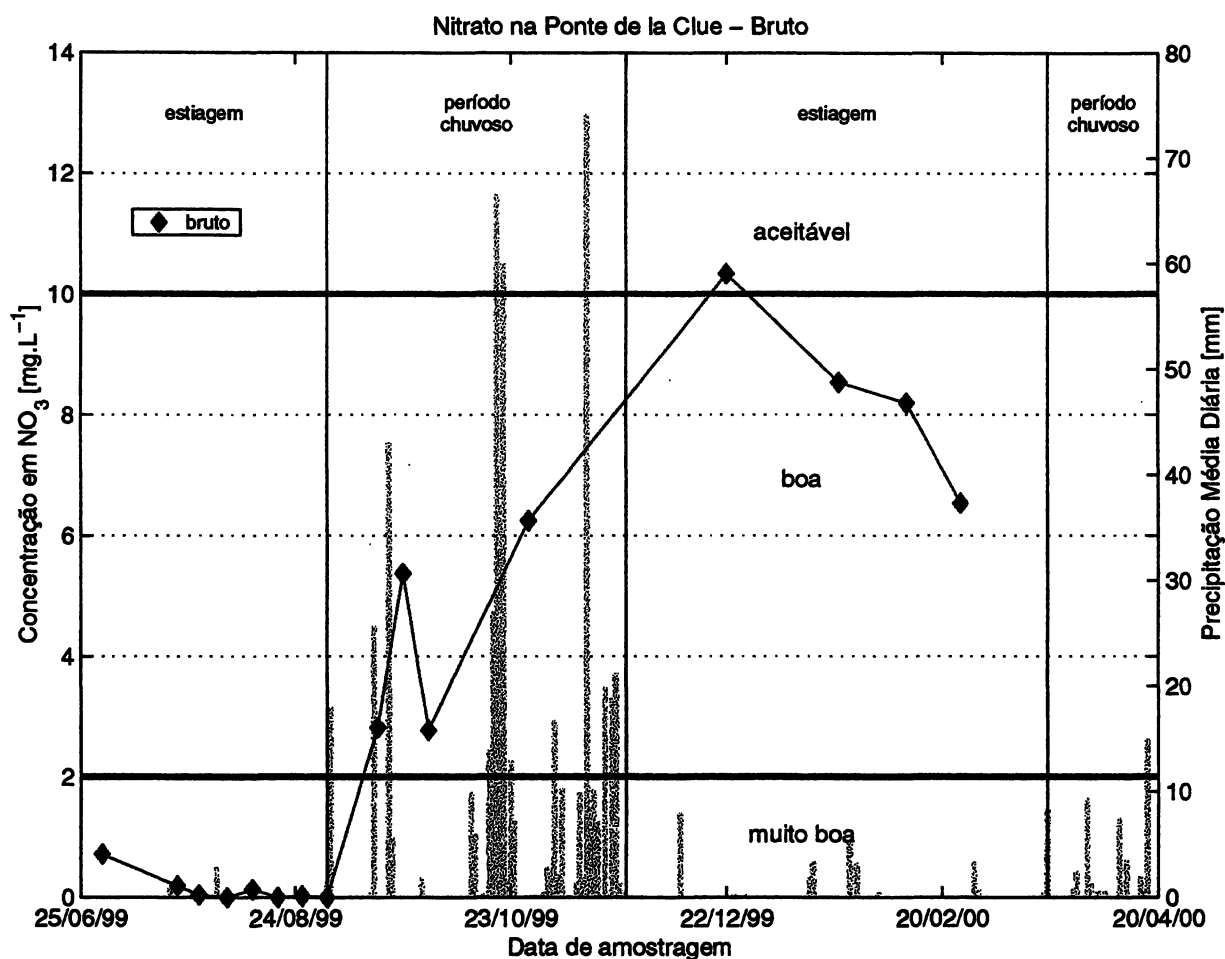


FIGURA 52 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO NITRATO BRUTO NA PONTE DE LA CLUE

No primeiro período chuvoso, os valores são mais elevados, aumentando de $0,0$ a $6,2\text{mg.L}^{-1}$, demonstrando um aumento progressivo, mas com variações importantes ao longo do tempo. Neste período, a classe de qualidade do Eygoutier, quanto ao nitrato, é considerada "boa" pela RNC-RMC (teores de nitrato entre 2 e 10mg.L^{-1}).

No início da segunda estiagem, observou-se um teor de nitrato igual a $10,3\text{mg.L}^{-1}$, classificando a qualidade como "aceitável" (teores de nitrato de 10 a 25mg.L^{-1}). Em seguida, os teores decresceram até $6,5\text{mg.L}^{-1}$, valor enquadrado na classe de qualidade "boa", segundo a RNB-RMC (1998).

Os resultados analíticos do nitrato, no segundo semestre de 1999, revelaram uma classe de qualidade no mínimo "boa" na maioria das coletas, resultados melhores que os da Estação de Qualidade da Água do Rio Gapeau no mesmo período (concentração média de nitrato igual a $16,2\text{mg.L}^{-1}$), que conferiram a este rio uma classe de qualidade "aceitável".

Comentário - Durante a estiagem, assim como na EX, as águas do Rio Eygoutier são do tipo 3, apresentando baixos teores de nitrato. O aumento dos teores de nitrato no período chuvoso, indica uma contaminação do rio, trazida pelas águas do tipo 1 ou 2, que lixiviaram o nitrato acumulado nos solos pelo uso de fertilizantes nitrogenados na zona agrícola da Sub-bacia 1. Este processo é ampliado pelo período de adubação, no fim do inverno e início da primavera. Nas estiagens que seguem os períodos de chuva, o nitrato se acumula novamente nos solos até a vinda de uma precipitação que vai carregá-lo novamente para o leito do rio.

- Fração Particulada e Dissolvida

Na Ponte de La Clue, como na Exutória, a fração dissolvida é praticamente igual ao bruto (Figura 53), o que pode ser explicado pelo método de análise utilizado, a colorimetria, a qual só mede o nitrato livre na amostra. Entretanto, observa-se que somente, 7 das 17 amostras coletadas apresentam uma diferença entre as frações bruta e a dissolvida menor que 5%, que corresponde ao erro do aparelho.

Entre as amostras que apresentam uma diferença não negligenciável, 4 amostras apresentam fração particulada maior que a dissolvida, indicando uma solubilização de uma parcela do nitrato particulado contido na amostra bruta. Nas outras 6 amostras, a fração dissolvida é mais concentrada em nitrato que a bruta, indicando uma contaminação da fração dissolvida. Estas amostras estão concentradas no final da primeira estiagem, onde os teores são baixos, apresentando erros inferiores a $0,3\text{mg.L}^{-1}$, que podem ser desprezados, visto que não influenciam na interpretação geral dos resultados aqui discutida.

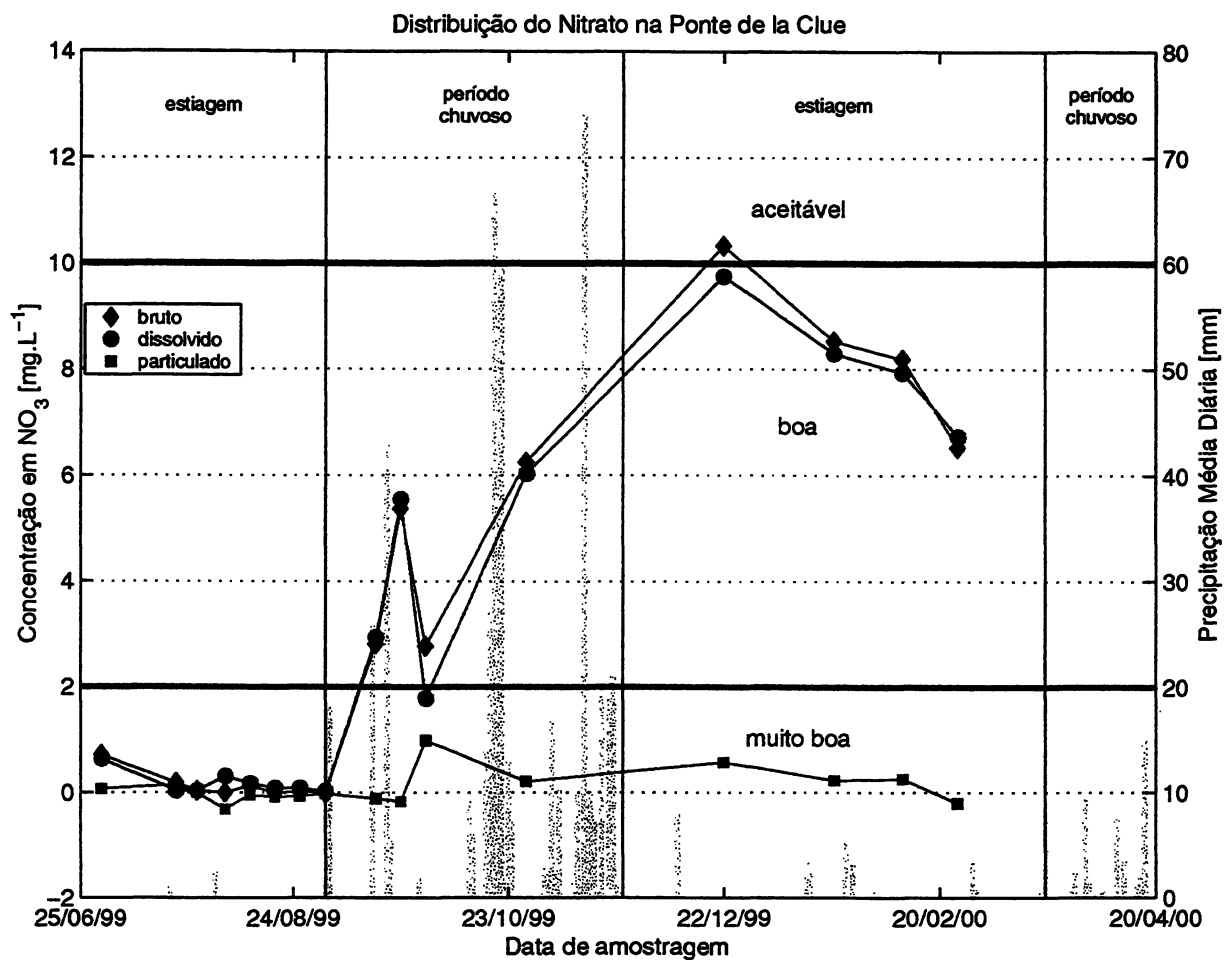


FIGURA 53 - DISTRIBUIÇÃO DO NITRATO NA PONTE DE LA CLUE

Comentário – A origem da fração dissolvida é a mesma do bruto, visto que ela representa praticamente a totalidade do nitrato nas amostras. Os filtros não têm participação no processo de contaminação das frações dissolvidas, como no caso da Exutória. As contaminações aqui também são causadas por erros de manipulação ou ao desenvolvimento de bactérias nitrificantes no período entre a coleta e a análise das amostras. A fração particulada, em todos os períodos, é negligenciável, consideram-se que ela pertence a esta margem de erros.

1.2.2.3 Carbono Orgânico Total (COT)

- Bruto

Na primeira estiagem, os teores de COT aumentam formando dois picos de 24,1 e 18,6mg.L⁻¹ nos dias 05/08/99 e 02/09/99, respectivamente, como mostra a Figura 54.

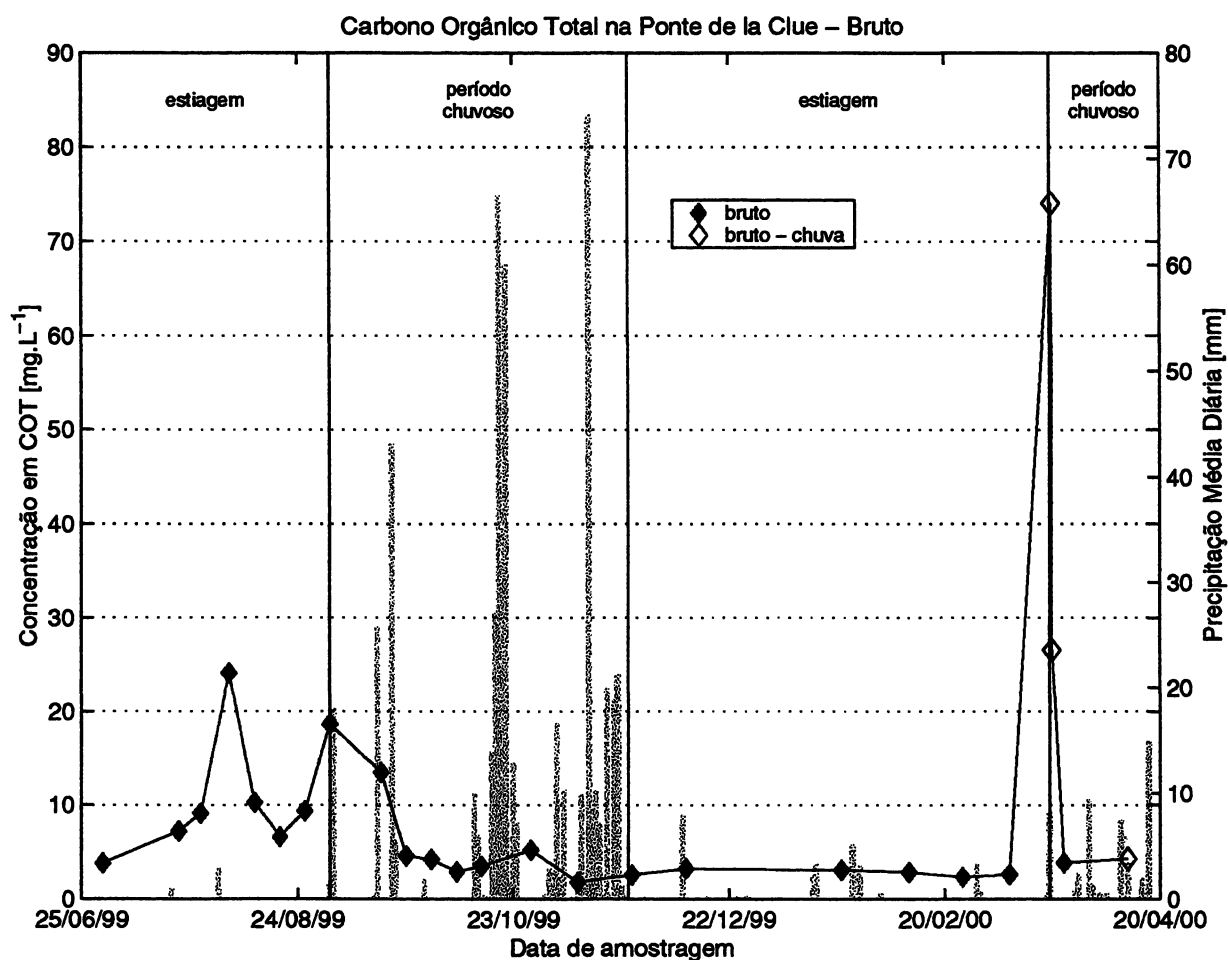


FIGURA 54 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO COT BRUTO NA PONTE DE LA CLUE

Durante o primeiro período chuvoso, os teores diminuem, se estabilizando a partir do dia 16/09/99 (dia que sucede um episódio chuvoso) até o fim do segundo período chuvoso. O fluxo de base que se estabelece têm teores de COT relativamente constantes e baixos, com média de $3,4\text{mg.L}^{-1}$, excluindo apenas os teores obtidos por ocasião da primeira chuva. Na primeira chuva amostrada, os teores de COT são altos, atingindo um pico de $74,1\text{mg.L}^{-1}$.

Comentário – Os teores crescentes na primeira estiagem podem estar relacionados a uma produção autóctona, causada pelo aumento da temperatura e pela insolação excessiva, verificados neste período. As concentrações suplementares observadas durante a primeira chuva são trazidas pelas águas do tipo 1, de toda a Sub-bacia 1.

- Fração Particulada e Dissolvida

Exatamente como ocorreu na EX, na maioria dos casos (14 das 25 amostras analisadas), os teores de COT são mais elevados na fração dissolvida que no bruto (Figura 55). Estes erros são causados provavelmente pela solubilização dos filtros de celulose, que incrementaram a fração dissolvida. Como visto anteriormente, estes erros são desprezíveis na discussão da distribuição do COT nos episódios chuvosos, quando as concentrações são altas.

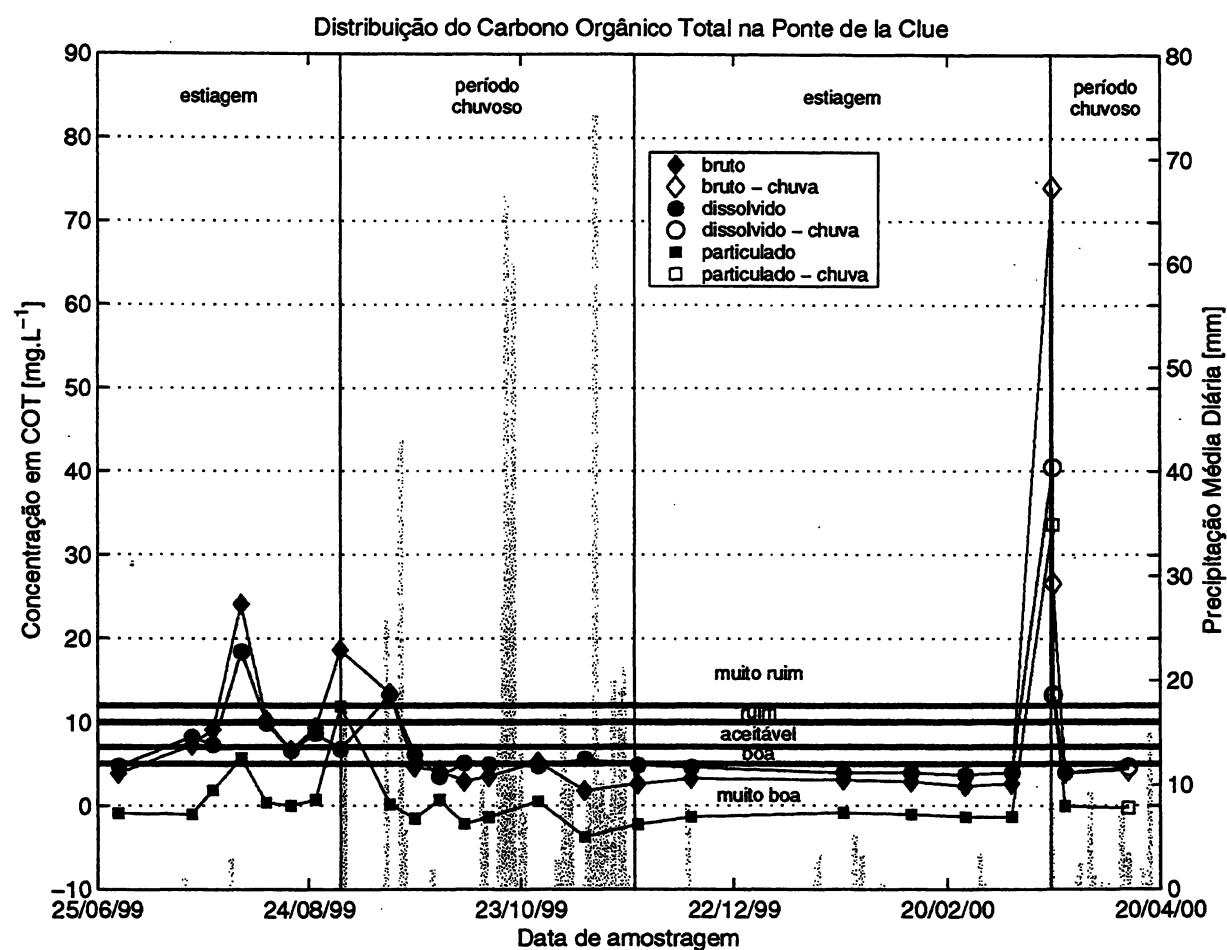


FIGURA 55 - DISTRIBUIÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO NA PONTE DE LA CLUE

Durante a primeira estiagem, os teores de COT na fração dissolvida (COD) variam de 4,7 a 9,9mg.L⁻¹, excluindo o dia 05/08/99, no qual o COD é mais elevado, de 18,4mg.L⁻¹. Neste período, a concentração média em COD é de 7,4mg.L⁻¹, classificando o Rio Eygoutier numa classe de qualidade "aceitável" (teores de COD de 7 a 10mg.L⁻¹), pelos critérios da RNB-RMC. No dia 05/08/99, a carga de COD corresponde a 76% do COT existente na amostra e seu teor é classificado como "muito ruim" (teores de COD acima 12mg.L⁻¹).

No primeiro período chuvoso, os teores decrescem até o dia 23/09/99, quando eles passam a ser relativamente constantes até o final das coletas, formando um fluxo de base com teores de COD variando de 3,5 a 6,1mg.L⁻¹, excetuando-se apenas a primeira dia de chuva amostrado.

A média das concentrações em COD deste fluxo de base é de 4,5mg.L⁻¹, a qual classifica o Rio Eygoutier na classe de qualidade "muito boa" (teores de COD entre 0 e 5mg.L⁻¹). Na primeira chuva amostrada, os teores de COD são altos, atingindo um pico de 40,5mg.L⁻¹ e representando apenas 45% do COT na amostra. Na segunda chuva, os valores seguem o ritmo do fluxo de base, provavelmente porque esta chuva foi mais discreta (3,5mm).

Fazendo-se uma comparação com o Rio Gapeau, considera-se que ao longo do segundo semestre de 1999, a concentração média em COD na Ponte de La Clue é igual a 7,4mg.L⁻¹, superior à concentração média em COD, de 3,0mg.L⁻¹, obtida na Estação de Qualidade da Água do Rio Gapeau a partir de dados mensais, do mesmo período. Na Exutória observa-se uma concentração média de COD de 3,2mg.L⁻¹, nas amostras coletadas no mesmo período.

Comentário - O aumento das concentrações de COT, na primeira chuva, se deve à chegada de águas do tipo 1. A participação da fração particulada neste dia, de 65%, é maior que nos dias correspondentes ao fluxo de base. Esta concentração particulada adicional é essencialmente alóctona, vinda da zona agrícola da Sub-bacia 1 (esterco de animais de criação usados como adubo). A carga suplementar de COD observada nesta primeira chuva pode ser alóctona (zona agrícola) ou autóctona, esta última acentuada pela degradação das algas presentes em excesso no final da segunda estiagem (situação de possível eutrofização).

1.2.2.4 Silício (Si)

- Fração Bruta

Os valores são relativamente constantes e baixos nas duas estiagens e no primeiro período chuvoso, estando compreendidos entre 0,1 e 0,6mg.L⁻¹, como pode-se ver na Figura 56.

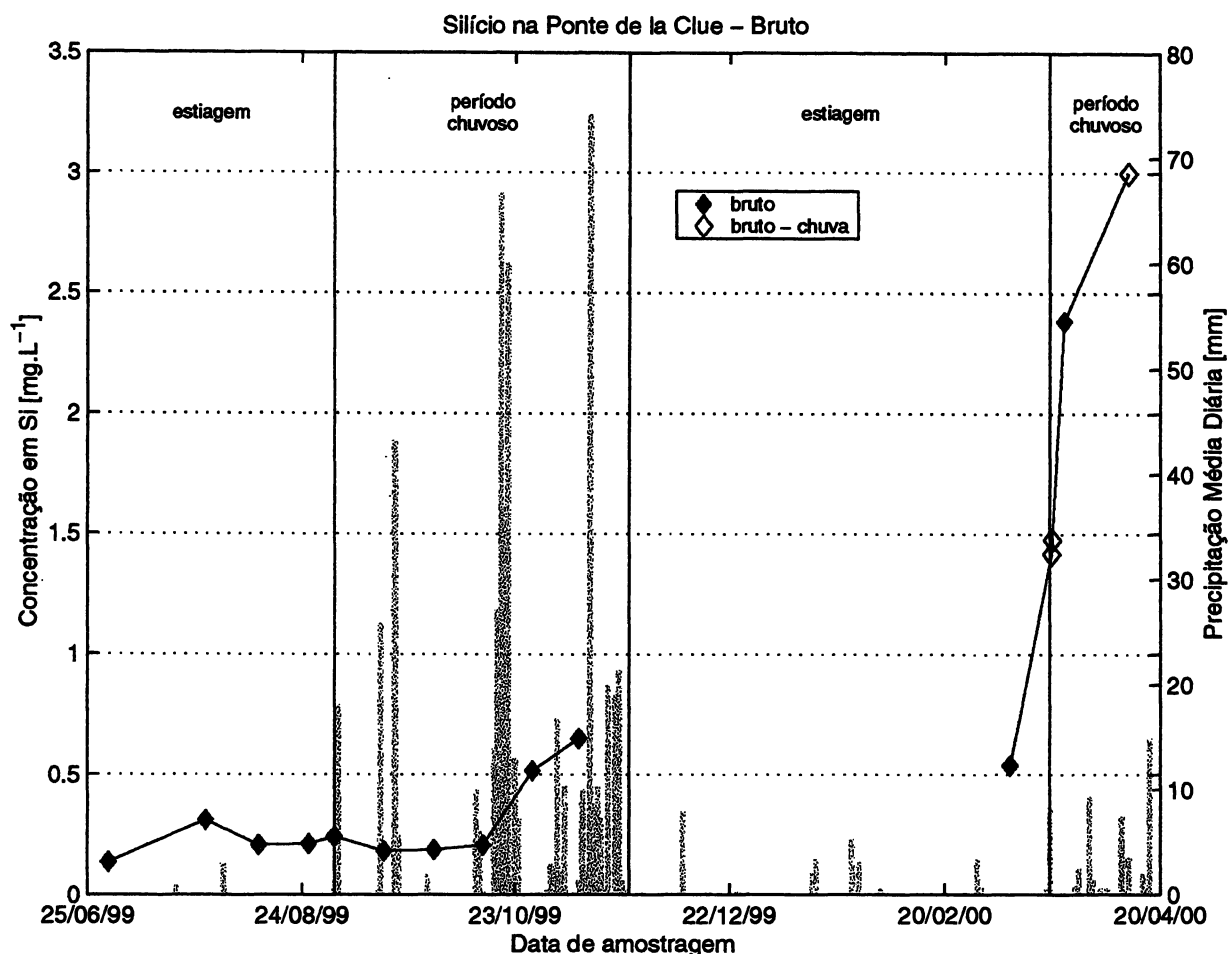


FIGURA 56 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO SILÍCIO BRUTO NA PONTE DE LA CLUE

Como na Exutória, a única amostra analisada na segunda estiagem apresenta teor de silício bruto superior aos das amostras da primeira estiagem, uma vez que a eutrofização provável do rio foi amenizada durante o período chuvoso, como pode-se observar pelos teores crescentes de silício durante este período.

Na Ponte de La Clue, como na Exutória, observa-se um fenômeno visível de eutrofização do rio durante as duas estiagens, que propicia a diminuição do silício dissolvido nas águas. No segundo período chuvoso, as concentrações de silício aumentam progressivamente, atingindo um máximo de $3,0\text{mg.L}^{-1}$ ao final do período de coletas, comportamento semelhante ao da Exutória.

Comentário - As baixas concentrações de silício dissolvido são explicadas pela provável eutrofização do rio. Como no caso da água da Exutória, as concentrações crescentes do silício dissolvido no segundo período chuvoso podem estar relacionadas à auto-depuração do rio e à contribuição dos lençóis profundos (águas do tipo 3) por efeito pistão.

- Fração Particulada e Dissolvida

Do início ao fim das coletas, excluindo a primeira chuva e o dia 24/03/00, influenciado por ela, a fração dissolvida é predominante, representando no mínimo 75% do silício total na amostra (Figura 57). As exceções são os dias 28/07/99 e 10/11/99, onde as concentrações em silício dissolvido acompanham o fluxo de base, enquanto ocorre um aumento da fração particulada de fácil dissolução.

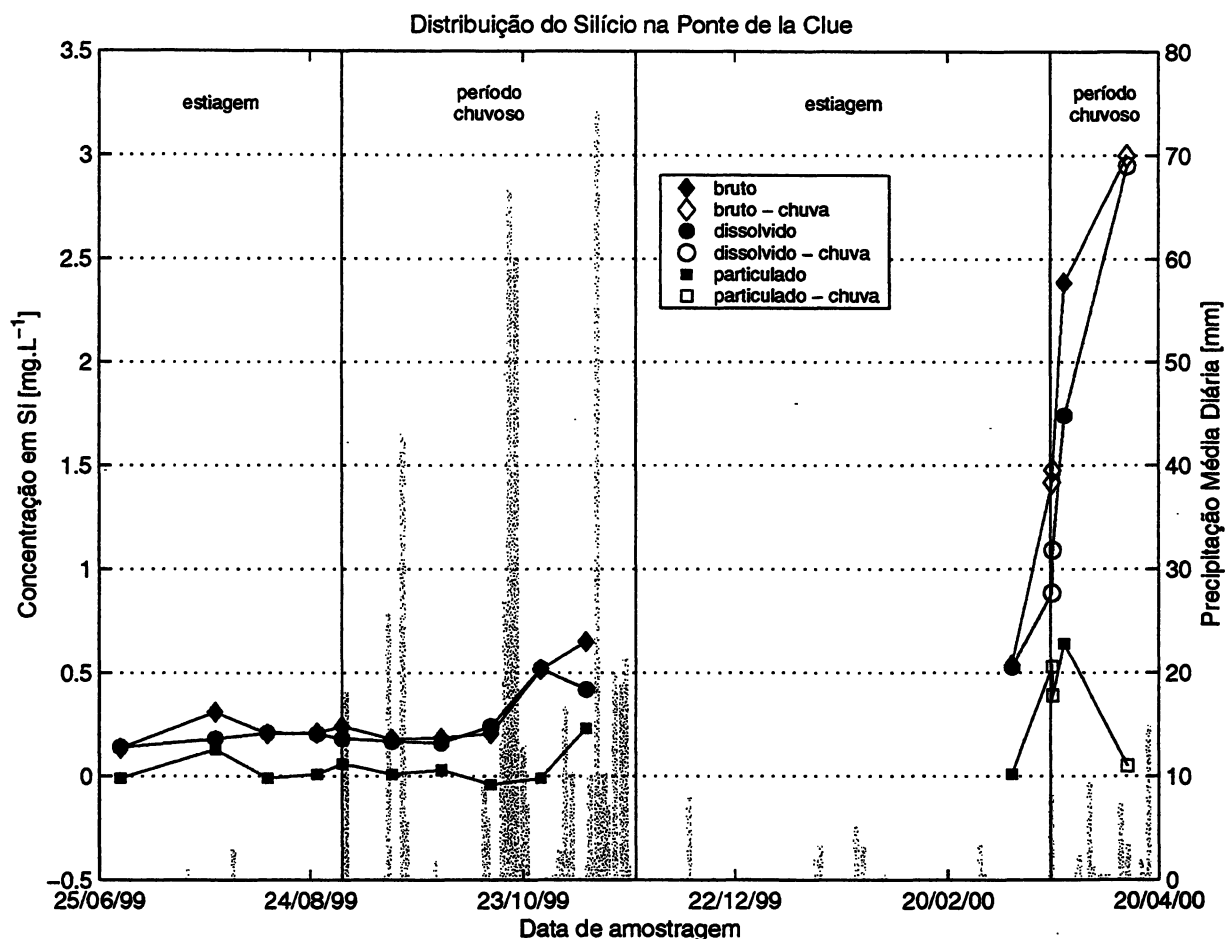


FIGURA 57 - DISTRIBUIÇÃO DO SILÍCIO NA PONTE DE LA CLUE

Nos dias 28/07/99 e 10/11/99, na primeira chuva e no dia 24/03/99, que foi influenciado por ela, o teor suplementar de silício particulado de fácil dissolução representa de 26 a 42% do silício livre contido nas amostras. Este silício particulado de fácil dissolução, presente na amostra bruta, é provavelmente dissolvido por causa da acidificação da amostra a pH igual a 2.

Comentário – No fluxo de base, o teor de silício dissolvido pode ter origem autóctona (degradação de plantas e organismos aquáticos) ou alóctona (águas do tipo 2 e 3). Nos dias 28/07/99 e 10/11/99, na primeira chuva e no dia 24/03/99, os teores suplementares de silício particulado de fácil dissolução são de origem alóctona provável, trazidos por águas do tipo 1.

1.2.2.5 Alumínio (Al)

- Bruto

Os teores de alumínio do início das coletas até o dia 16/09/99 são variáveis, oscilando entre 76 e 299 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Figura 58). Neste período, os teores de alumínio na PC são mais altos e variáveis que na EX. Em seguida, os teores diminuem e se tornam relativamente constantes, como na EX, variando entre 99 e 145 $\mu\text{g.L}^{-1}$, excluindo a primeira precipitação, quando observou-se um pico de 449 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Na segunda chuva, os teores de alumínio não se alteraram em relação àqueles do fluxo de base.

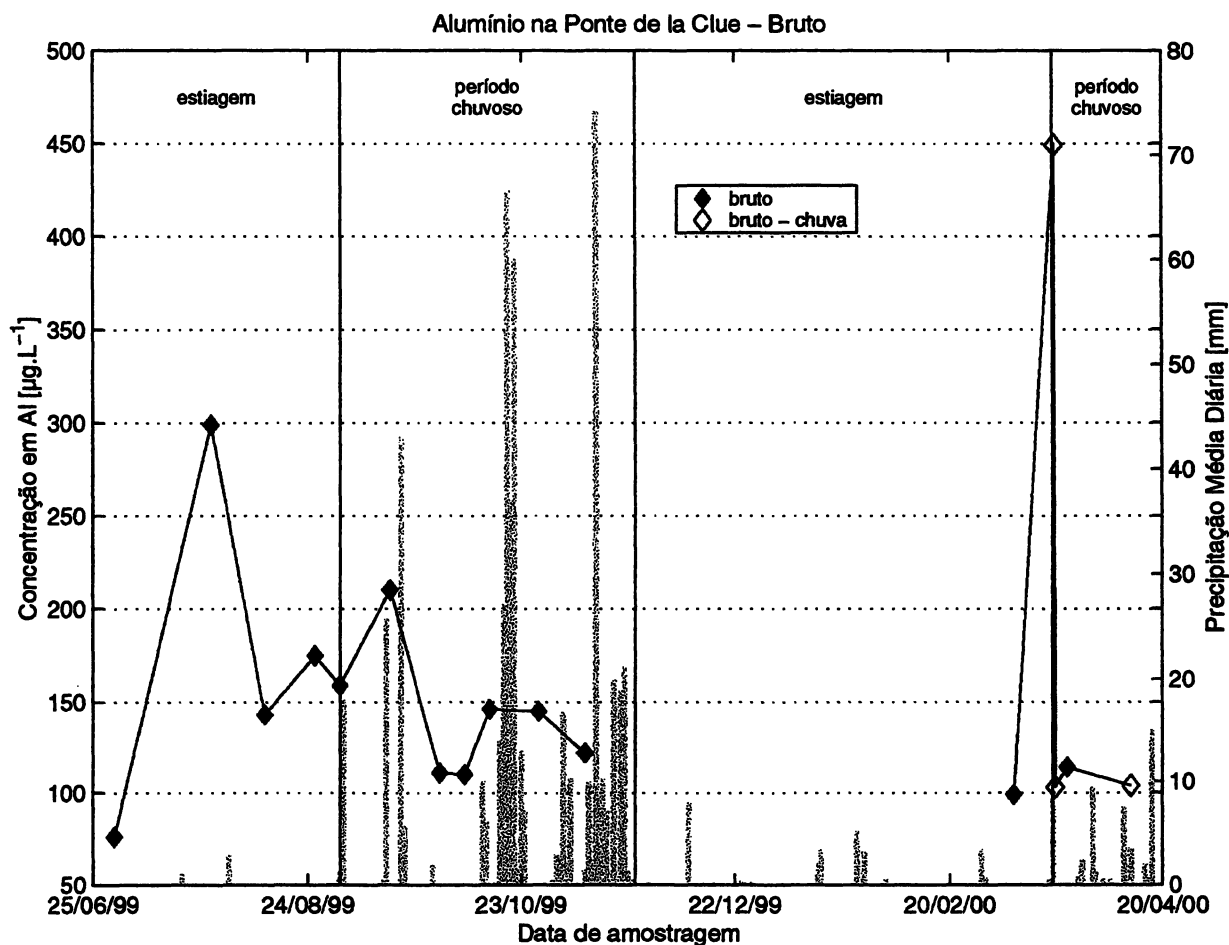


FIGURA 58 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO ALUMÍNIO BRUTO NA PONTE DE LA CLUE

Os teores de alumínio nos dias 16/09/99 e 14/10/99 aumentam, em menor escala, apresentando picos de 114 e 265 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente. A incrementação do alumínio nestes dias, se deve à influência das chuvas dos dias anteriores, considerando-se que a precipitação média diária do dia 15/09/99 é de 25,7mm e a dos dias 12 e 13/10/99 é de 16mm no total.

Comentário – Nos dias secos, os teores de alumínio são trazidos principalmente pelas águas do tipo 2 e 3. Na primeira precipitação, na qual observa-se um alto pico de concentração de alumínio, estes teores suplementares são provenientes de águas do tipo 1.

- Fração Particulada e Dissolvida

Os teores de alumínio dissolvido correspondem, em média, a 75% do valor do bruto (Figura 59), excluindo a primeira precipitação, do dia 20/03/00, quando a quase totalidade da concentração de alumínio está na fração particulada.

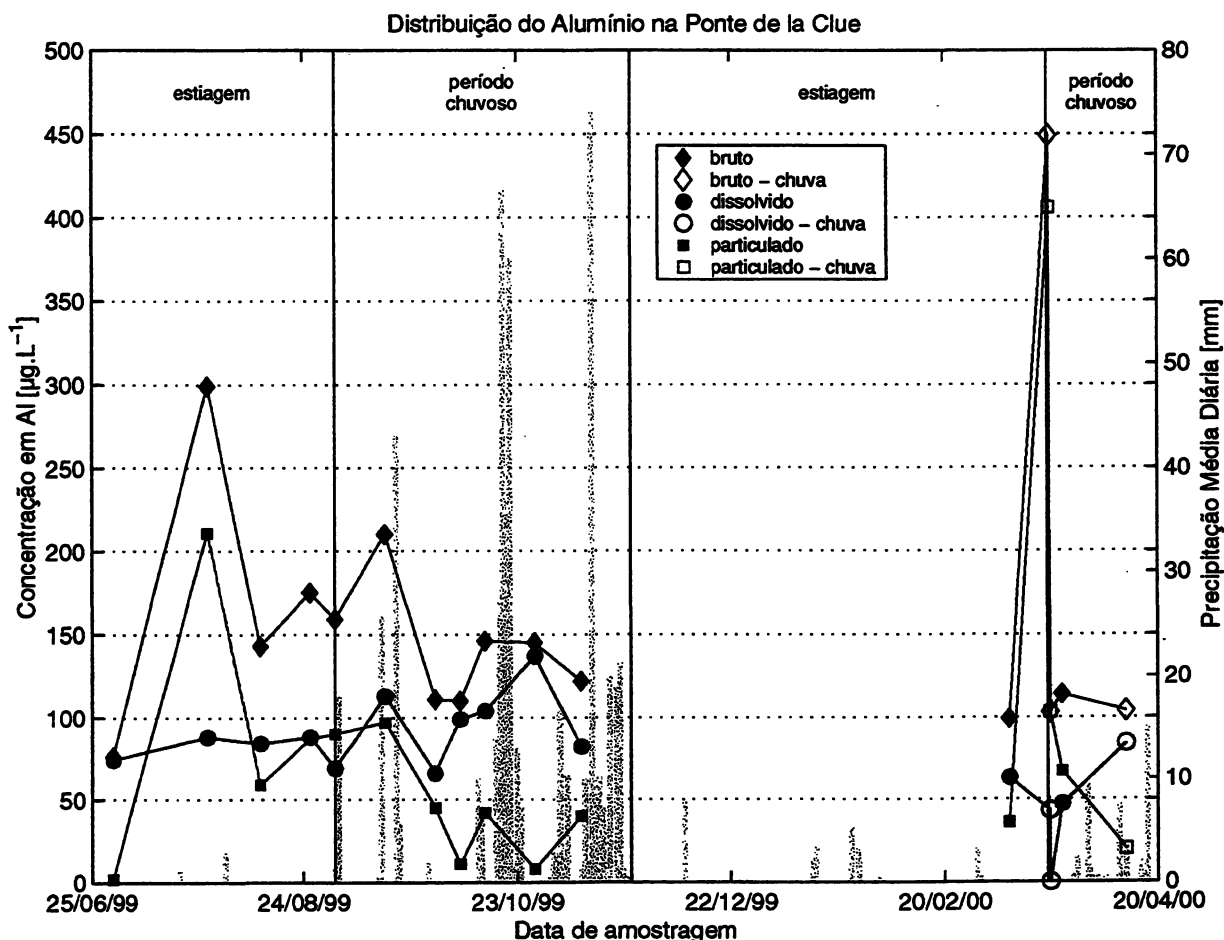


FIGURA 59 - DISTRIBUIÇÃO DO ALUMÍNIO NA PONTE DE LA CLUE

Na segunda precipitação, do dia 11/04/00, não há alteração nem da concentração nem da distribuição do alumínio em relação aos valores obtidos nos dias secos. Isto ocorre porque a primeira chuva é muito mais importante, apresentando precipitação média diária igual a 8,2mm, enquanto que a segunda precipitação, do dia 11/04/00 apresenta precipitação média diária igual a 3,5mm. O COT e os metais pesados também apresentaram a mesma situação de pouca ou nenhuma alteração de teores e distribuição neste evento chuvoso.

Comentário – A distribuição do alumínio na PC é muito variável. Como no caso da Exutória, a origem do alumínio é sobretudo, na fração particulada, devida a águas do tipo 1 que contêm minerais silico-aluminosos, e na fração dissolvida, devida a águas de tipo 2 e 3, com maior tempo de residência nos solos, permitindo um aumento dos teores por dissolução de minerais. Em consequência, é coerente o aumento da razão “Al particulado/Al dissolvido” nas águas, o qual corresponde a chuvas suficientemente fortes para ter um poder erosivo.

1.2.2.6 Ferro (Fe)

- Bruto

O ferro bruto tem uma evolução similar à do alumínio bruto na Ponte de La Clue, com a diferença de apresentar um acréscimo menos importante por ocasião da primeira chuva. Em relação aos teores de ferro observados na Exutória, os teores de ferro na PC são mais variáveis nos dias secos, com acréscimos durante a primeira chuva menores que a metade dos observados na EX.

Os teores de ferro do início das coletas até o dia 16/09/99 são variáveis, oscilando entre 26 e 188 $\mu\text{g.L}^{-1}$, como mostra a Figura 60. A partir desta data os teores diminuem e são menos variáveis, oscilando entre 0 e 101 $\mu\text{g.L}^{-1}$, excluindo a primeira coleta da primeira chuva onde foi observado um pico de 183 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Na segunda chuva os teores de alumínio não se alteram em relação aos teores de ferro correspondentes aos dias secos.

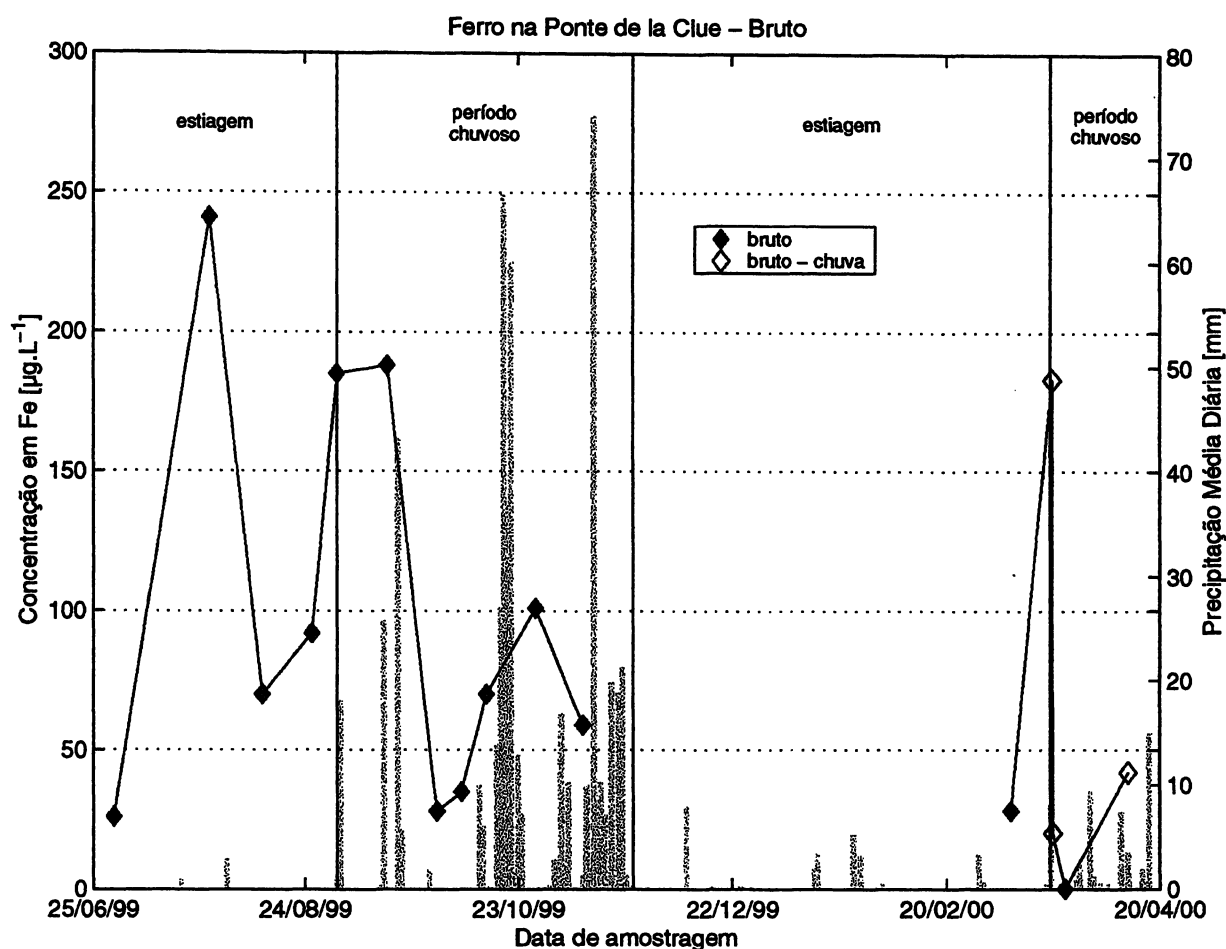


FIGURA 60 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DO FERRO BRUTO NA PONTE DE LA CLUE

Comentário – Apesar dos poucos dados e da variabilidade destes, verifica-se que a concentração na primeira precipitação tem um acréscimo significativo. Este teor suplementar de ferro é trazido principalmente pelas águas do tipo 1.

- Fração Particulada e Dissolvida

Assim como na Exutória, a evolução do ferro se assemelha muito à do alumínio na PC, mas as suas distribuições diferem completamente. Na fração dissolvida da PC, como mostra a Figura 61, os teores de ferro são baixos e representam 9% da fração bruta, em média, excluindo a primeira precipitação, do dia 20/03/00 e o dia 16/09/99, o qual foi influenciado pela chuva do dia precedente.

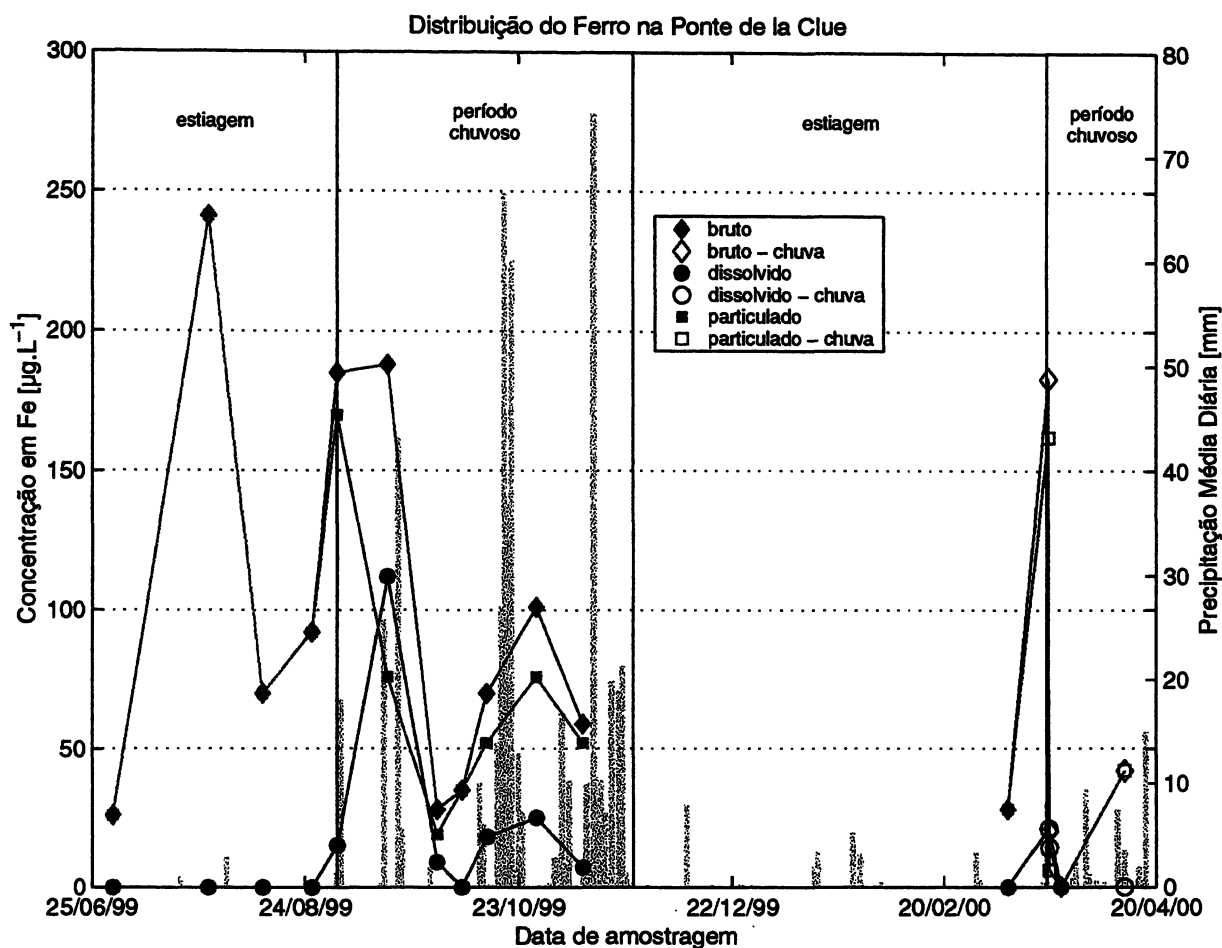


FIGURA 61 - DISTRIBUIÇÃO DO FERRO NA PONTE DE LA CLUE

Na primeira precipitação, a participação do ferro particulado decresceu de 88% a 30% da coleta feita às 11h para a coleta feita às 15h30, mostrando uma progressiva diminuição da concentração da fração particulada nas águas do tipo 1 ou uma contribuição em ferro dissolvido ou ainda uma diluição do ferro ao longo do dia chuvoso. No dia 16/09/99, que sucede um dia de chuva, a participação do ferro particulado é de 40%.

Comentário – Apesar da grande variabilidade dos teores, pode-se afirmar que o acréscimo no teor de ferro na primeira precipitação e no dia 16/09/99 se deve principalmente ao carreamento de partículas de ferro pelas águas do tipo 1. Os teores de ferro particulado encontrados nos intervalos não chuvosos podem ser oriundos de precipitação biológica de ferro Fe^{III} a partir de Fe^{II} trazido pelas águas de tipo 2 e 3.

1.2.3 Comparação entre Resultados da FF e da UFTS

Comparou-se resultados das análises das amostras separadas por Filtração Frontal (FF) com aqueles obtidos a partir das amostras separadas por Ultrafiltração Tangencial Sequencial (UFTS), a fim de se quantificar as diferenças entre os resultados provenientes destes dois métodos de separação.

A FF, como visto anteriormente, separa a amostra em frações particulada ($>0,22\mu\text{m}$) e dissolvida ($<0,22\mu\text{m}$), enquanto que a UFTS faz a separação da amostra em frações particulada ($>0,22\mu\text{m}$), coloidal (entre $0,22\mu\text{m}$ e 5kD) e dissolvida ($<5\text{kD}$). Então, a fração dissolvida da FF é equivalente à soma das frações coloidal e dissolvida da UFTS.

Uma vez que os resultados da UFTS considerados aceitáveis (erro de recuperação e menor que 20% e fator de concentração f menor que 15) não foram numerosos, e portanto não conclusivos, não se discutiram estes valores. Apresenta-se no Anexo G uma comparação dos dois métodos de separação de partículas por critério de tamanho, considerando-se apenas os resultados aceitáveis da UFTS

Na Figura 62, é dado o exemplo da comparação da distribuição do chumbo em duas frações: particulada (P) e dissolvida ou filtrada (F), usando os métodos de separação por FF e por UFTS.

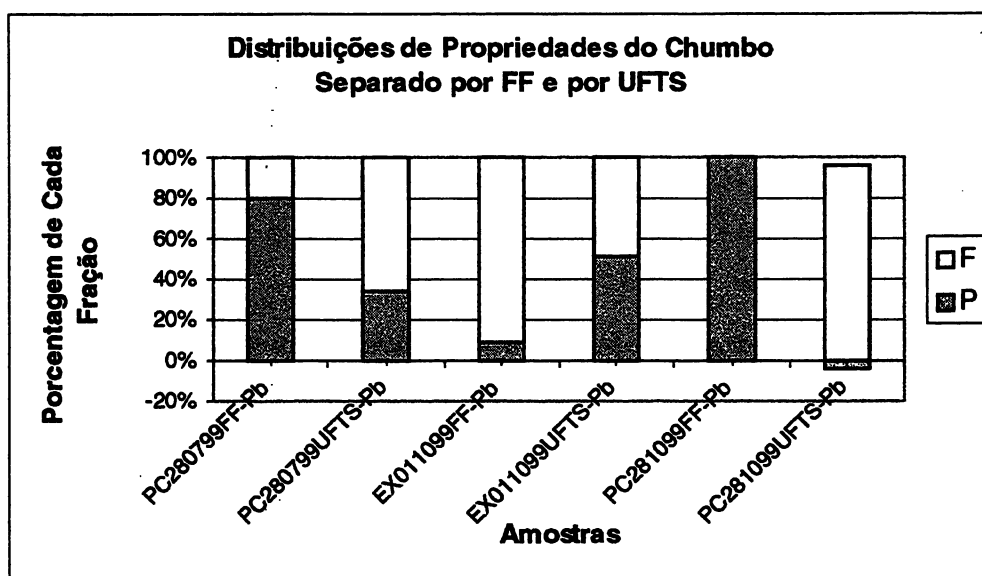


FIGURA 62 – DISTRIBUIÇÕES DE PROPRIEDADES DO CHUMBO POR FF E POR UFTS

Observa-se que os dois métodos, para todos os parâmetros analisados, apesar de partirem das mesmas amostras brutas e serem ambos compostos de filtros com diâmetros de poro igual a $0,22\mu\text{m}$, não chegam a resultados semelhantes, apresentando grandes diferenças de retenção ou de perda de teores. Conclui-se que a técnica de UFTS comporta muitos erros e uma vez que não é possível a utilização dos resultados obtidos, eles são desprezados.

2 CORRELAÇÕES ENTRE OS PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA DO EYGOUTIER

O coeficiente de correlação (ρ) indica o grau de dependência linear de duas variáveis aleatórias (Poss, 2001). O coeficiente de correlação entre duas variáveis aleatórias X e Y é definido por:

$$\rho(X, Y) = \frac{\text{Cov}(XY)}{\sigma(X)\sigma(Y)} \quad (12)$$

se X e Y possuem desvios-padrão $\sigma(X)$ e $\sigma(Y)$ diferentes de zero.

O coeficiente de correlação pode variar de -1 a $+1$, sendo possível, através dele analisar se as duas variáveis aleatórias evoluem numa mesma direção ($\rho > 0$) ou em direções contrárias ($\rho < 0$) ou ainda se elas são completamente independentes uma da outra ($\rho = 0$). Quando o coeficiente de correlação se aproxima de 1 ou -1 , os parâmetros podem ser considerados fortemente correlacionados, sendo considerada uma relação linear perfeita quando o coeficiente de correlação é igual a 1 ou -1 . A correlação entre dois parâmetros não implica em que um seja a causa do outro. Por outro lado, uma forte correlação pode detectar uma verdadeira causa, sem entretanto demonstrá-la.

Neste trabalho, para facilitar a compreensão dos resultados, foram considerados significativos os coeficientes de correlação maiores que o módulo de $0,7$ ($\rho > |0,7|$). As correlações entre os diversos parâmetros são classificadas, arbitrariamente, como segue:

- fracas: $|0,7| < \rho < |0,8|$;
- médias: $|0,8| < \rho < |0,9|$;
- fortes: $\rho > |0,9|$.

Os coeficientes de correlação calculados entre os diversos parâmetros analisados neste trabalho estão apresentados no Anexo H, onde aqueles que são significativos estão assinalados em negrito e estão acompanhados do número de amostras utilizadas no cálculo do coeficiente de correlação entre parênteses. Os coeficientes de correlação significativos estão apresentados nos Quadros 16 a 19.

Calculou-se as correlações para as concentrações positivas dos parâmetros analisados de duas formas. A primeira considera as concentrações de todas as amostras efetuadas (incluindo os dias de precipitação) e a segunda considera as correlações dos dias secos somente (excluindo os dias de precipitação). Assim pôde-se estabelecer a influência das precipitações na correlação entre os diversos parâmetros de qualidade da água.

2.1 CORRELAÇÕES ENTRE OS PARÂMETROS DE QA ANALISADOS EM LABORATÓRIO

O escoamento de poluentes urbanos, em um episódio chuvoso, são introduzidos em um curso d'água em tempos diferentes (Bottero et al., 2000), uma vez que as fontes contaminantes são localizadas em áreas distintas da bacia e que estas podem ser responsáveis pela descarga de diversos poluentes.

Existe igualmente uma defasagem de dissolução dos parâmetros de QA, os quais têm solubilidade diferente. Por este motivo, durante uma precipitação, eles não se encontram sempre na mesma fração (particulada e dissolvida) ao mesmo tempo. O cálculo das correlações para o total das amostra e para os dias secos, considerando o bruto (B) e as frações particulada (P) e dissolvida ou filtrada (F), permite uma melhor interpretação do comportamento de cada parâmetro de QA no fluxo de base e durante as chuvas, levando em conta as diferenças existentes entre os parâmetros, como solubilidade ou outros fatores que controlam os teores.

No Quadro 16 estão apresentados os coeficientes de correlação entre os parâmetros de QA analisados em laboratório que são significativos no bruto ou em uma das duas frações (particulada ou dissolvida), para a PC e para a EX.

QUADRO 16 - CORRELAÇÕES SIGNIFICATIVAS DAS ANÁLISES EM LABORATÓRIO

Parâmetros de Qualidade da Água	Ponto de Coleta – Ponte de La Clue						Ponto de Coleta - Exutória					
	total das amostras			dias secos			total das amostras			dias secos		
	B	P	F	B	P	F	B	P	F	B	P	F
NO ₃ ⁻ x Si			0,95			0,95						
NO ₃ ⁻ x Al								0,72				0,70
NO ₃ ⁻ x Cu											0,74	
COT x Si		0,89										
COT x Fe				0,75								0,78
COT x Al	0,81	0,82					0,74					0,81
COT x Zn		0,91							0,82			
COT x Cu		0,81					0,81	0,83				
COT x Pb							0,75	0,95				
Si x Al								0,74				0,98
Fe x Al	0,77			0,90	0,82					0,81	0,79	
Fe x Cu									0,72			0,83
Fe x Pb										0,77	0,85	
Al x Pb											0,80	
Zn x Cu						0,71						
Zn x Pb			0,75									
Cu x Pb	0,92	0,92			0,71		0,80	0,82				0,86

Observa-se que não existem tendências bem definidas de correlação entre os diversos parâmetros. Os dois pontos de coleta têm poucas correlações em comum, uma vez que apesar de pertencerem à mesma bacia de drenagem, funcionaram independentemente na maior parte do período de coletas, drenando águas de origens diversas, compostas de espécies químicas com características diferentes.

Um estudo estatístico mais aprofundado, como o PCA (Principal Component Analysis), poderia oferecer maiores possibilidades de interpretação destes resultados, porém pode-se interpretar as correlações mais fortes a partir de seus coeficientes de correlação.

2.1.1 Correlação Nitrato/Silício

O nitrato não foi analisado durante dias de precipitação na Ponte de La Clue, portanto a influência das precipitações não pode ser discutida. O nitrato apresenta uma forte correlação com o silício na fração dissolvida ($\rho=0,95$), a qual é a única a ser dosada pelas técnicas de dosagem do nitrato e do silício utilizadas neste trabalho.

Esta correlação corresponde apenas à primeira estiagem e ao primeiro período chuvoso, visto que estes dois parâmetros foram dosados simultaneamente somente nestes dois períodos. A dependência entre estes dois parâmetros explica-se pela produção excessiva de algas durante a primeira estiagem, a qual ocorreu apesar dos baixos teores de nitrato observados, uma vez que outros fatores que favorecem a eutrofização estavam presentes: baixa vazão e grande insolação. Nesta época de seca, o nitrato e o silício foram consumidos pelo excesso de plantas e organismos aquáticos.

No primeiro período chuvoso, a vazão cresceu e amenizou o provável processo de eutrofização instalado durante a primeira estiagem, diminuindo o crescimento de plantas e organismos aquáticos e conseqüentemente diminuindo o consumo de silício e nitrato. Esta correlação não se verifica na Exutória durante a primeira estiagem, uma vez que neste ponto de coleta a água era corrente neste período, não favorecendo o desenvolvimento das algas. Na Ponte de La Clue, as águas tinham velocidade mais baixa durante a primeira estiagem, visto que a comporta situada à jusante estava parcialmente fechada.

2.1.2 Correlação Carbono Orgânico Total/Metais Pesados

A existência de fortes correlações entre o COT e os metais pesados na fração particulada indica a provável existência de compostos orgânicos que apresentam forte afinidade por metais e que se associam a estes formando complexos organo-metálicos, como visto no capítulo II.

Na PC existe uma forte correlação na fração particulada entre o COT e o zinco ($\rho=0,91$) e uma correlação média entre o COT e o cobre ($\rho=0,81$), ambos considerando o total das amostras. Uma vez que não existe correlação entre estes elementos nos dias secos, pode-se concluir que esta correlação se acentua nos episódios de chuva.

O mesmo acontece na EX, onde o COT têm correlações média com o cobre ($\rho=0,83$) e forte com chumbo ($\rho=0,95$) na fração particulada no total de amostras. O COT e o chumbo foram caracterizados pelas análises de MEV na amostra do dia 03/09/99 às 12h30, confirmando a presença importante destes dois elementos na fração sólida da amostra de água do Eygoutier em um episódio de forte chuva.

2.1.3 Correlações Si/Al/Fe

A correlação entre o silício e o alumínio na fração particulada não é conclusiva, visto que o método de análise do silício, a colorimetria, dosa apenas o silício dissolvido. Entretanto as importantes correlações observadas entre a fração particulada do ferro e do alumínio nos dois pontos de coleta nos dias secos, indicam a presença destes dois cátions nas águas do tipo 2 e 3, as quais gerenciam o fluxo de base do rio.

2.1.4 Correlação entre os Metais Pesados

Existem boas correlações entre as frações particuladas do cobre e do chumbo tanto no total das amostras quanto nos dias secos. No total das amostras (incluindo as chuvas), o coeficiente de correlação é igual a 0,92 para a PC e a 0,82 para a EX, indicando a presença destes dois metais preferencialmente nas matérias em suspensão em ocasiões de chuvas, existindo então uma correlação indireta entre estes dois metais.

Nos dias secos, o coeficiente de correlação entre Cu e Pb é igual a 0,71 na PC e a 0,86 na EX, evidenciando as diferenças de tendência de correlação entre os dois pontos de coleta, as quais são devidas às diferenças nas características das áreas drenadas e possíveis fontes poluidoras. As poucas dosagens de zinco efetuadas durante o período de coletas podem explicar a sua fraca correlação com os outros metais pesados (cobre e chumbo).

2.2 CORRELAÇÕES ENTRE OS PARÂMETROS DE QA ANALISADOS "IN SITU"

O Quadro 17 apresenta os coeficientes de correlação entre os parâmetros de QA analisados "in situ" que são significativos no total das amostras coletadas ou nos dias secos na Ponte de La Clue e na Exutória.

QUADRO 17 - CORRELAÇÕES SIGNIFICATIVAS DAS ANÁLISES "IN SITU"

Parâmetros de Qualidade da Água	Ponte de La Clue - Bruto		Exutória - Bruto	
	total de amostras	dias secos	total de amostras	dias secos
K x T		-0,71		
KxSal	0,83	0,83	0,88	0,84
KxTDS	1,00	1,00	1,00	1,00
KxTUR			-0,70	
KxSS			-0,78	
KxTS	0,97	0,97	1,00	1,00
T x TDS	-0,71	-0,71		
TxO ₂	-0,74	-0,74	-0,77	-0,79
SalxTDS	0,83	0,83	0,87	0,83
SalxSS				-0,76
SalxTS	0,77	0,77	0,88	0,83
TDSxTUR			-0,81	
TDSxSS			-0,78	
TDSxTS	0,97	0,97	1,00	1,00
pHxO ₂			0,77	0,80
TURxSS	0,97	0,97	0,99	
TURxTS			-0,77	
O ₂ xS	0,94	0,94	0,93	0,92
SSxTS			-0,74	

Na PC e na EX observam-se fortes correlações entre K, TDS e TS, o que é natural uma vez que K e TDS são indicadores da quantidade de íons livres na água e TS é calculado a partir da soma de TDS e SS, sendo este último desprezível nos dias secos e com um discreto acréscimo nos dias de precipitação. A salinidade (Sal) também deveria ter uma forte correlação com estes parâmetros, mas como o condutivímetro utilizado tem uma precisão muito baixa para esta medida, não pôde-se interpretar estes resultados estatisticamente.

A correlação negativa entre a temperatura (T) e o oxigênio dissolvido (OD ou O₂) pode ser relacionada ao desenvolvimento das espécies biológicas, pois devido às altas temperaturas do rio, entre outros fatores, elas crescem excessivamente e consomem o OD nas águas. As fortes correlações entre os sólidos suspensos e a turbidez são coerentes, visto que o primeiro é a causa do segundo parâmetro.

2.3 CORRELAÇÕES - PARÂMETROS DE QA ANALISADOS EM LABORATÓRIO E "IN SITU"

Os Quadros 18 e 19 apresentam os coeficientes de correlação entre os parâmetros de QA analisados em laboratório e "in situ" que são significativos no total das amostras coletadas ou nos dias secos na Ponte de La Clue e na Exutória, respectivamente.

QUADRO 18 - CORRELAÇÕES SIGNIFICATIVAS - LABORATÓRIO X "IN SITU" NA PC

Parâmetros de Qualidade da Água	Ponte de La Clue - Bruto		Parâmetros de Qualidade da Água	Ponte de La Clue - Bruto	
	total de amostras	dias secos		total de amostras	dias secos
NO ₃ x T	-0,85	-0,85	Zn x S	0,91	
COT x TUR		0,93	Cu x S	0,77	
COT x S	0,85		Cu x TS	-0,74	-0,74
Fe x TUR		0,76	Pb x K	-0,80	
Fe x S	0,73		Pb x S	0,70	
Al x S	0,93		Pb x TS	-0,76	-0,76

QUADRO 19- CORRELAÇÕES SIGNIFICATIVAS - LABORATÓRIO X "IN SITU" NA EX

Parâmetros de Qualidade da Água	Exutória - Bruto		Parâmetros de Qualidade da Água	Exutória - Bruto	
	total de amostras	dias secos		total de amostras	dias secos
COT x K	-0,82		Al x TDS	-0,72	
COT x TDS	-0,81		Al x TUR	0,94	
COT x pH			Al x SS	0,89	
COT x TUR	0,92		Zn x TUR	0,73	
COT x SS	0,79		Zn x S	-0,75	
COT x TS	-0,78		Cu x TUR	0,72	
Si x T	-0,71	-0,70	Pb x Sal		-0,70
Si x pH	0,76	0,70	Pb x TDS	-0,74	
Fe x TDS	-0,78		Pb x TUR	0,70	
Fe x SS	0,96		Pb x SS	0,84	
Fe x TS	-0,74		Pb x TS	-0,71	

A correlação negativa entre o nitrato e a temperatura é relacionada à produção primária, assim como a correlação negativa entre o oxigênio e a temperatura discutido anteriormente, visto que tanto o nitrato quanto o oxigênio contido nas águas são consumidos pelas espécies biológicas.

As outras correlações positivas e negativas envolvendo o COT, o ferro, o alumínio e os metais pesados, são relacionadas aos altos picos de concentração destes elementos nos episódios de chuva.

3 FLUXOS DE CONTAMINANTES ATINGINDO A EXUTÓRIA DO RIO EYGOUTIER

A partir das vazões estimadas pela fórmula de Manning durante a primeira estiagem, apresentadas no capítulo III, e das concentrações brutas dos contaminantes dosadas em laboratório, pôde-se calcular, para este período, o fluxo de contaminantes brutos levados pelo Rio Eygoutier à Baía de Toulon.

Os fluxos dos contaminantes estudados neste trabalho, ou seja: nitrato, carbono orgânico, zinco, cobre e chumbo, estão apresentados no Anexo I. A estes valores adicionou-se as vazões (fórmula de Manning) e os fluxos calculados por Lamorte (2000) no mesmo local, de 09/03/00 a 11/04/00, período no qual foi efetuada uma campanha de amostragem durante um episódio chuvoso (assinalada em negrito no Anexo I).

Lamorte analisou os mesmos contaminantes nos mesmos pontos de coleta, com exceção do nitrato, como visto anteriormente. Estes dois períodos evidenciam a diferença nos fluxos de contaminantes que atingem a Baía de Toulon em situações de estiagem (possível eutrofização e baixas vazões) e períodos de fortes precipitações que as seguem (altas vazões e lixiviação dos poluentes acumulados nos solos).

Observa-se, na Figura 63, que o carbono orgânico total tem valores baixos durante a primeira estiagem (pico de $1,85\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$), assim como o nitrato (pico de $2,98\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$). No segundo período chuvoso, observou-se um aumento significativo do fluxo de carbono orgânico total, atingindo um pico de $815,6\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ no momento de vazão máxima. O fluxo do nitrato não foi calculado por Lamorte (2000) no segundo período chuvoso, uma vez que em seu trabalho o nitrato não foi dosado.

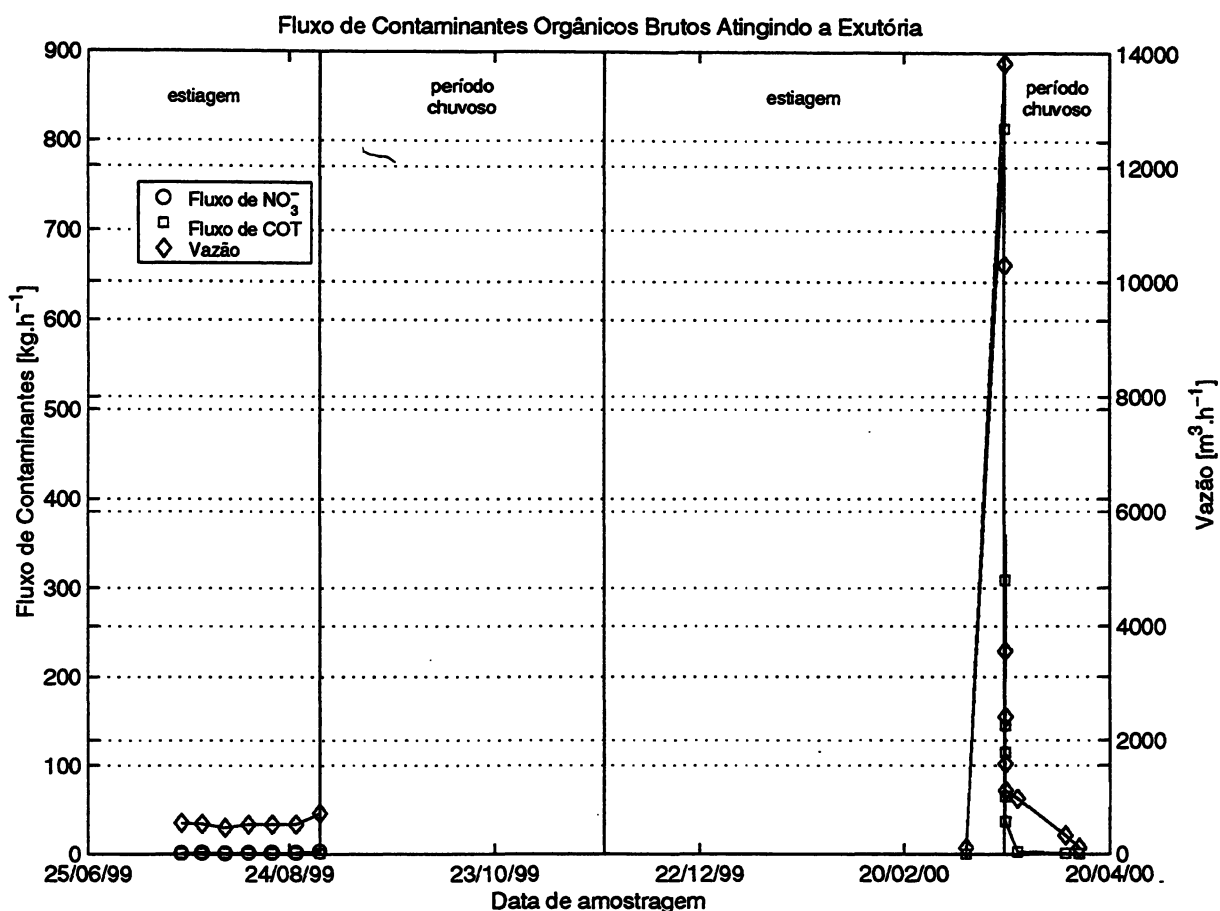


FIGURA 63 - FLUXOS DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS ATINGINDO A EXUTÓRIA

A Figura 64 mostra o fluxo de metais pesados (Zn, Cu e Pb) chegando na Exutória. Observa-se que, durante a primeira estiagem, estes três contaminantes têm valores relativamente baixos, com picos inferiores a $7,84\text{g.h}^{-1}$ (Zn), $9,23\text{g.h}^{-1}$ (Cu) e $1,65\text{g.h}^{-1}$ (Pb). No segundo período chuvoso, observou-se acréscimos muito importantes nos fluxos dos metais pesados, os quais atingiram picos de $11418,62\text{g.h}^{-1}$ (Zn), $563,33\text{g.h}^{-1}$ (Cu), $1848,27\text{g.h}^{-1}$ (Pb), no momento de vazão máxima.

Observa-se que os metais pesados, apresentam fluxos elevados atingindo a Exutória por ocasião de fortes precipitações que seguem severas estiagens. Neste trabalho foram apresentados os fluxos correspondentes ao período seco de maio a setembro de 1999, como visto no capítulo III, na qual a precipitação média foi de $1,4\text{mm.mês}^{-1}$. Foram adicionados a estes dados aqueles obtidos por Lamorte no período medianamente chuvoso de março e abril (segundo período chuvoso), quando a precipitação média foi de $37,6\text{mm.mês}^{-1}$.

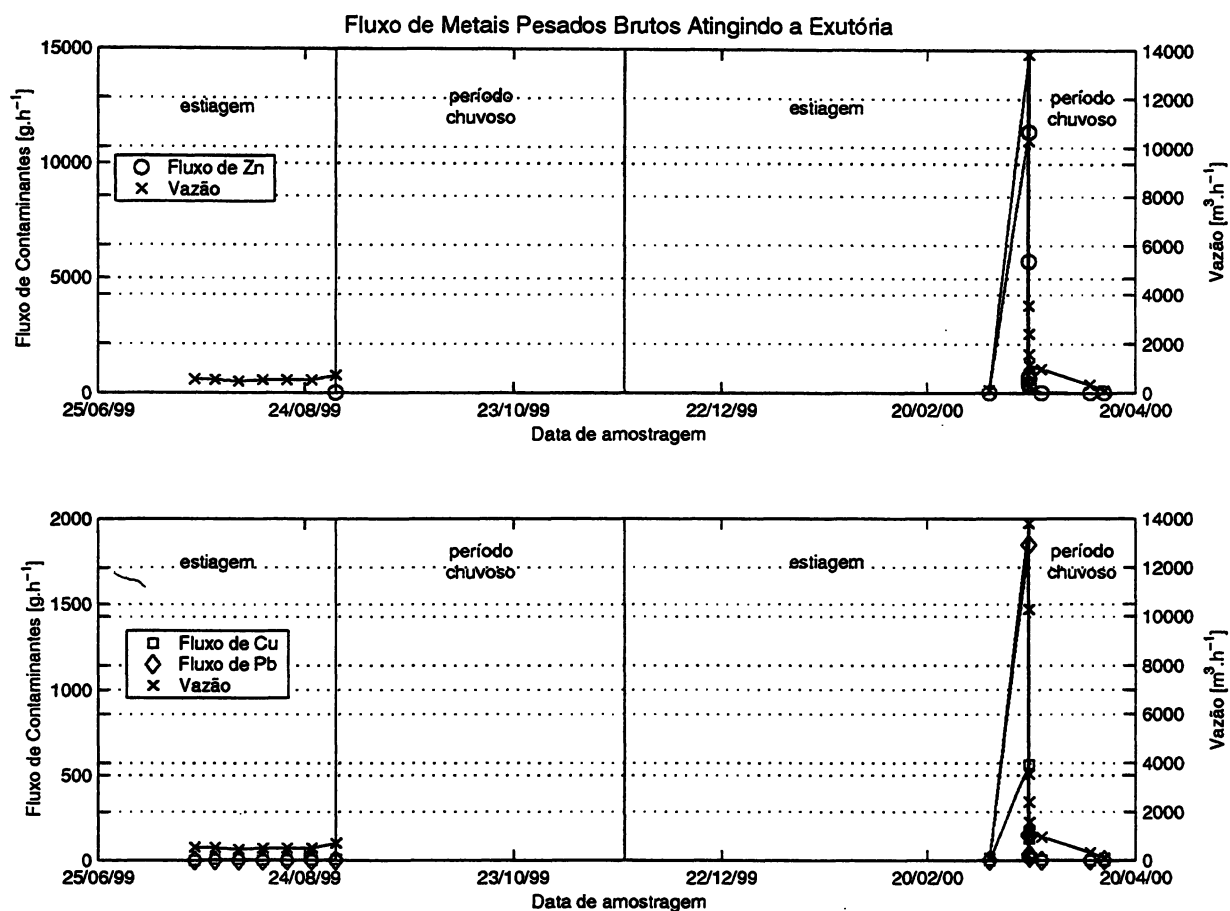


FIGURA 64- FLUXOS DE METAIS PESADOS ATINGINDO A EXUTÓRIA

Seria interessante desenvolver um modelo hidrológico adaptado à região, o qual permitisse o cálculo das vazões diárias do Rio Eygoutier na sua Exutória, possibilitando o cálculo do fluxo dos contaminantes analisados neste trabalho no período chuvoso mais intenso, de setembro a novembro (primeiro período chuvoso), quando a precipitação média na Bacia do Rio Eygoutier foi de $182,74\text{mm}\cdot\text{mês}^{-1}$ e quando o zinco apresentou seu pico máximo de concentração.

VI CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O trabalho desenvolvido ao longo desta dissertação permitiu caracterizar e quantificar nos períodos chuvosos e de estiagens e em episódios chuvosos excepcionais, o transporte de diversas espécies químicas de natureza mineral (Si, Al e Fe) e orgânica (NO_3^- e COT), além de metais pesados (Zn, Cu e Pb) do continente ao mar, através de um pequeno rio costeiro da zona mediterrânea francesa, o Rio Eygoutier, cuja exutória se situa na Baía de Toulon.

A Bacia do Rio Eygoutier drena zonas florestais, urbanas, agrícolas e industriais, recebendo cargas de poluentes potenciais diversas de cada uma delas. Os resultados obtidos evidenciaram um funcionamento de base com teores relativamente baixos de poluentes nas águas do Eygoutier. Por outro lado, por ocasião das fortes precipitações que freqüentemente sucedem as severas estiagens típicas da região, contaminantes como o COT, Zn, Cu e Pb podem atingir picos de concentração muito elevados, trazidos para o leito do rio através do escoamento superficial abundante na zona urbana de Toulon, o qual carrega os poluentes principalmente na forma de partículas acumuladas nos solos durante a estação seca. Os fluxos de contaminantes que atingem a exutória do rio nestas situações críticas, contaminam a Baía de Toulon podendo torná-la imprópria para diversos usos como o banho, os esportes náuticos ou a aquacultura. Estas contaminações se produzem com freqüência, uma vez que foram caracterizadas em diferentes intensidades nos três dias de precipitação amostrados neste trabalho e igualmente no dia de precipitação amostrado por Lamorte (2000) em seu trabalho de DEA.

Observou-se uma situação provável de eutrofização do Rio Eygoutier nos dois pontos de coleta, principalmente durante a estiagem de verão, indicada pela diminuição dos teores de silício, de nitrato e de oxigênio dissolvido (consumidos pelas espécies biológicas) associados a uma elevada temperatura do rio. Sugere-se a realização de um estudo biológico das águas do rio, incluindo análises de DBO e de clorofila-A, a fim de quantificar o estado de eutrofização do rio. Estes estudos poderiam servir de base para a segunda fase do programa no qual está inserido este trabalho, que consiste no estudo do impacto destes contaminantes sobre as atividades biológicas marinhas na Baía de Toulon.

Recomenda-se também o desenvolvimento de um modelo hidrológico para cálculo da vazão adaptado à região, a partir do qual poderia-se quantificar continuamente os fluxos de contaminantes atingindo a Baía de Toulon, principalmente nos períodos de chuvas intensas e de longa duração.

Outra sugestão é a catalogação das indústrias e plantações (vinhedos) como poluentes quantificando suas contribuições para o fluxo de contaminantes que atinge a exutória do Rio Eygoutier e também para o que é desviado pelo Túnel de La Clue, mas que também contamina a Baía de Toulon. Este controle poderia determinar os responsáveis pela poluição do rio e promover projetos de prevenção e recuperação ambiental, a fim de amenizar o impacto ambiental provocado pelas atividades industriais, urbanas e agrícolas instaladas na Bacia do Rio Eygoutier.

Seria importante também fazer um estudo complementar envolvendo o Rio Las, como já sugeriu Lamorte (2000) em seu trabalho, visto que este desemboca na Baía Pequena de Toulon, onde existe uma criação de mariscos, a qual pode ser afetada pelos possíveis contaminantes trazidos do continente pelo Las.

ANEXO A

Precipitações Médias na Bacia do Rio Eygoutier

PRECIPITAÇÕES MÉDIAS NA BACIA DO RIO EYGOUTIER

data	MétéoFr	SIAE	La Garde	Pmédia	data	MétéoFr	SIAE	La Garde	Pmédia	data	MétéoFr	SIAE	La Garde	Pmédia
20/05/99	0,0	0,0	0,0	0,0	23/06/99	0,0	0,0	?	0,0	27/07/99	0,0	0,0	?	0,0
21/05/99	0,0	0,0	0,0	0,0	24/06/99	0,0	0,0	?	0,0	28/07/99	0,0	0,0	?	0,0
22/05/99	0,0	0,0	0,0	0,0	25/06/99	0,0	0,0	?	0,0	29/07/99	0,0	0,0	?	0,0
23/05/99	0,0	0,0	0,0	0,0	26/06/99	0,0	0,0	?	0,0	30/07/99	0,0	0,0	?	0,0
24/05/99	0,0	0,0	0,0	0,0	27/06/99	0,0	0,0	?	0,0	31/07/99	0,0	0,0	?	0,0
25/05/99	0,0	0,0	0,0	0,0	28/06/99	0,0	0,0	?	0,0	01/08/99	0,0	0,0	?	0,0
26/05/99	0,0	0,0	0,0	0,0	29/06/99	0,0	0,0	?	0,0	02/08/99	1,5	3,0	?	2,9
27/05/99	0,0	0,0	0,0	0,0	30/06/99	0,0	0,0	?	0,0	03/08/99	0,0	0,0	?	0,0
28/05/99	0,0	0,0	0,0	0,0	01/07/99	0,0	0,0	?	0,0	04/08/99	0,0	0,0	?	0,0
29/05/99	0,0	0,0	0,0	0,0	02/07/99	0,0	0,0	?	0,0	05/08/99	0,0	0,0	?	0,0
30/05/99	0,0	0,0	0,0	0,0	03/07/99	0,0	0,0	?	0,0	06/08/99	0,0	0,0	?	0,0
31/05/99	0,0	0,0	0,0	0,0	04/07/99	0,0	0,0	?	0,0	07/08/99	0,0	0,0	?	0,0
01/06/99	0,0	0,0	0,0	0,0	05/07/99	0,0	0,0	?	0,0	08/08/99	0,0	0,0	?	0,0
02/06/99	0,0	0,0	0,0	0,0	06/07/99	0,0	0,0	?	0,0	09/08/99	0,0	0,0	?	0,0
03/06/99	0,0	0,0	0,0	0,0	07/07/99	0,0	0,0	?	0,0	10/08/99	0,0	0,0	?	0,0
04/06/99	0,0	0,0	0,0	0,0	08/07/99	0,0	0,0	?	0,0	11/08/99	0,0	0,0	?	0,0
05/06/99	0,0	0,0	0,0	0,0	09/07/99	0,0	0,0	?	0,0	12/08/99	0,0	0,0	?	0,0
06/06/99	0,0	0,0	0,0	0,0	10/07/99	0,0	0,0	?	0,0	13/08/99	0,0	0,0	?	0,0
07/06/99	0,0	0,0	0,0	0,0	11/07/99	0,0	0,0	?	0,0	14/08/99	0,0	0,0	?	0,0
08/06/99	0,0	0,0	0,0	0,0	12/07/99	0,0	0,0	?	0,0	15/08/99	0,0	0,0	?	0,0
09/06/99	0,0	1,0	0,0	0,4	13/07/99	0,0	0,0	?	0,0	16/08/99	0,0	0,0	?	0,0
10/06/99	2,5	0,0	?	0,2	14/07/99	0,0	0,0	?	0,0	17/08/99	0,0	0,0	?	0,0
11/06/99	0,0	0,0	?	0,0	15/07/99	0,0	0,0	?	0,0	18/08/99	0,0	0,0	?	0,0
12/06/99	0,0	0,0	?	0,0	16/07/99	0,0	0,0	?	0,0	19/08/99	0,0	0,0	?	0,0
13/06/99	0,0	0,0	?	0,0	17/07/99	0,0	0,0	?	0,0	20/08/99	0,0	0,0	?	0,0
14/06/99	0,0	0,0	?	0,0	18/07/99	0,0	0,0	?	0,0	21/08/99	0,0	0,0	?	0,0
15/06/99	0,0	0,0	?	0,0	19/07/99	0,0	0,0	?	0,0	22/08/99	0,0	0,0	?	0,0
16/06/99	0,0	0,0	?	0,0	20/07/99	0,0	1,0	?	0,9	23/08/99	0,0	0,0	?	0,0
17/06/99	0,0	0,0	?	0,0	21/07/99	0,0	0,0	?	0,0	24/08/99	0,0	0,0	0,0	0,0
18/06/99	0,0	0,0	?	0,0	22/07/99	0,0	0,0	?	0,0	25/08/99	0,0	0,0	0,0	0,0
19/06/99	0,0	0,0	?	0,0	23/07/99	0,0	0,0	?	0,0	26/08/99	0,0	0,0	0,0	0,0
20/06/99	2,0	1,0	?	1,1	24/07/99	0,0	0,0	?	0,0	27/08/99	0,0	0,0	0,0	0,0
21/06/99	0,0	0,0	?	0,0	25/07/99	0,0	0,0	?	0,0	28/08/99	0,0	0,0	0,0	0,0
22/06/99	0,0	0,0	?	0,0	26/07/99	0,0	0,0	?	0,0	29/08/00	0,0	0,0	0,0	0,0

PRECIPITAÇÕES MÉDIAS NA BACIA DO RIO EYGOUTIER

data	MétéoFr	SIAE	La Garde	Pmédia	data	MétéoFr	SIAE	La Garde	Pmédia	data	MétéoFr	SIAE	La Garde	Pmédia
30/08/99	0,0	0,0	0,0	0,0	03/10/99	0,0	0,0	0,0	0,0	06/11/99	12,0	10,0	10,3	10,3
31/08/99	0,0	0,0	0,0	0,0	04/10/99	0,0	0,0	0,0	0,0	07/11/99	0,0	0,0	0,0	0,0
01/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	05/10/99	0,0	0,0	0,0	0,0	08/11/99	0,2	0,0	0,2	0,1
02/09/99	3,0	3,0	0,0	1,3	06/10/99	0,0	0,0	0,0	0,0	09/11/99	0,0	0,0	0,0	0,0
03/09/99	18,0	18,0	0,2	18,0	07/10/99	0,0	0,0	0,0	0,0	10/11/99	1,5	2,0	0,9	1,4
04/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	08/10/99	0,0	0,0	0,0	0,0	11/11/99	13,0	11,0	8,8	9,9
05/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	09/10/99	0,0	0,0	0,0	0,0	12/11/99	3,0	?	1,8	2,0
06/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	10/10/99	0,0	0,0	0,0	0,0	13/11/99	61,0	62,0	83,8	74,1
07/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	11/10/99	0,0	0,0	0,0	0,0	14/11/99	14,0	10,0	6,8	8,5
08/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	12/10/99	9,6	10,0	0,0	10,0	15/11/99	13,0	10,0	?	10,2
09/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	13/10/99	5,8	6,0	17,6	6,0	16/11/99	9,0	7,0	?	7,1
10/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	14/10/99	0,0	?	0,1	0,1	17/11/99	5,0	0,0	?	0,3
11/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	15/10/99	0,0	?	0,3	0,2	18/11/99	18,0	20,0	?	19,9
12/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	16/10/99	0,0	?	0,0	0,0	19/11/99	4,0	0,0	?	0,3
13/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	17/10/99	12,0	14,0	?	13,9	20/11/99	17,0	19,0	?	18,9
14/09/99	0,0	1,0	0,0	0,4	18/10/99	47,0	34,0	20,0	27,0	21/11/99	25,0	21,0	?	21,3
15/09/99	21,4	26,0	2,2	25,7	19/10/99	165,0	65,0	56,3	66,5	22/11/99	2,0	3,0	0,0	1,3
16/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	20/10/99	46,0	46,0	29,5	36,8	23/11/99	0,0	1,0	0,0	0,4
17/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	21/10/99	38,0	49,0	70,0	60,0	24/11/99	0,0	0,0	0,0	0,0
18/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	22/10/99	6,8	?	0,2	1,5	25/11/99	0,0	0,0	0,0	0,0
19/09/99	58,8	42,0	0,2	43,1	23/10/99	3,8	13,0	13,9	12,9	26/11/99	0,0	0,0	0,0	0,0
20/09/99	0,0	6,0	0,0	5,6	24/10/99	9,8	7,0	?	7,2	27/11/99	0,0	0,0	0,0	0,0
21/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	25/10/99	0,0	0,0	0,0	0,0	28/11/99	0,0	0,0	0,2	0,1
22/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	26/10/99	0,0	0,0	0,0	0,0	29/11/99	0,0	0,0	0,0	0,0
23/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	27/10/99	0,0	0,0	0,1	0,1	30/11/99	0,0	0,0	0,0	0,0
24/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	28/10/99	0,0	0,0	0,1	0,1	01/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0
25/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	29/10/99	0,0	0,0	0,2	0,1	02/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0
26/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	30/10/99	0,0	0,0	0,2	0,1	03/12/99	0,0	0,0	0,1	0,1
27/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	31/10/99	0,0	0,0	0,1	0,1	04/12/99	0,0	0,0	0,1	0,1
28/09/99	2,0	1,0	2,4	1,8	01/11/99	0,0	1,0	0,0	0,4	05/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0
29/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	02/11/99	4,0	5,0	1,2	2,8	06/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0
30/09/99	0,0	0,0	0,0	0,0	03/11/99	2,5	1,0	3,7	2,6	07/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0
01/10/99	0,0	0,0	0,0	0,0	04/11/99	27,0	23,0	11,3	16,7	08/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0
02/10/99	0,0	0,0	0,0	0,0	05/11/99	2,0	5,0	0,2	2,1	09/12/99	6,5	8,0	?	7,9

PRECIPITAÇÕES MÉDIAS NA BACIA DO RIO EYGOUTIER

data	MétéoFr	SIAE	La Garde	Pmédia	data	MétéoFr	SIAE	La Garde	Pmédia	data	MétéoFr	SIAE	La Garde	Pmédia
10/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0	10/01/00	0,0	0,0	?	0,0	10/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0
11/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0	11/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	11/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0
12/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0	12/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	12/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0
13/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0	13/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	13/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0
14/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0	14/01/00	0,7	4,0	0,8	2,0	14/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0
15/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0	15/01/00	4,2	?	3,1	3,3	15/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0
16/12/99	0,0	0,0	0,3	0,2	16/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	16/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0
17/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0	17/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	17/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0
18/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0	18/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	18/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0
19/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0	19/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	19/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0
20/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0	20/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	20/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0
21/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0	21/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	21/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0
22/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0	22/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	22/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0
23/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0	23/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	23/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0
24/12/99	0,0	0,0	0,4	0,2	24/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	24/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0
25/12/99	0,0	0,0	0,2	0,1	25/01/00	5,5	6,0	4,6	5,2	25/02/00	0,0	0,0	0,1	0,1
26/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0	26/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	26/02/00	0,0	0,0	0,1	0,1
27/12/99	0,0	0,0	0,3	0,2	27/01/00	3,2	4,0	2,5	3,1	27/02/00	0,0	0,0	0,1	0,1
28/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0	28/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	28/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0
29/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0	29/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	29/02/00	3,5	4,0	2,8	3,3
30/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0	30/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	01/03/00	0,8	1,0	0,4	0,7
31/12/99	0,0	0,0	0,0	0,0	31/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	02/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0
01/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	01/02/00	0,0	0,0	0,2	0,1	03/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0
02/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	02/02/00	0,0	1,0	0,2	0,5	04/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0
03/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	03/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0	05/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0
04/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	04/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0	06/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0
05/01/00	0,0	0,0	0,1	0,1	05/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0	07/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0
06/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	06/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0	08/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0
07/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	07/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0	09/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0
08/01/00	0,0	0,0	0,0	0,0	08/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0	10/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0
09/01/00	0,0	0,0	?	0,0	09/02/00	0,0	0,0	0,0	0,0	11/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0

PRECIPITAÇÕES MÉDIAS NA BACIA DO RIO EYGOUTIER

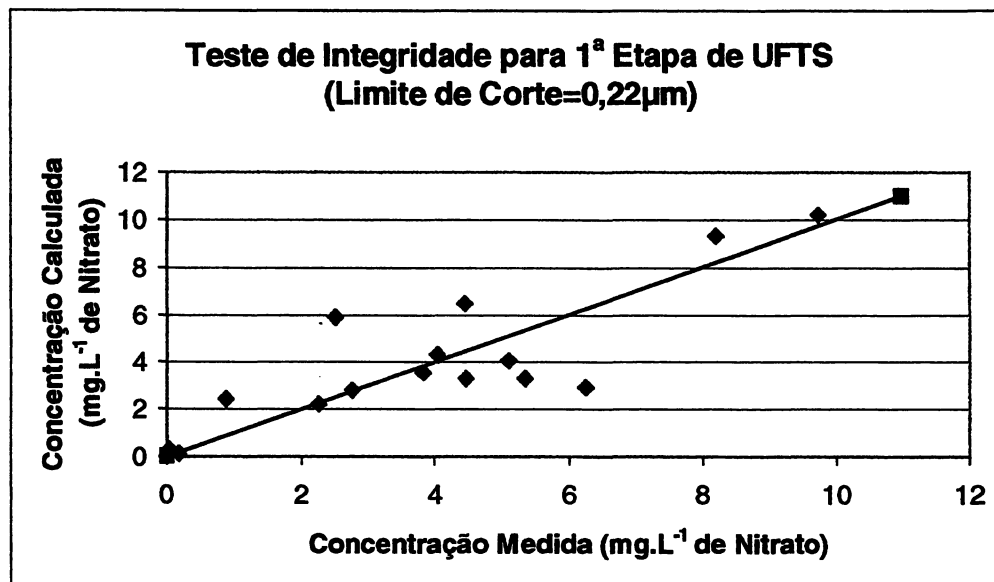
data	MétéoFr	SIAE	La Garde	Pmédia	data	MétéoFr	SIAE	La Garde	Pmédia	data	MétéoFr	SIAE	La Garde	Pmédia
12/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0	03/04/00	0,8	1,0	0,2	0,5	25/04/00	0,0	0,0	?	0,0
13/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0	04/04/00	0,0	0,0	0,0	0,0	26/04/00	0,0	0,0	0,0	0,0
14/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0	05/04/00	0,5	0,0	0,8	0,5	27/04/00	11,0	12,0	0,4	5,5
15/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0	06/04/00	0,0	0,0	0,0	0,0	27/04/00	14,0	9,0	20,8	15,9
16/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0	07/04/00	0,0	0,0	0,0	0,0	28/04/00	0,0	0,0	0,0	0,0
17/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0	08/04/00	0,0	0,0	0,0	0,0	29/04/00	0,0	0,0	0,0	0,0
18/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0	09/04/00	12,0	9,0	5,8	7,4	30/04/00	0,0	0,0	0,0	0,0
19/03/00	0,2	1,0	0,0	0,4	10/04/00	0,4	?	0,2	0,2	01/05/00	0,0	0,0	0,0	0,0
20/03/00	7,2	9,0	7,8	8,2	11/04/00	3,5	4,0	3,1	3,5	02/05/00	0,0	0,0	0,0	0,0
21/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0	12/04/00	0,0	0,0	0,0	0,0	03/05/00	0,0	0,0	0,0	0,0
22/03/00	0,2	0,0	0,0	0,0	13/04/00	0,0	0,0	0,0	0,0	04/05/00	0,0	0,0	0,0	0,0
23/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0	14/04/00	0,0	0,0	0,1	0,1	05/05/00	0,0	0,0	0,0	0,0
24/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0	15/04/00	0,8	0,0	3,3	1,9	06/05/00	0,0	0,0	0,0	0,0
25/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0	16/04/00	4,2	0,0	0,6	0,6	07/05/00	0,0	0,0	0,0	0,0
26/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0	17/04/00	16,0	15,0	14,8	15,0	08/05/00	0,5	?	0,2	0,3
27/03/00	0,0	2,0	0,0	0,8	18/04/00	0,0	0,0	0,0	0,0	09/05/00	6,0	?	7,2	7,0
28/03/00	5,4	2,0	2,3	2,4	19/04/00	0,0	0,0	0,0	0,0	10/05/00	0,0	0,0	0,0	0,0
29/03/00	0,0	0,0	0,1	0,1	20/04/00	0,0	0,0	0,0	0,0	11/05/00	0,0	0,0	0,0	0,0
30/03/00	0,0	0,0	0,0	0,0	21/04/00	0,0	0,0	0,0	0,0	12/05/00	0,0	0,0	0,0	0,0
31/03/00	13,2	?	8,4	9,3	22/04/00	0,0	0,0	0,0	0,0	13/05/00	0,0	0,0	0,0	0,0
01/04/00	0,0	0,0	2,3	1,3	23/04/00	0,0	0,0	2,1	1,2	14/05/00	0,0	0,0	0,0	0,0
02/04/00	0,0	0,0	0,0	0,0	24/04/00	0,0	0,0	0,0	0,0					

ANEXO B

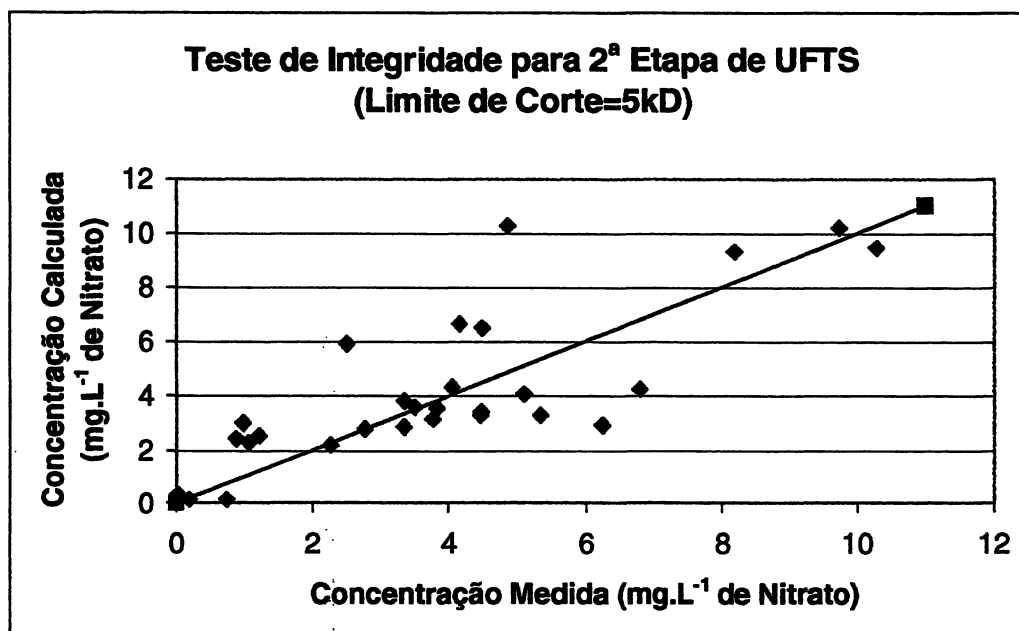
**Testes de Integridade Parciais e Global para o Total
de Amostras Coletadas no Rio Eygoutier
(Nitrato, COT, Si, Al, Fe, Zn, Cu e Pb)**

ELEMENTO TESTADO - NITRATO

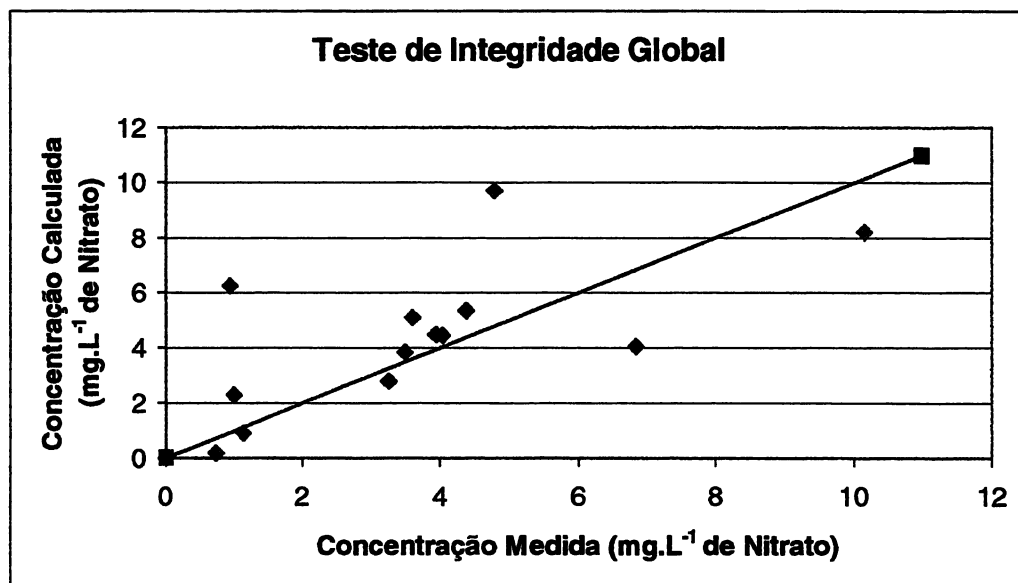
TESTE DE INTEGRIDADE PARCIAL - 1ª ETAPA DA UFTS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA



TESTE DE INTEGRIDADE PARCIAL - 2ª ETAPA DA UFTS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA

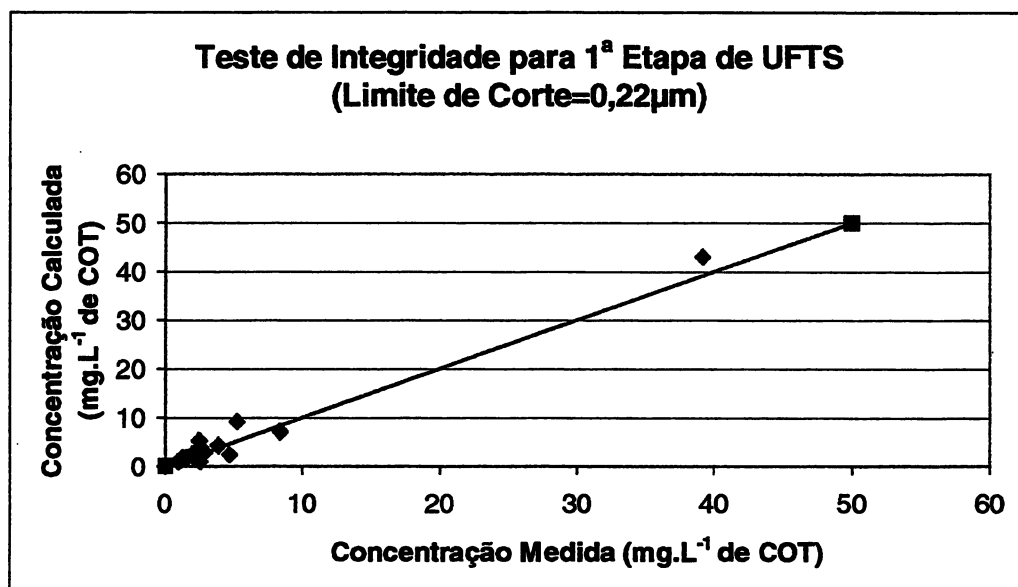


TESTE DE INTEGRIDADE GLOBAL PARA AS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA

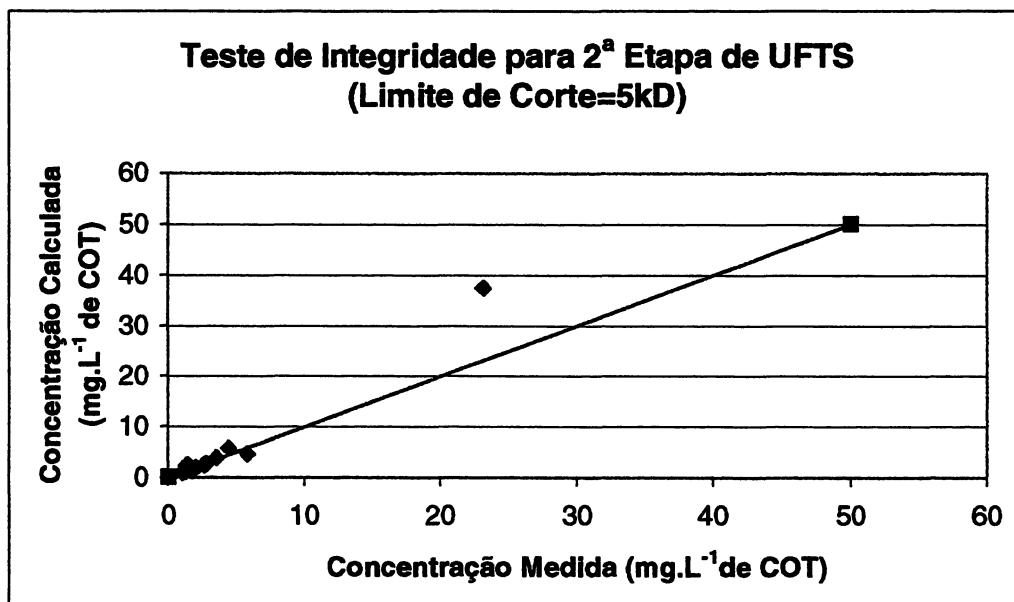


ELEMENTO TESTADO - COT

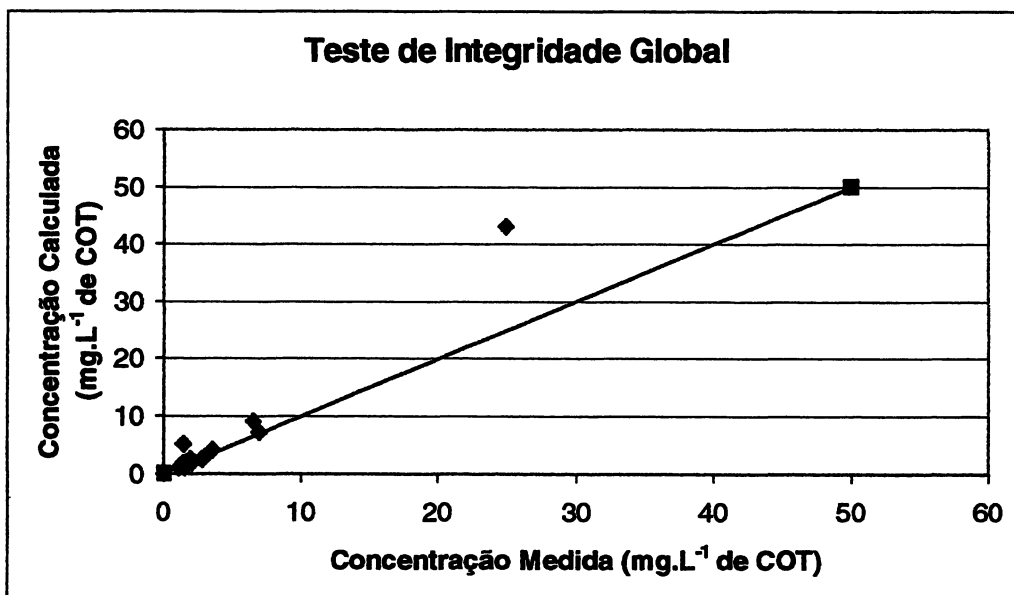
TESTE DE INTEGRIDADE PARCIAL - 1^A ETAPA DA UFTS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA



TESTE DE INTEGRIDADE PARCIAL - 2ª ETAPA DA UFTS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA

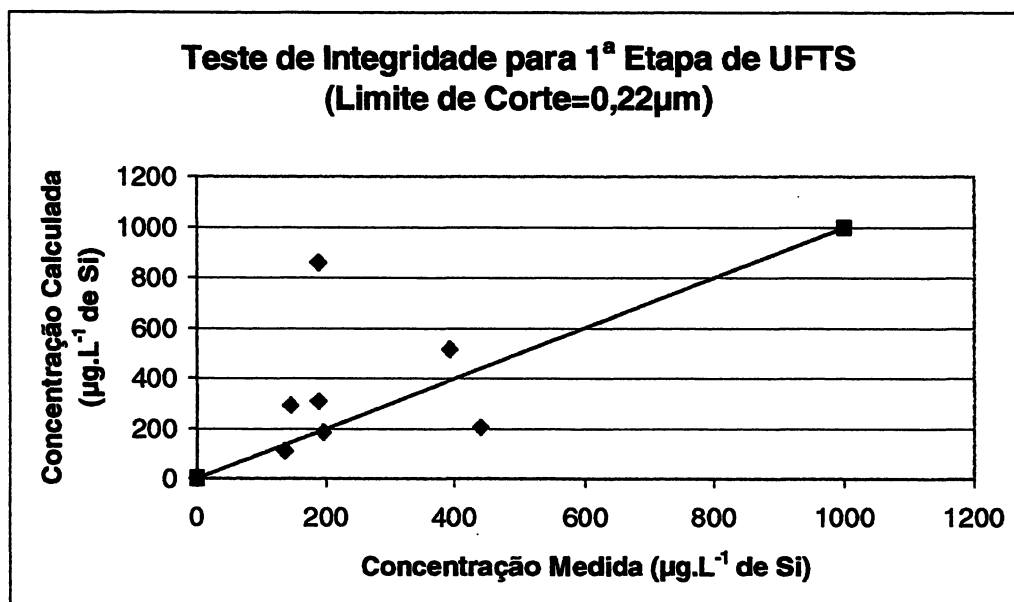


TESTE DE INTEGRIDADE GLOBAL PARA AS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA

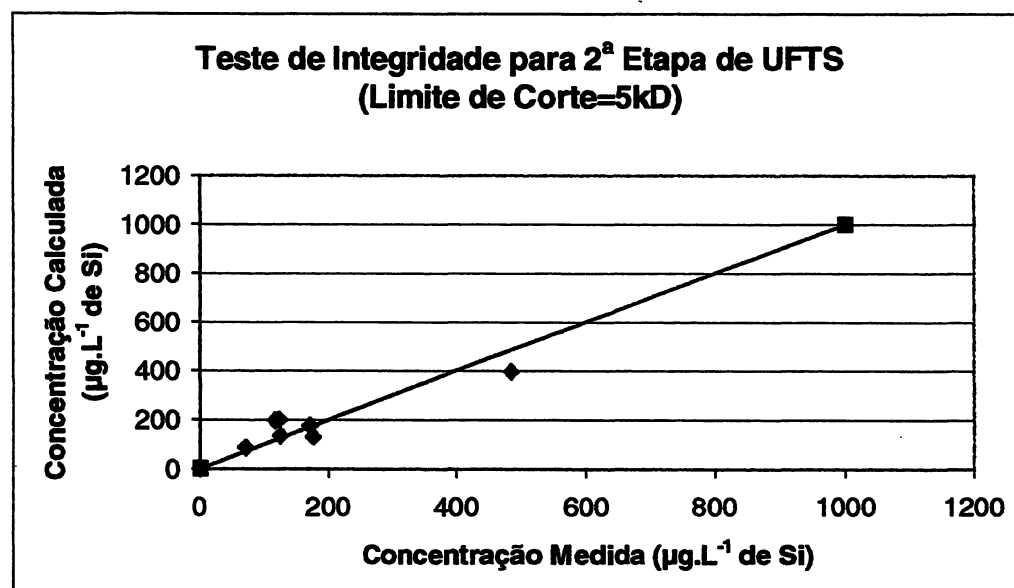


ELEMENTO TESTADO - SILÍCIO

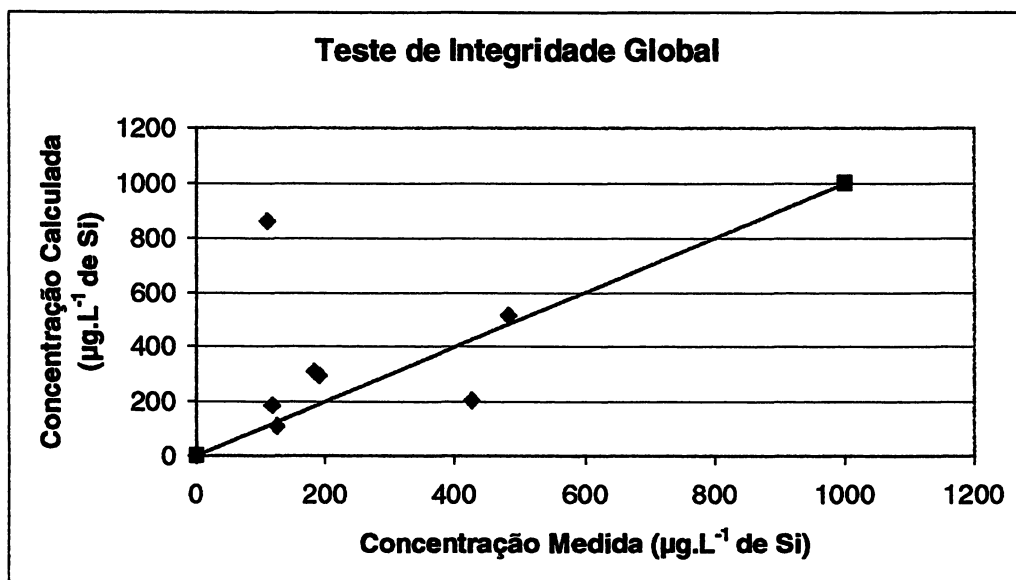
TESTE DE INTEGRIDADE PARCIAL - 1ª ETAPA DA UFTS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA



TESTE DE INTEGRIDADE PARCIAL - 2ª ETAPA DA UFTS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA

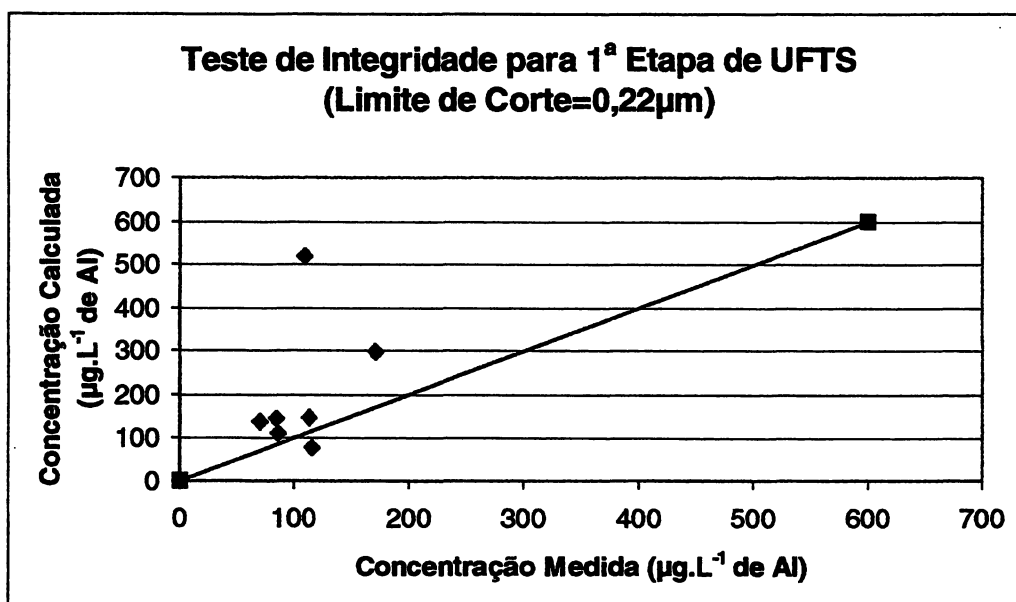


TESTE DE INTEGRIDADE GLOBAL PARA AS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA

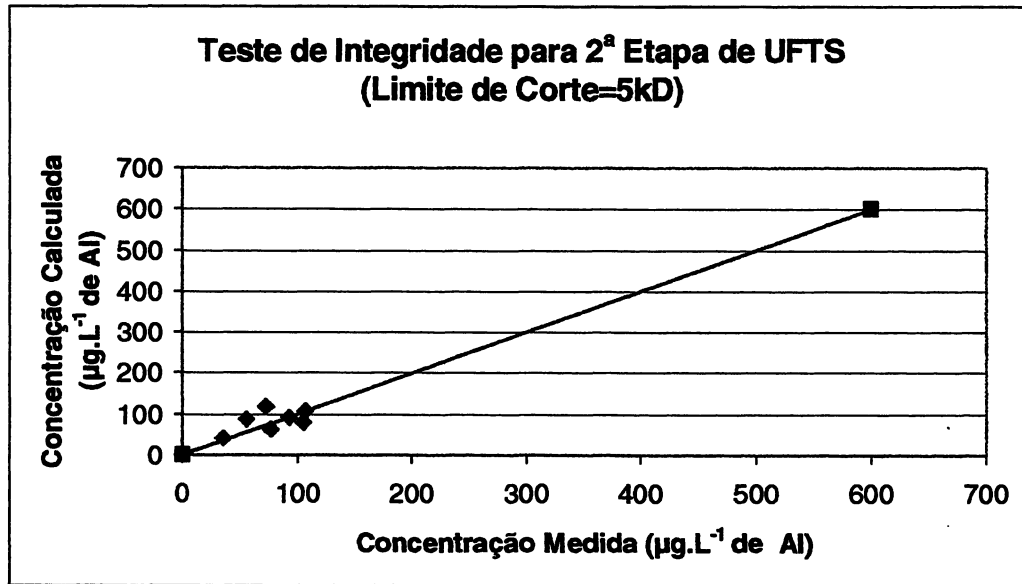


ELEMENTO TESTADO - ALUMÍNIO

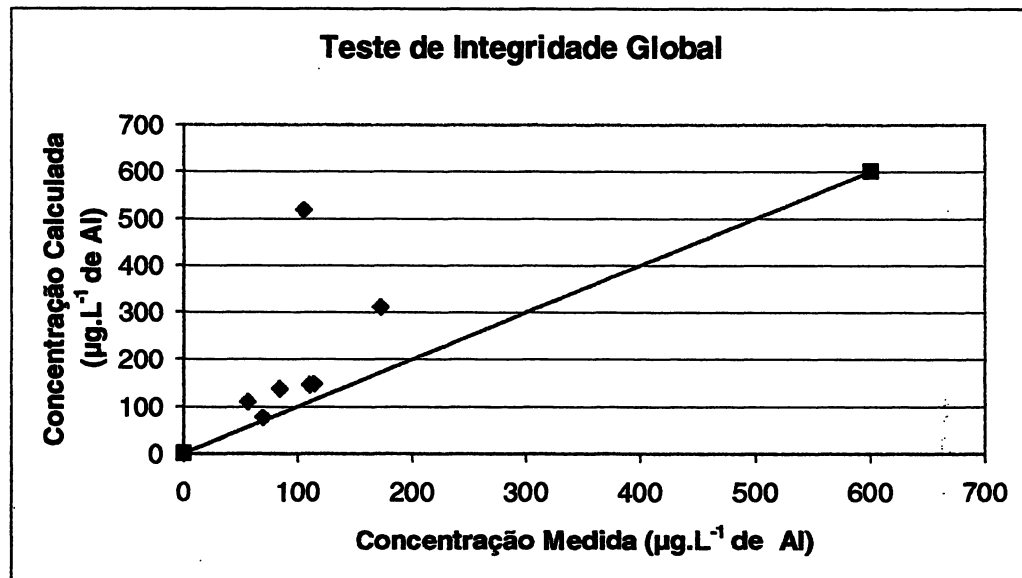
TESTE DE INTEGRIDADE PARCIAL - 1^a ETAPA DA UFTS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA



TESTE DE INTEGRIDADE PARCIAL - 2^A ETAPA DA UFTS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA

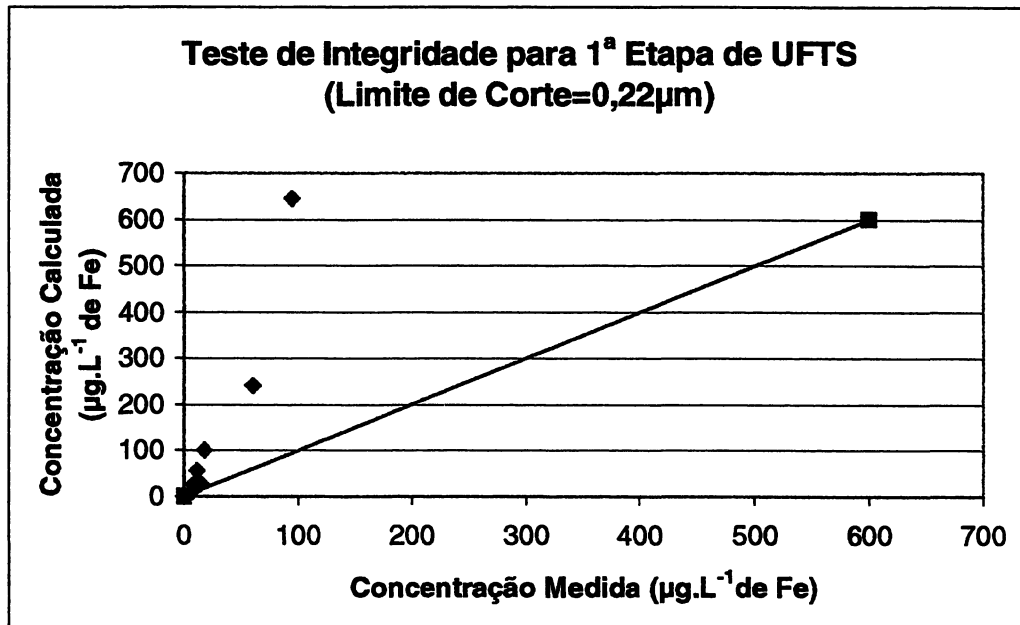


TESTE DE INTEGRIDADE GLOBAL PARA AS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA

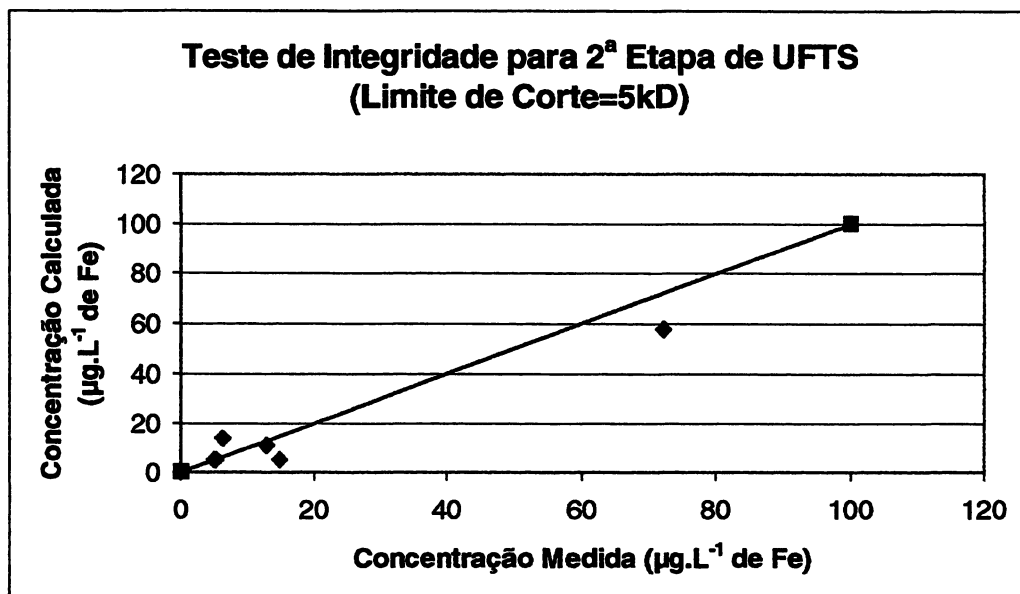


ELEMENTO TESTADO - FERRO

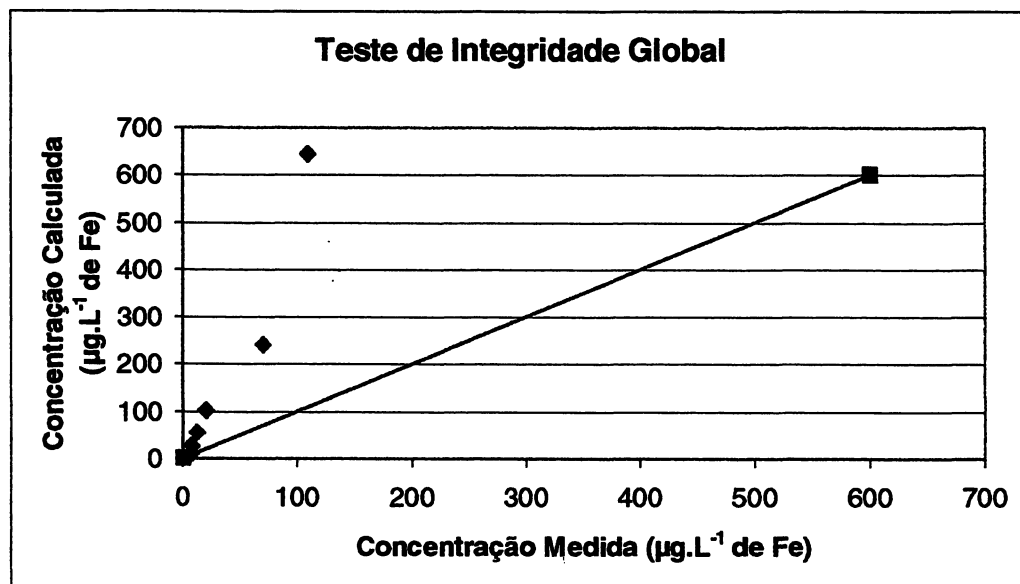
**TESTE DE INTEGRIDADE PARCIAL - 1ª ETAPA DA UFTS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA**



**TESTE DE INTEGRIDADE PARCIAL - 2ª ETAPA DA UFTS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA**

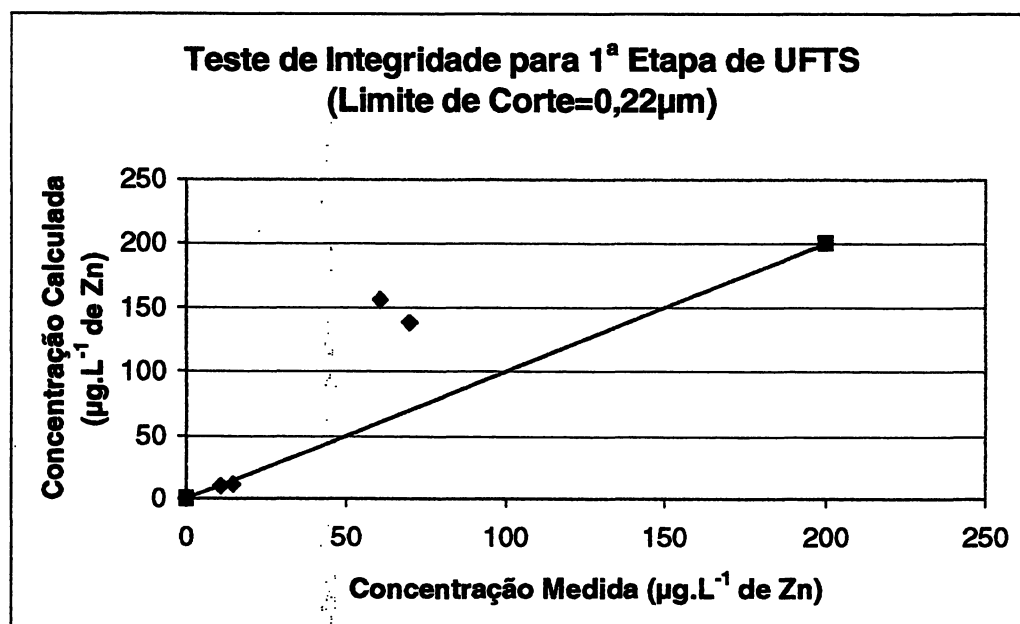


TESTE DE INTEGRIDADE GLOBAL PARA AS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA

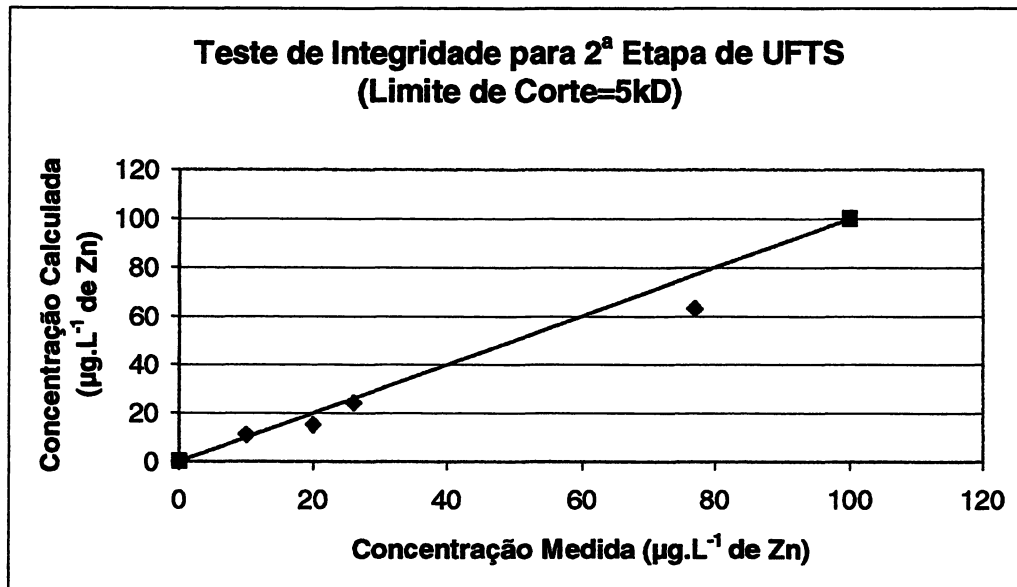


ELEMENTO TESTADO - ZINCO

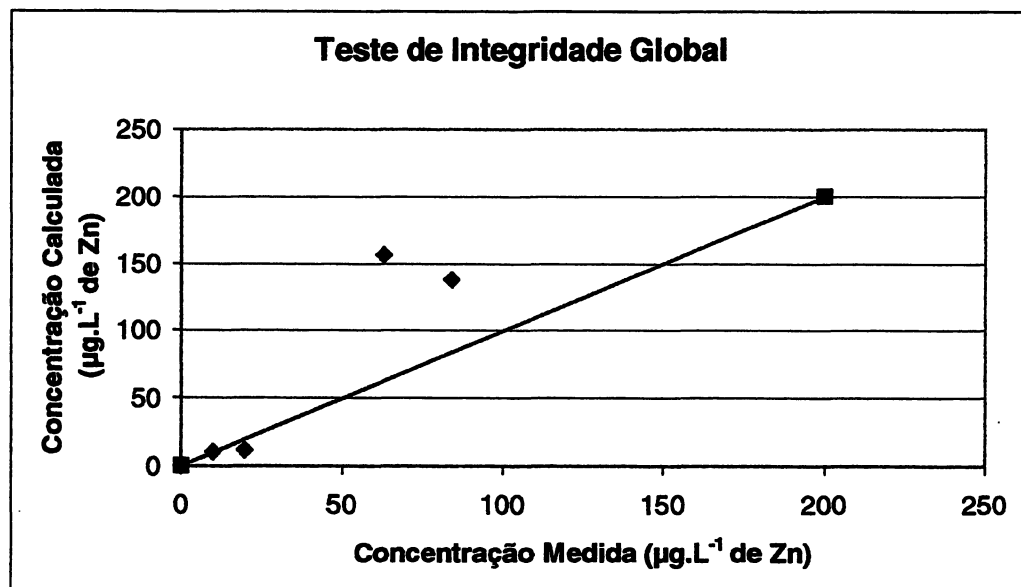
TESTE DE INTEGRIDADE PARCIAL - 1ª ETAPA DA UFTS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA



TESTE DE INTEGRIDADE PARCIAL - 2ª ETAPA DA UFTS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA

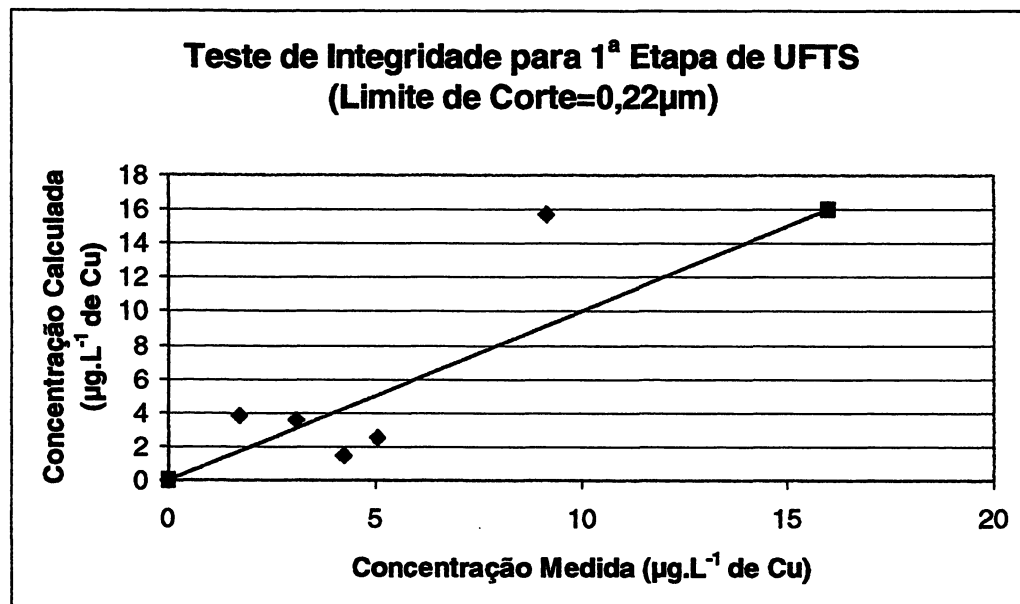


TESTE DE INTEGRIDADE GLOBAL PARA AS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA

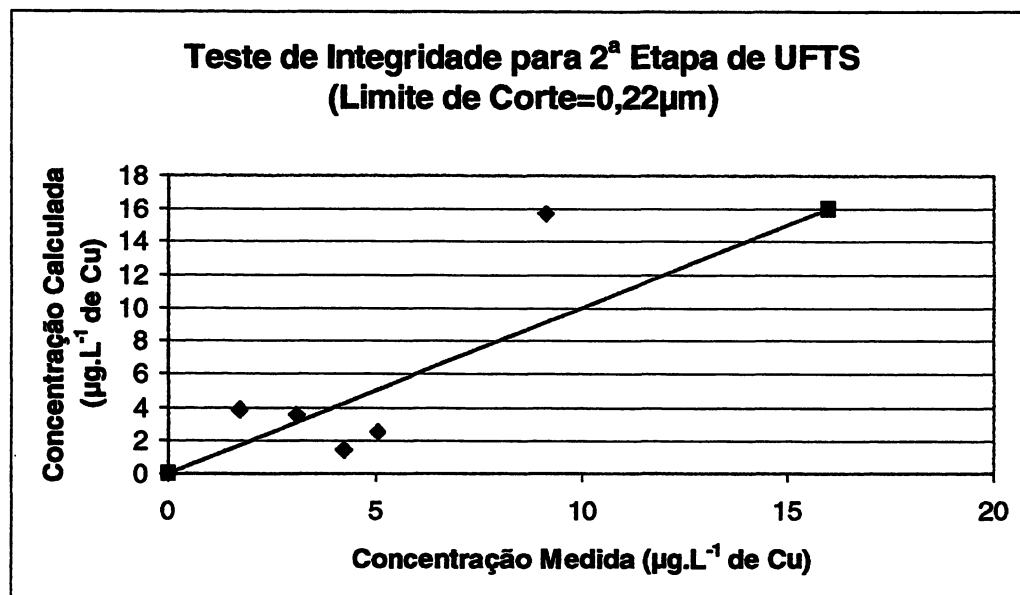


ELEMENTO TESTADO - COBRE

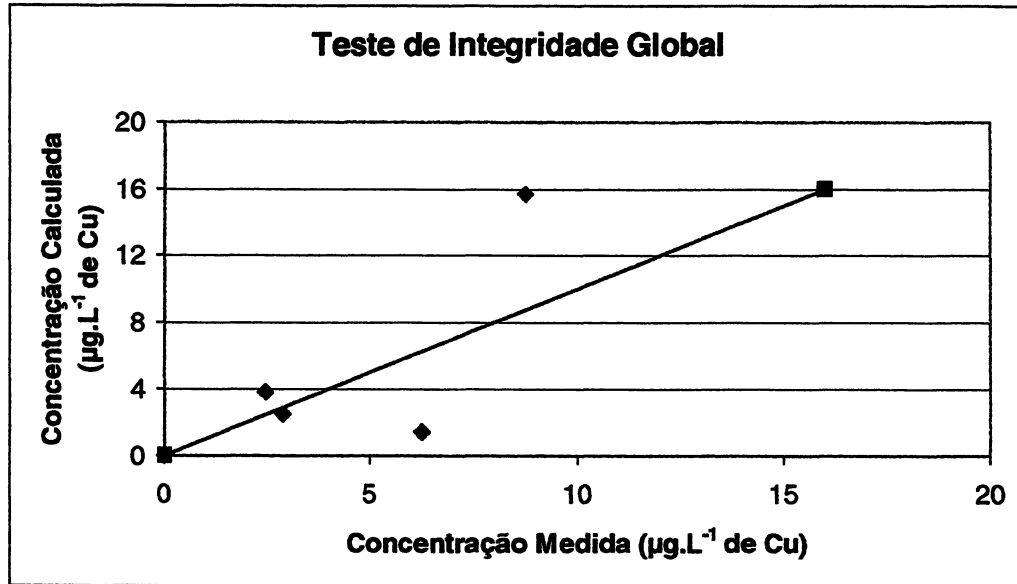
TESTE DE INTEGRIDADE PARCIAL - 1ª ETAPA DA UFTS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA



TESTE DE INTEGRIDADE PARCIAL - 2ª ETAPA DA UFTS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA

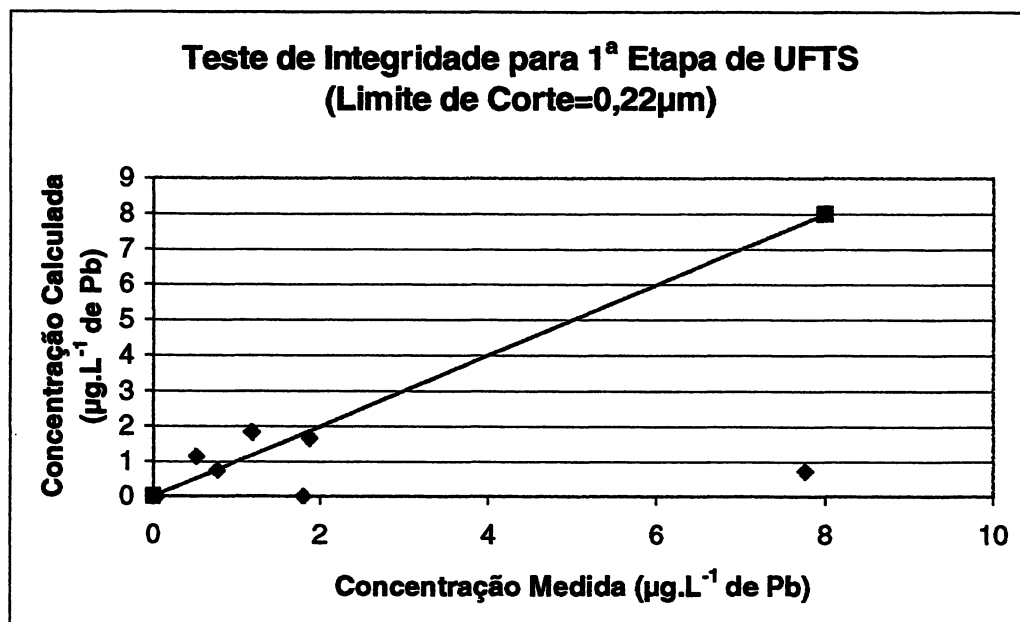


TESTE DE INTEGRIDADE GLOBAL PARA AS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA

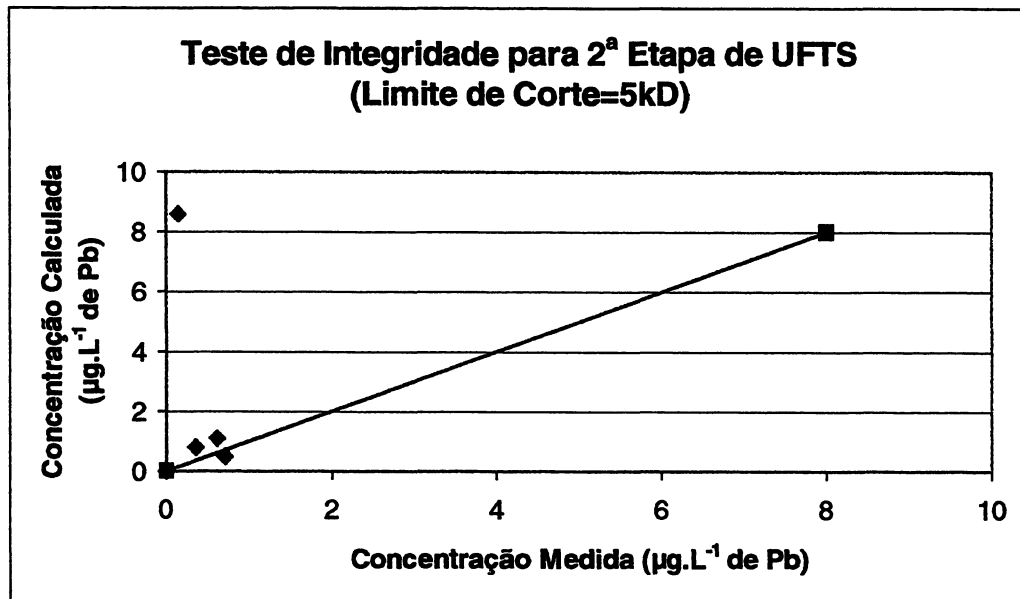


ELEMENTO TESTADO - CHUMBO

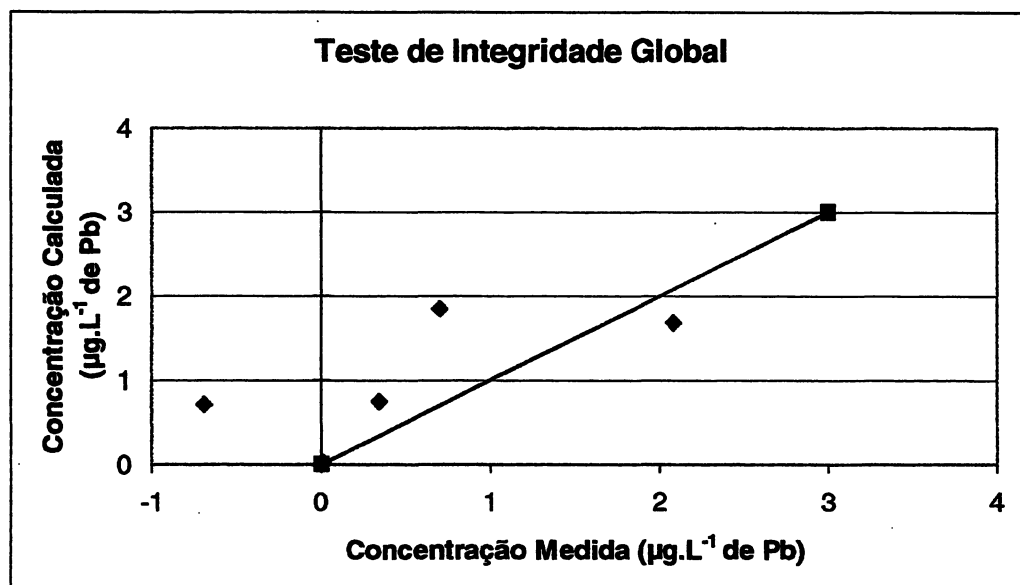
TESTE DE INTEGRIDADE PARCIAL - 1ª ETAPA DA UFTS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA



TESTE DE INTEGRIDADE PARCIAL - 2ª ETAPA DA UFTS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA



TESTE DE INTEGRIDADE GLOBAL PARA AS
AMOSTRAS COLETADAS NA PONTE DE LA CLUE E NA EXUTÓRIA



ANEXO C

Erros de Recuperação de Concentração Parciais e Totais para a UFTS dos Parâmetros de Qualidade da Água Analisados

**ERROS DE RECUPERAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO PARCIAIS
E TOTAIS PARA A UFTS (NITRATO, COT, SI E AL)**

Amostras	NO ₃ ⁻			COT			Si			Al		
	ε ₁	ε ₂	ε _T	ε ₁	ε ₂	ε _T	ε ₁	ε ₂	ε _T	ε ₁	ε ₂	ε _T
PC220799	-39,05	79,24	73,65	14,28	-32,48	-3,25						
EX230799	57,57			46,31								
PC280799	86,25	-1184,56	3459,80	-73,23	21,97	-39,27	-64,95	-2,18	-68,29	-74,94	1,51	-73,52
EX290799	-7,18	-2,06	-9,40	-29,16	-0,43	-29,66	18,81	-8,00	12,34	-30,62	0,54	-29,96
EX030999-II	-3,00	-114,25	-129,96	-10,27	-61,17	-73,12	53,48	-17,81	52,09	-377,10	-10,23	-393,95
PC300999	0,54	14,06	14,91	-9,21	-7,97	-17,72	5,13	-62,72	-56,90	-28,20	-54,59	-97,46
EX011099	63,36	-105,07	21,39	60,64	-66,00	35,70	-355,97	-65,68	-672,62	33,30	-63,07	-10,31
PC281099	-112,09	-203,39	-568,71	-113,40	-75,67	-257,44	-30,76	18,57	-6,42	-70,87	23,71	-32,15
EX291099	-61,16	23,80	-21,88	-14,96	13,48	-0,23	-102,41	25,93	-54,24	-97,03	18,21	-64,16
PC251199	6,22	37,21	40,86	3,03	5,37	7,95						
EX261199	-35,02	16,51	-13,66	-46,83	13,42	-29,65						
EX110100	31,38	-58,93	-10,37	-3,78	-22,04	-24,27						
PC120100	-25,54	-13,93	-41,80	-18,04	24,15	7,24						
PC100200	12,19	8,08	19,37	-0,65	5,21	4,33						
EX110200	4,47	-110,92	-103,01	0,58	0,84	1,37						

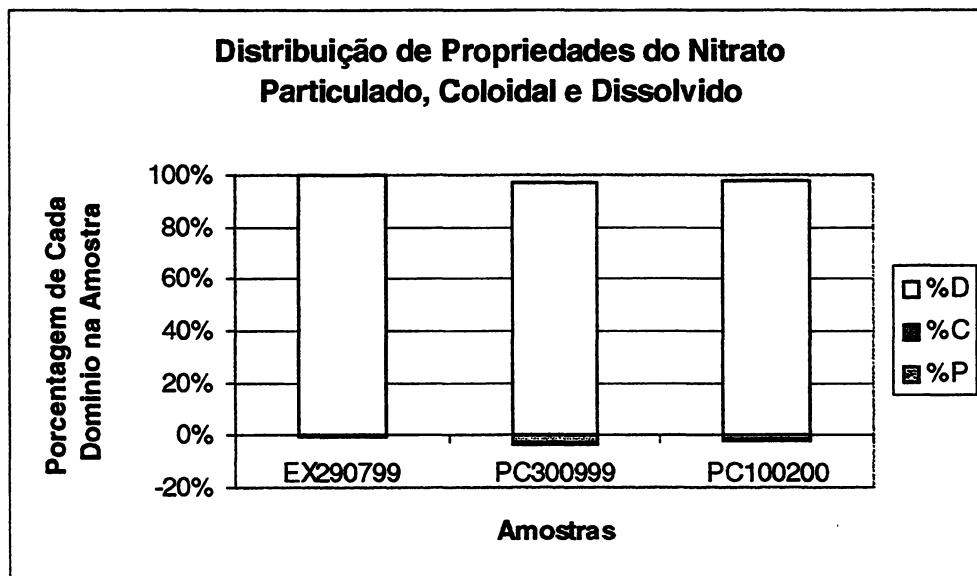
**ERROS DE RECUPERAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO PARCIAIS
E TOTAIS PARA A UFTS (FE, ZN, CU E PB)**

Amostras	Fe			Zn			Cu			Pb		
	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_T	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_T	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_T	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_T
PC220799							65,67	31,59	76,82	90,79	-5502,00	204,45
EX230799							-15,17			-120,65		
PC280799	-296,37	66,23	-241,33				50,55	-113,35	13,45	10,39	29,35	19,38
EX290799	-357,63	5,42	-346,97				-71,46	-5,19	-79,32	-55,41	-79,99	-164,27
EX030999-II	-580,27	19,77	-491,16	-156,52	7,70	-148,33	-91,34	21,54	-56,55	-123,08	-381,28	-147,69
PC300999	-82,60	-122,90	-267,68	19,10	24,87	39,39	21,72	-84,22	-42,23	36,37	-95,56	-21,14
EX011099	-47,67	0,00	-47,67	8,20	-10,00	-1,08	12,91	-96,82	-66,14	7,83	-33,73	-7,37
PC281099	-455,68	13,88	-406,31				-121,71	32,02	-55,69	3,95	-120,99	-117,31
EX291099	-206,79	0,00	-206,79	-97,03	18,21	-64,16	-1371,36	100,00	-664,21	-102,14	100,00	-86,50
PC251199							11,17	-15,65	-2,49	-33,39	-91,56	-121,44
EX261199							83,22	-638,62	-151,56	-86,34	100,00	-55,65
EX110100							-50,26	-7,13	-60,43	99,94	-1498,94	-598,61
PC120100							24,30	-8,83	17,82	99,87	-38249900	-2444,16
PC100200							-9,99	6,47	-3,12	-179,05	64,98	-5,64
EX110200							40,58	-37,54	18,28	-122,99	59,31	-30,91

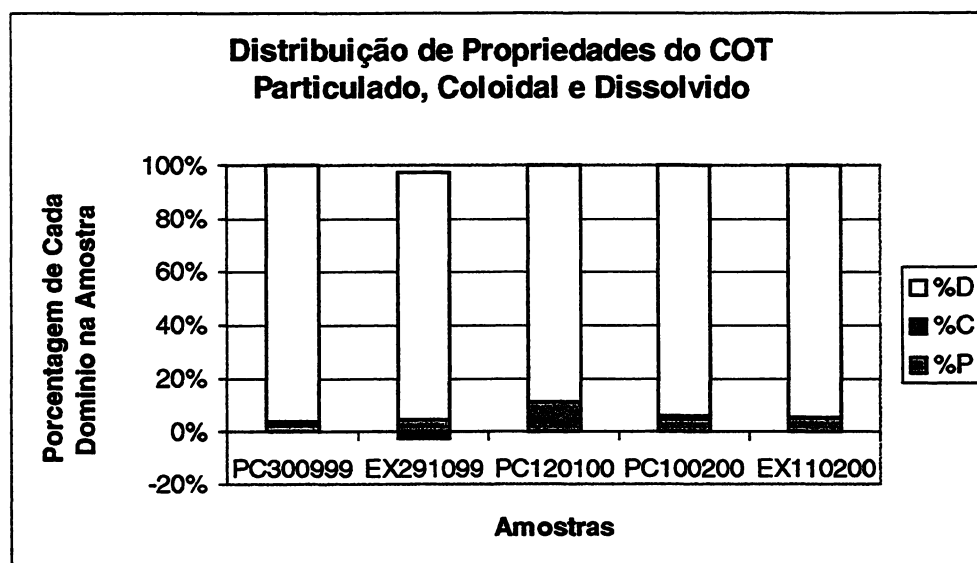
ANEXO D

**Distribuição de Propriedades dos Parâmetros
de Qualidade da Água Analisados
Separação por Ultrafiltração Tangencial Sequencial**

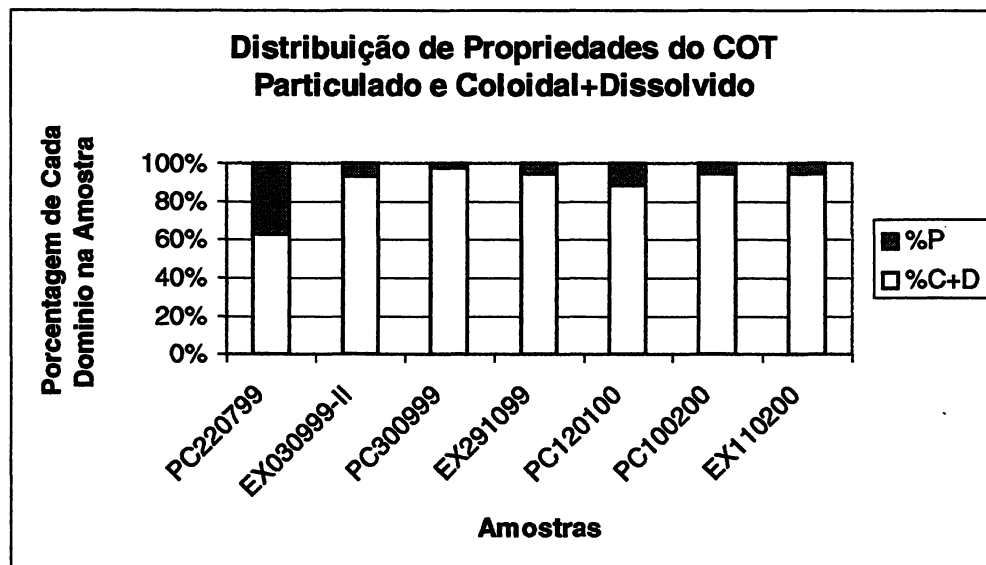
DISTRIBUIÇÃO DE PROPRIEDADES DO NITRATO ENTRE OS DOMÍNIOS DE TAMANHO PARTICULADO, COLOIDAL E DISSOLVIDO



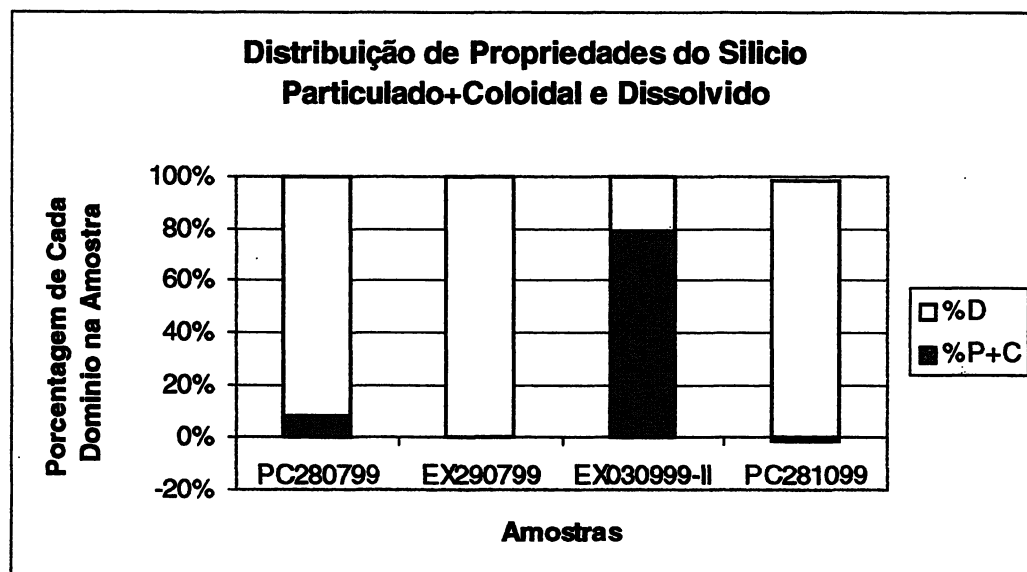
DISTRIBUIÇÃO DE PROPRIEDADES DO COT ENTRE OS DOMÍNIOS DE TAMANHO PARTICULADO, COLOIDAL E DISSOLVIDO



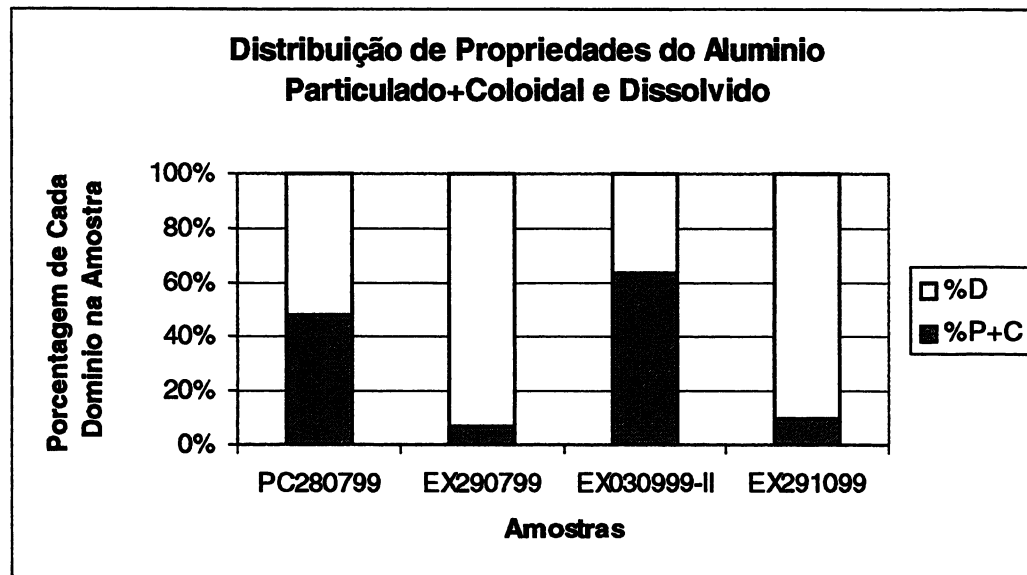
DISTRIBUIÇÃO DE PROPRIEDADES DO COT ENTRE OS DOMÍNIOS DE TAMANHO PARTICULADO E COLOIDAL+DISSOLVIDO



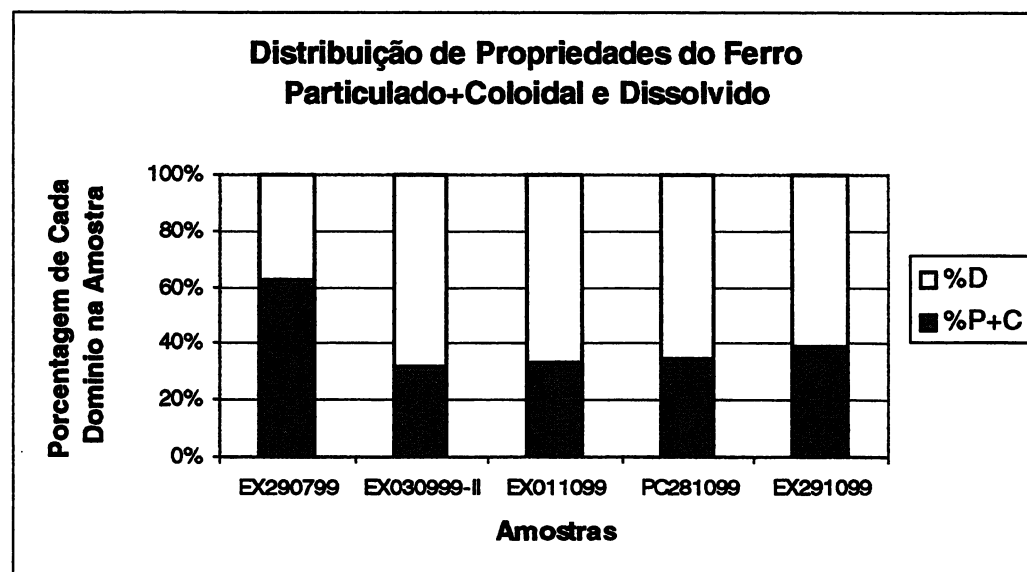
DISTRIBUIÇÃO DE PROPRIEDADES DO SILÍCIO ENTRE OS DOMÍNIOS DE TAMANHO PARTICULADO+COLOIDAL E DISSOLVIDO



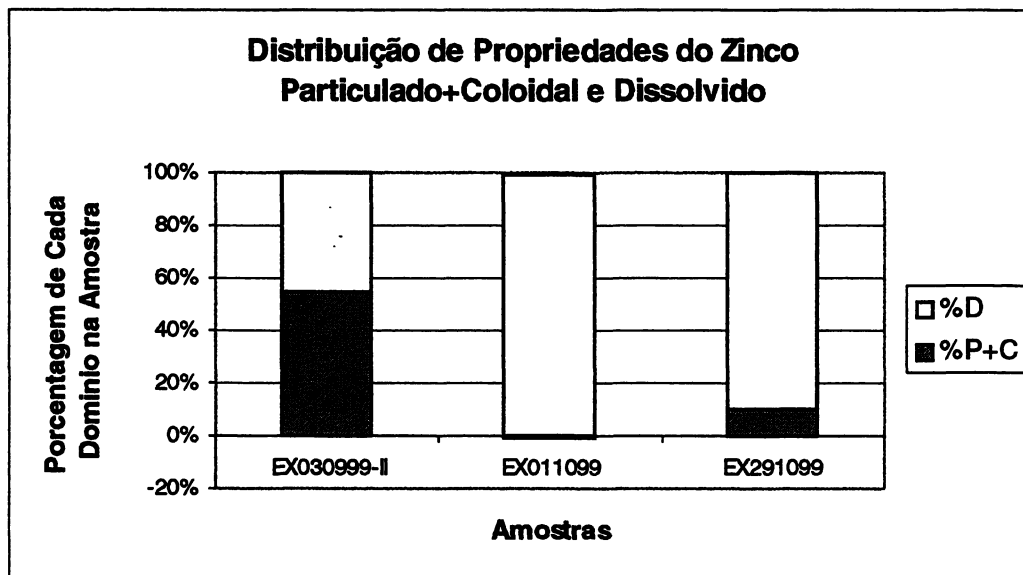
DISTRIBUIÇÃO DE PROPRIEDADES DO ALUMÍNIO ENTRE OS DOMÍNIOS DE TAMANHO PARTICULADO, COLOIDAL E DISSOLVIDO



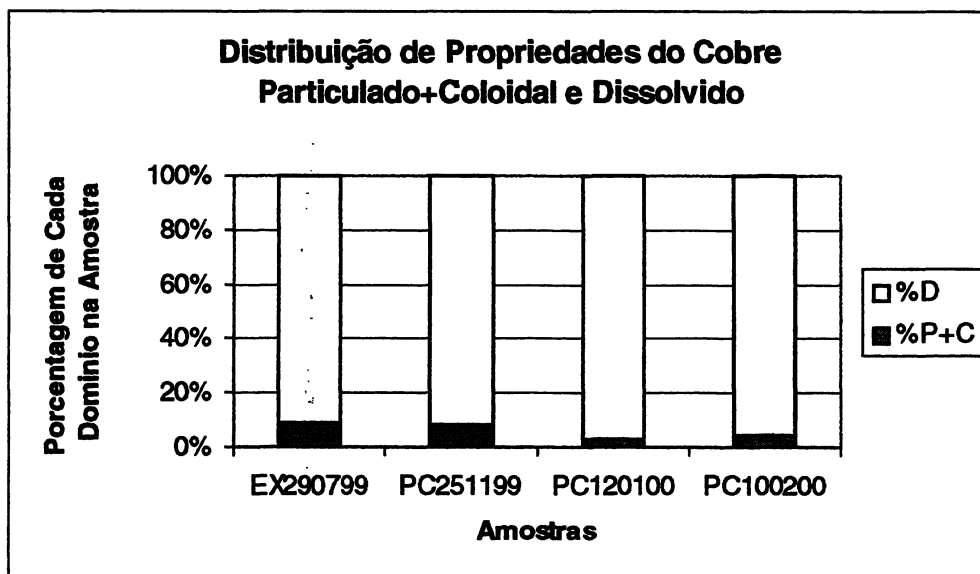
DISTRIBUIÇÃO DE PROPRIEDADES DO FERRO ENTRE OS DOMÍNIOS DE TAMANHO PARTICULADO+COLOIDAL E DISSOLVIDO



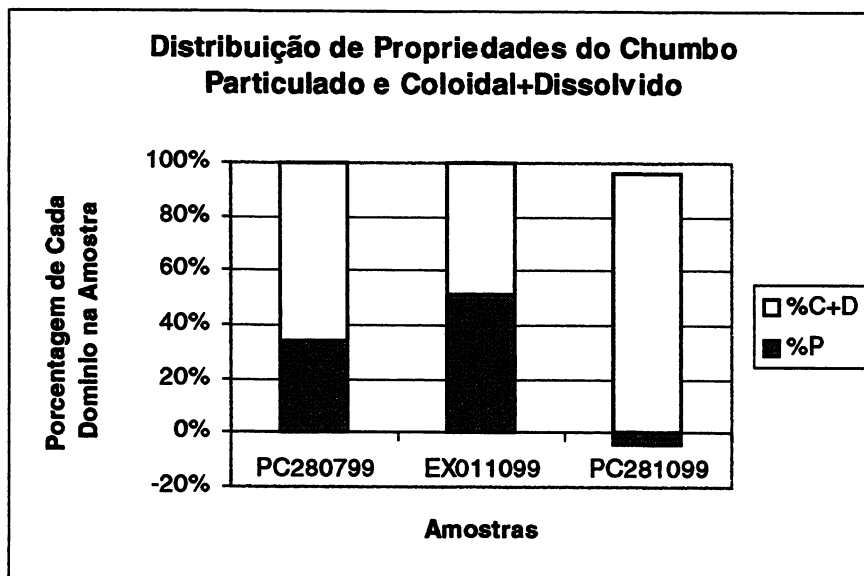
DISTRIBUIÇÃO DE PROPRIEDADES DO ZINCO ENTRE OS DOMÍNIOS DE TAMANHO PARTICULADO+COLOIDAL E DISSOLVIDO



DISTRIBUIÇÃO DE PROPRIEDADES DO COBRE ENTRE OS DOMÍNIOS DE TAMANHO PARTICULADO+COLOIDAL E DISSOLVIDO



DISTRIBUIÇÃO DE PROPRIEDADES DO CHUMBO ENTRE OS DOMÍNIOS DE TAMANHO PARTICULADO E COLOIDAL+ DISSOLVIDO



ANEXO E

Resultados das Análises "In Situ"

RESULTADOS DAS ANÁLISES "IN SITU" NA NASCENTE E NA PONTE DE LA CLUE

Amostra	Condutivímetro				PHmetro pH a 25°C	Turbidímetro TUR [NTU]	Oxímetro		Filtração Manual					
	K [μS.cm ⁻¹]	T [°C]	Sal	TDS [mg.L ⁻¹]			OD [mg.L ⁻¹]	S [%]	Psi [mg]	Psf [mg]	Psf-Psi [mg]	Vfilt [ml]	SS [mg.L ⁻¹]	TS [mg.L ⁻¹]
NA260899B	918,00	20,40	0,20	918,00	7,38		2,77	30,50	98,16	98,07	-0,09	500,00	-0,18	917,82
PC010799B	902,00	20,30	0,20	902,00	7,73	3,00	2,70	26,00	96,00	99,83	3,83	350,00	10,94	912,94
PC220799B	950,00	22,70	0,30	950,00	7,93				98,00	101,33	3,33	300,00	11,10	961,10
PC280799B	915,00	21,20	0,20	915,00	7,92				98,00	100,90	2,90	415,00	6,99	921,99
PC050899B	868,00	24,50	0,20	869,00	7,61				100,27	103,53	3,26	350,00	9,31	878,31
PC120899B	772,00	22,30	0,10	772,00	7,52				96,59			500,00		
PC190899B	778,00	21,90	0,10	778,00	7,87		5,45	63,00	98,74	101,31	2,57	400,00	6,43	784,43
PC260899B	792,00	21,80	0,10	792,00	7,71		1,52	17,40	97,99	105,98	7,99	300,00	26,63	818,63
PC020999B	753,00	20,40	0,10	757,00	8,12	65,00	5,45	62,00	99,50	127,84	28,34	315,00	89,97	846,97
PC160999B		19,60	0,00		7,51	23,80			98,79	104,91	6,12	390,00	15,69	15,69
PC230999B	860,00	21,70	0,20	860,00	7,8	5,00			98,62	98,18	-0,44	375,00	-1,17	858,83
PC300999B	822,00	18,70	0,20	822,00	7,9	2,42			98,30	98,63	0,33	500,00	0,66	822,66
PC071099B	936,00	12,60	0,20	936,00	8,13	1,61			97,33	98,19	0,86	380,00	2,26	938,26
PC141099B	864,00	16,90	0,20	860,00	7,83	4,41			77,07	81,54	4,47	450,00	9,93	869,93
PC281099B	977,00	15,90	0,30	980,00	7,78	4,14			98,54	99,88	1,34	500,00	2,68	982,68
PC101199B	1028,00	12,30	0,30	1018,00	7,64	2,81	8,57	80,50	99,29	98,16	-1,13	495,00	-2,28	1015,72
PC251199B	959,00	9,90	0,20	957,00	7,85	5,61	8,08	71,00	98,65	100,85	2,20	510,00	4,31	961,31
PC101299B	907,00	10,90	0,20	906,00	7,77	13,00	7,74	70,90	97,59	101,92	4,33	455,00	9,52	915,52
PC221299B	969,00	7,20	0,20	968,00	7,97	2,10	9,06	74,30	98,33	99,02	0,69	455,00	1,52	969,52
PC120100B	980,00	8,80	0,20	981,00	7,9	2,76	6,24	53,40	98,78	99,97	1,19	470,00	2,53	983,53
PC220100B	984,00	6,00	0,20	978,00	7,89	2,60	6,86	55,60	97,25	98,38	1,13	520,00	2,17	980,17
PC100200B	1012,00	8,40	0,30	1013,00	7,98	2,29	6,49	55,70	98,81	98,13	-0,68	500,00	-1,36	1011,64
PC250200B	948,00	7,90	0,20	948,00	7,91	2,63	6,49	54,00	97,05	98,81	1,76	510,00	3,45	951,45
PC090300B	929,00	11,00				8,28		1,54			9,45	86,20		
PC200300B-I	674,00	11,20				8,21		249			4,93	46,00		
PC200300B-II	478	12,70				8,05					5,04	48,50		
PC240300B	1002,00	13,50				8,03		2,31			6,97	65,70		
PC110400B	934,00	12,50				8,20		2,83			12,50	116,30		

RESULTADOS DAS ANÁLISES "IN SITU" NA PONTE DE BAZEILLES

Amostra	Condutivímetro				PHmetro	Turbidímetro	Oxímetro		Filtração Manual					
	K [$\mu\text{S.cm}^{-1}$]	T [$^{\circ}\text{C}$]	Sal	TDS [mg.L^{-1}]	pH a 25 $^{\circ}\text{C}$	TUR [NTU]	OD [mg.L^{-1}]	S [%]	Psi [mg]	Psf [mg]	Psf-Psi [mg]	Vfilt [ml]	SS [mg.L^{-1}]	TS [mg.L^{-1}]
EX010799B	863,00	28,50	0,20	864	7,49	2,81			99,00	99,08	0,08	300	0,27	864
EX230799B	945,00	19,10	0,30	945	7,82				98,00	98,17	0,17	400	0,43	945
EX290799B	938,00	22,80	0,20	938	7,98				99,59	99,45	-0,14	500	-0,28	938
EX050899B	908,00	30,30	0,20	907	8,20				99,64	99,75	0,11	500	0,22	907
EX120899B	922,00	20,70	0,20	921	8,14				99,39			450		
EX190899B	970,00	21,80	0,30	971	7,60		5,72	65,30	97,76	97,87	0,11	500	0,22	971
EX260899B	968,00	21,50	0,30	968	7,49		3,82	43,40	99,01	98,89	-0,12	525	-0,23	968
EX020999B	936,00	21,20	0,20	936	7,76	1,46	5,68	64,20	99,37	99,95	0,58	500	1,16	937
EX030999B-I	695,00	20,40	0,10	698	7,63	47,20	4,20	49,20	99,45	111,33	11,88	400	29,70	728
EX030999B-II	323,00	20,30	0,00	325	7,88	112,00	5,29	59,00	98,85	121,40	22,55	298	75,67	401
EX030999B-III	297,00	20,40	0,00	298	7,68	42,10	4,70	55,00	98,87	105,68	6,81	340	20,03	318
EX040999B	629,10	21,80	0,00	630	7,98	4,66	6,20	71,00	98,90	101,10	2,20	400	5,50	636
EX160999B		20,40	0,00		7,47	3,68			98,65	101,55	2,90	460	6,30	
EX230999B	871,00	24,70	0,20	871	7,93	12,00			99,25	99,43	0,18	510	0,35	871
EX011099B	885,00	20,90	0,20	885	8,00	1,70			98,14	97,30	-0,84	500	-1,68	883
EX071099B	922,00	16,20	0,20	922	7,99	0,76			97,72	97,98	0,26	500	0,52	923
EX131099B		22,00			7,86				99,25	108,74	9,49	505	18,79	
EX141099B	792,00	18,30	0,10	792	7,85	5,29			76,97	78,07	1,10	450	2,44	794
EX211099B									98,82	107,78	8,96	150	59,73	

RESULTADOS DAS ANÁLISES "IN SITU" NA PONTE DE BAZEILLES (CONTINUAÇÃO)

Amostra	Condutímetro				PHmetro	Turbidímetro	Oxímetro		Filtração Manual					
	K [$\mu\text{S.cm}^{-1}$]	T [°C]	Sal	TDS [mg.L ⁻¹]	pH a 25°C	TUR [NTU]	OD [mg.L ⁻¹]	S [%]	Psi [mg]	Psf [mg]	Psf-Psi [mg]	Vfilt [ml]	SS [mg.L ⁻¹]	TS [mg.L ⁻¹]
EX291099B	828,00	17,00	0,20	829	8,12	0,77			98,11	97,47	-0,64	500	-1,28	828
EX101199B	980,00	15,70	0,30	973	7,93	5,88	9,61	97,40	98,46	99,30	0,84	500	1,68	975
EX261199B	836,00	14,70	0,20	838	8,09	2,44	9,15	89,00	99,05	97,91	-1,14	525	-2,17	836
EX101299B	882,00	13,10	0,20	882	8,18	1,41	8,30	79,70	98,20	97,57	-0,63	498	-1,27	881
EX231299B	943,00	9,20	0,20	949	8,15	2,93	9,33	79,80	97,53	97,54	0,01	450	0,02	949
EX110100B	927,00	10,30	0,20	928	8,40	3,75	7,72	68,30	99,03	101,43	2,40	500	4,80	933
EX210100B	976,00	9,50	0,20	981	8,16	1,89	8,20	72,70	98,47	98,16	-0,31	420	-0,74	980
EX110200B	977,00	9,70	0,20	977	8,51	1,18	8,90	78,00	99,91	98,13	-1,78	360	-4,94	972
EX250200B	913,00	10,30	0,20	917	8,30	2,08	9,41	83,80	98,94	98,51	-0,43	460	-0,93	916
EX090300B	935,00	11,80			8,52	0,92	9,86	91,40						
EX200300B-I	450,00					215,00								
EX200300B-II	640,00					44,30								
EX200300B-III	762,00	11,40			8,40	89,70	5,80	49,50						
EX200300B-IV	526,00					232,00								
EX200300B-V	565,00					151,00								
EX200300B-VI	458,00					62,20								
EX240300B	929,00	12,70			8,54	1,57	9,86	102,00						
EX070400B	915,00	11,70			8,30	1,35	8,21	80,50						
EX110400B	898,00	14,30			8,48	2,56	8,60	90,00						

ANEXO F

Resultados das Análises em Laboratório nos Dois Pontos de Coleta

RESULTADOS DAS ANÁLISES EM LABORATÓRIO NA NASCENTE E NA PONTE DE LA CLUE

Amostras	[NO ₃ -]	[COT]	[Si]	[Fe]	[Al]	[Zn]	[Cu]	[Pb]
	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹
NA2608B	3,25	2,76	200,00	32,00	122,00			
NA2608F	3,23	3,05	200,00	<5	18,00			
NA2608P	0,02	0,29	0,00	32,00	104,00			
PC010799B	0,71	3,80	135,00	26,00	76,00			
PC010799F	0,64	4,69	140,00	<5	74,00			
PC010799P	0,08	-0,89	-5,00	26,00	2,00			
PC220799B	0,19	7,22					1,45	0,72
PC220799F	0,04	8,23					1,37	0,00
PC220799P	0,15	-1,01					0,08	0,72
PC220799UFC1	0,00	29,90					2,76	0,82
PC220799UFP1	0,15	5,83					4,41	8,61
PC220799UFC2	1,22	5,24					4,51	0,03
PC220799UFP2	0,71	4,34					6,59	0,16
PC280799B	0,04	9,11	310,00	241,00	299,00		2,50	1,68
PC280799F	0,04	7,27	180,00	<5	88,00		1,52	0,33
PC280799P	0,00	1,84	130,00	241,00	211,00		0,98	1,35
PC280799UFC1	0,04	12,17	315,00	609,00	956,00		14,65	15,34
PC280799UFP1	0,32	4,56	175,00	<5	91,00		4,08	0,50
PC280799UFC2	0,02	6,35	180,00	41,00	102,00		2,42	0,53
PC280799UFP2	0,03	5,78	170,00	11,00	91,00		1,86	0,73
PC050899B	0,00	24,08						1,25
PC050899F	0,32	18,41						
PC050899P	-0,32	5,67						
PC120899B	0,13	10,25	205,00	70,00	143,00		1,71	0,98
PC120899F	0,17	9,86	210,00	<5	84,00		0,61	0,82
PC120899P	-0,04	0,39	-5,00	70,00	59,00		1,09	0,16
PC190899B	0,00	6,60					1,49	0,00
PC190899F	0,09	6,58					1,34	0,00
PC190899P	-0,09	0,02					0,15	0,00
PC260899B	0,02	9,35	210,00	92,00	175,00		2,37	1,90
PC260899F	0,08	8,63	205,00	<5	88,00		0,79	0,00
PC260899P	-0,06	0,72	5,00	92,00	87,00		1,58	1,90
PC020999B	0,00	18,62	240,00	185,00	159,00	<10	0,60	1,40
PC020999F	0,02	6,72	180,00	15,00	69,00	<10	1,03	0,66
PC020999P	-0,02	11,90	60,00	170,00	90,00	<10	-0,43	0,75
PC160999B	2,82	13,47	180,00	188,00	210,00	36,00	8,23	3,32
PC160999F	2,93	13,28	170,00	112,00	113,00	20,00	3,87	1,45
PC160999P	-0,11	0,19	10,00	76,00	97,00	16,00	4,36	1,87
PC230999B	5,37	4,58						
PC230999F	5,54	6,11						1,17
PC230999P	-0,17	-1,53						

RESULTADOS DAS ANÁLISES EM LABORATÓRIO NA NASCENTE E NA PONTE DE LA CLUE
(CONTINUAÇÃO)

Amostras	[NO ₃ -] mg.L ⁻¹	[COT] mg.L ⁻¹	[Si] µg.L ⁻¹	[Fe] µg.L ⁻¹	[Al] µg.L ⁻¹	[Zn] µg.L ⁻¹	[Cu] µg.L ⁻¹	[Pb] µg.L ⁻¹
PC300999B	2,77	4,20	185,00	28,00	111,00	12,00	2,31	0,56
PC300999F	1,78	3,49	160,00	9,00	66,00	<10	1,38	0,07
PC300999P	0,99	0,71	25,00	19,00	45,00	12,00	0,93	0,49
PC300999UFC1	1,79	4,70	140,00	30,00	93,00	13,00	3,48	1,15
PC300999UFP1	2,88	3,77	200,00	14,00	86,00	15,00	2,90	0,85
PC300999UFC2	3,14	3,98	145,00	16,00	68,00	88,00	2,51	0,65
PC300999UFP2	3,38	3,43	120,00	<5	54,00	11,00	1,45	0,41
PC071099B		2,88		35,00	110,00	18,00		0,56
PC071099F		5,07		<5	99,00	<10		0,32
PC071099P		-2,20		35,00	11,00	18,00		0,24
PC141099B		3,48	205,00	70,00	146,00	361,00	3,35	1,01
PC141099F		4,85	240,00	18,00	104,00	21,00	3,03	0,77
PC141099P		-1,37	-35,00	52,00	42,00	340,00	0,32	0,24
PC281099B	6,25	5,21	515,00	101,00	145,00		3,83	0,75
PC281099F	6,03	4,69	520,00	25,00	137,00		1,76	0,00
PC281099P	0,21	0,52	-5,00	76,00	8,00		2,07	0,75
PC281099UFC1	2,29	4,32	380,00	104,00	143,00		3,79	0,60
PC281099UFP1	3,00	2,28	395,00	11,00	80,00		1,55	0,79
PC281099UFC2	3,21	3,22	425,00	10,00	91,00		1,01	0,05
PC281099UFP2	0,81	1,14	490,00	13,00	106,00		2,39	0,38
PC101199B		1,81	650,00	59,00	122,00	11,00	1,93	0,48
PC101199F		5,54	420,00	7,00	82,00	<10	1,64	0,18
PC101199P		-3,73	230,00	52,00	40,00	11,00	0,29	0,30
PC251199B	4,05	2,57					2,28	0,49
PC251199F		4,82						0,59
PC251199P		-2,25						-0,10
PC251199UFC1	5,18	5,36					3,26	1,44
PC251199UFP1	4,26	2,49					2,53	0,31
PC251199UFC2	17,49	2,92					3,36	0,34
PC251199UFP2	5,57	2,60					2,05	0,14
PC101299B		3,22					4,34	1,75
PC101299F		4,58					2,44	0,09
PC101299P		-1,36					1,90	1,66
PC221299B	10,34	2,28					2,57	0,77
PC221299F	9,76						2,24	0,01
PC221299P	0,58						0,32	0,76

RESULTADOS DAS ANÁLISES EM LABORATÓRIO NA NASCENTE E NA PONTE DE LA CLUE
(CONTINUAÇÃO)

Amostras	[NO ₃ -] mg.L ⁻¹	[COT] mg.L ⁻¹	[Si] µg.L ⁻¹	[Fe] µg.L ⁻¹	[Al] µg.L ⁻¹	[Zn] µg.L ⁻¹	[Cu] µg.L ⁻¹	[Pb] µg.L ⁻¹
PC120100B	5,11	1,85					2,23	0,07
PC120100F								0,11
PC120100P								-0,04
PC120100UFC1	6,28	3,53					3,67	0,41
PC120100UFP1	3,81	1,34					2,86	0,38
PC120100UFC2	3,23	1,77					2,65	0,00
PC120100UFP2	3,36	1,77					2,63	0,00
PC220100B	8,53	3,07					2,72	0,24
PC220100F	8,30	3,91					2,27	0,07
PC220100P	0,24	-0,84					0,45	0,17
PC100200B	8,19	2,86					2,97	0,32
PC100200F	7,93	3,92					3,04	0,39
PC100200P	0,26	-1,05					-0,07	-0,07
PC100200UFC1	8,45	3,94					3,42	0,21
PC100200UFP1	9,45	2,69					2,60	0,10
PC100200UFC2	9,30	3,08					2,97	0,19
PC100200UFP2	10,41	2,81					2,76	0,31
PC250200B	6,53	2,34					2,42	0,16
PC250200F	6,73	3,67					2,56	0,12
PC250200P	-0,20	-1,33					-0,14	0,05
PC090300B		2,62	537,00	28,00	99,00	7,00	4,43	1,70
PC090300F		3,95	527,00	<5	63,00	11,00	2,62	0,10
PC090300P		-1,33	10,00	28,00	36,00	-4,00	1,81	1,60
PC200300B-I		74,05	1416,00	183,00	449,00	226,00	13,41	7,78
PC200300F-I		40,46	885,00	21,00	43,00	14,00	2,57	0,92
PC200300P-I		33,59	531,00	162,00	406,00	212,00	10,84	6,86
PC200300B-II		26,54	1475,00	20,00	103,00	128,00	16,60	16,70
PC200300F-II		13,27	1090,00	14,00	<5	81,00	3,72	1,75
PC200300P-II		13,27	385,00	6,00	103,00	47,00	12,88	14,95
PC240300B		3,87	2384,00	<5	114,00	11,00	2,88	0,10
PC240300F		3,94	1740,00	<5	47,00	<10	2,66	0,21
PC240300P		-0,08	644,00	<5	67,00	11,00	0,21	-0,11
PC110400B		4,30	2998,00	42,00	104,00	14,00	3,72	3,05
PC110400F		4,58	2950,00	<5	84,00	18,00	3,53	0,10
PC110400P		-0,28	48,00	42,00	20,00	-4,00	0,19	2,95

RESULTADOS DAS ANÁLISES EM LABORATÓRIO NA PONTE DE BAZEILLES

Amostras	[NO ₃ -] mg.L ⁻¹	[COT] mg.L ⁻¹	[Si] µg.L ⁻¹	[Fe] µg.L ⁻¹	[Al] µg.L ⁻¹	[Zn] µg.L ⁻¹	[Cu] µg.L ⁻¹	[Pb] µg.L ⁻¹
EX010799B	2,22	4,69	100,00	32,00	103,00			0,89
EX010799F	2,19	3,73	90,00	<5	92,00			1,69
EX010799P	0,03	0,96	10,00	32,00	11,00			-0,80
EX230799B	2,51	2,53					3,56	1,16
EX230799F	2,52	4,49					2,65	0,42
EX230799P	-0,01	-1,96					0,91	0,74
EX230799UFC1	5,84	4,49					6,91	1,75
EX230799UFP1	5,92	4,73					2,84	0,44
EX290799B	3,83	2,57	110,00	55,00	148,00		15,69	1,85
EX290799F	3,60	2,54	130,00	7,00	108,00		15,03	1,19
EX290799P	0,23	0,03	-20,00	48,00	40,00		0,66	0,66
EX290799UFC1	3,47	3,70	140,00	78,00	182,00		18,75	2,00
EX290799UFP1	3,58	1,80	135,00	<5	106,00		8,13	1,10
EX290799UFC2	3,52	1,89	125,00	8,00	112,00		5,85	0,79
EX290799UFP2	3,51	1,79	125,00	<5	106,00		7,93	0,59
EX050899B	1,64	3,38					20,04	1,89
EX050899F	1,64	4,26					18,63	1,58
EX050899P	0,00	-0,88					1,41	0,32
EX120899B	3,31	2,43	150,00	26,00	131,00	<10	10,03	1,64
EX120899F	3,39	3,22	210,00	<5	109,00	<10	6,92	0,95
EX120899P	-0,08	-0,78	-60,00	26,00	22,00	<10	3,11	0,69
EX190899B	3,36	2,52					4,58	0,86
EX190899F	3,68	3,18					3,47	0,54
EX190899P	-0,32	-0,65					1,11	0,31
EX260899B	3,56	3,57	175,00	23,00	125,00		7,30	1,45
EX260899F	3,82	3,05	165,00	7,00	118,00		5,28	1,65
EX260899P	-0,26	0,52	10,00	16,00	7,00		2,02	-0,21
EX020999B	4,18	1,93	170,00	35,00	132,00	11,00	9,57	2,32
EX020999F	4,48	2,46	150,00	<5	119,00	<10	3,78	0,46
EX020999P	-0,30	-0,53	20,00	35,00	13,00	11,00	5,78	1,86
EX030999B-I	3,66	34,32	150,00	338,00	311,00	84,00	22,39	26,33
EX030999F-I	3,64	34,68	145,00	26,00	78,00	45,00	18,83	4,37
EX030999P-I	0,01	-0,36	5,00	312,00	233,00	39,00	3,56	21,96
EX030999B-II	2,27	43,13	205,00	645,00	519,00	156,00	17,71	27,75
EX030999F-II	1,94	44,04	95,00	75,00	47,00	70,00		4,85
EX030999P-II	0,33	-0,91	110,00	570,00	472,00	86,00		22,90
EX030999UFC1-II	1,68	50,40	2800,00	339,00	565,00	305,00	20,96	84,60
EX030999UFP1-II	2,28	37,41	85,00	58,00	40,00	24,00	7,49	1,56
EX030999UFC2-II	1,48	30,03	55,00	62,00	32,00	20,00		
EX030999UFP2-II	1,00	22,08	75,00	74,00	37,00	27,00	9,16	2,28

RESULTADOS DAS ANÁLISES EM LABORATÓRIO NA PONTE DE BAZELLES

(CONTINUAÇÃO)

Amostras	[NO ₃ -] mg.L ⁻¹	[COT] mg.L ⁻¹	[Si] µg.L ⁻¹	[Fe] µg.L ⁻¹	[Al] µg.L ⁻¹	[Zn] µg.L ⁻¹	[Cu] µg.L ⁻¹	[Pb] µg.L ⁻¹
EX030999B-III	1,58	22,93	115,00	254,00	233,00	85,00	13,33	9,73
EX030999F-III	1,67	23,81	65,00	29,00	42,00	51,00	9,63	4,68
EX030999P-III	-0,09	-0,88	50,00	225,00	191,00	34,00	3,70	5,04
EX040999B	0,98	4,65	125,00	34,00	89,00	23,00	9,61	6,67
EX040999F	1,55	8,28	115,00	14,00	78,00	24,00	5,83	2,67
EX040999P	-0,57	-3,63	10,00	20,00	13,00	-1,00	3,77	4,00
EX160999B	3,03	7,61	175,00	61,00	114,00	15,00	11,38	4,38
EX160999F	3,14	7,67	180,00	20,00	87,00	15,00	5,07	0,94
EX160999P	-0,11	-0,06	-5,00	41,00	27,00	0,00	6,31	3,44
EX230999B	4,51	4,20					5,83	5,43
EX230999F	4,18	5,10					4,62	2,71
EX230999P	0,33	-0,90					1,21	2,72
EX011099B	0,89	0,99	860,00	11,00	77,00	<10	2,57	1,16
EX011099F	1,57	1,50	200,00	7,00	102,00	<10	1,79	1,05
EX011099P	-0,69	-0,52	660,00	4,00	-25,00	<10	0,78	0,11
EX011099UFC1	1,57	3,02	135,00	28,00	94,00	<10	3,76	5,87
EX011099UFP1	2,52	3,45	195,00	<5	118,00	11,00	2,85	0,70
EX011099UFC2	3,79	2,85	145,00	<5	76,00	<10	1,87	0,17
EX011099UFP2	0,98	1,34	115,00	<5	72,00	<10	1,41	0,56
EX071099B		1,54	175,00	38,00	125,00	107,00	2,46	2,11
EX071099F		2,14	205,00	9,00	111,00	24,00	1,09	1,06
EX071099P		-0,59	-30,00	29,00	14,00	83,00	1,36	1,05
EX131099B	0,97	6,01	120,00	184,00	198,00	34,00	9,34	6,78
EX131099F	1,16	6,39	60,00	24,00	58,00	13,00	4,82	0,87
EX131099P	-0,19	-0,38	60,00	160,00	40,00	21,00	4,52	5,91
EX141099B		4,74	235,00	229,00	265,00	49,00	12,28	7,90
EX141099F		2,58	175,00	10,00	95,00	<10	1,34	0,00
EX141099P		2,16	60,00	219,00	170,00	49,00	10,94	7,90
EX211099B		9,88		508,00	753,00	1419,00	10,49	13,39
EX211099F		6,29		11,00	92,00	<10	7,19	6,97
EX211099P		3,59		497,00	661,00	1419,00	3,30	6,42
EX291099B	5,34	1,12	295,00	25,00	138,00	<10	2,74	0,32
EX291099F		2,97	300,00	9,00	114,00	15,00	0,83	0,54
EX291099P		-1,86	-5,00	16,00	24,00	-15,00	1,91	-0,21
EX291099UFC1	2,29	1,52	300,00	39,00	139,00		2,01	1,72
EX291099UFP1	3,42	0,92	130,00	<5	63,00		0,00	0,00
EX291099UFC2	4,33	0,80	180,00	<5	86,00		0,32	0,13
EX291099UFP2	4,51	1,09	175,00	<5	76,00		0,16	0,00

RESULTADOS DAS ANÁLISES EM LABORATÓRIO NA PONTE DE BAZEILLES
(CONTINUAÇÃO)

Amostras	[NO ₃ -] mg.L ⁻¹	[COT] mg.L ⁻¹	[Si] µg.L ⁻¹	[Fe] µg.L ⁻¹	[Al] µg.L ⁻¹	[Zn] µg.L ⁻¹	[Cu] µg.L ⁻¹	[Pb] µg.L ⁻¹
EX101199B	6,17	1,86		19,00		<10		0,47
EX101199F	5,47	3,02		8,00		<10		0,49
EX101199P	0,69	-1,16		11,00		<10		-0,02
EX261199B	4,47	1,90					1,62	1,84
EX261199F	5,07	2,78					1,54	0,46
EX261199P	-0,60	-0,88					0,08	1,38
EX261199UFC1	4,61	2,77					3,40	8,16
EX261199UFP1	3,15	1,11					10,42	0,00
EX261199UFC2	6,05	1,95					2,72	0,44
EX261199UFP2	3,71	1,26					1,38	0,19
EX101299B		1,61					2,65	0,48
EX101299F		3,67					3,47	0,96
EX101299P		-2,06					-0,82	-0,48
EX231299B	8,55	2,13					3,04	0,54
EX231299F	9,31	3,09					3,08	0,59
EX231299P	-0,75	-0,96					-0,04	-0,05
EX110100B	4,46	2,05					3,48	1,09
EX110100F		3,34					2,10	0,19
EX110100P		-1,29					1,39	0,90
EX110100UFC1	3,97	5,28					4,48	3,13
EX110100UFP1	6,62	1,80					2,21	0,09
EX110100UFC2	6,35	3,17					4,00	0,47
EX110100UFP2	4,14	1,46					2,04	0,00
EX210100B	7,26	3,14					3,82	1,01
EX210100F	7,13	4,87					3,07	0,69
EX210100P	0,13	-1,73					0,76	0,32
EX110200B	9,73	2,10					2,55	0,84
EX110200F	9,88	4,06					3,21	0,56
EX110200P	-0,15	-1,97					-0,66	0,28
EX110200UFC1	9,51	3,20					4,29	2,29
EX110200UFP1	10,26	2,00					1,86	0,18
EX110200UFC2	10,32	2,10					2,71	0,00
EX110200UFP2	4,07	2,00					3,18	0,51
EX250200B	5,57	2,25					3,66	2,08
EX250200F	5,54	3,47					2,64	0,12
EX250200P	0,03	-1,23					1,02	1,95
EX090300B		2,52	1071,00		91,00	10,00	5,61	0,10
EX090300F		3,86	1032,00		66,00	10,00	5,24	0,10
EX090300P		-1,34	39,00		25,00	0,00	0,37	0,00

RESULTADOS DAS ANÁLISES EM LABORATÓRIO NA PONTE DE BAZEILLES

(CONTINUAÇÃO)

Amostras	[NO ₃ -] mg.L ⁻¹	[COT] mg.L ⁻¹	[Si] µg.L ⁻¹	[Fe] µg.L ⁻¹	[Al] µg.L ⁻¹	[Zn] µg.L ⁻¹	[Cu] µg.L ⁻¹	[Pb] µg.L ⁻¹
EX200300B-I		59,00	1949,00	14,00	1460,00	826,00	40,75	133,70
EX200300F-I		17,89	540,00	18,00	<10	65,00	7,81	1,56
EX200300P-I		41,11	1409,00	-4,00	1460,00	761,00	32,94	132,14
EX200300B-II		30,00	1562,00	<5	256,00	559,00	16,16	14,14
EX200300F-II		19,27	724,00	<5	46,00	58,00	7,83	1,47
EX200300P-II		10,73	838,00	<5	210,00	501,00	8,33	12,67
EX200300B-III		40,81	2058,00	<5	163,00	166,00	36,66	44,05
EX200300F-III		23,94	717,00	<5	45,00	50,00	3,76	4,55
EX200300P-III		16,87	1341,00	<5	118,00	116,00	32,90	39,50
EX200300B-IV		48,04	1868,00	76,00	2208,00	297,00	13,40	15,04
EX200300F-IV		35,88	715,00	16,00	<10	41,00	4,09	2,26
EX200300P-IV		12,16	1153,00	60,00	2208,00	256,00	9,31	12,78
EX200300B-V		41,10	1344,00	<5	1263,00	263,00	16,80	21,16
EX200300F-V		24,07	568,00	11,00	41,00	34,00	5,73	1,53
EX200300P-V		17,02	776,00	-11,00	1222,00	229,00	11,07	19,63
EX200300B-VI		33,08	1183,00	396,00	552,00	251,00	16,60	16,70
EX200300F-VI		26,61	683,00	20,00	<10	26,00	5,17	1,04
EX200300P-VI		6,48	500,00	376,00	552,00	225,00	11,43	15,66
EX240300B		3,02	2439,00	16,00	116,00	12,00	5,26	0,41
EX240300F		1,90	1625,00	<5	<10	<10	3,19	0,95
EX240300P		1,13	814,00	16,00	116,00	12,00	2,07	-0,54
EX070400B		3,03	2274,00	14,00	110,00		4,36	0,42
EX070400F		4,09	2264,00	<5	103,00		3,79	0,44
EX070400P		-1,06	10,00	14,00	7,00		0,57	-0,01
EX110400B		6,60	3443,00	46,00	102,00	32,00	6,06	28,08
EX110400F		7,80	3336,00	<5	78,00	24,00	4,07	5,07
EX110400P		-1,20	107,00	46,00	24,00	8,00	1,99	23,01

ANEXO G

Distribuições de Propriedades dos Parâmetros de QA Separados por FF e por UFTS

DISTRIBUIÇÕES DE PROPRIEDADES DOS PARÂMETROS DE QA SEPARADOS POR FF E POR UFTS

Amostras	[NO ₃ -]		[COT]		[Si]		[Fe]		[Al]		[Zn]		[Cu]		[Pb]	
	FF mg.L ⁻¹	UFTS mg.L ⁻¹	FF mg.L ⁻¹	UFTS mg.L ⁻¹	FF µg.L ⁻¹	UFTS µg.L ⁻¹	FF µg.L ⁻¹	UFTS µg.L ⁻¹	FF µg.L ⁻¹	UFTS µg.L ⁻¹	FF µg.L ⁻¹	UFTS µg.L ⁻¹	FF µg.L ⁻¹	UFTS µg.L ⁻¹	FF µg.L ⁻¹	UFTS µg.L ⁻¹
PC280799B	0,04	0,04	9,11	9,11	310,00	310,00	241,00	241,00	299,00	299,00			2,50	2,50	1,68	1,68
PC280799P	0,00		1,84		130,00		241,00		211,00				0,98		1,35	0,57
PC280799F	0,04		7,27		180,00		<5		88,00				1,52		0,33	1,11
EX290799B	3,83	3,83	2,57	2,57	110,00	110,00	55,00	55,00	148,00	148,00			15,69	15,69	1,85	1,85
EX290799P	0,23	-0,01	0,03		-20,00	0,42	48,00		40,00				0,66		0,66	
EX290799F	3,60	3,84	2,54		130,00	109,58	7,00		108,00				15,03		1,19	
PC300999B	2,77	2,77	4,20	4,20	185,00	185,00	28,00	28,00	111,00	111,00	12,00	12,00	2,31	2,31	0,56	0,56
PC300999P	0,99	-0,08	0,71	0,09	25,00	-7,85	19,00		45,00		12,00	-0,10	0,93		0,49	
PC300999F	1,78	2,85	3,49	4,11	160,00	192,85	9,00		66,00		<10	12,10	1,38		0,07	
EX011099B	0,89	0,89	0,99	0,99	860,00	860,00	11,00	11,00	77,00	77,00	<10	<10	2,57	2,57	1,16	1,16
EX011099P	-0,69		-0,52		660,00		4,00		-25,00	-2,82	<10	<10	0,78		0,11	0,59
EX011099F	1,57		1,50		200,00		7,00		102,00	79,82	<10	<10	1,79		1,05	0,57
PC281099B	6,25	6,25	5,21	5,21	515,00	515,00	101,00	101,00	145,00	145,00			3,83	3,83	0,75	0,75
PC281099P	0,21		0,52		-5,00		76,00		8,00				2,07		0,75	-0,03
PC281099F	6,03		4,69		520,00		25,00		137,00				1,76		0,00	0,78
EX291099B	5,34	5,34	1,12	1,12	295,00	295,00	25,00	25,00	138,00	138,00	<10	<10	2,74	2,74	0,32	0,32
EX291099P			-1,86	0,06	-5,00		16,00		24,00		-15,00		1,91		-0,21	
EX291099F			2,97	1,06	300,00		9,00		114,00		15,00		0,83		0,54	
PC100200B	8,19	8,19	2,86	2,86									2,97	2,97	0,32	0,32
PC100200P	0,26	-0,10	-1,05	0,14									-0,07		-0,07	
PC100200F	7,93	8,29	3,92	2,72									3,04		0,39	
EX110200B	9,73	9,73	2,10	2,10									2,55	2,55	0,84	0,84
EX110200P	-0,15		-1,97	0,11									-0,66		0,28	
EX110200F	9,88		4,06	1,99									3,21		0,5600	

ANEXO H

Coeficientes de Correlação entre os Parâmetros de Qualidade da Água

COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (ρ) ENTRE OS PARÂMETROS DE QA
ANALISADOS EM LABORATÓRIO NA PONTE DE LA CLUE

Parâmetros de Qualidade da Água	Ponto de Coleta - Ponte de La Clue					
	total das amostras			dias secos		
	Bruto	Particulado	Dissolvido	Bruto	Particulado	Dissolvido
NO ₃ ⁻ x COT	-0,60	-0,56	0,04	-0,60	-0,56	0,04
NO ₃ ⁻ x Si	0,35	-1,00(2)	0,95(11)	0,35	-1,00	0,95(11)
NO ₃ ⁻ x Fe	-0,34	-0,56	-0,07	-0,34	-0,56	-0,07
NO ₃ ⁻ x Al	-0,32	-0,29	0,33	-0,32	-0,29	0,33
NO ₃ ⁻ x Zn	0,08	NaN	-0,21	0,08	NaN	-0,21
NO ₃ ⁻ x Cu	0,26	-0,06	0,29	0,26	-0,06	0,29
NO ₃ ⁻ x Pb	-0,34	-0,42	-0,19	-0,34	-0,42	-0,19
COT x Si	0,19	0,89(7)	-0,04	-0,26	0,26	-0,33
COT x Fe	0,44	0,26	0,26	0,75(13)	0,47	0,66
COT x Al	0,81(16)	0,82(9)	-0,34	0,53	0,13	0,35
COT x Zn	0,42	0,91(5)	0,20	-0,17	-0,98(3)	0,51
COT x Cu	0,67	0,81(9)	0,08	-0,07	-0,22	0,06
COT x Pb	0,59	0,57	0,18	0,49	-0,04	-0,01
Si x Fe	-0,28	-0,12	-0,24	-0,35	-0,31	-0,22
Si x Al	0,00	0,46	-0,14	-0,18	-0,07	-0,10
Si x Zn	-0,09	0,49	0,00	-0,21	0,05	-0,49
Si x Cu	0,33	0,43	0,33	0,03	-0,56	0,12
Si x Pb	0,32	0,69	-0,20	-0,40	-0,62	-0,28
Fe x Al	0,77(16)	0,65	0,30	0,9(13)	0,82(13)	0,49
Fe x Zn	0,18	0,20	0,13	0,00	-0,09	0,59
Fe x Cu	0,10	0,07	0,35	0,24	0,11	0,44
Fe x Pb	0,01	-0,14	0,47	0,67	0,28	0,57
Al x Zn	0,45	0,34	-0,56	0,19	-0,27	0,66
Al x Cu	0,41	0,60	-0,20	0,28	0,08	0,08
Al x Pb	0,22	0,39	-0,37	0,60	0,47	0,14
Zn x Cu	0,40	-0,01	0,62	0,10	-0,37	0,71(8)
Zn x Pb	0,30	-0,01	0,75(11)	0,01	-0,39	0,62
Cu x Pb	0,92(26)	0,92(17)	0,56	0,64	0,71(14)	0,58

COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (ρ) ENTRE OS PARÂMETROS DE QA
ANALISADOS EM LABORATÓRIO NA EXUTÓRIA

Parâmetros de Qualidade da Água	Ponto de Coleta - Ponte de Bazeilles (Exutória)					
	total das amostras			dias secos		
	Bruto	Particulado	Dissolvido	Bruto	Particulado	Dissolvido
NO ₃ ⁻ x COT	-0,23	-1,00(2)	-0,28	-0,26	-1,00(2)	-0,14
NO ₃ ⁻ x Si	-0,13	1,00(3)	0,69	-0,24	NaN	0,64
NO ₃ ⁻ x Fe	-0,35	-0,35	-0,40	-0,22	-0,67	-0,15
NO ₃ ⁻ x Al	-0,42	-0,25	0,72(17)	-0,24	0,07	0,70(12)
NO ₃ ⁻ x Zn	-0,42	-0,48	-0,35	-0,48	NaN	-0,22
NO ₃ ⁻ x Cu	-0,42	0,07	-0,38	-0,42	0,74(6)	-0,36
NO ₃ ⁻ x Pb	-0,32	0,13	-0,38	-0,40	0,48	-0,40
COT x Si	0,31	0,97(3)	-0,10	-0,14	0,97(3)	-0,09
COT x Fe	0,29	-0,15	0,65	0,40	0,78(5)	0,54
COT x Al	0,74(27)	0,60	-0,63	0,24	0,81(5)	-0,09
COT x Zn	0,39	0,19	0,82(23)	0,05	1,00(2)	0,58
COT x Cu	0,81(38)	0,83(11)	0,57	0,51	0,92(4)	0,17
COT x Pb	0,75(38)	0,95(9)	0,54	0,62	1,00(2)	0,44
Si x Fe	-0,27	-0,17	-0,32	-0,28	-0,23	-0,24
Si x Al	0,30	0,74(9)	-0,17	-0,13	0,98(5)	-0,48
Si x Zn	0,38	-0,44	-0,06	-0,20	-0,63	-0,29
Si x Cu	0,21	-0,42	-0,25	-0,35	-0,48	-0,20
Si x Pb	0,37	-0,34	0,15	-0,39	-0,62	-0,36
Fe x Al	0,14	0,27	-0,29	0,81(15)	0,79(12)	-0,05
Fe x Zn	0,35	0,45	0,50	0,36	0,42	0,57
Fe x Cu	0,16	0,01	0,72(27)	0,51	0,83(12)	-0,11
Fe x Pb	0,06	0,23	0,33	0,77(15)	0,85(8)	-0,02
Al x Zn	0,49	0,43	-0,56	0,37	0,21	0,09
Al x Cu	0,44	0,44	-0,13	0,58	0,60	0,04
Al x Pb	0,51	0,47	-0,17	0,55	0,80(8)	-0,05
Zn x Cu	0,38	0,26	0,61	-0,01	0,18	0,02
Zn x Pb	0,46	0,36	0,42	0,34	0,34	0,55
Cu x Pb	0,80(38)	0,82	0,48	0,45	0,86(17)	0,43

COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (ρ) ENTRE OS PARÂMETROS DE QA
ANALISADOS "IN SITU" NA PONTE DE LA CLUE

Parâmetros de Qualidade da Água	Ponte de La Clue - Bruto		Parâmetros de Qualidade da Água	Ponte de La Clue - Bruto	
	total de amostras	dias secos		total de amostras	dias secos
KxT	-0,33	-0,71(23)	SalxTS	0,77(21)	0,77(21)
KxSal	0,83(21)	0,83(21)	TDSxpH	0,16	0,16
KxTDS	1,00(21)	1,00(21)	TDSxTUR	-0,65	-0,65
KxpH	0,15	0,15	TDSxO ₂	0,61	0,61
KxTUR	-0,33	-0,64	TDSxS	0,36	0,36
KxO ₂	0,61	0,61	TDSxSS	-0,61	-0,61
KxS	-0,51	0,09	TDSxTS	0,97(20)	0,97(20)
KxSS	-0,62	-0,62	pHxTUR	0,19	0,19
KxTS	0,97(20)	0,97(20)	pHxO ₂	0,20	0,20
TxSal	-0,36	-0,36	pHxS	0,23	0,23
TxTDS	-0,71(21)	-0,71(21)	pHxSS	0,24	0,24
TxpH	-0,36	-0,36	pHxTS	0,49	0,49
TxTUR	0,42	0,42	TURxO ₂	-0,22	-0,22
TxO ₂	-0,74(12)	-0,74(12)	TURxS	0,02	0,08
TxS	-0,18	-0,28	TURxSS	0,97(13)	0,97(13)
TxSS	0,35	0,35	TURxTS	-0,34	-0,34
TxTS	-0,36	-0,36	O ₂ xS	0,94(12)	0,94(12)
SalxTDS	0,83(21)	0,83(21)	O ₂ xSS	-0,29	-0,29
SalxpH	0,29	0,29	O ₂ xTS	0,62	0,62
SalxTUR	-0,59	-0,59	SxSS	-0,08	-0,08
SalxO ₂	0,54	0,54	SxTS	0,39	0,39
SalxS	0,37	0,37	SSxTS	-0,15	-0,15
SalxSS	-0,43	-0,43			

**COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (ρ) ENTRE OS PARÂMETROS DE QA
ANALISADOS "IN SITU" NA EXUTÓRIA**

Parâmetros de Qualidade da Água	Exutória - Bruto		Parâmetros de Qualidade da Água	Exutória - Bruto	
	total de amostras	dias secos		total de amostras	dias secos
KxT	-0,22	-0,27	SalxTS	0,88(24)	0,83(21)
KxSal	0,88(25)	0,84(22)	TDSxpH	0,27	0,04
KxTDS	1,00(25)	1,00(22)	TDSxTUR	-0,81(19)	-0,21
KxpH	0,27	0,09	TDSxO ₂	0,50	0,10
KxTUR	-0,70(29)	-0,24	TDSxS	0,41	-0,08
KxO ₂	0,53	0,13	TDSxSS	-0,78(15)	-0,63
KxS	0,44	-0,02	TDSxTS	1,00(24)	1,00(21)
KxSS	-0,78(15)	-0,63	pHxTUR	-0,15	-0,33
KxTS	1,00(24)	1,00(21)	pHxO ₂	0,77(20)	0,80(15)
TxSal	-0,12	-0,06	pHxS	0,63	0,66
TxTDS	-0,22	-0,26	pHxSS	-0,11	0,01
TxpH	-0,67	-0,65	pHxTS	0,26	0,03
TxTUR	0,14	0,44	TURxO ₂	-0,67	-0,11
TxO ₂	-0,77(20)	-0,79(15)	TURxS	-0,68	0,04
TxS	-0,51	-0,51	TURxSS	0,99(13)	-0,04
TxSS	0,02	-0,21	TURxTS	-0,77(19)	-0,20
TxTS	-0,23	-0,26	O ₂ xS	0,93(20)	0,92(15)
SalxTDS	0,87(25)	0,83(22)	O ₂ xSS	-0,48	-0,16
SalxpH	0,17	0,01	O ₂ xTS	0,49	0,10
SalxTUR	-0,57	-0,10	SxSS	-0,49	-0,15
SalxO ₂	0,36	-0,06	SxTS	0,40	-0,08
SalxS	0,32	-0,09	SSxTS	-0,74(15)	-0,62
SalxSS	-0,56	-0,76(13)			

COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (ρ) ENTRE OS PARÂMETROS DE QA
ANALISADOS EM LABORATÓRIO E OS "IN SITU" NA PONTE DE LA CLUE

Parâmetros de Qualidade da Água	Ponte de La Clue – Bruto		Parâmetros de Qualidade da Água	Ponte de La Clue - Bruto	
	total de amostras	dias secos		total de amostras	dias secos
NO ₃ x K	0,66	0,66	Al x K	-0,27	-0,16
NO ₃ x T	-0,85(22)	-0,85(22)	Al x T	0,02	0,49
NO ₃ x Sal	0,38	0,38	Al x Sal	-0,31	-0,31
NO ₃ x TDS	0,67	0,67	Al x TDS	-0,07	-0,07
NO ₃ x pH	0,32	0,32	Al x pH	-0,03	-0,03
NO ₃ x TUR	-0,53	-0,53	Al x TUR	0,13	0,51
NO ₃ x O ₂	0,64	0,64	Al x O ₂	-0,10	-0,10
NO ₃ x S	0,38	0,38	Al x S	0,93(8)	0,26
NO ₃ x SS	-0,43	-0,43	Al x SS	0,07	0,07
NO ₃ x TS	0,25	0,25	Al x TS	-0,31	-0,31
COT x K	-0,63	-0,57	Zn x K	-0,38	-0,18
COT x T	0,09	0,67	Zn x T	-0,03	0,17
COT x Sal	-0,46	-0,46	Zn x Sal	0,10	0,10
COT x TDS	-0,56	-0,56	Zn x TDS	-0,10	-0,10
COT x pH	-0,28	-0,28	Zn x pH	-0,09	-0,09
COT x TUR	0,22	0,93(18)	Zn x TUR	-0,22	-0,20
COT x O ₂	-0,44	-0,44	Zn x O ₂	NaN	NaN
COT x S	0,85(16)	-0,04	Zn x S	0,91(6)	-0,94(4)
COT x SS	0,57	0,57	Zn x SS	-0,26	-0,26
COT x TS	-0,40	-0,40	Zn x TS	0,08	0,08
Si x K	0,00	0,54	Cu x K	-0,68	0,38
Si x T	-0,58	-0,45	Cu x T	-0,22	-0,18
Si x Sal	0,65	0,65	Cu x Sal	-0,30	-0,30
Si x TDS	0,67	0,67	Cu x TDS	0,39	0,39
Si x pH	-0,18	-0,18	Cu x pH	-0,40	-0,40
Si x TUR	-0,15	-0,12	Cu x TUR	-0,03	-0,03
Si x O ₂	0,88(4)	0,88(4)	Cu x O ₂	0,39	0,39
Si x S	-0,05	-0,37	Cu x S	0,77(16)	-0,25
Si x SS	-0,06	-0,06	Cu x SS	-0,22	-0,22
Si x TS	0,36	0,36	Cu x TS	-0,74(20)	-0,74(20)
Fe x K	-0,15	-0,30	Pb x K	-0,80(25)	-0,42
Fe x T	0,39	0,53	Pb x T	-0,06	0,38
Fe x Sal	-0,40	-0,40	Pb x Sal	-0,57	-0,57
Fe x TDS	-0,14	-0,14	Pb x TDS	-0,42	-0,42
Fe x pH	0,06	0,06	Pb x pH	-0,44	-0,44
Fe x TUR	0,63	0,76(10)	Pb x TUR	0,07	0,48
Fe x O ₂	0,11	0,11	Pb x O ₂	-0,31	-0,31
Fe x S	0,73(8)	0,57	Pb x S	0,70(16)	-0,23
Fe x SS	0,41	0,41	Pb x SS	0,33	0,33
Fe x TS	-0,39	-0,39	Pb x TS	-0,76(20)	-0,76(20)

COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (ρ) ENTRE OS PARÂMETROS DE QA
ANALISADOS EM LABORATÓRIO E OS "IN SITU" NA EXUTÓRIA

Parâmetros de Qualidade da Água	Exutória - Bruto		Parâmetros de Qualidade da Água	Exutória - Bruto	
	total de amostras	dias secos		total de amostras	dias secos
NO ₃ x K	0,43	0,48	Al x K	-0,57	-0,24
NO ₃ x T	-0,68	-0,68	Al x T	0,17	0,10
NO ₃ x Sal	0,34	0,25	Al x Sal	-0,55	-0,28
NO ₃ x TDS	0,43	0,49	Al x TDS	-0,72(14)	-0,21
NO ₃ x pH	0,48	0,46	Al x pH	-0,23	-0,10
NO ₃ x TUR	-0,26	-0,08	Al x TUR	0,94(22)	0,00
NO ₃ x O ₂	0,67	0,60	Al x O ₂	-0,55	-0,50
NO ₃ x S	0,49	0,35	Al x S	-0,53	-0,52
NO ₃ x SS	-0,35	-0,20	Al x SS	0,89(12)	-0,02
NO ₃ x TS	0,44	0,49	Al x TS	-0,68	-0,22
COT x K	-0,82(35)	-0,41	Zn x K	-0,54	-0,09
COT x T	0,05	0,38	Zn x T	-0,14	-0,11
COT x Sal	-0,62	-0,62	Zn x Sal	-0,48	-0,12
COT x TDS	-0,81(25)	-0,42	Zn x TDS	-0,68	-0,05
COT x pH	-0,14	-0,47	Zn x pH	-0,07	-0,14
COT x TUR	0,92(30)	0,42	Zn x TUR	0,73(20)	-0,10
COT x O ₂	-0,58	-0,43	Zn x O ₂	-0,64	-0,57
COT x S	-0,60	-0,31	Zn x S	-0,75(10)	-0,54
COT x SS	0,79(18)	0,55	Zn x SS	0,58	-0,41
COT x TS	-0,78(18)	-0,42	Zn x TS	-0,62	0,01
Si x K	-0,01	0,20	Cu x K	-0,59	-0,20
Si x T	-0,71(21)	-0,70(15)	Cu x T	0,28	0,65
Si x Sal	0,21	0,15	Cu x Sal	-0,55	-0,38
Si x TDS	0,18	0,05	Cu x TDS	-0,52	-0,20
Si x pH	0,76(21)	0,70(15)	Cu x pH	-0,11	-0,23
Si x TUR	0,28	-0,40	Cu x TUR	0,72(30)	0,26
Si x O ₂	0,57	0,59	Cu x O ₂	-0,61	-0,66
Si x S	0,49	0,56	Cu x S	-0,65	-0,50
Si x SS	0,05	-0,07	Cu x SS	0,50	0,16
Si x TS	0,20	0,06	Cu x TS	-0,52	-0,21
Fe x K	-0,62	-0,34	Pb x K	-0,53	-0,69
Fe x T	0,23	0,13	Pb x T	-0,03	0,35
Fe x Sal	-0,59	-0,37	Pb x Sal	-0,63	-0,70(23)
Fe x TDS	-0,78(14)	-0,29	Pb x TDS	-0,74(25)	-0,69
Fe x pH	-0,31	-0,27	Pb x pH	0,06	-0,33
Fe x TUR	0,16	0,51	Pb x TUR	0,70(30)	0,60
Fe x O ₂	-0,47	-0,68	Pb x O ₂	-0,43	-0,41
Fe x S	-0,40	-0,54	Pb x S	-0,45	-0,29
Fe x SS	0,96(12)	0,08	Pb x SS	0,84(18)	0,46
Fe x TS	-0,74(13)	-0,28	Pb x TS	-0,71(24)	-0,68

ANEXO I

Fluxos de Contaminantes Brutos Atingindo a Exutória do Rio Eygoutier

FLUXOS DE CONTAMINANTES BRUTOS ATINGINDO A EXUTÓRIA

(* ADAPTADO DE LAMORTE, 2000)

Amostras	Q [m³.h⁻¹]	Fluxo de NO₃⁻ [kg.h⁻¹]	Fluxo de COT [kg.h⁻¹]	Fluxo de Zn [g.h⁻¹]	Fluxo de Cu [g.h⁻¹]	Fluxo de Pb [g.h⁻¹]
EX230799B	544	1,36	1,38		1,94	0,63
EX290799B	528	2,03	1,36		8,30	0,98
EX050899B	460	0,76	1,56		9,23	0,87
EX120899B	517	1,72	1,26		5,20	0,85
EX190899B	517	1,74	1,31		2,37	0,45
EX260899B	517	1,85	1,85		3,78	0,75
EX020999B	714	2,98	1,38	7,84	6,82	1,65
EX090300B (*)	108		0,27	1,08	0,61	0,01
EX200300B-I (*)	13824		815,62	11418,62	563,33	1848,27
EX200300B-II (*)	10296		308,88	5755,46	166,38	145,59
EX200300B-III (*)	3564		145,45	591,62	130,66	156,99
EX200300B-IV (*)	2412		115,00	716,36	32,32	36,28
EX200300B-V (*)	1584		65,10	416,59	26,61	33,52
EX200300B-VI (*)	1116		36,92	280,12	18,53	18,64
EX240300B (*)	972		2,94	11,66	5,12	0,39
EX070400B (*)	324		0,98	3,56	1,41	0,14
EX110400B (*)	108		0,71	3,46	0,65	3,03

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APPELO e POSTMA. **Protocolo de preservação de amostras de água para a análise química.** Cap.14, p.14, em *Geochemistry, groundwater and pollution*, Rotterdam [etc.]: Balkema, 1994.

BRABY, C.E. **Phytoplankton colleting.** Disponível na internet via <http://mbari.org>. Versão de 2001. Arquivo capturado em fevereiro de 2002.

BOTTERO, J. Y. e WIESNER, M. **Transferts transitoires de matière lors d'une crue dans un cours d'eau aménagé.** Seminário "Transferts Continent-Océan", 18 de janeiro de 2000, CEREGE, Aix-en-Provence, France.

CEE. **Documento 397L0057 da legislação comunitária em vigor.** Jornal Oficial nºL265, de 27/09/1997, p.87-109.

COMMITTEE ON WASTEWATER MANAGEMENT FOR COASTAL URBAN AREAS ET AL., WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY BOARD, COMMISSION ON ENGINEERING AND TECHNICAL SYSTEMS, NATIONAL RESEARCH COUNCIL (U.S.). **Managing wastewater in coastal urban areas.** National Academy of Sciences, 1993.

DELEPINE, L. **La microscopie electronique à balayage.** Disponível na internet via <http://webiologie.free.fr>. Última atualização no dia 10 de novembro de 2000. Arquivos capturados em janeiro de 2002.

EYROLLE, Frédérique. **La fraction colloïdale organique dans les processus de transport des métaux dans les eaux de surface : application aux systèmes d'altération en milieu tropical (Brésil).** Tese de doutoramento, Université de Droit , d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille III, França, 28 de março de 1994.

EYROLLE, F. et al. **Etude par D.P.A.S.V. de l'aptitude de la matière organique colloïdale à fixer et à transporter les métaux: exemples de bassins versants en zone tropicale.** Environmental Technology. Vol.14 p.701-717. Publications Division Selper Ltd, 1993.

GROUT, Hélène. **Caractérisation physique, minéralogique, chimique et signification de la charge particulaire et colloïdale de rivières de la zone subtropicale.** Tese de doutoramento, Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille III, França, 4 de dezembro de 1995.

HENDERSON, F.M. **Open channel flow.** The Macmillan Company, New York, 1966.

KIELY, Gerard. **Environmental engineering.** Editora Mc Graw Hill, England, 1996.

LAMORTE, Céline. **Caractérisation e Quantification des Apports Fluviaux en Milieu Méditerranéen au Cours d'un Episode Pluvieux.** DEA en Geosciences de l'Environnement, Université d'Aix-Marseille III e Université de Toulon et du Var, France, 2000.

LE POUPON, Christophe. **Automatisation d'un procédé d'analyse de l'azote organique dissous après minéralisation en conditions reductrices.** Tese de doutoramento, Université de Toulon et du Var, Faculté des Sciences et Techniques, França, 09 de setembro de 1994.

MANGIN, A. et al. **Impact des rejets de polluants en milieu littoral.** Seminário Científico realizado na Maison des Technologies, Toulon, França, 10 de outubro de 1997.

MICHARD, Gil. **Equilibres chimiques dans les eaux naturelles.** Editions Publisud, Paris, France, 1989.

MOUNIER, Stéphane. Etude de la matière organique transportée par les fleuves du Bassin Amazonien. Tese de doutoramento, Université Paris 6, França, 12 de dezembro de 1997.

POSS, Jean-Louis. Probabilités et Statistiques. Curso da Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers d'Aix-en-Provence, França, versão 1.92, novembro de 2001.

RNB-RMC. Relatório de Qualidade dos Cursos d'Água – Resultados 1997. Rede Nacional da Bacia Rhône-Méditerranée-Corse. Agosto, 1999, França.

RNB-RMC. Réseau de Données sur l'Eau du Bassin Rhône-Méditerranée-Corse. Disponível na internet via <http://rdb.eaurmc.fr>. Arquivos capturados em agosto de 1999.

SAMUEL, L. et al. Où il fait-il bon vivre en France? Artigo da revista mensal "Ça M'Intéresse", n° 240, fevereiro, 2001, Paris, France, p 46-63, Editora Prisma Presse.

SIGG, Laura et al. Chimie des milieux aquatiques : chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Editions Masson, Paris, France, 1992.

UNESCO. The Practical Salinity Scale 1978 and the International Equation of State of Seawater 1980. Technical Papers in Marine Science, n°36, 1981a. UNESCO, Division of Marine Sciences, Paris, 25p.

USGS, 2000. Office of water quality technical memorandum n°2000.05. U.S. Geological Survey. Disponível na internet via <http://water.usgs.gov/admin/memo/QW/qw00.05.html>. Arquivos capturados em janeiro de 2002.

WOOD, E. D. et al. Determination of nitrate in sea water by cadmium-copper reduction to nitrite. Journal of Marine Biology. Ass. U.K., 1967, 47, p23-31 .