



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MARCELA ZANETTI CORAZZA

**MÉTODO MONTE CARLO APLICADO À ANÁLISE DO
TRANSPORTE DE COBRE EM SEDIMENTO DE RIO**

Londrina
2007

MARCELA ZANETTI CORAZZA

**MÉTODO MONTE CARLO APLICADO À ANÁLISE DO
TRANSPORTE DE COBRE EM SEDIMENTO DE RIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Química dos Recursos Naturais da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química dos Recursos Naturais.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe

Londrina
2007

MARCELA ZANETTI CORAZZA

**MÉTODO MONTE CARLO APLICADO À ANÁLISE DO
TRANSPORTE DE COBRE EM SEDIMENTO DE RIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Química dos Recursos Naturais da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química dos Recursos Naturais.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe (Orientadora)
Depto. de Química
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Taufik Abrão
Depto. de Engenharia Elétrica
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antônia
Depto. de Química – UEL
Universidade Estadual de Londrina

Londrina, 6 de junho de 2007.

“A todos da minha família por fazerem parte dessa minha existência”

AGRADECIMENTOS

À Deus pela oportunidade concebida e por sua proteção ao longo de nossa vida.

À minha orientadora, Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe, pela dedicação, estímulo e compreensão ao longo desses dois anos de trabalho.

Ao Prof. Dr. Taufik Abrão, por sua total colaboração e dedicação à este trabalho e por repartir seus conhecimentos.

Aos meus pais e irmãos, por todo amor, apoio e compreensão no decorrer deste trabalho.

Ao meu companheiro Arthur e ao meu filho João Gabriel por estarem ao meu lado nesse momento.

Aos amigos, Daniele, Eduardo, Igor, Crystian, Michele, Lizia, Alex e Juliana que compartilharam de meus anseios e realizações e por estarem ao meu lado em todo momento.

À Universidade Estadual de Londrina e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES.

Àqueles que, de alguma forma, contribuíram para o avanço deste trabalho.

CORAZZA, Marcela Zanetti. **Método Monte Carlo aplicado à análise do transporte de cobre em sedimento de rio.** 2007. 60f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

RESUMO

A poluição por metais em sedimentos de rio e seus impactos no ecossistema aquático ocorre em um processo dinâmico. O transporte e a transformação de metais em rios têm sido bastante estudados através de modelos matemáticos. O método de simulação Monte Carlo (MCS) é uma metodologia amplamente aplicada para explicar a variabilidade dos parâmetros na modelagem do transporte e destino dos contaminantes e foi utilizada neste estudo para discutir o transporte e comportamento do cobre no sedimento de sub-bacias afluentes do rio Tibagi. A distribuição estatística das variáveis foi descrita por um conjunto de dados obtido espacialmente na determinação da concentração de cobre utilizando extração seqüencial, quantidade de matéria orgânica e pH. O modelo estocástico do transporte de cobre no sedimento foi implementado a partir da técnica de simulação Monte Carlo utilizando o software matemático MatLab 7.0. Para modelar algumas suposições, foram considerados como compartimentos o sedimento e a coluna d'água no ecossistema rio. O transporte do cobre na coluna d'água foi descrito por uma equação espaço-temporal considerando o cobre em fluxo longitudinal em cada ponto de coleta e pelo processo de disperso do metal, sendo que a concentração de cobre na coluna d'água assume o comportamento de uma exponencial decrescente. No compartimento sedimento as médias das concentrações de cobre em cada extrator nos determinados pontos foram usadas como valores de entrada e controladas pela velocidade de deposição (Vd) do metal no sedimento. Foi novamente assumida uma relação exponencial decrescente, descrevendo o comportamento do cobre nos três extratores (Cu-trocável, Cu-óxidos de Fe/Mn e Cu-matéria orgânica). Para a maioria das variáveis de entrada e das variáveis internas ao modelo, foram adotadas distribuições estatísticas (pdf-função densidade de probabilidade) do tipo Uniforme.

Palavras-chave: Química experimental. Solos - teor de cobre. Cobre – análise. Química - Método de Monte Carlo. Química - modelos matemáticos. Transporte de sedimento

CORAZZA, Marcela Zanetti. **Método Monte Carlo aplicado à análise do transporte de cobre em sedimento de rio.** 2007. 60f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

ABSTRACT

The river sediment pollution by metals and the aquatic ecosystem impacts occur in a dynamic process. The transport and the metal transformations in rivers have been enough studied through mathematical models. The Monte Carlo Simulation (MCS) is a methodology applied to explain the variability of parameters in the transport and fate modelling of pollutants and it was used in this study to discuss the copper transport and fate in the sediment of the Tibagi river's sub-basin tributaries. The statistical distribution of the variables was described by a dataset obtained for copper concentration using sequential extraction, organic matter amount and pH. The stochastic model for copper transport in the river sediment was implemented by the Monte Carlo simulation technique using MatLab 7.0 mathematical software. In order to model some suppositions, the sediment and the water column in the river ecosystem were considered compartments. The copper transport in the water column was described by a space- temporal equation considering the copper in longitudinal flow for each sampling local and by the metal's dispersion process. The copper concentration in the water column assumes an exponential decreasing behavior. The each Cu-extractor medium concentrations in the sediment for the sampling locals were used as entrance variables and controlled by the metal deposition velocity (V_d) in the sediment. It was assumed a decreasing exponential relationship describing the copper behavior for the three extractors (Cu-exchangeable, Cu-oxides of Fe/Mn and Cu- organic matter). Uniform statistical distributions (pdf – function density of probability) were adopted for most of the entrance variables and the variables external to the model.

Keywords: Experimental chemistry. Soils - Copper content. Copper - analysis. Chemistry - Monte Carlo method. Chemistry - Mathematical models. Sediment transport.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Localização dos pontos de coleta nos rios Jacutinga e Lindóia	28
Figura 4.1 – Concentração de cobre na água - Aproximação polinomial (n=3) e aproximação exponencial	37
Figura 4.2 – Resultados de simulação Monte Carlo em 100 realizações – Aproximação exponencial – 1°, 2° e 3° termos.....	39
Figura 4.3 – Decomposição do Termo 3 da equação principal – 3° termo: 3-1 a 3-4.....	40
Figura 4.4 – Comportamento de Cu na somatória dos termos - aproximação exponencial.....	41
Figura 4.5 – Comportamento do K_d em função da variação do pH. As linhas finas indicam comportamento na condição de $H^+ = 10^{-6}$ [mol L ⁻¹].....	43
Figura 4.6 – Comportamento do K_d em função da variação da Matéria Orgânica. As linhas tracejadas indicam comportamento na condição de $MO = 33,9$ [mg Kg ⁻¹].....	44
Figura 4.7 – Distribuição da Concentração do cobre em função da variação da Matéria Orgânica percentual na faixa [1; 10; 200; 500] (na profundidade média de 7 cm)	46
Figura 4.8 – Distribuição da Concentração do cobre em função da variação do pH no sedimento.....	47
Figura 4.9 – Cinco cenários de variação da MO (idêntica para todos os locais, em comparação com o cenário Ref (MO e pH medidos). 100 realizações MCS.....	48
Figura 4.10 – Três cenários de variação da MO (adição individual de $MO=0.01$ aos locais), em comparação com o cenário Ref (MO e pH medidos). 100 realizações MCS.....	49
Figura 4.11 – Distribuição Normal (Gaussiana) da variação da concentração de cobre	50
Figura A.1 – Função densidade de probabilidade para quatro diferentes conjuntos de parâmetros; a linha verde representa a distribuição normal	57
Figura A.2 – Função densidade da distribuição uniforme em [a,b].....	58
Figura B.1 – Ilustração gráfica do Teorema do Limite Central.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Maiores interações e equilíbrio da especiação de Cu nas fases líquidas e sólidas	23
Tabela 3.1 – Coordenadas geográficas dos pontos de coleta	28
Tabela 3.2 – Características locais em cada ponto de coleta.....	28
Tabela 4.1 – Principais parâmetros e respectivos valores adotados nas simulações MCS.....	33
Tabela 4.2 – Valores dos parâmetros utilizados em cada aproximação	36

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BCR – Community Bureau of Reference

BT – Local Bratac

CTC – Capacidade de Troca Catiônica

COD – Carbono Orgânico Dissolvido (*Dissolved Organic Carbon*)

MOD – Matéria Orgânica Dissolvida (*Dissolved Organic Matter*)

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ETA – Estação de Tratamento de Água

ICP-AES – Espectrometria de Emissão Atômica Acoplada com Plasma Induzido
(*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer*)

JL – Local Jacutinga– Lindóia

LG – Local Lagoa

MCS – Método de Simulação Monte Carlo (*Monte Carlo Simulation*)

PDF'S – Funções Densidade de Probabilidade (*probability density function*)

PL – Local Ponte– Lindóia

Palavras em *itálico* são empregadas para identificar termos de língua inglesa não traduzidos.

LISTA DE SÍMBOLOS

C_1	Concentração de cobre na fração trocável
C_2	Concentração de cobre na fração óxidos
C_3	Concentração de cobre na fração orgânica
C_s	Concentração do metal na fração sólida (particulada)
C_w	Concentração do metal na fração dissolvida
D_d	Coefficiente de dispersão local
H	Profundidade (m)
h_{at}	Profundidade do sedimento ativo (0-2 cm)
K_a	Constante de acidez
K_d	Coefficiente de dispersão ou partição
L_{inorg}	Ligante Inorgânico
L_{org}	Ligante Orgânico
$\mathcal{N}(\mu, \sigma^2)$	Processo aleatório com distribuição normal de média μ e variância σ^2
S	Fase sólida
S_T	Fase sólida – particulado
v_d	Velocidade de deposição de cobre no sedimento
v_e	Velocidade do efluente
v_x	Velocidade de fluxo longitudinal ao longo do rio
x	Distância entre os pontos de coleta
ΔC_t	Varição da concentração de cobre
Δt	Varição do tempo
ρ_{ox}	Quantidade de óxidos na fração do sedimento
ρ_{troc}	Quantidade de trocável na fração do sedimento
ρ_{MO}	Quantidade de matéria orgânica na fração do sedimento
k_1, k_2, k_3	Constantes de proporcionalidade
$\mathcal{U}[m; \pm x\%]$	Processo aleatório com distribuição Uniforme de média m e intervalo percentual dado por $x\%$
$\mathcal{U}[inf; sup]$	Alternativamente, processo aleatório com distribuição Uniforme no intervalo [inf;sup]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	18
1.1.1 Geral	18
1.1.2 Específicos	19
2 DESCRIÇÃO DO MODELO	20
2.1 INTERAÇÃO CU-MOD DEPENDENTE DO pH	21
2.1.1 Coluna d'água	24
2.1.2 Sedimento	24
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
3.1 AMOSTRAGEM	27
3.1.1 Locais de Amostragem	27
3.2 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL	29
3.2.1 Determinação da Concentração de Cobre	30
3.3 DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA	31
3.3.1 Metodologia	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 VALIDAÇÃO DO MODELO	41
4.1.1 Comportamento do K _d com Variação do pH	42
4.1.2 Comportamento do K _d com Variação da Matéria Orgânica	43
4.1.3 Comportamento do Cobre Total com Variação da Matéria Orgânica	45
4.1.4 Comportamento do Cobre Total com Variação do pH	45
4.1.5 Cenários de Introdução de Matéria Orgânica no Meio Aquático	47
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	51
5.1 TRABALHOS FUTUROS	52
REFERÊNCIAS	53
APÊNDICES	56

APÊNDICE A – Tipo de Distribuições	57
A.1 – Distribuição Normal	57
A.2 – Distribuição Uniforme	58
APÊNDICE B – Teorema do Limite Central	59

1 INTRODUÇÃO

Sedimentos de rio representam um papel importante sobre os poluentes e refletem a história da poluição de um rio (SINGH et al., 2005). Os sedimentos atuam como depositários e transportadores de contaminantes em ambientes aquáticos. Elementos traço, especialmente os metais pesados, estão entre os poluentes ambientais mais comuns e sua ocorrência nas águas e na biota indicam a presença de fontes naturais e antrópicas. Os metais podem estar adsorvidos no sedimento ou acumulados em organismos bênticos. A ocorrência de efeitos tóxicos e bioacumulativos tem levado a um grande interesse no estudo do comportamento de metais traço.

Os sedimentos são o destino final dos metais traço como um resultado dos processos de adsorção, dessorção, precipitação, difusão, reações químicas, atividades biológicas e uma combinação de todos os fenômenos. Sedimentos são uma importante via para metais pesados, mas quando algumas mudanças físicas ocorrem, ou há diageneses e/ou mudanças no pH ou no potencial redox, eles podem se tornar uma fonte de metais, liberando-os para a coluna d'água.

Este fenômeno pode ocorrer logo após as descargas no mesmo e sua extensão depende da associação do metal com as diferentes frações mineralógicas do sedimento, definida como especiação sólida (RAMIREZ et al., 2005).

Atividades antrópicas e naturais, através de mudanças no comportamento do sedimento, têm a capacidade de remobilizar sedimentos contaminados e liberar contaminantes para a coluna d'água. A exposição para um ambiente químico diferente poderia resultar na dessorção e transformação de contaminantes em formas mais biodisponíveis ou tóxicas (EGGLETON; THOMAS, 2004).

A biodisponibilidade e a bioacumulação de contaminantes em ambientes aquáticos é dependente, principalmente, do coeficiente de partição ou da força de ligação dos contaminantes no sedimento. Contaminantes dissolvidos ou fracamente adsorvidos são mais biodisponíveis para a biota aquática quando comparados aos contaminantes estruturalmente mais complexos, ligados à minerais, quando somente tornam-se biodisponíveis através da ingestão alimentar (EGGLETON; THOMAS, 2004). Por exemplo, metais na fase dissolvida são mais biodisponíveis em comparação às formas complexadas no sedimento e no particulado.

Metais pesados estão distribuídos entre a fase aquosa e o sedimento suspenso durante seu transporte. É esperado que a fração de metais no sedimento não apresente perigo direto desde que os íons metálicos estejam imobilizados devido ao seu encapsulamento. Materiais suspensos e sedimentos têm importante função quanto à concentração de metais pesados, particularmente devido a processos de adsorção ou precipitação. Numerosos estudos têm demonstrado que a concentração de metais em sedimento suspenso e sedimento de fundo pode ser útil na indicação de contaminantes em sistemas hidrológicos (TIPPING; LOFTS; LAWLOR, 1998).

A concentração total de metal solúvel em sistemas aquáticos é a soma do íon metálico livre e o metal complexado. Para alguns metais traço, por exemplo, o cobre, há muitas espécies diferentes em solução, considerando que outros metais, como o cádmio, apresentam poucas espécies em sistemas de águas naturais. Estudos da toxicidade do cobre em organismos têm demonstrado que a toxicidade não está relacionada à concentração de cobre total, mas sim à concentração de íons cobre livres. O cobre é principalmente transportado para ambientes marinhos através de estuários onde a quantidade e formas químicas são afetadas por processos físico-químicos (WAELES; RISO; CORRE, 2005). Em sedimentos, a toxicidade dos metais pesados não está correlacionada com a concentração de metal total. Portanto, é essencial identificar a fração de metal total no sedimento que está biodisponível (HE; WANG; TANG, 2001).

Estudos sobre a partição de metais entre componentes orgânicos e minerais sedimentares, assim como os mecanismos físicos e químicos de enriquecimento de metais traço, são importantes áreas de pesquisa. Em sedimentos, os metais pesados podem estar presentes em diversas formas químicas e geralmente exibem diferentes comportamentos químicos e físicos em termos de interação química, mobilidade, disponibilidade biológica e toxicidade potencial. Identificar e quantificar as formas sob as quais o metal está presente no sedimento é útil para conhecer os atuais impactos dos metais e avaliar os processos de transporte ao longo de um rio, através da deposição e liberação sob mudanças nas condições ambientais (SINGH et al., 2005). Em um estudo de Singh (2005), metais traço de aplicação industrial foram determinados em diferentes frações do sedimento para avaliar a variação com relação à quantidade de argila, matéria orgânica e pH. Devido a natureza neutra das águas de rio, a maioria dos metais pesados precipita e está presente como carbonatos, óxidos e hidróxidos caracterizando os sedimentos, cujas quantidades relativas elevadas indicam maiores riscos à biota aquática. A ocorrência de metais pesados em águas de rio e sedimento é devida à descarga de efluentes industriais de várias fontes além de esgotos não tratados,

resíduos municipais e agrotóxicos próximos às cidades e vilarejos e a fontes naturais próprias do sistema aquático.

A poluição de rios com metais pesados e seus impactos no ecossistema aquático ocorre através de um processo dinâmico. Avaliar os impactos de ecossistemas como um todo e construir modelos ambientais são problemas científicos multidisciplinares e assumem como principal desafio, a compreensão deste processo. O transporte e a transformação de metais pesados em rios têm sido objeto de muitos estudos com a aplicação de modelos matemáticos (HE; WANG; TANG, 2001). Estudos anteriores mostram que diferentes metais pesados e variabilidade ambiental causam diferentes efeitos ecológicos (EGGLETON; THOMAS, 2004). Os efeitos de metais pesados em organismos aquáticos estão relacionados à espécies metálicas e condições ambientais.

O termo especiação está relacionado à distribuição de um elemento entre suas formas químicas ou espécies. Metais pesados podem ocorrer em diferentes formas em água, sedimento e solos. Tem aumentado o interesse no desenvolvimento de técnicas de extração sequencial para relacionar o grau de mobilidade com a avaliação de risco – quanto maior a mobilidade do metal, maior o risco associado a ele. Não somente a concentração total do metal é de interesse, mas também o comportamento ambiental determinado pela espécie é de extrema importância (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

A especiação química é definida como um processo de identificação e quantificação de diferentes espécies químicas, formas ou fases presentes no material ou na descrição dos mesmos (DAVIDSON et al., 1994). Diferentes métodos de especiação são propostos na literatura. Dentre eles destacam-se Tessier (1979), Meguellati (1983), Community Bureau of Reference (BCR), European Commission (1997), Quevaviller (1994), entre outros. Os procedimentos utilizados apresentam semelhanças, embora apresentem características peculiares. Um dos processos mais amplamente aplicados foi proposto por Tessier et al. há mais de 20 anos. Essa partição divide os elementos em cinco frações geoquímicas operacionalmente definidas, sendo elas: trocáveis, carbonatos (ácido-solúvel), reduzível (óxido de Ferro e Manganês), oxidável (matéria orgânica) e residual. A especiação através da extração sequencial em sedimento permite a aquisição de dados para estudos de transporte e comportamento de metais em ambiente de rio (GLEYZES; TELLIER; ASTRUC, 2002).

O método de simulação Monte Carlo é uma das metodologias utilizada para descrever a variabilidade dos parâmetros na modelagem do transporte e destino dos contaminantes (SADIQ et al., 2003). Em muitas aplicações do método Monte Carlo, o

processo físico é diretamente simulado, e não há necessidade de igualar as equações diferenciais que descrevem o comportamento do sistema. O sistema físico deve apenas ser descrito por equações cujas variáveis de entrada podem assumir comportamento determinístico ou estocástico, caracterizadas através das funções densidade de probabilidade pdf's. Uma vez conhecidas as pdf's, as realizações sucessivas são obtidas procedendo-se à aplicação do modelo a partir das pdf's. Para descrever as variáveis aleatórias, muitas realizações são executadas e o resultado desejado é obtido como uma média do número de observações (pode ser centenas, milhares de observações) em função do intervalo de confiança desejado. Em muitas aplicações práticas pode-se prever o erro estatístico (variância) sobre a média dos resultados e consequentemente o número de tentativas necessário para alcançar um determinado intervalo de confiança (BURNS, 1995).

Em sistemas ambientais, os modelos podem ser descritos de forma determinística e estocástica sob condições constantes ou sob variações, prevendo a concentração da espécie química na coluna d'água, no sedimento e na biota. No modo determinístico, os modelos são descritos a partir de um único valor fixo para cada um dos parâmetros de entrada, resultando em um único valor para cada um dos resultados previstos. Podem ser usados valores médios para parâmetros de entrada, resultando em valores médios de saída. Valores médios e percentuais estão baseados na premissa de que há uma distribuição de frequência dos parâmetros de entrada como resultado de variação temporal (p.ex., diferenças em fluxo e temperatura da água ou penetração da luz devido à mudanças na profundidade da coluna d'água, resultando em diferenças na velocidade de degradação). No modo estocástico, a frequência de distribuição para cada parâmetro de entrada é usada para gerar uma distribuição para os parâmetros de saída. Estas distribuições permitem não somente determinar elevadas concentrações no sistema, mas sim a porcentagem com que estes valores podem ser observados e a variação na concentração que pode ser esperada em um determinado momento ou para o sistema como um todo. A abordagem estocástica oferece a vantagem de prever as distribuições de saída para cada resultado, indicando variabilidade temporal ou condições pseudovariadas. Além disso, as incertezas dos resultados podem ser calculadas usando a simulação Monte Carlo. É importante notar que a execução do modelo em modo estocástico requer a seleção adequada das frequências de distribuições para parâmetros de entrada (WARREN et al., 2005).

Estes modelos estabelecem uma direção de substâncias químicas por aproximação do atual e mais complexo destino de transporte químico e a transformação dentro e entre a média. Muitos dos valores de parâmetros quantitativos usados nas avaliações

de destino de químicos são incertos ou variáveis, ou ambos. A verdadeira incerteza sobre os parâmetros pode ser resultado de medida ou erro de estimativa. Em contraste, a variabilidade refere-se a quantidades que são distribuídas empiricamente. O objetivo maior dos parâmetros de incerteza e análises de sensibilidade é identificar contribuições de modelo individuais que significativamente contribuem às incertezas nos resultados do modelo (LUO; YANG, 2006).

Um sistema ambiental pode ter muitas fontes de incerteza. Quando esse sistema é modelado, os parâmetros do modelo tornam-se naturalmente incertos. Seus valores podem variar aleatoriamente em tempo e espaço devido à variação do ambiente ou devido à aleatoriedade inerente ao sistema. Eles também podem depender de um modo complexo das propriedades microscópicas do sistema físico ou variar devido à alguns ruídos aleatórios internos ou externos.

Portanto, a tradução de um ecossistema real em um conjunto de equações matemáticas determinísticas torna-se inadequada. Assim, é essencial considerar as variações nos valores dos parâmetros para obter uma descrição matemática adequada ao sistema físico. Em um modelo aleatório, é natural tratar um parâmetro incerto como uma quantidade aleatória ou estocástica.

Independente de suas fontes de incerteza, se a aleatoriedade é inerente ao sistema físico ou à falta de informação de alguns processos físicos, o parâmetro incerto pode ser modelado como uma variável aleatória com distribuição de probabilidade adequada. Isto dá origem a uma classe especial de equações diferenciais com coeficientes aleatórios chamadas de equações diferenciais estocásticas. O objetivo de cada abordagem estocástica é encontrar uma distribuição de probabilidade para a variável dependente ou pelo menos seu primeiro e segundo momentos estatísticos. Os vários métodos e ferramentas que são usados para simulação estocástica são as equações diferenciais estocásticas, series de Taylor, análise de perturbação e simulação Monte Carlo (BANSIDHAR; KARIMI; RAY, 2001).

Tipicamente, há um grau de incerteza nos valores das variáveis de entrada e parâmetros usados no modelo devido à variabilidade e complexidade das condições ambientais. Isto é importante para quantificar os efeitos de cada incerteza com respeito à qualidade de predições do modelo (WALLACH; GENARD, 1998). Porém, se as variáveis designadas podem ser expressas como equações analíticas ou como funções dos parâmetros de entrada e podem ser obtidas as distribuições de probabilidade dos parâmetros que têm incertezas baseadas em valores observados, então podem ser geradas as distribuições de probabilidade para qualquer variável dependente em termos de equações correspondentes (WANG et al., 2004).

A complexidade de um modelo de transporte de poluentes pode ser aumentada pela capacidade das variáveis mais estáveis, dos parâmetros e das funções utilizadas na simulação.

Aumentando o número de variáveis aumenta também o número de processos interagindo entre as variáveis para o qual parâmetros adicionais são necessários para controlar estes processos.

Segundo Lindenschmidt (LINDENSCHMIDT, 2006), se um modelo for usado sob condições não estacionárias, seus parâmetros e descrições dos processos devem ser transferíveis. Logo, os parâmetros devem ser identificados de modo que dêem bons resultados não somente para a situação em que foram calibrados, mas para outras situações. Dessa forma, o termo transferibilidade pode ser definido como a capacidade de adaptar os regimes hidrológicos em diferentes regiões às relevantes escalas espaço-temporal sem requerer mudanças na estrutura do modelo (LINDENSCHMIDT, 2006).

Neste trabalho foi realizada uma avaliação do comportamento e transporte do cobre em amostras de sedimento coletadas em dois ribeirões que compõem a rede hidrográfica de Londrina, estado do Paraná. O município de Londrina está localizado na porção norte do estado do Paraná, na macro região sul do Brasil. Os rios do município são todos de caráter perene e estão dispostos na direção e sentido leste-oeste em sua grande maioria, escoando sobre o relevo que possui esta orientação na margem esquerda do rio Tibagi. O transporte do cobre foi avaliado em quatro pontos selecionados nesta sub-bacia usando o Método de Simulação Monte Carlo.

Os quatro pontos de coleta compõem os ribeirões Quati e Lindóia, sendo eles Bratac (BT), Lagoa (LG), Ponte- Lindóia (PL) e Jacutinga- Lindóia (JL).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Avaliar o comportamento e o transporte do cobre, considerando o uso de diversos extratores em amostras de sedimento de rio, testemunho curto, através do método de simulação Monte Carlo.

1.1.2 Específicos

- Proceder à extração de metais em amostras estratificadas de sedimento – testemunho curto usando diversos extratores: cloreto de magnésio, acetato de amônio, cloridrato de hidroxilamina, peróxido de hidrogênio e ácido nítrico, nas amostras de sedimento, para especiação e avaliar a disponibilização das espécies metálicas.

- Determinar a concentração de metais em amostras estratificadas de sedimento – testemunho curto, através da técnica de Espectrometria de Emissão Atômica Acoplada com Plasma de Argônio Induzido – ICP–AES, para avaliar sua disponibilização para o meio.

- Determinar a capacidade de interação (complexação/adsorção) de íons cobre (II) com a matéria orgânica nas amostras de sedimento, através das medidas potenciométricas com o auxílio de eletrodo seletivo de cobre (II)

- Identificar as relações existentes entre a interação do cobre com a matéria orgânica e a relação com o pH, usando o método estatístico Monte Carlo.

- Criar um modelo que descreva o sistema de disponibilização do metal a partir dos dados experimentais obtidos, usando o método Monte Carlo.

- Determinar as variáveis relevantes na distribuição espacial e temporal do sistema.

- Identificar as funções densidade de probabilidade das variáveis relevantes na distribuição espacial do sistema.

2 DESCRIÇÃO DO MODELO

O transporte e o destino de um contaminante e seus impactos no ecossistema rio não dependem somente das características hidrodinâmicas e físicas do rio (profundidade, velocidade de fluxo, turbulência, etc) mas também das propriedades físico-químicas desse contaminante (difusão, dissolução, transformação, adsorção, entre outros). Em particular, adsorção de compostos tóxicos ao material particulado e carbono orgânico dissolvido (DOC - *Dissolved Organic Carbon*) na coluna d'água são especialmente importantes devido a esses compostos existirem tanto na forma dissolvida como na particulada (BANSIDHAR; KARIMI; RAY, 2001).

Um modelo dinâmico fornece uma representação mais flexível da variação das possíveis fontes emissoras de poluentes reconhecendo as substâncias químicas que não atingem estado padrão instantaneamente. As características temporais devem ser consideradas para qualquer sistema que, dentro de um determinado intervalo de tempo, tenha variáveis de entrada contínua, velocidade de decaimento finita e velocidades de transição não instantânea entre as médias.

Para modelar algumas suposições, o sedimento e a coluna d'água, no ecossistema rio, são considerados como compartimentos. Para focalizar somente o impacto dos parâmetros aleatórios na construção do modelo, são feitas as seguintes suposições:

1. A concentração de cobre é considerada como uma variável de entrada e a velocidade de fluxo do efluente é considerada desprezível em relação à velocidade de fluxo do rio.
2. O transporte dos metais é bidimensional, uma vez que o cobre é horizontal e verticalmente avaliado e sua concentração varia em ambas as direções.
3. A velocidade de fluxo do rio, velocidade de deposição do sedimento são admitidas constantes e uniformes (aceleração do fluxo igual a zero) e os efeitos de dispersão são espacialmente constantes.
4. Efeitos de variação de temperatura e de variáveis bioquímicas são desprezíveis.

Atividades naturais e antrópicas tem a capacidade de remobilizar sedimentos contaminados e liberar contaminantes do sedimento e da água intersticial para a coluna d'água (EGGLETON; THOMAS, 2004). No modelo suposto foi considerada uma faixa de concentração para uma adição pontual de cobre na água nos locais de amostragem em função da atividade antrópica (baixa, média, alta e saturada) em relação à população (numero de habitantes) e atividade industrial. Essa faixa de concentração de cobre é considerada uma variável aleatória no modelo e apresenta a seguinte variação:

1. BT – parque industrial (atividade antrópica média – $0,005-0,012 \text{ mgL}^{-1}$);
2. LG – conjunto habitacional (atividade antrópica alta – $0,012-0,04 \text{ mgL}^{-1}$);
3. PL – mata fechada (atividade antrópica baixa – $0,001-0,005 \text{ mgL}^{-1}$);
4. JL – ponto de confluência dos rios Jacutinga e Lindóia (atividade antrópica alta – $0,012-0,04 \text{ mgL}^{-1}$);
5. (saturada – $0,04-0,1 \text{ mgL}^{-1}$);

O modelo pode ser descrito como a somatória dos compartimentos, coluna d'água e sedimento, totalizando o comportamento do cobre na bacia de forma instantânea e a longo prazo.

2.1 INTERAÇÃO Cu-MOD DEPENDENTE DO pH

Em águas naturais, a complexação por matéria orgânica natural dissolvida (MOD) pode dominar a especiação de metais traço e conseqüentemente controlar a toxicidade e a biodisponibilidade do metal. Substâncias húmicas que constituem a maioria da MOD, consistem de uma mistura de moléculas grandes não identificáveis, comportando vários tipos de grupos funcionais complexantes que exibem ampla afinidade por íons metálicos (LU; ALLEN, 2002).

Tem sido demonstrado que a complexação do cobre é fortemente dependente do pH e aumenta com o pH. Para descrever mais precisamente a especiação e a partição do cobre, (LU; ALLEN, 2006) indicaram que a complexação Cu-MOD aumenta com

o pH, com uma dependência de pH total de aproximadamente 1, sendo esta dependência devido, primeiramente, à competição de íons cobre e prótons por grupos funcionais reativos.

A complexação pela MOD é baseada nas seguintes suposições: 1– a complexação Cu–MOD ocorre somente através de Cu^{2+} , e o Cu hidrolisado não é complexado pelos sítios ligantes de MOD; 2 – íons Cu^{2+} competem com íons H^+ por sítios ligantes, sendo os sítios monopróticos geralmente usados, mas os sítios polipróticos podem ser usados somente em alguns casos; 3– é considerada somente a estequiometria 1:1 (CuL) (LU; ALLEN, 2002).

Sedimentos pesadamente contaminados por efluentes municipais e industriais, derramamentos de óleo, entre outros, deveriam liberar metais traço, óleos minerais e outros contaminantes tóxicos. A dessorção de contaminantes a partir de sua fase particulada pode ter um significativo impacto no balanço ecológico de rios. Portanto, toda a compreensão e representação da dinâmica do sedimento é de vital importância para o manejo ambiental de rios (WU; FALCONER; LIN, 2005).

Com base nas interações consideradas por (LU; ALLEN, 2006) no modelo (tabela 2.1), a especiação de Cu no sistema pode ser expressa como a soma de Cu^{2+} livre, Cu–inorgânico $\text{Cu}(\text{L}_{\text{inorg}})$, Cu–orgânico $\text{Cu}(\text{L}_{\text{org}})$ e a fase sólida (CuS) como segue:

$$[\text{Cu}]_T = [\text{Cu}^{2+}] + \sum_i \sum_n [\text{Cu}(\text{L}_{\text{inorg},i})_n] + \sum_j [\text{CuL}_{\text{org},j}] + [\text{CuS}] \quad (2.1)$$

onde

$$\sum_i \sum_n [\text{Cu}(\text{L}_{\text{inorg},i})_n] = [\text{Cu}^{2+}] \sum_i \sum_n K_{\text{CuL}_{\text{inorg},i,n}} [\text{L}_{\text{inorg},i}]^n \quad (2.2)$$

$$[\text{CuL}] = \sum_j [\text{CuL}_{\text{org},j}] = \sum_j \frac{K_{\text{CuL}_{\text{org},j}} L_{T,\text{org},j} [\text{Cu}^{2+}]}{1 + K_{\text{CuL}_{\text{org},j}} [\text{Cu}^{2+}]} \quad (2.3)$$

$$[\text{CuS}] = \frac{K_{\text{CuS}} S_T [\text{Cu}^{2+}]}{K_a + [\text{H}^+] + K_{\text{CuS}} [\text{Cu}^{2+}]} \quad (2.4)$$

A matéria orgânica dissolvida é o principal ligante orgânico aquoso. Modelos de sítios discretos são empregados para descrever a complexação Cu-DOM. Segundo Lu e Allen (2006) duas formulações de complexação Cu-DOM foram testadas. O primeiro modelo descreve a complexação de cobre por dois tipos de sítios complexantes, sítios fracos e sítios fortes, com concentrações de sítios de matéria orgânica dissolvida

considerados independentes do pH. E no segundo modelo, foi considerada a protonação dos ligantes orgânicos para descrever a dependência da complexação da matéria orgânica dissolvida com o pH.

Considerando as relações acima, Eqs. (2.1–2.4), a formulação de um modelo geral de coeficiente de partição K_d expresso como a relação entre a concentração total das espécies de cobre na fase sólida (mol Kg^{-1}) e a concentração total de todas as espécies dissolvidas (mol L^{-1}), pode ser obtida:

$$K_d = \frac{[\text{CuS}] + \sum_i \sum_n [\text{Cu}(L_{\text{inorg},i})_n] + \sum_j [\text{Cu}L_{\text{org},j}]}{[\text{Cu}^{2+}] + \sum_i \sum_n [\text{Cu}(L_{\text{inorg},i})_n] + \sum_j [\text{Cu}L_{\text{org},j}]} \left[\frac{\text{Kg}}{\text{L}} \right] \quad (2.5)$$

Simulações da especiação de cobre na fase aquosa sob condições típicas de água de rio, baseadas nas constantes de equilíbrio a partir da literatura (RADOVANOVIC; KOELMANS, 1998), indicaram que a complexação de cobre com DOM é o processo dominante na fase aquosa e os dois ligantes inorgânicos em maior quantidade para Cu^{2+} são OH^- e CO_3^{2-} , na qual estão em função do pH e/ou alcalinidade. $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})^+$ e CuCO_3 são os complexos inorgânicos mais importantes, mas somente têm efeito significativo na especiação do Cu em pH relativamente alto (> 7); outros complexos inorgânicos (p.ex., Cl^- , SO_4^{2-}) geralmente tem efeitos desprezíveis sobre K_d em condições típicas de água doce e assim podem ser ignorados. As interações mais importantes e o equilíbrio da especiação de cobre estão apresentadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Maiores interações e equilíbrio da especiação de Cu nas fases líquidas e sólidas.

	Reações	Constantes de Equilíbrio
<i>Fase aquosa: Complexação dos Cu-ligantes inorgânicos</i>	$\text{Cu}^{2+} + nL_{\text{inorg},j} \rightleftharpoons \text{Cu}(L_{\text{inorg},j})_n$	$K_{\text{Cu}L_{\text{inorg},i,n}} = \frac{[\text{Cu}(L_{\text{inorg},i})_n]}{[\text{Cu}^{2+}][L_{\text{inorg},i}]^n}$
<i>Complexação Cu-DOM</i>		
Modelo 1	$\text{Cu}^{2+} + L_{\text{org},j} \rightleftharpoons \text{Cu}L_{\text{org},j}, j = 1, 2$ $L_{T,\text{org},j} = [L_{\text{org},j}] + [\text{Cu}L_{\text{org},j}]$ e $L_{T,\text{org}} = \sum_j L_{T,\text{org},j}$	$K_{\text{Cu}L_{\text{org},j}} = \frac{[\text{Cu}(L_{\text{org},j})]}{[\text{Cu}^{2+}][L_{\text{org},j}]}$
Modelo 2	$\text{H}^+ + L_{\text{org},j}^- \rightleftharpoons \text{HL}_{\text{org},j}, j = 1 \dots 3$ $\text{Cu}^{2+} + \text{HL}_{\text{org},j} \rightleftharpoons \text{Cu}L_{\text{org},j} + \text{H}^+$ $L_{T,\text{org},j} = [\text{HL}_{\text{org},j}] + [L_{\text{org},j}^-] + [\text{Cu}L_{\text{org},j}]$ e $L_{T,\text{org}} = \sum_j L_{T,\text{org},j}$	$K_{\text{H},\text{org},j} = \frac{[\text{HL}_{\text{org},j}]}{[\text{H}^+][L_{\text{org},j}^-]}$ $K_{\text{CuHL}_{\text{org},j}} = \frac{[\text{Cu}L_{\text{org},j}][\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{HL}_{\text{org},j}]}$
<i>Fase-Particulado</i>		
	$\text{HS} \rightleftharpoons \text{S}^- + \text{H}^+$ $\text{HS} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{CUS} + \text{H}^+$ $S_T = [\text{HS}] + [\text{S}^-] + [\text{CUS}]$	$K_a = \frac{[\text{S}^-][\text{H}^+]}{[\text{HS}]}$ $K_{\text{CUS}} = \frac{[\text{CUS}][\text{H}^+]}{[\text{HS}][\text{Cu}^{2+}]}$

2.1.1 Coluna d'água

O transporte do cobre na coluna d'água pode ser representado pela equação (2.6), sendo que o primeiro termo da equação representa o transporte do cobre em fluxo longitudinal em cada ponto de coleta e o segundo termo descreve o processo de dispersão do metal exatamente em cada ponto. Para a concentração de cobre na água foi considerada uma média de seis meses de coleta (junho–novembro de 97). É coerente considerar que o primeiro e o segundo termos da equação assumam um comportamento exponencial decrescente ou ainda polinomial de terceira ordem adequada com relação à distância longitudinal do rio.

$$\frac{\Delta C_t}{\Delta t} = \underbrace{-V_x \left(\frac{\Delta C_t}{\Delta x} \right)}_{\text{fluxo longitudinal}} \cdot x + \overbrace{D_d \left(\frac{\Delta^2 C_t}{\Delta x^2} \right)}^{\text{dispersão local}} \cdot x^2 \quad (2.6)$$

onde: $\frac{\Delta C_t}{\Delta t}$: variação da concentração de cobre em função do tempo;
 v_x : velocidade do fluxo do rio;
 $\frac{\Delta C_t}{\Delta x}$: variação da concentração de cobre em relação ao espaço;
 x : distância entre os pontos de coleta;
 D_d : coeficiente de dispersão;

2.1.2 Sedimento

Neste compartimento as médias das concentrações de cobre em cada extrator nos determinados pontos foram usadas como valores de entrada. Na equação (2.7) foi considerada a profundidade do sedimento (H) de 0–14 cm e pontos de coleta equidistantes com separação de 5000 m. A deposição do cobre na água, fração dissolvida e particulada, foi considerada. Para o cobre ligado à matéria orgânica, em C_3 , foram estabelecidas as relações com ligantes orgânicos e constantes de estabilidade, bem como com a distribuição do metal entre a fase sólida e a líquida, além da influência do pH. Para esse conjunto, no terceiro termo, foram assumidos um ajuste exponencial decrescente e, alternativamente, um ajuste polinomial de terceira ordem.

$$C_t = v_d \cdot [Cu^{2+}] + \frac{C_1 + C_2 + K_d}{H} \quad (2.7)$$

onde: $C_1 = k_1 e_1 \rho_{troc}; \quad C_2 = k_2 e_2 \rho_{ox}; \quad C_3 = k_3 e_3 \rho_{MO}; \quad K_d = \frac{C_3}{B_3};$

$$B_3 = \frac{[H^+] + K_{CuL_{org}} [Cu^{2+}]}{K_{CuL_{org}} L_{T,org} [Cu^{2+}]}$$

- e:
- C_t : cobre no sedimento;
 - H : profundidade do sedimento;
 - v_d : velocidade de deposição;
 - $[Cu^{2+}]$: cobre livre;
 - K_d : coeficiente de distribuição;
 - B_3 : cobre na fração dissolvida;
 - e_1 : cobre trocável;
 - e_2 : cobre-óxidos de Fe e Mn;
 - e_3 : cobre-MO;
 - k_1, k_2, k_3 : constantes de proporcionalidade;
 - $K_{CuL_{org}}$: constante de estabilidade;

As constantes de proporcionalidade k_1 , k_2 e k_3 representam a contribuição do cobre ligado à fração trocável, a óxidos e à MO, respectivamente, com relação à fração total de cobre ligado aos três extratores. O parâmetro K_i^{med} na tabela 4.1 representa as constantes de proporcionalidade k_1 , k_2 e k_3 . Esse parâmetro, no modelo proposto, assume comportamento determinístico a partir do coeficiente de partição que define a contribuição entre a fração de cobre trocável, ligado a óxidos e à matéria orgânica em relação ao total – cobre nas três frações ($Cu_{troc} + Cu_{ox} + Cu_{mo}$). É possível verificar essa relação pelas equações (2.9), (2.10) e (2.11).

$$Cu_{total} = Cu_{troc} + Cu_{cx} + Cu_{mo} \quad (2.8)$$

$$K_1 = \frac{Cu_{troc}}{Cu_{total}} \quad (2.9)$$

$$K_2 = \frac{Cu_{cx}}{Cu_{total}} \quad (2.10)$$

$$K_3 = \frac{Cu_{mo}}{Cu_{total}} \quad (2.11)$$

De acordo com Loke et al. (LOKE; TJORNELUND; HALLING-SORENSEN, 2002), a troca sortiva de substâncias químicas entre a fase aquosa e a fase sólida sorvente, como solo ou sedimento pode ser descrita pelo coeficiente de sorção (K_d) ($L\ Kg^{-1}$), que é definido como a proporção entre a concentração de substância na fase sólida, C_s ($mg\ Kg^{-1}$) e aquosa (concentração livre), C_a no equilíbrio. A fração livre (f) de substância química na matriz 'e definida como:

$$f = \frac{C_a}{C_{total}} = \frac{1}{(1 + K_d \cdot C_s)} \quad (2.12)$$

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste estudo foi determinada a concentração de cobre, destacando-se principalmente a atividade antrópica e o caráter xenobiótico deste elemento, relacionado à poluição ambiental.

Devido às propriedades e características deste elemento, e sua importância quanto à disponibilidade e influência sobre a biota, foram realizados estudos quanto à sua mobilidade no sedimento através de extração sequencial.

3.1 AMOSTRAGEM

Foram definidos para este estudo quatro pontos de amostragem na Bacia Hidrográfica de Londrina, sendo: Bratac (BT), Jacutinga– Lindóia (JL), Lagoa (LG) e Ponte Lindóia (PL).

Foi realizada coleta de amostras de sedimento – testemunho curto – com um amostrador tipo Petersem modificado. As amostras foram transportadas para o laboratório, onde foram fatiadas de 2 em 2 cm da superfície do sedimento até a porção mais profunda. As fatias foram secas em estufa à temperatura de 60°C. Em seguida foram maceradas em recipientes de porcelana e peneiradas em malha de 60 μm .

3.1.1 Locais de Amostragem

Podemos observar os pontos de coleta na figura 3.1 e suas coordenadas geográficas na tabela 3.1. Observa-se que os pontos de coleta foram assumidos equidistantes separados pela distância de 5000 m.

De acordo com o tipo e classificação da atividade antrópica realizada em cada local, foi assumida uma concentração de cobre adicionada à concentração presente devido à dinâmica natural do rio. A tabela 3.2 apresenta as características locais em cada local

amostral, com relação ao tipo de atividade antrópica presente, prevendo um comportamento diferenciado pelo primeiro e segundo termo da equação (4.1).

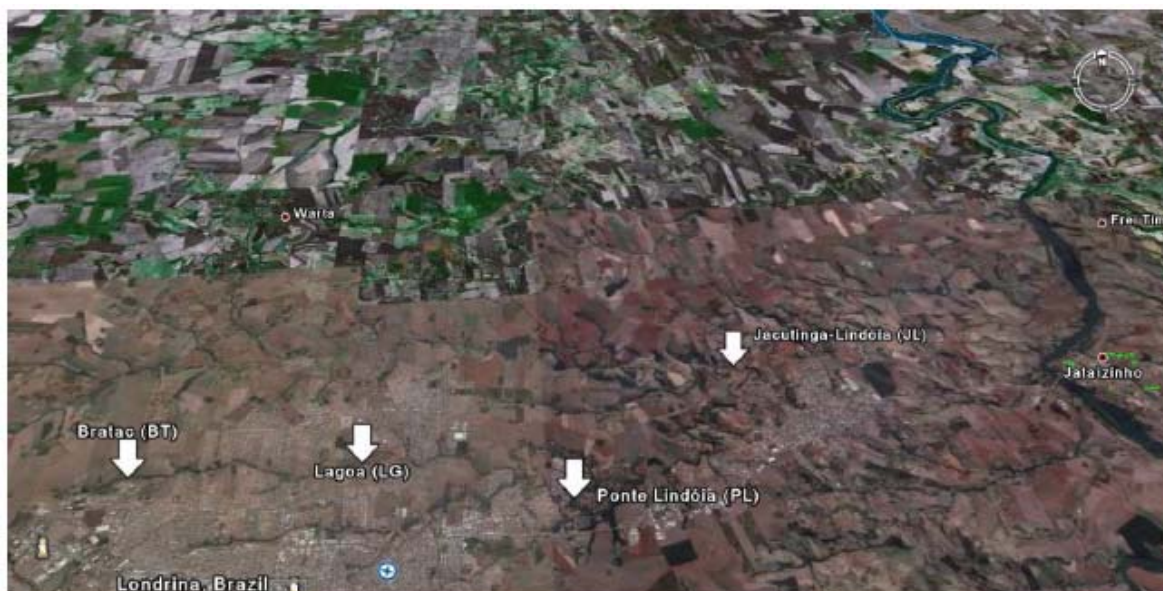


Figura 3.1 – Localização dos pontos de coleta nos rios Jacutinga e Lindóia.

Tabela 3.1 – Coordenadas geográficas dos pontos de coleta.

Pontos	Coordenadas Geográficas
BT	Lat. 23°16'24,58" S Long. 51°12'34,36" W
LG	Lat. 23°16'21,61" S Long. 51°09'27,15" W
PL	Lat. 23°17'07,24" S long. 51°06'35,15" W
JL	Lat. 23°14'57,62" S Long. 51°04'0,88" W

Fonte: Google Earth

Tabela 3.2 – Características locais em cada ponto de coleta.

	Características locais	$[Cu]_{adc}$ [mg Kg ⁻¹]	Atividade Antrópica
BT	atividade industrial	0,005–0,012	média
LG	conjunto habitacional	0,012–0,04	alta
PL	mata fechada	0,001–0,005	baixa
JL	ETA	0,012–0,04	alta
–	–	0,04–0,1	saturada

3.2 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

A extração sequencial pode ser utilizada para a especiação em amostras de sedimento e gerar dados para estudos de transporte e comportamento de metais em ambiente de rio. De acordo com a metodologia usada por Tessier, são cinco frações que permitem o acesso a metais (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979):

1. *Fração trocável*: os metais extraídos nesta etapa incluem espécies metálicas fracamente sorvidas, particularmente aquelas retidas na superfície do solo por interações eletrostáticas relativamente fracas e aquelas que podem ser liberadas pelos processos de troca iônica. O reagente mais comum é o cloreto de magnésio (MgCl_2) 1 mol L^{-1} , na qual combina a forte capacidade de troca iônica do Mg^{2+} com a fraca habilidade complexante dos íons Cl^- .
2. *carbonato (ácido solúvel)*: essa fração é sensível às mudanças de pH e a liberação de metal é alcançada por dissolução de uma fração de material sólido em pH próximo de 5. A solução tampão de ácido acético/acetato de sódio é geralmente usada. A fração de metal recuperada nestas condições pode estar presente como co-precipitado com minerais carbonato, mas também como especificadamente sorvido em alguns sítios de superfícies dos minerais, matéria orgânica e oxihidróxidos de Fe/Mn.
3. *reduzível (óxido de Fe/Mn)*: os óxidos de ferro e manganês são excelentes carregadores de metais. Controlando o Eh e o pH dos reagentes, a dissolução de algumas ou todas as fases óxido-metálicas podem ser alcançadas. A maioria dos reagentes para avaliar a quantidade total de íon metálico associado a esses minerais contém um agente redutor e um ligante capaz de reter o íon liberado na forma solúvel e a eficiência do reagente que é determinada pelo potencial redox, além da habilidade de atacar diferentes formas cristalinas de oxihidróxidos de Fe e Mn. O reagente hidroxilamina é um reagente redutor ($E^\circ = -1,87\text{V}$) e sua habilidade em dissolver os diferentes óxidos metálicos depende do pH, da concentração, do tempo de extração e da temperatura.

4. *oxidável (matéria orgânica)*: em sedimentos e solos, a matéria orgânica contida inclui principalmente material polimérico complexo conhecido como substâncias húmicas e, em menor grau, outros produtos como carboidratos, proteínas, peptídeos, aminoácidos, gorduras e resinas. Sob condições oxidáveis, a matéria orgânica tende a ser degradada, levando à liberação de metais sorvidos. Assim, reagentes oxidantes como H_2O_2 ($E^\circ=1,77V$) ou $NaClO$ ($E^\circ=0,90V$) são frequentemente utilizados neste estudo para extrair a fração associada à matéria orgânica.
5. *fração residual*: minerais primários e secundários que contém metais em seu retículo cristalino constituem esta fração. Sua destruição é alcançada pela digestão com ácido forte, tal como HF , $HClO_4$, HCl e HNO_3 (GLEYZES; TELLIER; ASTRUC, 2002).

3.2.1 Determinação da Concentração de Cobre

3.2.1.1 Metodologia

Foram pesados 0,5 g da amostra de sedimento seco para a extração inicial. As amostras foram colocadas em tubos centrifugadores de 50 mL onde se procederam as extrações das respectivas frações. As análises foram realizadas em triplicata. As amostras de água foram coletadas em frascos de polietileno, acidificadas e reservadas à temperatura de 4°C até análise. As análises foram realizadas em triplicata.

1. - Fração 1: limitada a trocável e carbonato: foram adicionados 20 mL da solução de ácido acético 0,11 mol L⁻¹ ao sedimento seco e peneirado em um tubo de centrífuga de 50 mL. O tubo foi agitado em uma mesa de agitação a 30 rpm por 16 horas à temperatura ambiente. O líquido sobrenadante foi separado do resíduo sólido por centrifugação a 3700 rpm. O líquido sobrenadante foi armazenado a baixa temperatura, o resíduo sólido lavado com 10 mL de água ultrapura e depois centrifugado a 3700 rpm. O líquido sobrenadante foi separado do

resíduo sólido com uma pipeta e descartado. O resíduo sólido foi reservado para o segundo passo da extração.

2. - Fração 2: limitada a óxidos de Fe–Mn: o resíduo da primeira etapa foi tratado à temperatura ambiente com 20 mL da solução de cloridrato de hidroxilamina $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ajustado a pH 2,0 com HNO_3 concentrado. O procedimento de extração continuou como o descrito na fração 1.
3. - Fração 3: limitada à matéria orgânica: 5 mL de peróxido de hidrogênio foram adicionados ao resíduo da etapa anterior. O tubo foi mantido à temperatura ambiente por 1 hora com agitação manual ocasional. O procedimento continuou por 1 hora a 85°C e o volume foi reduzido a poucos mL por aquecimento em um banho de areia. Ao resíduo sólido, já à temperatura ambiente, foram adicionados 25 mL de acetato de amônio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ajustado a pH 2,0 com HNO_3 concentrado. O procedimento de extração seguiu como o descrito no procedimento acima.

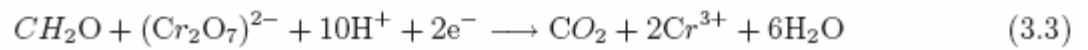
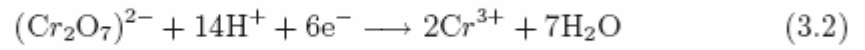
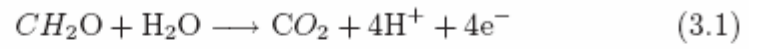
A concentração de Cu do sobrenadante foi determinada por espectrometria de emissão atômica acoplada com plasma induzido ICP-AES (SPECTRO). Toda a vidraria usada no experimento foi previamente descontaminada por 24 horas com HNO_3 10% (v/v) e enxaguada com água ultrapura por três vezes.

3.3 DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

3.3.1 Metodologia

A matéria orgânica (MOD) das amostras de sedimento foi oxidada com uma solução $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)\text{--}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ em um digestor a 150°C durante 30 minutos, e determinada por titulação com sulfato ferroso amoniacal. A quantidade de matéria orgânica foi calculada a partir da relação estequiométrica apresentada nas equações 3.1 a 3.3, sendo CH_2O uma forma de representação média da fórmula química para a matéria orgânica, que é oxidada a CO_2 pelo íon dicromato. O dicromato que não foi consumido é reduzido a íons Fe^{2+} . A diferença entre a quantidade de matéria (mols) que reagiu inicialmente com o solo e a quantidade de íons

dicromato que permanece após a digestão é proporcional à quantidade de matéria orgânica na amostra de sedimento.



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir do conjunto de dados da concentração de cobre em amostras de água e sedimento de um rio de pequeno porte, neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da simulação Monte Carlo (MCS). A simulação Monte Carlo é realizada para quantificar os efeitos posteriores do resultado do modelo e executar análises de sensibilidade para estudar os impactos anteriores. Neste estudo, considera-se a concentração de cobre nas frações em cada extrator, a quantidade de matéria orgânica total em cada ponto e a variação do pH como parâmetros estocásticos, e o restante como parâmetros determinísticos. Para os parâmetros aleatórios, tomou-se valores de acordo com as distribuições estatísticas uniformes¹ (U). A distribuição Uniforme foi adotada por apresentar maior intervalo de confiança em uma determinada faixa de valores e não em torno da média. A tabela 4.1 indica as principais variáveis do modelo, seu significado, unidade e o tipo de distribuição da variável, se determinística ou estocástica com os respectivos valores adotados para o primeiro e segundo momento estatístico nas simulações MCS.

Tabela 4.1 – Principais parâmetros e respectivos valores adotados nas simulações MCS.

Parâmetro	Significado	Distribuição Estatística	Determinístico	Unid.
$e_1; e_2; e_3$		–	e_i^{med}	$[\text{mg kg}^{-1}]$
$K_1; K_2; K_3$	Partição do Cobre	–	K_i^{med}	–
$K_{CuL_{org}}$		–	2,39 [*]	
ρ_{troc}		–	1	
ρ_{ox}	(C_1, C_2, C_3)	$\mathcal{U}[0, 30; \pm 10\%]$	–	
ρ_{MO}		$\mathcal{U}[\rho_{MO}^{med}; \pm 20\%]$	–	
D_d		$\mathcal{U}[150; 300]$	–	$[\text{m}^2/\text{s}]$
L_{org}		–	L_{org}^{med}	
pH		$\mathcal{U}[\text{pH}^{med}; \pm 20\%]$	pH^{med}	
V_x		$\mathcal{U}[0, 35; \pm 5\%]$	–	
V_d		–	$2,89 \times 10^{-4}$	
Cu_l	Cobre Adicionado	$\mathcal{U}[0, 001; 0, 005]$	–	
Cu_m		$\mathcal{U}[0, 005; 0, 012]$	–	
Cu_h		$\mathcal{U}[0, 012; 0, 040]$	–	
Cu_{vh}		$\mathcal{U}[0, 040; 0, 100]$	–	

$\mathcal{U}[x_{inf}; x_{sup}]$ = Distribuição Estatística Uniforme no intervalo $[x_{inf}; x_{sup}]$

$\mathcal{U}[m; \pm x\%]$ = Distribuição Estatística Uniforme com média m e intervalo percentual dado por $x\%$

ρ_{MO}^{med} = Quantidade medida de matéria orgânica no sedimento nas frações nos pontos

$\text{pH}^{med} = -\log_{10}[H^+]$

* (LU; ALLEN, 2006)

¹ Para mais detalhes sobre processos aleatórios, veja Apêndices.

Para os locais de coleta BT, LG, PL e JL, foi medida a quantidade de matéria orgânica no sedimento, apresentada na matriz a seguir, em função da profundidade H. Para esse conjunto de dados, ρ_{MO}^{med} , foi avaliado nas frações do sedimento (1–7 frações), fatiadas de 2 em 2 cm, resultando em 14 cm de profundidade. O intervalo percentual adotado para esse conjunto de dados foi de $\pm 20\%$, conforme indica a tabela 4.1.

$$\rho_{MO}^{med} = \begin{bmatrix} 41,1000 & 60,9500 & 37,1500 & 7,7100 \\ 20,0400 & 51,1700 & 40,0900 & 3,3100 \\ 45,7700 & 132,0000 & 76,7600 & 16,4800 \\ 43,7700 & 38,7800 & 101,2000 & 9,2300 \\ 7,7200 & 108,2000 & 40,5000 & 12,1200 \\ 51,6300 & 69,3300 & 39,7000 & 5,1000 \\ 43,1800 & 18,6700 & 42,9000 & 10,3400 \\ 22,0600 & 27,1100 & 44,0000 & 3,6900 \\ 25,7000 & 20,7600 & 38,6000 & 4,1500 \\ 29,3000 & 22,9500 & 45,8000 & 5,2000 \\ 30,4000 & 79,5200 & 36,6000 & 5,4100 \\ 28,7000 & 31,3700 & 41,1000 & 4,7400 \\ 21,0700 & 17,0700 & 40,0400 & 4,4600 \\ \underbrace{25,1000}_{BT} & \underbrace{25,5500}_{LG} & \underbrace{38,6000}_{PL} & \underbrace{3,7200}_{JL} \end{bmatrix} \quad [mg \text{ kg}^{-1}]; \quad H = \begin{bmatrix} 1 \\ 3 \\ 5 \\ 7 \\ 9 \\ 11 \\ 13 \\ 15 \\ 17 \\ 19 \\ 21 \\ 23 \\ 25 \\ 27 \end{bmatrix} \quad [cm]$$

O parâmetro $_troc$ foi considerado um parâmetro determinístico com valor igual 1, assumindo uma quantidade máxima para os sítios de troca. Para o parâmetro ρ_{α} foi assumido o valor médio 0,30 no intervalo percentual $\pm 10\%$ a partir das determinações de Fe e Mn por emissão atômica (ICP-AES), usando o extrator para óxidos de Ferro e Manganês. Sob determinadas condições de análise do modelo, em um primeiro momento, a variável pH assumiu comportamento determinístico, sendo considerada uma variável interna, avaliada somente na profundidade de sedimento ativo (0–6 cm). No segundo momento de análise do modelo proposto, em função principalmente da atividade antrópica, o pH foi adotado como variável estocástica e considerada uma variável de entrada com distribuição Uniforme, cujas média e variância estão associadas aos valores medidos nas profundidades de 0 a 14 cm e ao intervalo percentual de $\mu \pm 20\%$. A matriz é dada em termos de concentração molar de H^+ para os locais de amostragem BT, LG, PL e JL, respectivamente:

$$[H^+] = 10^{-4} \times \begin{bmatrix} 0,0009 & 0,0575 & 0,0158 & 0,0025 \\ 0,0004 & 0,0933 & 0,0501 & 0,0028 \\ 0,0004 & 0,0110 & 0,0813 & 0,0022 \\ 0,0004 & 0,1318 & 0,0676 & 0,0027 \\ 0,0004 & 0,0794 & 0,0676 & 0,0031 \\ 0,0003 & 0,0891 & 0,0776 & 0,0038 \\ \underbrace{0,0004}_{BT} & \underbrace{0,1230}_{LG} & \underbrace{0,0876}_{PL} & \underbrace{0,0023}_{JL} \end{bmatrix} \quad [\text{mol L}^{-1}]$$

Da mesma forma, a variável L_{org} assumiu comportamento determinístico na primeira fase de análise do modelo, assumindo comportamento estocástico com distribuição uniforme em uma segunda fase de análise. Essa característica pode estar relacionada com o tipo de atividade antrópica no local e à quantidade de matéria orgânica presente em determinado momento.

Em trabalhos futuros a variável L_{org} poderá ser considerada uma variável de caráter espaço-temporal, caracterizando o local a médio e longo prazo, uma vez que o modelo presente descreve o sistema de forma instantânea e possivelmente uma situação de curto prazo.

A constante de estabilidade condicional da ligação Cu-L, $K_{\text{Cu}L_{\text{org}}}^{\text{med}}$, assume comportamento determinístico com valor de 2,39, segundo Lu e Allen (2002). Devido às características complexas de DOM, as constantes de estabilidade condicional são empregadas para quantificar a complexação metal-DOM. A constante de estabilidade condicional pode ser considerada, principalmente, em função do pH devido à competição entre Cu e prótons por sítios ligantes (LU; ALLEN, 2002).

Os dados foram ajustados a partir do modelo implementado na equação (4.1), com ajustes exponencial e polinomial de terceira ordem para o primeiro e segundo termos da equação. A equação do modelo é constituída de três termos, sendo que o primeiro termo descreve o fluxo longitudinal do metal na coluna d'água, o segundo termo a dispersão do metal no local amostral, o terceiro termo a concentração do cobre no sedimento em relação à especiação: Cu-trocável, Cu-óxidos e Cu-matéria orgânica e a taxa de deposição do cobre na água. A velocidade de deposição do metal foi considerada, no modelo estudado, uma variável determinística com a profundidade assumindo valor médio $2,89 \times 10^{-4}$ no compartimento sedimento e em relação à especiação do cobre, segundo Vuksanovic (VUKSANOVIC; SMEDT; MEERBEECK, 1996). A velocidade de deposição depende do diâmetro da partícula e da densidade, apresentando uma faixa de $9,26 \times 10^{-6}$ a $9,78 \times 10^{-4}$ m/s ou 0,8 a 84,5 m/d para partículas naturais.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta C_t}{\Delta t} &= -V_x \left(\frac{\Delta C_t}{\Delta x} \right) \cdot x + D_d \left(\frac{\Delta^2 C_t}{\Delta x^2} \right) \cdot x^2 - C_t \quad (4.1) \\ &= \underbrace{-V_x \left(\frac{\Delta C_t}{\Delta x} \right) \cdot x}_{\text{Termo 1}} + \underbrace{D_d \left(\frac{\Delta^2 C_t}{\Delta x^2} \right) \cdot x^2}_{\text{Termo 2}} - \left[\overbrace{V_d \cdot [Cu^{2+}]}^{\text{Termo 3-1}} + \frac{\overbrace{C_1 + C_2 + C_3}^{\text{Termos 3-2 a 3-4}}}{h_{\text{sat}}} \right] \end{aligned}$$

O comportamento diferencial incremental para os dois primeiros termos na equação (4.1) é obtido no modelo pelas 1° e 2° derivadas, respectivamente, das aproximações exponencial e polinomial de terceira ordem. A aproximação exponencial e polinomial de terceira ordem são ajustadas pelas equações (4.2) e (4.3) e a tabela 4.2 mostra os valores dos parâmetros para cada aproximação. A figura 4.1 mostra os resultados dos ajustes de curva considerando os dados de concentração de cobre medidos na água.

$$y = A_1 \cdot e^{-\frac{x}{t_1}} + y_0 \quad (4.2)$$

$$y = p_0 + p_1x + p_2x^2 + p_3x^3 \quad (4.3)$$

Tabela 4.2 – Valores dos parâmetros utilizados em cada aproximação.

Exponencial	Polinomial de 3ª ordem
$y_0 = 0,01435$	$p_0 = 0,0199$
$A_1 = 0,0055$	$p_1 = -1,9633 \times 10^{-6}$
$t_1 = 1400,21$	$p_2 = 2,12 \times 10^{-10}$
	$p_3 = -7,0667 \times 10^{-15}$

O terceiro termo da equação (4.1) refere-se ao compartimento sedimento, sendo que a fração ligada à matéria orgânica (C_3) está relacionada ao coeficiente de partição ou também denominado coeficiente de distribuição (K_d). O K_d tem sido amplamente utilizado para descrever a distribuição de metais entre a fase sólida e a fase dissolvida em modelos de transporte. O coeficiente de partição é expresso como segue:

$$K_d = \frac{C_s}{C_d}; \quad (4.4)$$

onde C_s é a concentração do metal na fração sólida (particulada) (mol Kg^{-1} ou mg Kg^{-1}) e C_d é a concentração do metal na fração dissolvida (mol L^{-1} ou mg L^{-1}). Os valores de K_d dependem das propriedades de superfície do sólido e das propriedades químicas da água.

Entretanto, K_d apresenta valores diferentes para áreas geográficas diferentes e em uma mesma área em condições diferentes.

O coeficiente de distribuição é um importante parâmetro em modelos de transporte ou procedimentos de avaliação de risco por descrever a especiação nos estados adsorvidos e dissolvidos. Nos modelos atuais de transporte de metais em ambientes aquáticos, muitos problemas podem ser identificados. Primeiramente, os valores de K_d são encontrados como constantes específicas de metais ou são estimados empiricamente usando características de sólido e solução, como pH, salinidade, CTC e sólidos totais dissolvidos. Parâmetros empíricos como CTC ou salinidade representam muitas interações que não são individualmente levadas em consideração. Entretanto os parâmetros em modelos empíricos são condicionais e dependem do modelo. Estes, limitam sua aplicabilidade em águas naturais onde outras condições prevalecem. O problema pode ser solucionado interligando modelos de especiação a modelos de superfície de complexação, por exemplo (RADOVANOVIC; KOELMANS, 1998).

No modelo aqui estudado, em uma primeira fase foram considerados o transporte e a especiação do cobre no sedimento ativo. O conceito de sedimento ativo é aplicado quando a camada superior do sedimento, até uma certa profundidade, é geralmente uniforme devido às turbulências. Esta profundidade pode variar de 0,1–10 cm. No presente estudo, foi assumida uma média em 0 – 6 cm para esta variável (BANSIDHAR; KARIMI; RAY, 2001).

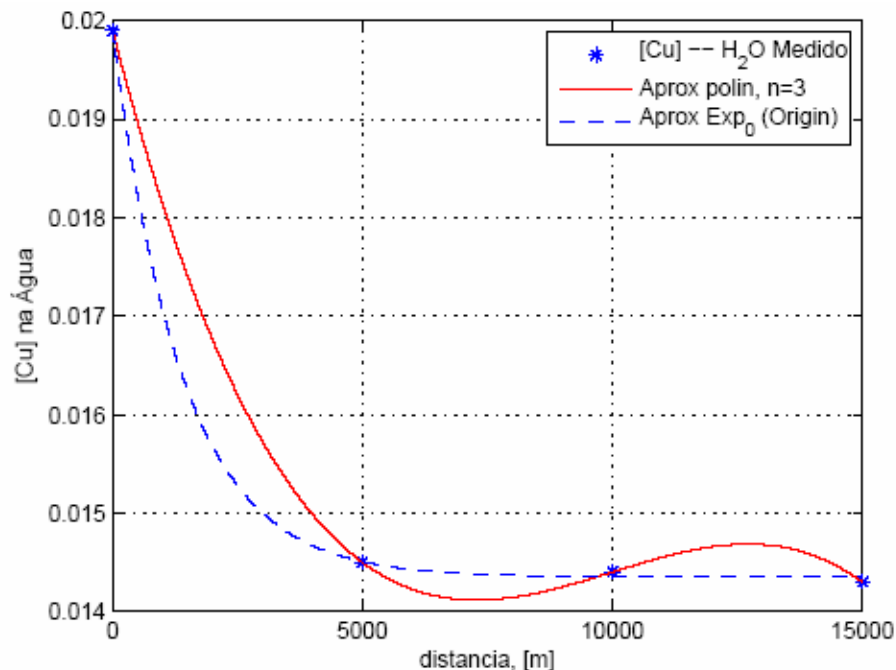


Figura 4.1 – Concentração de cobre na água - Aproximação polinomial (n=3) e aproximação exponencial.

As concentrações médias de Cu medido na água foram 0,01988; 0,01453; 0,0144; 0,01426 mg L⁻¹, nos pontos Bratac, Lagoa, Ponte- Lindóia e Jacutinga- Lindóia, respectivamente. Na figura 4.2a, aproximadamente 30% da concentração de cobre inicial foi atribuída ao primeiro termo da equação (4.1), sendo que este representa o fluxo longitudinal do metal ponto a ponto ao longo do rio. Para as características do ambiente estudado é razoável considerar, em uma primeira fase, a velocidade de fluxo (V_x) uma variável determinística, cujo valor médio assumido foi 0,35 m s⁻¹ devido às características locais. Em um segundo momento, essa variável assume comportamento estocástico com distribuição Uniforme com valor médio 0,35 e intervalo percentual de ±5%.

O segundo termo da equação (4.1) é representado por uma dispersão da concentração do metal de forma radial no ponto amostral. O coeficiente de dispersão é um dos parâmetros hidráulicos do rio. Obviamente este parâmetro varia de rio para rio e de posição para posição dentro de um rio (BANSIDHAR; KARIMI; RAY, 2001). Este parâmetro pode assumir valores entre a faixa de 150–300 m²/s, sendo estes valores típicos para estuários, enquanto que para rios esse parâmetro é representado por um intervalo de 19,78–197,84 m²/s. Para este estudo, foi assumida a correlação dada por (MCCUTCHEON, 1989), como segue:

$$D_d = K_d n v_x H^{5/6} \quad (4.5)$$

onde: D_d : coeficiente de dispersão;
 n : coeficiente de rugosidade Manning;
 v_x : velocidade de fluxo;
 H : profundidade (m);

Com D_d assumindo comportamento de variável estocástica, com distribuição uniforme no intervalo de 150–300 m²s⁻¹, podemos observar pela figura 4.2b, que o segundo termo tem uma contribuição próxima à concentração inicial de cobre na água, podendo variar de forma razoável em cada local amostral, como descreve a equação (4.1). O terceiro termo da equação, referente ao compartimento sedimento, avalia a concentração de cobre nas frações do sedimento e sua relação com a variação de pH na faixa de 6,0 a 8,0, e a complexação do metal com a matéria orgânica em cada ponto de coleta.

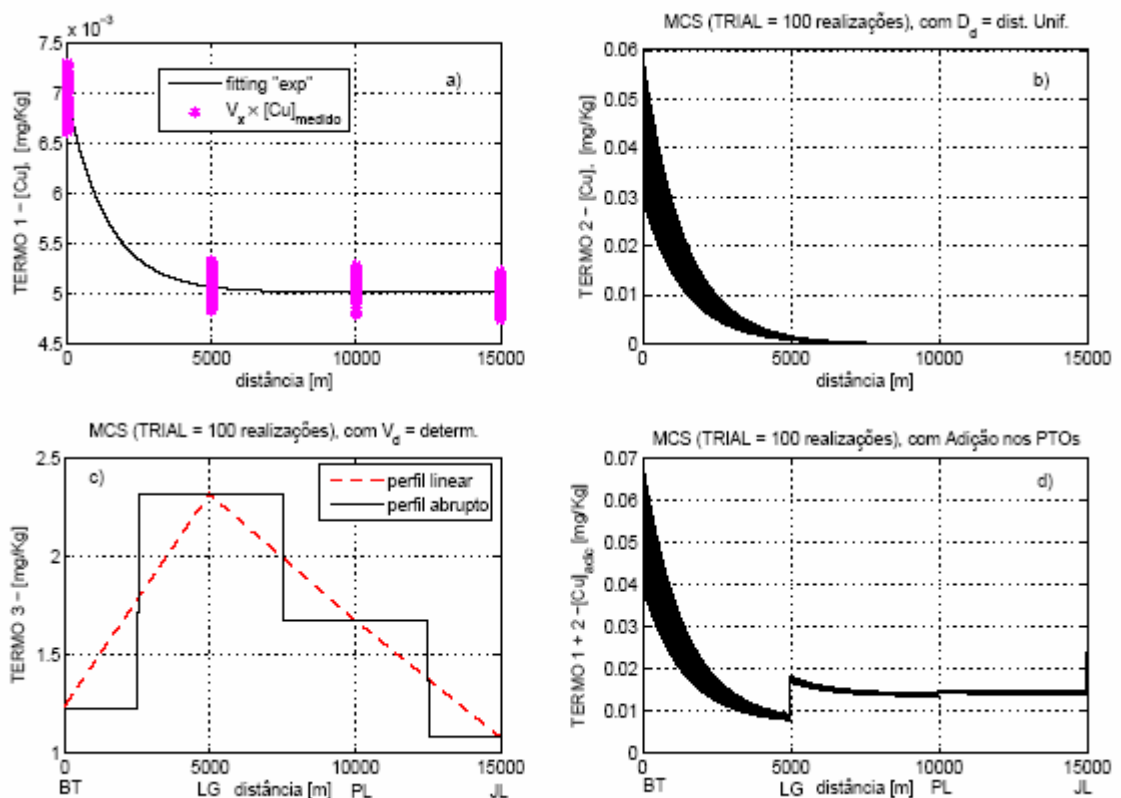


Figura 4.2 – Resultados de simulação Monte Carlo em 100 realizações – Aproximação exponencial – 1°, 2° e 3° termos.

Ao descrever a partição do cobre observada no sedimento, o terceiro termo foi decomposto em 3-1 a 3-4, sendo 3-1 a contribuição do cobre depositado, 3-2 do Cu-trocável, 3-3 do Cu-óxidos de Fe-Mn e 3-4 a contribuição do Cu-MO, relacionando o K_d e o pH, como mostra a figura 4.3. A figura 4.3a, refere-se à taxa de deposição de cobre em cada ponto amostral. O ponto BT, sendo uma nascente, apresenta uma taxa maior de deposição devido à uma maior quantidade de cobre nas fases dissolvida e particulada, provavelmente devido ao tipo de particulado proveniente da indústria local. Os resíduos lançados na área podem estar adsorvendo o cobre e depositando com maior eficiência. Nos demais pontos essa relação não é observada, pois apresentam uma dinâmica já normalizada quanto ao tipo de material particulado, diferente da área de nascente. Em seguida, na figura 4.3b, a concentração de Cu-trocável com relação à profundidade é destacada no ponto LG. O Cu-trocável, considerado fracamente ligado pode se equilibrar facilmente com a fase aquosa e se tornar mais rapidamente biodisponível. Nesta fase, pode ser considerado como uma medida da contribuição de fontes naturais. Entretanto, no local LG, há indícios de condições ambientais de sobrecarga. Orgânicos e argilas em alta quantidade no sedimento podem agir

como um adsorvente retendo metais atrás da troca-iônica, resultando em quantidades maiores de Cu-trocável. Na figura 4.3d, a evolução do Cu-MO no local LG destaca novamente as características locais de sobrecarga, quanto à MO proveniente de atividade antrópica. Com relação à figura 4.3c, o ponto PL apresentou maior predominância de Cu ligado a óxidos de Fe-Mn. Os óxidos de Fe-Mn e a matéria orgânica agem como depósitos para metais e sua liberação da matriz pode provavelmente ser afetada pela condições redox e de pH.

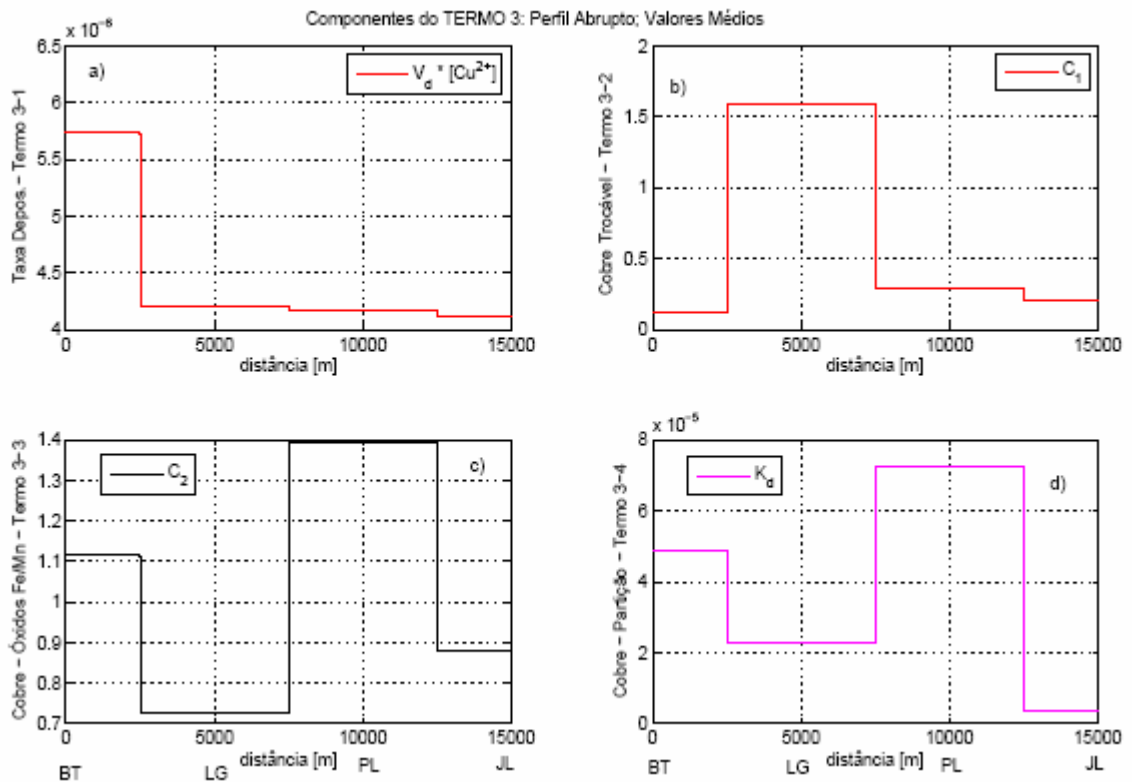


Figura 4.3 – Decomposição do Termo 3 da equação principal – 3º termo: 3-1 a 3-4.

A figura 4.4 apresenta o comportamento do cobre total, a partir dos três termos da equação (4.1) ao longo da bacia hidrográfica, gerando uma referência para a interpretação de resultados.

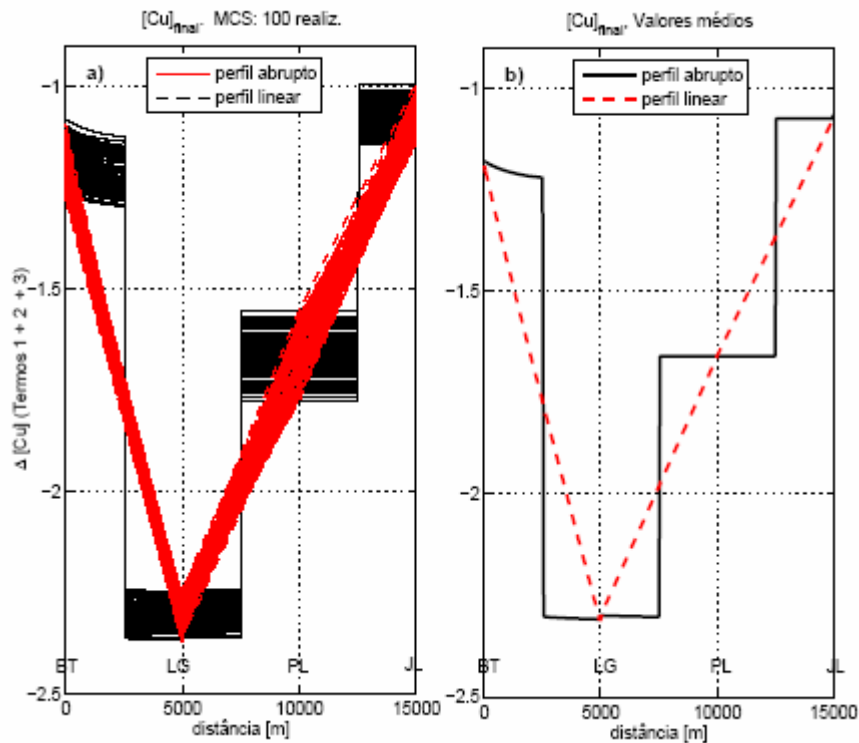


Figura 4.4 – Comportamento de Cu na somatória dos termos - aproximação exponencial.

4.1 VALIDAÇÃO DO MODELO

Para a validação do modelo proposto foi adotado, à partir dos resultados inicialmente obtidos através das simulações, que a aproximação exponencial tem maior representatividade no transporte do cobre, quando alteradas as variáveis pH e matéria orgânica (MO). Para a primeira análise da validação, os parâmetros variáveis no modelo são pH e matéria orgânica (MO), considerando a profundidade H e não mais o sedimento ativo. A consistência do modelo depende do comportamento descrito por essas variáveis quando alteradas. O coeficiente de partição está diretamente proporcional aos parâmetros citados, uma vez que o aumento da concentração de íons H^+ aumenta o K_d e um aumento na MO aumenta a complexação de Cu–MOD, diminuindo dessa forma a concentração de cobre disponível no meio.

4.1.1 Comportamento do K_d com Variação do pH

Para esta análise, em três dos quatro locais de amostragem, a concentração de H^+ foi mantida fixa e igual a 10^{-6} [mol L⁻¹], enquanto que em apenas um dos locais impôs-se variação na $[H^+]$ no intervalo $\{10^{-8}; 10^{-4}\}$. A figura 4.5 indica o comportamento do K_d em função da variação do pH na equação 2.7, para os quatro locais de amostragem. Todos os demais valores dos parâmetros do modelo, sintetizados na tabela 4.1, foram mantidos constantes ou quase-constantes, no caso das variáveis aleatórias, impondo-se variância muito próxima a zero. Lu e Allen (2006) (LU; ALLEN, 2006) apresentaram um modelo de partição para expressar K_d como função das características da fase aquosa e sólida, considerando somente alguns fatores identificados como mais importantes na especiação e partição do cobre em águas naturais. O modelo estima valores de K_d a partir de um número limitado de variáveis de qualidade de água fáceis de medir, variando pH, alcalinidade, DOC, POC, TSS e concentração total de cobre, e ainda considera uma aproximação válida a matéria orgânica particulada como sendo a maior fase de adsorção do cobre nas partículas.

Segundo Tessier (TESSIER et al., 1989), o aumento do pH promove um aumento no K_d , na faixa de pH 4,5-6,5. Dependendo do metal, o K_d pode variar em até 3 ordens de grandeza. Além disso, a retenção de espécies químicas em solos e aquíferos têm sido modelada frequentemente usando coeficientes de distribuição, pois são facilmente incorporados em processos de advecção dispersão.

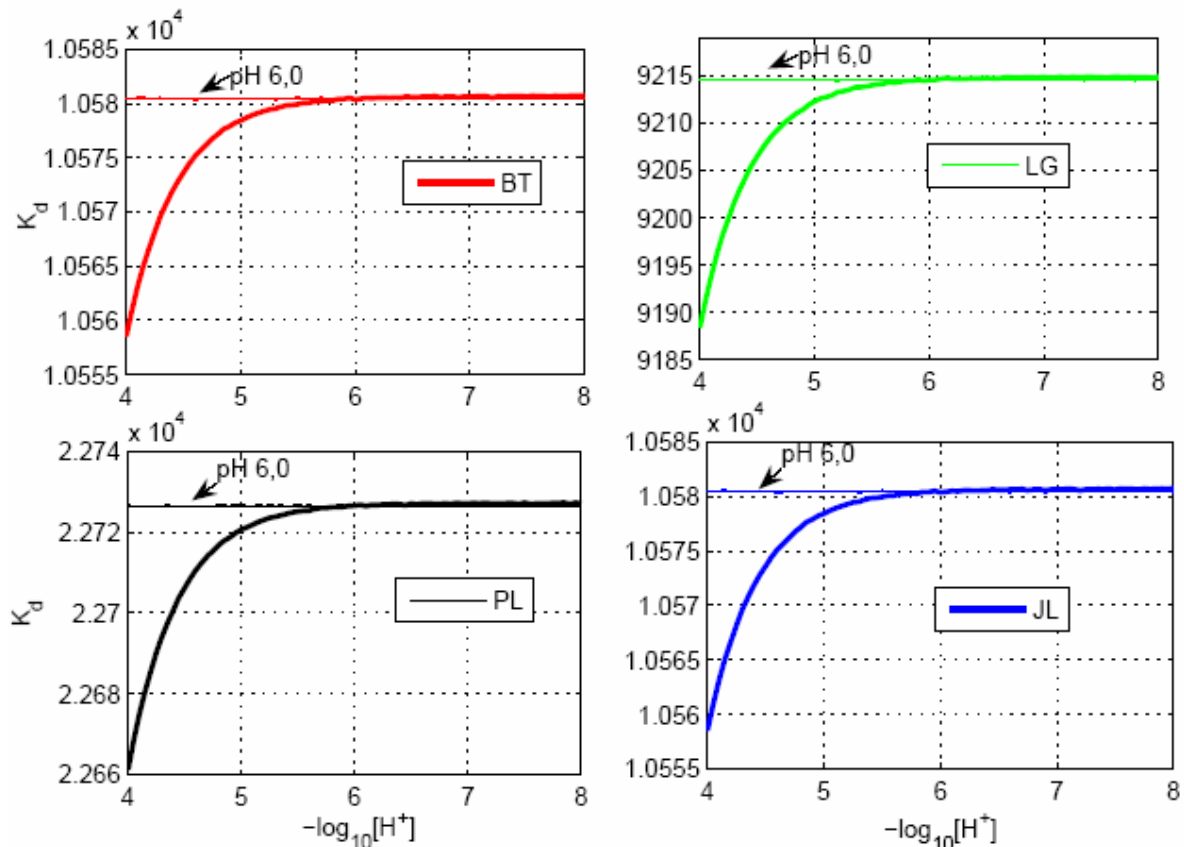


Figura 4.5 – Comportamento do K_d em função da variação do pH. As linhas finas indicam comportamento na condição de $\text{H}^+ = 10^{-6} [\text{mol L}^{-1}]$

Segundo Lu e Allen (2006) (LU; ALLEN, 2006), um modelo B, que incorpora a dependência do pH na complexação Cu–DOM, demonstra melhores estimativas em uma faixa menor de pH que outro modelo A, que não considera o efeito do pH na complexação. Porém, tende a subestimar valores de K_d em uma faixa de pH neutro. As simulações do modelo B indicam a tendência de K_d como uma função de pH, exceto pH 5–6, uma vez que as observações mostram que K_d ainda aumenta com o pH na faixa de 6–7.

4.1.2 Comportamento do K_d com Variação da Matéria Orgânica

A figura 4.6, com base na equação 2.7, indica o comportamento do K_d em função da variação da matéria orgânica presente no sedimento na faixa de 1–1000 mg Kg^{-1} e em função de um valor médio de 33,9 mg Kg^{-1} . O coeficiente de partição (K_d) é diretamente proporcional ao aumento de matéria orgânica. No ponto Ponte- Lindóia (PL) é observado um

maior valor para o coeficiente de distribuição onde a fase sólida (C_3) tem maior influência que a fase dissolvida (B_3).

Estudos têm demonstrado, (LU; ALLEN, 2002), que a complexação do cobre é fortemente dependente do pH e aumenta com o aumento do pH. A complexação do Cu com os sítios de MO ocorre principalmente através da troca Cu-H sobre uma ampla faixa de pH. Entretanto neste trabalho, a interação Cu-DOM têm sido descrita segundo o modelo de partição considerando a influência do pH, bem como a da matéria orgânica na coluna d'água e no sedimento nos processos de sorção do cobre. Para o quarto termo na equação (4.1), o modelo considerado é o de partição descrito por Lu e Allen (LU; ALLEN, 2006).

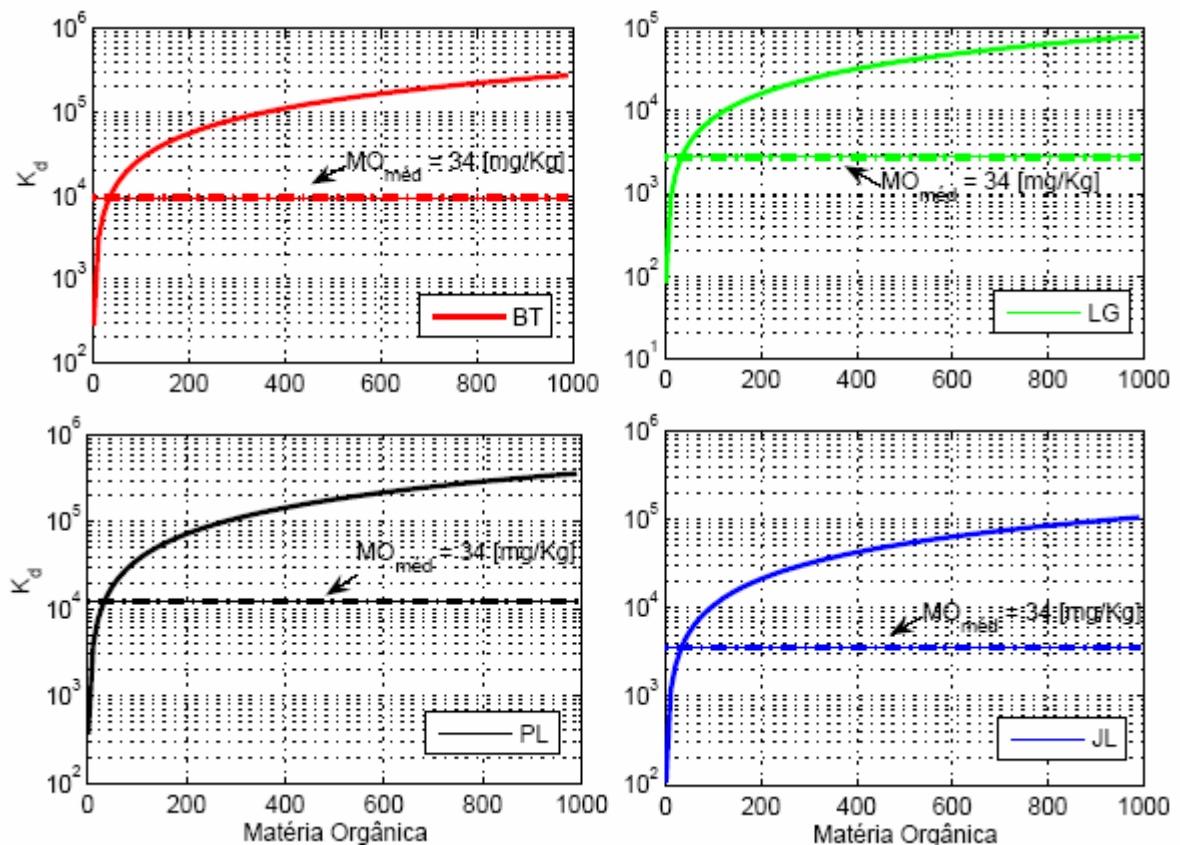


Figura 4.6 – Comportamento do K_d em função da variação da Matéria Orgânica. As linhas tracejadas indicam comportamento na condição de $MO = 33,9 \text{ [mg Kg}^{-1}\text{]}$

4.1.3 Comportamento do Cobre Total com Variação da Matéria Orgânica

A figura 4.7 apresenta uma varredura da matéria orgânica com relação ao comportamento da concentração do cobre no sistema como um todo, assumindo uma distribuição Uniforme com desvio percentual de 20% em torno da faixa de 1, 10, 200 e 500 mg Kg^{-1} de matéria orgânica presente no ambiente, sendo essa porcentagem assumida para as camadas mais próximas à superfície, de 0–7 cm e para as camadas mais inferiores do sedimento, 7–14 cm. Com o aumento da MO, a contribuição do terceiro termo (sedimento) na equação (4.1) é maior com relação ao primeiro e segundo termos (água). Essa contribuição é devida à relação diretamente proporcional do coeficiente de partição (K_d) com a matéria orgânica. Para a maior faixa de MO (200–500 mg Kg^{-1}) há uma inversão no comportamento da contribuição do terceiro termo, onde se pode observar que quanto maior a quantidade de matéria orgânica, maior a contribuição na distribuição da concentração do cobre com relação ao transporte no sistema. Para as faixas (1–10 mg Kg^{-1}) outros fatores podem estar oferecendo maior contribuição na distribuição total do cobre.

As concentrações na camada mais inferior de sedimento são simuladas usando um conceito de equilíbrio de massa tempo-variável dinâmico. Isto é devido ao fato de que as variações nas concentrações na camada inferior do sedimento são lentas e o estado padrão, assumido para a coluna d'água e a camada superior pode não alcançar a camada inferior de sedimento no incremento tempo na simulação (NOVOTNY; FEIZHOU; WAWRZYN, 1994).

4.1.4 Comportamento do Cobre Total com Variação do pH

Na varredura de pH na faixa de 4,0-8,0, foi observada menor variação da contribuição na concentração total do cobre no sistema estudado. Essa contribuição aumenta para pH 6,0 e 8,0, em relação aos resultados para pH 4,0, como mostra o detalhe da figura 4.8, podendo a fase dissolvida ter maior representatividade que a fase sólida.

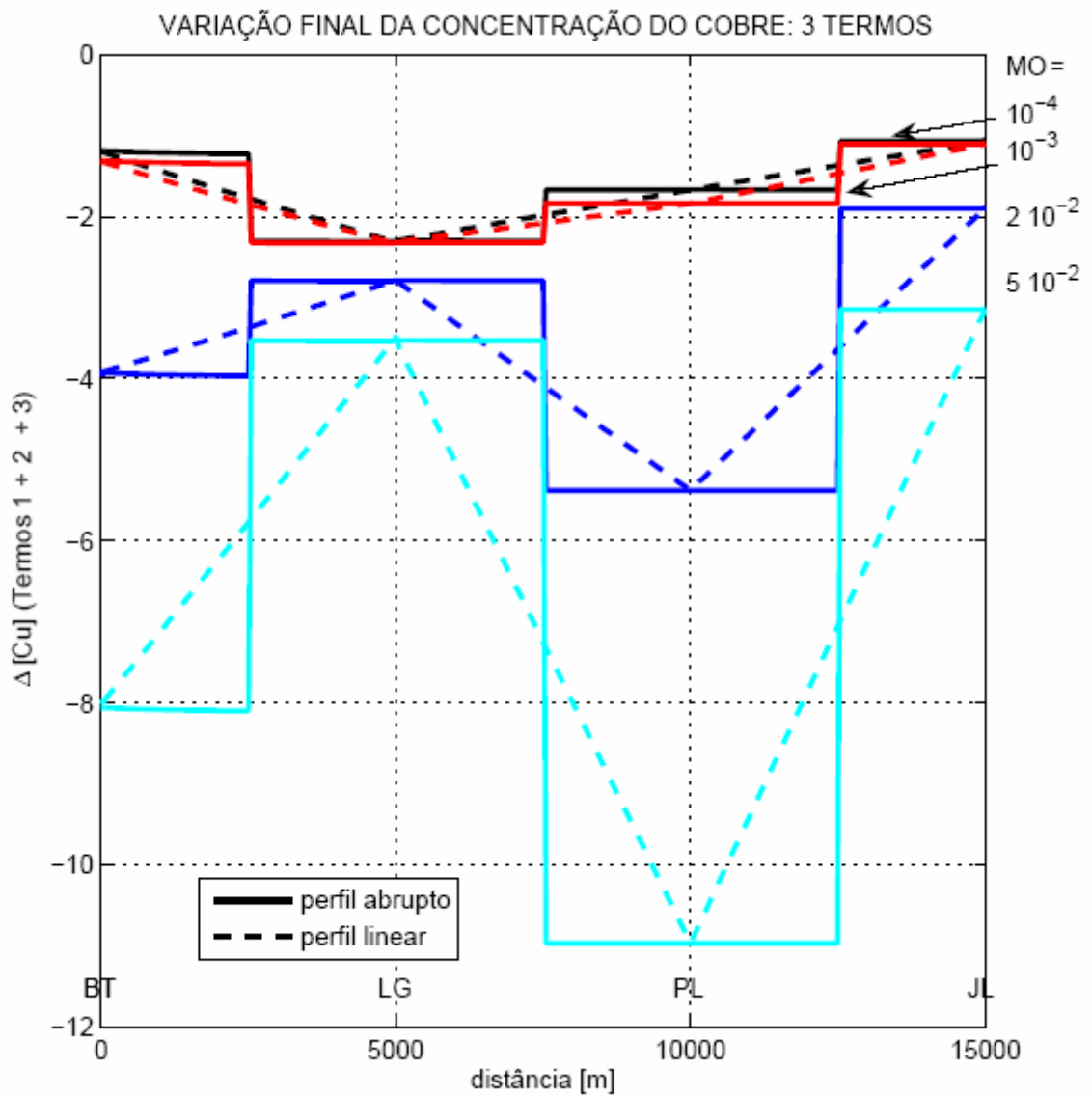


Figura 4.7 – Distribuição da Concentração do cobre em função da variação da Matéria Orgânica percentual na faixa [1; 10; 200; 500] (na profundidade média de 7 cm).

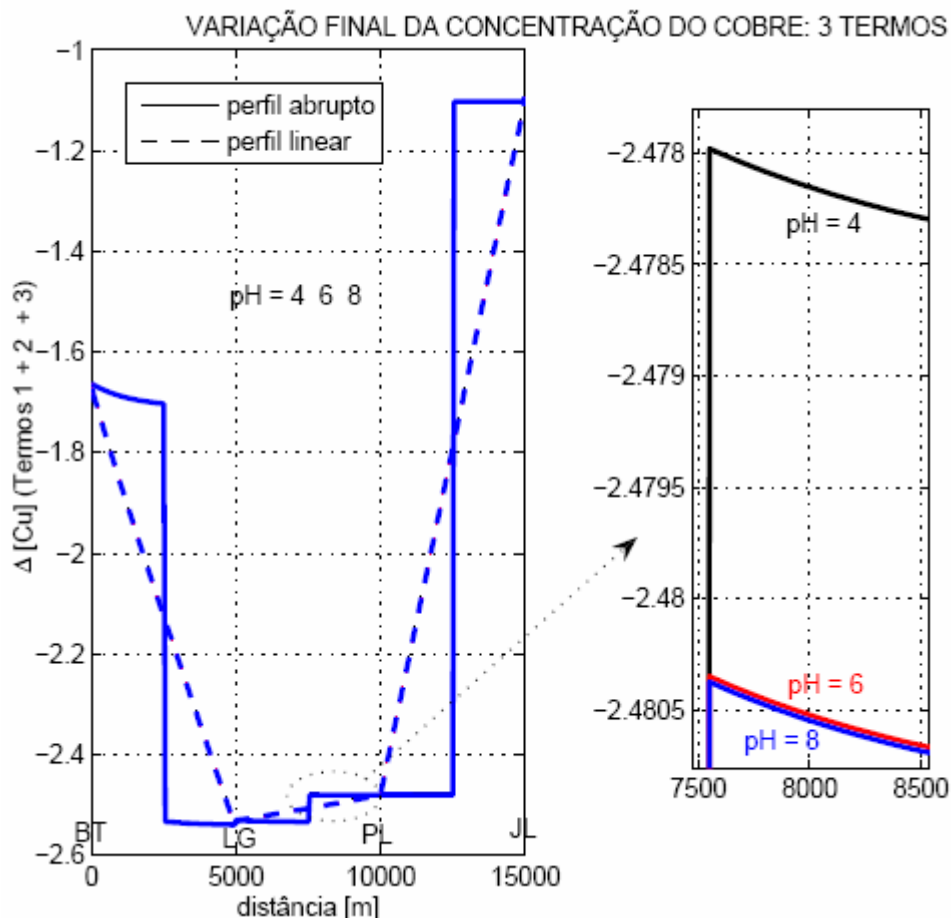


Figura 4.8 – Distribuição da Concentração do cobre em função da variação do pH no sedimento

4.1.5 Cenários de Introdução de Matéria Orgânica no Meio Aquático

A partir da validação do modelo proposto adotou-se suposições com relação às variáveis pH e matéria orgânica com o objetivo de analisar cenários diferentes de introdução, resultantes de acidentes ambientais ou por deposição residual da atividade antrópica. Podemos observar esses cenários através da figura 4.9 onde a matéria orgânica varia entre 50, 100, 200 e 500 mg Kg⁻¹ e o pH é mantido no valor 6,0. De forma geral, o aumento da MO provoca uma aumento na contribuição do transporte do cobre no sistema aquático. Os pontos BT e PL apresentam maior variação que os demais pontos, uma vez que apresentam maiores valores de K_d .

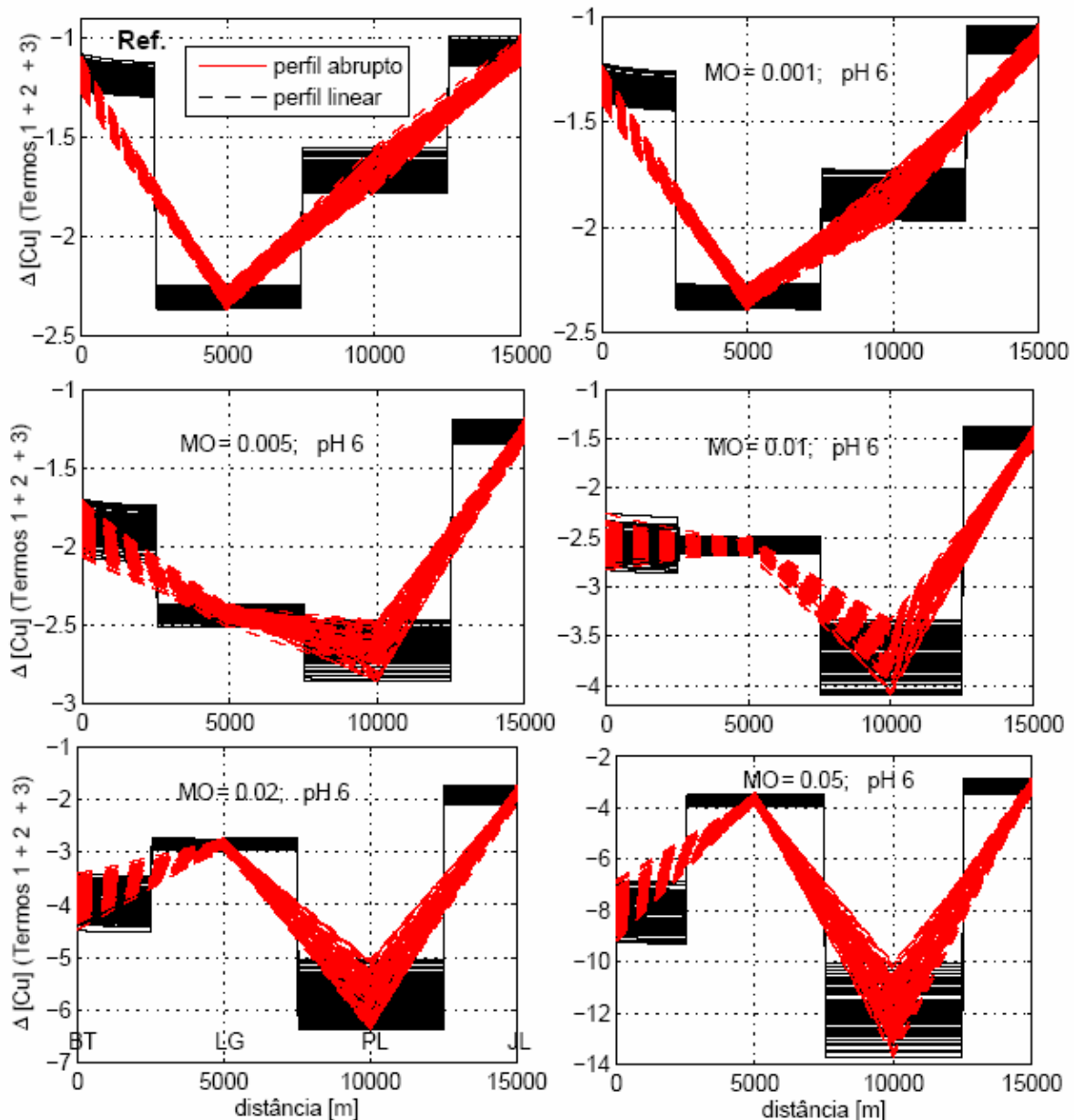


Figura 4.9 – Cinco cenários de variação da MO (idêntica para todos os locais, em comparação com o cenário Ref (MO e pH medidos). 100 realizações MCS

Para a figura 4.10 o cenário é construído a partir das quantidades de matéria orgânica medida no sedimento e de valores de pH com distribuição Uniforme no intervalo percentual de 20% em torno do valor de pH medido. Foram feitas adições de 100 mg Kg^{-1} de MO em cada ponto separadamente e em seguida foi analisado o comportamento do cobre nos pontos subsequentes. Dessa forma, pode ser observado um grande aumento na contribuição do cobre no local BT quando adicionados 100 mg Kg^{-1} . No LG, a contribuição foi mais acentuada pelo fato desse local apresentar um tempo de residência da água maior, onde a fase dissolvida tem significante representatividade. No local PL essa contribuição aumenta de

forma significativa o que comprova a maior representatividade da fase sólida. Como ponto subsequente o JL apresenta uma pequena variação com relação à condição inicial.

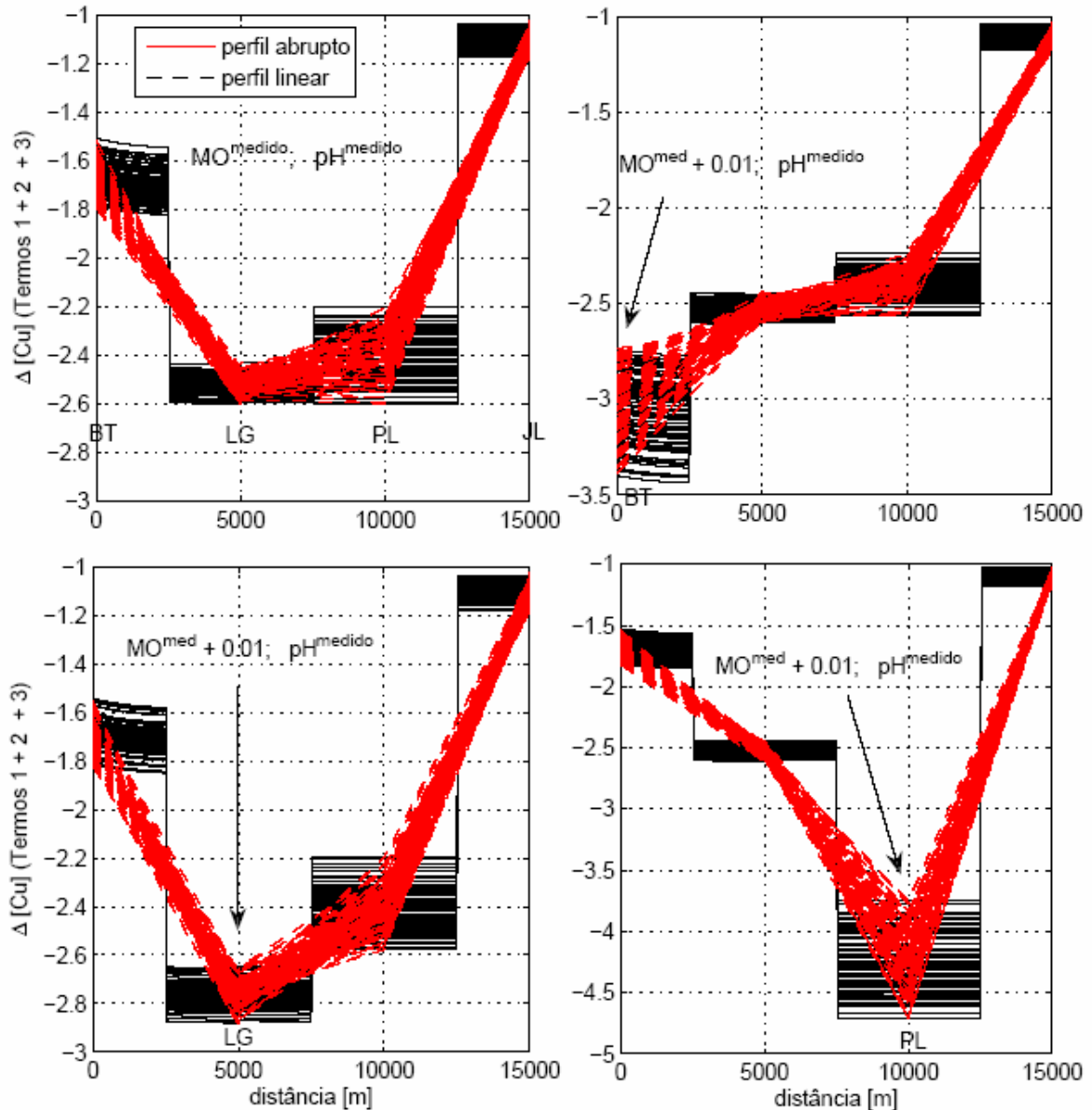


Figura 4.10 – Três cenários de variação da MO (adição individual de MO=0.01 aos locais), em comparação com o cenário Ref (MO e pH medidos). 100 realizações MCS

Na figura 4.11, segundo o Teorema do Limite Central (Apêndice B), foi possível observar, nos quatro pontos de coleta, que a variação de concentração do cobre no modelo proposto (variável de saída) apresentou distribuição Normal (Gaussiana) com média igual a 1,66, 2,53, 4,26 e 1,1, respectivamente, uma vez que as variáveis de entrada no modelo (pH e Matéria Orgânica) apresentaram distribuição Uniforme.

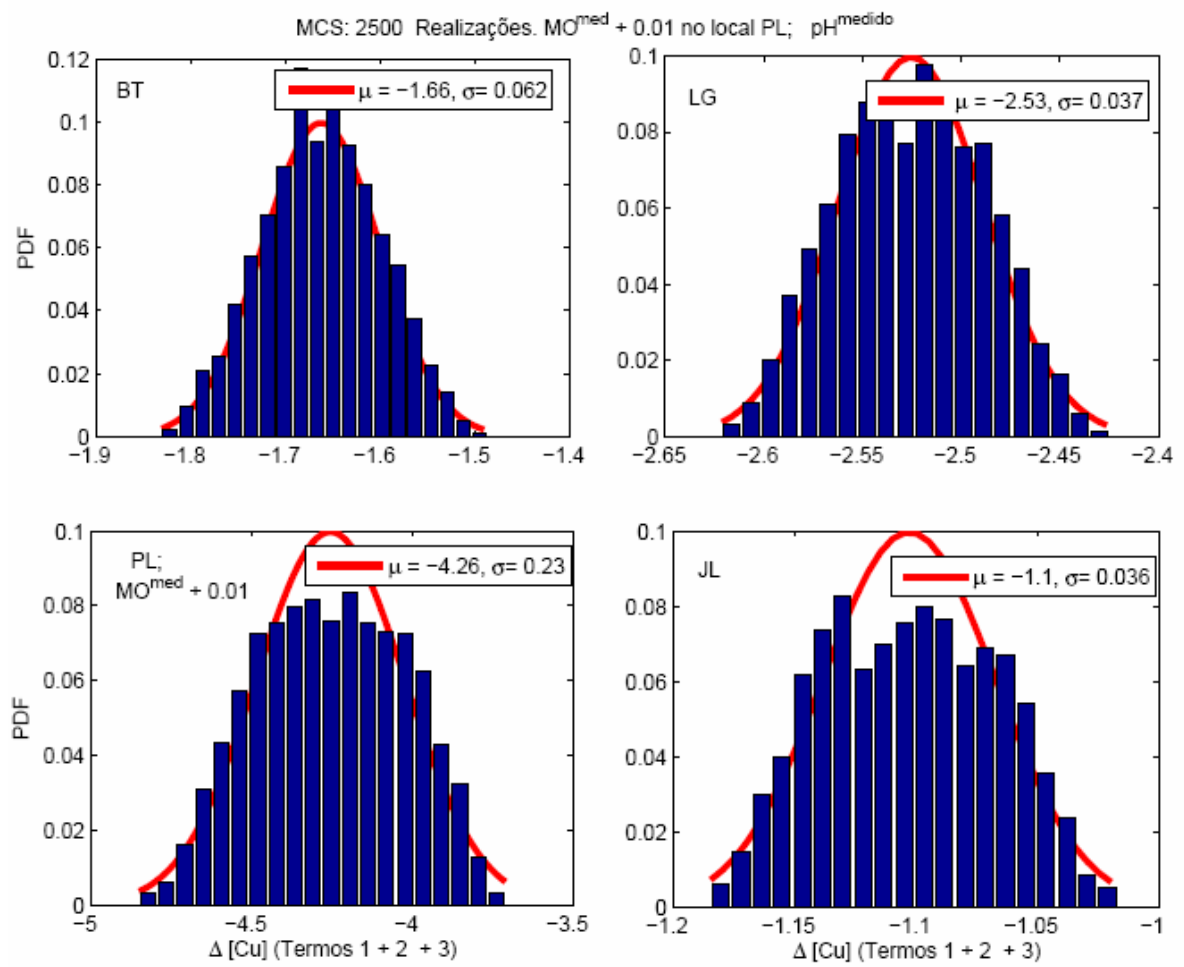


Figura 4.11 – Distribuição Normal (Gaussiana) da variação da concentração de cobre

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O modelo matemático proposto mostrou-se adequado para a descrição do transporte e do comportamento do cobre ao longo do sistema aquático. Neste modelo estocástico–espacial foram considerados quatro mecanismos complementares que descrevem o transporte do cobre.

O termo 1 corresponde ao transporte longitudinal, o termo 2 à dispersão em um ponto específico e o termo 3 está relacionado à partição do cobre (T3–1: deposição e T3–2 a T3–4: fases Cu– trocável, Cu–óxidos Fe–Mn e Cu–MO, respectivamente).

A introdução do caráter estocástico, a partir da adoção de funções densidade de probabilidade Uniforme, mostrou-se adequada na descrição das variáveis essenciais ao processo de transporte (concentração de cobre, pH e matéria orgânica). Assim, através do modelo proposto, foram determinadas as variáveis essenciais nos três termos da equação com relação à profundidade, considerando uma distribuição espacial do sistema. Portanto, a contribuição dos três termos no modelo apresentado pôde ser destacada a partir da discussão da partição do cobre.

A contribuição do terceiro termo da equação que rege o modelo, em cada ponto de coleta, apresentou uma relação direta com o coeficiente de partição da fase sólida e fase dissolvida, enquanto o primeiro e segundo termos apresentaram uma contribuição mais acentuada, levando em consideração a variação de outros fatores possíveis de alteração no sistema aquático, como: pH, capacidade de troca catiônica, alcalinidade, sólidos suspensos, potencial redox, força iônica.

O modelo permitiu uma predição ampla e relativamente precisa, no domínio espacial, do comportamento do cobre, sujeito à ação das variáveis estocásticas (pH e MO). A contribuição dos três termos com relação ao transporte do cobre varia ao longo da bacia, apresentando modificações referentes à matéria orgânica, provenientes de acidentes ambientais ou deposição residual via atividade antrópica. Essas modificações são descritas pela interferência nos pontos subsequentes ao local onde pôde ser observada alteração.

Um aumento na quantidade de matéria orgânica depositada no sistema aquático aumentará a mobilidade do cobre e como consequência poderá ser associado a um risco maior. Ainda, situações de recuperação/ remediação ambiental quanto à contaminação com cobre poderão ser avaliadas considerando a regulação da entrada da matéria orgânica em um ambiente aquático.

5.1 TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados obtidos até o presente momento com o modelo proposto, há perspectivas de continuidade e aperfeiçoamento do modelo, uma vez que neste trabalho foi dado ênfase aos processos relacionados ao compartimento sedimento quando tratado de forma mais detalhada. A coluna d'água, embora menos discutida no trabalho estudado, apresenta transformações de extrema importância com relação à concentração de cobre e ainda outros metais e com relação ao tempo, obtendo um comportamento do cobre no domínio espaço-temporal.

Ainda no compartimento sedimento, avaliar o comportamento peculiar das frações, relacionada a trocáveis e ligada a óxidos de Ferro e Manganês, juntamente com variação de pH e seu impacto ao longo do sistema aquático. Análise detalhada envolvendo quantidade maior de dados disponíveis para determinar os tipos de pdf's (*U*, *N*, Poisson,..) mais adequadas na descrição das variáveis aleatórias do sistema. Dessa forma, se faz necessária a obtenção de um número maior de dados experimentais, sendo medidos a longo prazo (meses ou até mesmo, anos). Com isso, um melhor ajuste será alcançado e o modelo, quando validado, se mostrará relativamente mais preciso.

REFERÊNCIAS

BANSIDHAR, S. G.; KARIMI, I. A.; RAY, M. B. Modeling and monte carlo simulation of tcdd transport in a river. *Water Research*, v. 35, n. 5, p. 1263 – 1279, 2001.

BURNS, P. *Computational Science Education Project*. U.S. Departamento of Energy, Feb. 1995. http://www.ipp.mpg.de/de/for/bereiche/stellarator/Comp_sci/CompScience/csep/csep1.phy.ornl.gov/textalk.html. CSEP is an electronic book for teaching Computational Science and Engineering. The intended audience are students in science and engineering at the advanced undergraduate level and higher. Tutorials for freely available networking and visualization software are included and have attracted a range of users, including high-school students and people from the commercial sector.

DAVIDSON, C. M.; THOMAS, R. P.; MCVEY, S. E.; PERALA, R.; LITTLEJOHN, D.; URE., A. M. Evaluation of sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Analytica Chimica Acta*, v. 291, p. 277–286, 1994.

EGGLETON, J.; THOMAS, K. V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, v. 30, p. 973–980, 2004.

GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediment: a review of sequential extraction procedures. *Trends in analytical chemistry*, v. 21, n. 6, 2002.

HE, M.; WANG, Z.; TANG, H. Modeling the ecological impact of heavy metals on aquatic ecosystems: a framework for the development of an ecological model. *The science of the total environment*, v. 266, p. 291–298, 2001.

LINDENSCHMIDT, K.-E. Testing for the transferability of a water quality model to areas of similar spatial and temporal scale based on an uncertainty vs. complexity hypothesis. *Ecological Complexity*, v. 3, p. 241–252, 2006.

LOKE, M.-L.; TJORNELUND, J.; HALLING-SORENSEN, B. Determination of the distribution coefficient (log_Kd) of oxytetracycline, tylosin a, olaquinox and metronidazole in manure. *Chemosphere*, v. 48, p. 351–361, 2002.

LU, Y.; ALLEN, H. E. Characterization of copper complexation with natural dissolved organic matter (dom) - link to acidic moieties of dom and competition by ca and mg. *Water Research*, v. 36, p. 5083 – 5101, 2002.

LU, Y.; ALLEN, H. E. A predictive model for copper partitioning to suspended particulate matter in river waters. *Environmental pollution*, v. 143, p. 60 – 72, 2006.

LUO, Y.; YANG, X. A multimedia environmental model of chemical distribution: Fate, transport, and uncertainty analysis. *Chemosphere*, 2006. Article in press, accepted 17 september 2006.

MCCUTCHEON, C. *Water Quality Modeling – Transport and Surface Exchange in Rivers*. [S.l.]: CRC Press, 1989.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R.; GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering geology*, v. 60, p. 193–207, 2001.

NOVOTNY, V.; FEIZHOU, L.; WAWRZYN, W. G. Monte carlo modeling of water and sediment contamination by toxic metals at the north avenue dam, milwaukee, wi, usa. *Water Science Technology*, v. 30, n. 2, p. 109–119, 1994.

RADOVANOVIC, H.; KOELMANS, A. A. Prediction of in situ trace metal distribution coefficients for suspended solids in natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, v. 32, p. 753 – 759, 1998.

RAMIREZ, M.; MASSOLO, S.; FRACHE, R.; CORREA, J. A. Metal speciation and environmental impact on sandy beaches due to el salvador copper mine, chile. *Marine Pollution Bulletin*, v. 50, p. 62–72, 2005.

SADIQ, R.; HUSAIN, T.; BOSE, N.; VEITCH, B. Distribution of heavy metals in sediment pore water due to offshore discharges: an ecological risk assessment. *Environmental Modelling and Software*, v. 18, p. 451–461, 2003.

SINGH, K. P.; MOHAN, D.; SINGH, V. K.; MALIK, A. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in gomti river sediments - a tributary of the ganges, india. *Journal of Hydrology*, v. 312, p. 14–27, 2005.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, v. 51, n. 7, 1979.

TESSIER, A.; CARIGNAN, R.; DUBREUR, B.; RAFIN, B. Partitioning of zinc between the water column and the oxic sediments in lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 53, n. 7, p. 1511–1522, 1989.

TIJMS, H.; ARTSTEIN, S.; BALL, K.; BARTHE, F.; NAOR, A. *Central limit theorem*. http://en.wikipedia.org/wiki/Central_limit_theorem.

TIPPING, E.; LOFTS, S.; LAWLOR, A. J. Modelling the chemical speciation of trace metals in the surface waters of the humber system. *The Science of the Total Environment* 1, v. 210/211, p. 63–77, 1998.

VUKSANOVIC, V.; SMEDT, F. D.; MEERBEECK, S. V. Transport of polychlorinated biphenyls (pcb) in the scheldt estuary simulated with the water quality model wasp. *Journal of Hydrology*, v. 174, p. 1–18, 1996.

WAELES, M.; RISO, R. D.; CORRE, P. L. Seasonal variations of dissolved and particulate copper species in estuarine waters. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, v. 62, p. 313–323, 2005.

WALLACH, D.; GENARD, M. Effect of uncertainty in input and parameter values on model prediction error. *Ecological modelling*, v. 105, p. 337–345, 1998.

WANG, X. L.; TAO, S.; DAWSON, R. W.; WANG, X. J. Uncertainty analysis of parameters for modeling the transfer and fate of benzo(a)pyrene in tianjin wastewater irrigated areas. *Chemosphere*, v. 55, p. 525–531, 2004.

WARREN, C.; MACKAY, D.; WHELAN, M.; FOX, K. Mass balance modelling of contaminants in river basins: A flexible matrix approach. *Chemosphere*, 2005.

WU, Y.; FALCONER, R.; LIN, B. Modelling trace metal concentration distributions in estuarine waters. *Estuarine, Coastal and Shelf science*, v. 64, p. 699–709, 2005.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Tipo de Distribuições

A.1 Distribuição Normal

A distribuição normal é a distribuição de probabilidade mais freqüente em estatística e probabilidade. Suas características fundamentais são a média e o desvio padrão. A função densidade de probabilidade da distribuição normal com média μ e variância σ^2 (de forma equivalente, desvio padrão σ) é assim definida,

$$f(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (\text{A.1})$$

Se a variável aleatória X segue esta distribuição escreve-se: $X \sim N(\mu, \sigma^2)$. Se $\mu = 0$ e $\sigma = 1$, a distribuição é chamada de **distribuição normal padrão** e a função de densidade de probabilidade reduz-se a,

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right). \quad (\text{A.2})$$

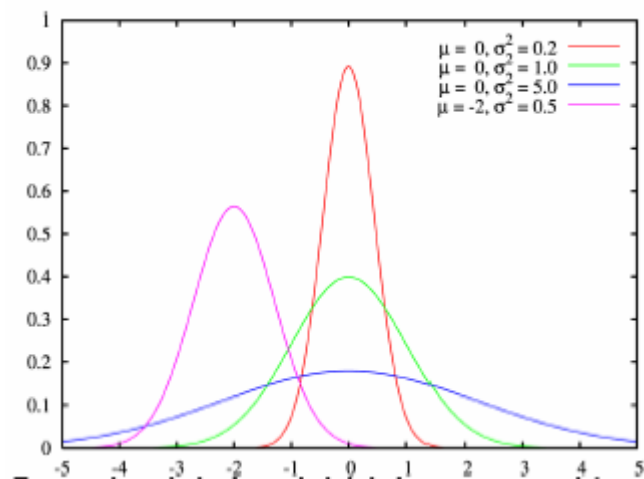


Figura A.1 – Função densidade de probabilidade para quatro diferentes conjuntos de parâmetros; a linha verde representa a distribuição normal.

A.2 Distribuição Uniforme

Em estatística e probabilidade, a **distribuição uniforme** é a distribuição de probabilidades contínua mais simples de conceituar: a probabilidade de se gerar qualquer ponto em um intervalo contido no espaço amostral é proporcional ao tamanho do intervalo.

Seja $[a,b]$ o espaço amostral. Então temos que a função densidade de probabilidade, para $a \leq x \leq b$ é:

$$f(x) = \frac{1}{b-a} \quad (\text{A.3})$$

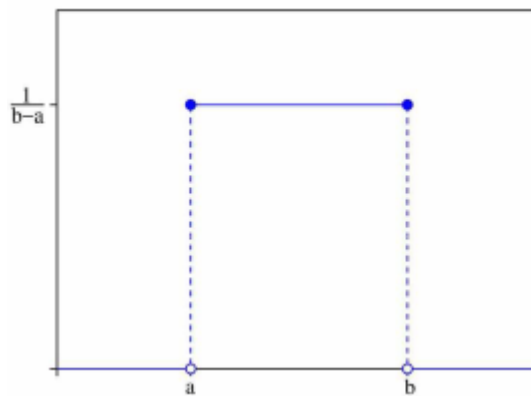


Figura A.2 – Função densidade da **distribuição uniforme** em $[a,b]$.

Para pontos fora do intervalo, $f(x) = 0$.

APÊNDICE B – Teorema do Limite Central

O Teorema do Limite Central explica que dada uma distribuição com média μ e variância σ^2 , a distribuição amostral da média aproxima da distribuição normal com média μ e variância σ^2/N quando N , o tamanho da amostra, aumenta. O surpreendente com relação ao Teorema do Limite Central é que não importa a forma da distribuição original, pois a distribuição amostral aproxima-se da distribuição Normal. Além disso, para a maioria das distribuições, a distribuição Normal é rapidamente alcançada quando N aumenta. Se lembre de que N é o tamanho de amostra para cada média e não o número de amostras. Para uma distribuição amostral é assumido que o número de amostras é infinito. O tamanho de amostra é o número de contagens em cada amostra. (TIJMS et al.,)

Sendo X_1, X_2, X_3, \dots uma seqüência de variáveis aleatórias na qual estão definidas no mesmo espaço de probabilidade, compartilha a mesma distribuição de probabilidade D e são independentes. Assuma que ambos o valor esperado para μ e o desvio padrão σ de D existam e são finitos. Considere a soma $S_n = X_1 + \dots + X_n$, então o valor esperado de S_n é $n\mu$ e seu desvio padrão é $\sigma n^{1/2}$.

Além disso, informalmente falando, a distribuição de S_n aproxima-se da distribuição Normal $N(n\mu, \sigma^2 n)$ quando n tende ao ∞ .

Padronizando S_n como sendo:

$$Z_n = \frac{S_n - n\mu}{\sigma\sqrt{n}} \quad (\text{B.1})$$

Então a distribuição de Z_n converge para a distribuição normal padrão $N(0,1)$ quando n se tende ao ∞ (esta é convergência em distribuição). Isto significa: se $\Phi(z)$ é a função de distribuição cumulativa de $N(0,1)$, então para todo número real z , temos

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P(Z_n \leq z) = \Phi(z) \quad (\text{B.2})$$

ou equivalente,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P\left(\frac{\bar{X}_n - \mu}{\sigma/\sqrt{n}} \leq z\right) = \Phi(z) \quad (\text{B.3})$$

onde

$$\bar{X}_n = S_n/n = (X_1 + \dots + X_n)/n \quad (\text{B.4})$$

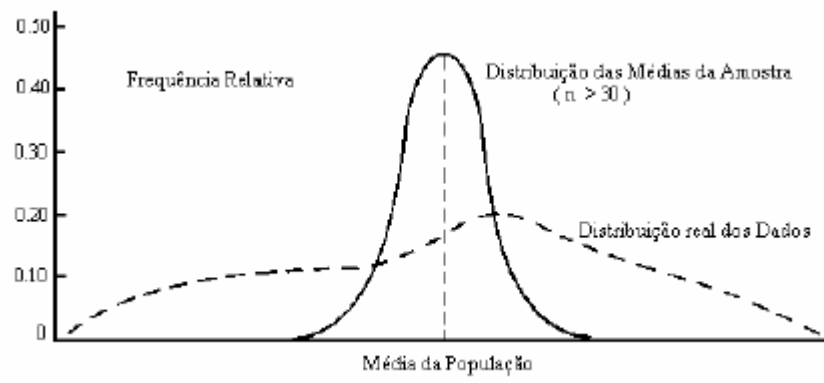


Figura B.1 – Ilustração gráfica do Teorema do Limite Central