

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO DE LONGA DURAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO  
ESPAÇO-TEMPORAL DE NUTRIENTES NO RIO DO  
MONJOLINHO, SÃO CARLOS – SÃO PAULO**

**Pedro Ivo Isá Barrenha\***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

**Orientador: Prof. Dr. Antonio Aparecido Mozeto**

**\* bolsista CNPq**

**São Carlos - SP  
2015**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

B271eL Barrenha, Pedro Ivo Isá.  
Estudo de longa duração da distribuição espaço-temporal  
de nutrientes no rio do Monjolinho, São Carlos – São Paulo /  
Pedro Ivo Isá Barrenha. -- São Carlos : UFSCar, 2015.  
107 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2015.

1. Química ambiental. 2. Fósforo. 3. Nitrogênio. 4.  
Eutrofização. 5. Águas superficiais. 6. Sedimentos. I. Título.

CDD: 628.5 (20ª)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

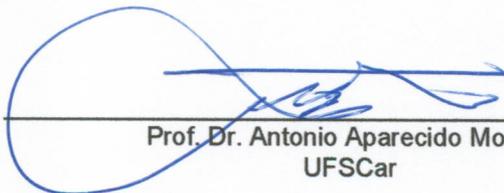
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Pedro Ivo Isá Barrenha, realizada em 26/06/2015:



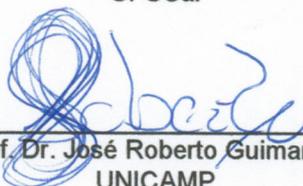
---

Prof. Dr. Antonio Aparecido Mozeto  
UFSCar



---

Prof. Dr. Marcel Okamoto Tanaka  
UFSCar



---

Prof. Dr. José Roberto Guimarães  
UNICAMP

**“Não adianta dizer ‘Estamos  
fazendo o melhor que podemos.’  
Temos que conseguir fazer o que quer  
que seja necessário.”**

**Winston Churchill**

## **Agradecimentos**

À minha família, que sempre me apoiou em minhas escolhas e sempre me motivou nos momentos de dificuldade.

Ao Prof. Dr. Antonio Aparecido Mozeto, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pela orientação e pelas conversas produtivas no decorrer deste caminho.

Ao Prof. Dr. Pedro Sérgio Fadini, também pelas conversas produtivas, esclarecimento de dúvidas e ajudas em momentos de necessidade.

Às amigas criadas neste tempo no Laboratório de Biogeoquímica e Ambiental – LBGqA -, pelos momentos de descontração, apoio e conversas construtivas.

Aos alunos de graduação Gustavo Henrique de Moraes e Chubraider Xavier e ao ex-aluno de pós-graduação Marcos Yukio Kussuda, pelo grande auxílio no desenvolvimento deste projeto.

A todos os ex-alunos que trabalharam nesse projeto antes de mim.

Ao Prof. Dr. Edenir Pereira Rodrigues, pela disponibilização do laboratório para a realização das análises de ferro e à técnica Lucimar Lopes Fialho pela realização das mesmas.

Às amigas cultivadas em Dourado e àquelas cultivadas desde que vim para São Carlos, todas de extrema importância.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) do Departamento de Química da UFSCar-São Carlos, SP.

Ao CNPq pela concessão da bolsa e pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento do projeto (processo 134191/2013-7).

À PETROBRAS pelo suporte financeiro (“Projeto de Infraestrutura da Petrobras – ANP”, Termo de Cooperação 0050.0043180.08.4; Convênio 4600295977) na aquisição do cromatógrafo de íons usado neste projeto.

## LISTA DE ABREVIATURAS

A.Quente – Córrego da Água Quente

APHA – American Public Health Association

COT – Carbono Orgânico Total

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

$E_H$  – Potencial Redox

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes

Fe-Total<sub>(sed)</sub> – Ferro total em sedimento

HCA – Hierarchical cluster analysis

JETE – Jusante da estação de tratamento de efluentes

METE – Montante da estação de tratamento de efluentes

N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - Nitrogênio na forma de amônio

N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - Nitrogênio na forma de nitrito

N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Nitrogênio na forma de nitrato

Orto-P - Ortofosfato

PCA – Principal component analysis

pH – Potencial hidrogeniônico

P-Total – Fósforo Total

P-Total<sub>(sed)</sub> – Fósforo Total em Sedimento

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

UNEP – United Nations Environment Programme

USEPA – United States Environmental Protection Agency

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1: Valores-limite e classificação de corpos aquáticos	12
TABELA 3.1: Identificação e registro fotográfico dos pontos de amostragem	18
TABELA 4.1: Número de determinações, valores máximos, mínimos, média, desvio padrão e coeficiente de variação das determinações de pH	34
TABELA 4.2: Número de determinações, valores máximos, mínimos, média, desvio padrão e coeficiente de variação das determinações de condutividade elétrica	37
TABELA 4.3: Número de determinações, valores máximos, mínimos, média, desvio padrão e coeficiente de variação das determinações de turbidez.	40
TABELA 4.4 Número de determinações, valores máximos, mínimos, média, desvio padrão e coeficiente de variação das determinações de oxigênio dissolvido.	43
TABELA 4.5 Número de determinações, valores máximos, mínimos, média, desvio padrão e coeficiente de variação das determinações de potencial redox.	47
TABELA 4.6: Número de determinações, valores máximos, mínimos, desvio padrão e coeficiente de variação das determinações de carbono orgânico total.	50
TABELA 4.7: Número de determinações, valores máximos, mínimos, desvio padrão e coeficiente de variação das determinações de ortofosfato.	53
TABELA 4.8: Número de determinações, valores máximos, mínimos, desvio padrão e coeficiente de variação das determinações de fósforo total.	57
TABELA 4.9: Número de determinações, valores máximos, mínimos, desvio padrão e coeficiente de variação das determinações da série nitrogenada.	63
TABELA 4.10: Número de determinações, valores máximos, mínimos, desvio padrão e coeficiente de variação das determinações de nitrogênio total.	65
Tabela 4.11: Valores médios de concentração de nutrientes durante as estações secas e chuvosas ao longo de todo o estudo.	66

TABELA 4.12: Valores de Fe-Total<sub>(sed)</sub> nas amostras coletadas em março de 2014.

69

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1: Ciclo do nitrogênio em um ambiente aquático	8
FIGURA 2.2: Ciclo do fósforo em um ambiente aquático	10
FIGURA 2.3: Mapa da UGRHI – 13, seus municípios e malha hídrica	16
FIGURA 3.1: Sub-bacia Hidrográfica do Rio do Monjolinho, com destaque para as regiões amostrais e a estação de tratamento de efluentes.	17
FIGURA 4.1: Valores de pH obtidos no período A) de março de 2011 a novembro de 2012 e B) de janeiro de 2013 a novembro de 2014.	32
FIGURA 4.2: Índices de pluviosidade no município de São Carlos (estação 83726) nos meses de coleta.	33
FIGURA 4.3: Valores de condutividade elétrica obtidos nos períodos A) de março de 2011 a novembro de 2012 e B) de janeiro de 2013 a novembro de 2014.	35
FIGURA 4.4: Valores de turbidez obtidos no período A) de março de 2011 a novembro de 2012 e B) de janeiro de 2013 a novembro de 2014.	38
FIGURA 4.5: Valores das concentrações de oxigênio dissolvido obtidos nos períodos A) de março de 2011 a novembro de 2012 e B) de janeiro de 2013 a novembro de 2014.	41
FIGURA 4.6 Valores de temperatura da água obtidos no período A) de março de 2011 a novembro de 2012 e B) de janeiro de 2013 a novembro de 2014.	45
FIGURA 4.7: Valores de potencial redox obtidos no período de março de 2011 a novembro de 2014.	46
FIGURA 4.8 Valores das concentrações de carbono orgânico total obtidos no período A) de março de 2011 a novembro de 2012 e B) de janeiro de 2013 a novembro de 2014.	48

FIGURA 4.9: Valores das concentrações de ortofosfato obtidos no período A) de março de 2011 a novembro de 2012 e B) de janeiro de 2013 a novembro de 2014.	51
FIGURA 4.10: Valores das concentrações de fósforo total obtidos no período A) de março de 2011 a novembro de 2012 e B) de janeiro de 2013 a novembro de 2014.	55
FIGURA 4.11: Valores das concentrações de nitrogênio na forma de amônio obtidos no período A) de março de 2011 a novembro de 2012 e B) de janeiro de 2013 a novembro de 2014.	58
FIGURA 4.12 Valores das concentrações de nitrogênio na forma de nitrito obtidos no período A) de março de 2011 a novembro de 2012 e B) de janeiro de 2013 a novembro de 2014.	59
FIGURA 4.13 Valores das concentrações de nitrogênio na forma de nitrato obtidos no período A) de março de 2011 a novembro de 2012 e B) de janeiro de 2013 a novembro de 2014.	60
FIGURA 4.14: Valores das concentrações de nitrogênio total obtidos no período de agosto de 2011 a novembro de 2014.	64
FIGURA 4.15: Modelo descritivo qualitativo da distribuição espacial de nutrientes ao longo do curso do Rio do Monjolinho	67
FIGURA 4.16 Valores das concentrações de fósforo total em sedimento obtidos no período de agosto de 2011 a novembro de 2014.	68
FIGURA 4.17 Valores das concentrações de carbono total em sedimento obtidos no período de agosto de 2011 a novembro de 2014.	70
FIGURA 4.18 Razão de Redfied para cada ponto amostral, considerando a média de cada ponto amostral.	71
FIGURA 4.19 Dendograma de similaridade para cada região.	73

FIGURA 4.20 Gráfico de PCA mostrando todas as coletas (*scores*) (A) e suas relações com as variáveis (*loadings*) (B).

74

## RESUMO

**ESTUDO DE LONGA DURAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DE NUTRIENTES NO RIO DO MONJOLINHO, SÃO CARLOS – SÃO PAULO.** Neste trabalho foi feita a determinação de nutrientes (nas formas de ortofosfato, fósforo total, série nitrogenada (nitrato, nitrito e amônio), nitrogênio total e carbono orgânico total) e variáveis físico-químicas nas águas superficiais e sedimento do Rio do Monjolinho, em São Carlos, SP – Brasil. Foram selecionados seis pontos de amostragens (região da nascente, *campus* da UFSCar, montante da ETE, Córrego da Água Quente, jusante da ETE e região da foz), nos quais foi possível observar uma tendência de aumento no impacto sofrido pelo corpo hídrico no decorrer de seu percurso. Tais tendências foram mais pronunciadas a partir da região a montante da ETE (onde o escoamento superficial urbano carrega os efluentes para o corpo aquático) em direção à jusante da ETE. Nos pontos a jusante da ETE e no Córrego da Água Quente, o aporte de esgotos sanitários tratados e não-tratados são responsáveis por um acréscimo substancial na concentração de nutrientes e alterações nos variáveis físico-químicas medidas que refletem o impacto sofrido pelo rio. Observou-se uma tendência de variação sazonal nos valores obtidos, de acordo com o regime pluviométrico da região. Avaliando os valores de razão de Redfield pode-se notar que o fósforo é o nutriente limitante. Os testes de Tukey, HCA e PCA permitiram agrupar os pontos de amostragem de acordo com os dados obtidos em cada análise, mostrando que há uma tendência de aumento no impacto do Rio do Monjolinho no sentido nascente-jusante da ETE.

**Palavras-chave:** fósforo, nitrogênio, eutrofização, águas superficiais, sedimento.

## ABSTRACT

**LONG-TERM STUDY OF THE SPATIO-TEMPORAL DISTRIBUTION OF NUTRIENTS IN THE MONJOLINHO RIVER, SÃO CARLOS – SÃO PAULO.** In this study, it was made the determination of nutrients (in the forms of orthophosphate, total phosphorus, nitrogen series, total nitrogen and total dissolved carbon) and physicochemical variables in surface waters and sediment of the Monjolinho River, in São Carlos – SP, Brazil. Six sampling points were selected (stream head waters, at the UFSCar, upstream to the effluent treatment plant, Água Quente Stream, downstream to the effluent treatment plant and near the river mouth), in which were possible to observe a tendency of increase of the impact suffered by the aquatic body along its course. These tendencies were more pronounced from the region of the upstream to the effluent treatment plant (where the urban superficial flow carries the wastes to the river) to the region downstream to the effluent treatment plant. At the Água Quente Stream and downstream to the effluent treatment plant points, the input of non-treated and treated wastewaters are responsible for the substantial increase in the concentration of nutrients and alterations in physicochemical variables that reflects the impact suffered by the river. It was also noticed a seasonal tendency of variation in the measured values in agreement to the pluviometric indices of the studied region. Evaluating the Redfield ratio values, it is postulated that the phosphorus is the limiting nutrient in this ecosystem. The Tukey tests, HCA and PCA applied to the results allowed to separate sampling points into different groups according to the data obtained for each chemical analysis, showing that there is a tendency of increase on the impact suffered by the water body from its head waters to the sampling point downstream of the effluent treatment plant.

**Keywords:** phosphorus, nitrogen, eutrophication, surface waters, sediment.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b>	<b>IV</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>V</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>VI</b>
<b>RESUMO</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>IX</b>
<b>1- INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Uso e ocupação do solo e sua influência na qualidade das águas superficiais</b>	<b>3</b>
<b>2.2 A Dinâmica do Fósforo e Nitrogênio em Corpos Aquáticos</b>	<b>5</b>
<b>2.3 - Legislações e normas</b>	<b>11</b>
<b>2.4 – Técnicas de determinação de nutrientes</b>	<b>12</b>
<b>2.5 – Caracterização da bacia hidrográfica do Rio do Monjolinho</b>	<b>15</b>
<b>2.5.1 – O município de São Carlos</b>	<b>15</b>
<b>2.5.2 – O Rio Monjolinho</b>	<b>15</b>
<b>3 – MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>17</b>
<b>3.1 – Descrição dos pontos de coleta</b>	<b>17</b>
<b>3.2 – Período amostral</b>	<b>21</b>
<b>3.3 – Coleta e preparo de amostras</b>	<b>21</b>
<b>3.3.1 – Amostras de água superficial</b>	<b>21</b>
<b>3.3.2 – Amostras de sedimento</b>	<b>21</b>
<b>3.4 – Análises de água superficial</b>	<b>22</b>
<b>3.4.1 – Determinação das variáveis físico-químicas</b>	<b>22</b>
<b>3.4.2 – Determinação de carbono orgânico total (COT)</b>	<b>22</b>
<b>3.4.3 – Determinação de ortofosfato (Orto-P)</b>	<b>22</b>
<b>3.4.3.1 – Reagentes e materiais</b>	<b>22</b>
<b>3.4.3.2 – Procedimento analítico</b>	<b>23</b>
<b>3.4.4 – Determinação de fósforo total (P-Total)</b>	<b>23</b>

3.4.4.1 – Reagentes e materiais	23
3.4.4.2 – Procedimento analítico	24
3.4.5 – Determinação de série nitrogenada (nitrato, nitrito e amônio)	24
3.4.5.1 – Determinação de nitrogênio amoniacal (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	24
3.4.5.1.1 – Reagentes e materiais	24
3.4.5.1.2 – Procedimento analítico	24
3.4.5.2 – Determinação de nitrogênio nas formas de nitrato e nitrito (N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	25
3.4.5.2.1 – Reagentes e materiais	25
3.4.5.2.2 – Procedimento analítico	25
3.4.6 – Determinação de nitrogênio total (N-Total)	26
3.4.6.1 – Reagentes e materiais	26
3.4.6.2 – Procedimento analítico	26
3.5 – Análises de sedimento	27
3.5.1 – Determinação de fósforo total em sedimento (P-Total <sub>(sed)</sub> )	27
3.5.1.1 – Reagentes e materiais	27
3.5.1.2 – Procedimento analítico	28
3.5.2 – Determinação de carbono e nitrogênio totais em sedimento (N-Total <sub>(sed)</sub> e C-Total <sub>(sed)</sub> )	28
3.5.3 – Determinação de ferro total em sedimento (Fe-Total <sub>(sed)</sub> )	28
3.5.3.1 – Reagentes e materiais	28
3.6 – Limpeza e descontaminação de vidrarias	29
3.7 – Tratamento e interpretação dos dados	29
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 – Água superficial	31
4.1.1 – Variáveis físico-químicas	31
4.1.2 – Carbono orgânico total (COT)	48
4.1.3 – Ortofosfato (Orto-P)	51
4.1.4 – Fósforo total (P-Total)	55
4.1.5 – Série nitrogenada (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	57
4.1.6 – Nitrogênio total (N-Total)	64
4.2 – Sedimento	68

<b>4.2.1 – Fósforo total e ferro total em sedimento (P-Total<sub>(sed)</sub> e Fe-Total<sub>(sed)</sub>)</b>	<b>68</b>
<b>4.2.2 – Carbono e nitrogênio totais em sedimento (C-Total<sub>(sed)</sub> e N-Total<sub>(sed)</sub>)</b>	<b>70</b>
<b>4.3 – Determinação da razão de Redfield</b>	<b>71</b>
<b>4.4 – Análise comparativa dos dados</b>	<b>72</b>
<b>5 – CONCLUSÕES</b>	<b>76</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>79</b>
<b>APÊNDICES</b>	<b>90</b>

## 1 - INTRODUÇÃO

É indubitável a importância da água na manutenção da vida terrestre, seja como solvente universal em reações químicas, seja como componente principal na constituição da maioria dos seres vivos. Porém, a importância desse líquido tão vital vai mais além: a disponibilidade hídrica de uma região é fator decisivo para o desenvolvimento social, econômico e cultural de uma região. O crescimento acelerado de regiões urbanas, desmatamentos de de matas nativas para agropecuária e o despejo de efluentes sanitários e industriais em águas superficiais levam à diminuição da qualidade da água o que a torna imprópria não apenas para consumo humano, mas para utilização de modo geral (SCHWARZENBACH *et al*, 2006, LI *et al*, 2012, MIRCHI *et al*, 2014).

Em corpos hídricos pouco impactados, nitrogênio e fósforo estão presentes em baixas concentrações. Por serem necessários para o metabolismo de toda a comunidade microbiótica, são considerados como nutrientes limitantes de produtividade primária. Com o aumento excessivo da disponibilidade destes nutrientes, o corpo hídrico pode atingir um estado de eutrofização, ocasionando na queda da qualidade da água devido à proliferação de algas, queda do oxigênio dissolvido e mortandade da biota local (JØRGENSEN *et al*, 2005; BARGU *et al*, 2011). Das principais formas de aporte de nutrientes em águas superficiais, pode-se citar escoamento superficial rural e urbano e o despejo de efluentes não-tratados ou efluentes tratados resultantes de estações de tratamento de esgotos sanitários.

Grandes propriedades agrícolas são comuns no território brasileiro, tendo destaque na região sudeste as monoculturas de cana-de-açúcar. Como consequência desse tipo de empreendimento, pode-se citar o empobrecimento e erosão do solo, contaminação das águas subterrâneas por pesticidas e queda da biodiversidade local (GOLDEMBERG, COELHO, GUARDABASSI, 2008). Entretanto, áreas de cultivo localizadas em regiões próximas a corpos de águas superficiais podem causar a contaminação destas principalmente devido ao efeito de escoamento superficial rural, carregando para o corpo hídrico derivados de fósforo e nitrogênio utilizados como fertilizantes e aditivos agrícolas. Em épocas chuvosas e em regiões onde há predomínio de aporte de nutrientes por fontes difusas, o escoamento superficial rural pode ser responsável por mais de 45% do nitrogênio

total e mais de 25% do fósforo total de origem alóctone encontrados em um corpo aquático (DU *et al*, 2014).

A urbanização também provoca efeitos nocivos à qualidade das águas superficiais. Primeiramente, grande parte dos rios que cruzam territórios urbanos é canalizada em algum trecho ou até mesmo em toda sua extensão. Com isso, há a eliminação de toda a vegetação ripária e desaparecimento de praticamente todo o ecossistema local. Porém, corpos hídricos que passam por regiões densamente povoadas também estão sujeitos aos efeitos de escoamento superficial urbano. Enquanto que o escoamento superficial de regiões rurais tem como principal componente espécies nitrogenadas, o material aportado em rios por escoamento superficial urbano apresenta teores acima de 50% de fósforo, além de metais e outros poluentes, como hidrocarbonetos (provenientes de derramamentos em geral como é o caso de postos combustíveis) e diversos contaminantes emergentes (TAEBI & DROSTE, 2004; VAZE & CHIEW, 2004; XU *et al*, 2011) presentes nos esgotos sanitários.

Mas é o lançamento de esgotos sanitários tratados ou não tratados o maior responsável pelo aumento nas concentrações de nitrogênio e fósforo (além de outros contaminantes) em corpos aquáticos. Apresentando altas concentrações de uréia, amônio, fósforo, cloreto e carbono orgânico, tais lançamentos aumentam drasticamente a disponibilidade de nutrientes, fomentando o processo de eutrofização. Na maioria dos grandes centros urbanos, ao menos uma parte do esgoto gerado é captado por estações de tratamento, de modo a reduzir a carga de nutrientes antes de despejá-lo no corpo aquático (LOW & CHASE, 1999). Mesmo com uma capacidade de remoção que pode chegar a mais de 90% (dependendo do tratamento aplicado), o aporte de efluentes tratados pode aumentar em várias vezes a concentração de nutrientes no meio (CAREY & MIGLIACCIO, 2009). No caso específico de contaminantes emergentes, estações de tratamento de esgotos sanitários não são projetadas para a remoção de tais compostos (de SOUSA *et al*, 2013; CAMPANHA *et al*, 2015).

É, portanto, de grande importância a quantificação e o monitoramento espaço-temporal da contribuição de nutrientes em um corpo aquático, bem como avaliar suas fontes, associando-se esses dados ao grau de impacto causado no meio aquático.

O presente estudo tem como foco a bacia hidrográfica do Rio do Monjolinho, localizada no município de São Carlos – SP, Brasil. Para isso, foram realizadas determinações de fósforo total, fósforo solúvel reativo (ortofosfato), nitrogênio nas formas de nitrato, nitrito e amônio, carbono orgânico total e variáveis físico-químicas (pH, condutividade elétrica, turbidez, oxigênio dissolvido, temperatura da água e  $E_H$ ), tanto em amostras de água, quanto de sedimento, coletadas em um amplo período de tempo (40 meses) e cobrindo toda a extensão do Rio do Monjolinho (da nascente à foz).

## **2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 – Uso e ocupação do solo e sua influência na qualidade das águas superficiais**

O desenvolvimento social humano sempre esteve ligado à disponibilidade de recursos hídricos nas regiões próximas às áreas urbanas e rurais. No Egito Antigo, considerado por muitos historiadores como o berço da civilização moderna, as primeiras comunidades surgiram às margens do Rio Nilo. Após as épocas de cheia, uma grande quantidade de lodo rico em matéria orgânica era depositado em suas margens, que passava a ser utilizado como fertilizante nas plantações rudimentares (SHAW, 2000). Ao longo dos séculos, tal dependência apenas aumentou: cidades passaram a ser construídas em regiões próximas a corpos aquáticos, de modo a utilizá-los não apenas para agricultura e abastecimento humano, mas para descarga de dejetos humanos e outros resíduos.

Com o advento de novas fontes de energia e aceleração das formas de produção durante a Revolução Industrial, corpos hídricos (como o Rio Tâmis) passaram a servir como receptores de grandes volumes de efluentes oriundos de atividades industriais (BRENNER, 1974). Consequências da poluição das águas superficiais não tardaram a surgir. Em meados do século XIX, diversas epidemias de cólera assolaram a Europa, matando milhares de pessoas. Ao fim do mesmo século, foi descoberto que o agente causador da doença (bacilo de *Koch*) era encontrado em águas poluídas; a partir de então, o número de casos da doença passou a cair, após a adoção de políticas de tratamento de água antes do consumo humano (WIESMANN, CHOI, DOMBROWSKI, 2006). Porém, foi apenas a partir da década

de 60 do século XX que se concluiu sobre a necessidade de tratar efluentes antes do despejo dos mesmos em águas superficiais, dando origem às primeiras usinas de tratamento de efluentes modernas e ao *Clean Water Act* nos Estados Unidos na década de 1970, promulgando que efluentes devem ser tratados da melhor maneira possível antes de serem despejados em águas superficiais (ESTADOS UNIDOS, 2002).

No Brasil, a revolução industrial ocorreu tardiamente, fazendo com que na década de 50 do século XX ocorresse um crescimento desenfreado das áreas urbanas praticamente sem planejamento algum (GROSTEIN, 2001). Até 2010, pouco mais de 60% dos domicílios brasileiros apresentam rede de esgoto, mas apenas pouco mais de 35% dos municípios apresentam estações de tratamento de esgoto (IBGE, 2010). Logo, são diversos os casos de corpos aquáticos sujeitos ao aporte de efluentes não tratados.

Antes mesmo de sofrer a ação do despejo de efluentes, águas superficiais já têm sua qualidade alterada pela presença de áreas urbanas ou até mesmo áreas rurais. Com a intenção de aumentar a produtividade, produtores agrícolas utilizam compostos ricos em nitrogênio e fósforo para favorecer o crescimento das plantações e agrotóxicos (pesticidas, herbicidas e outros) para protegê-las de pragas (VEIGA *et al*, 2006). As principais fontes de poluição em áreas rurais consistem na lixiviação ou escoamento superficial de compostos nas áreas cultivadas ou de excretas de origem animal, aplicação inapropriada de fertilizantes e/ou agrotóxicos e o despejo inapropriado de resíduos diretamente no corpo aquático (DZIKIEWICZ, 2000). Além de fósforo e nitrogênio, resíduos rurais podem apresentar concentrações apreciáveis de sódio, potássio, cloreto e alguns metais pesados, oriundos da queima de combustíveis fósseis (LEGRET, PAGOTTO, 1999; NEAL *et al*, 2005).

A presença de uma estrutura urbana nas proximidades de um corpo aquático já é suficiente para causar alterações neste ecossistema. Muitas vezes, o crescimento urbano implica na destruição da vegetação ripária, drenagem, impermeabilização e canalização do rio e o despejo inapropriado de resíduos pelos habitantes locais. Como consequência, têm-se casos de inundação, aumento da carga de resíduos sólidos e deterioração da qualidade da água, levando a problemas de saúde pública (TUCCI, 2008; WOOD *et al*, 2011, NETUSIL *et al*, 2014). O escoamento superficial urbano e a deposição atmosférica de resíduos são

os principais responsáveis pelo aporte de substâncias alóctones em um corpo aquático urbano, aumentando a concentração de espécies como derivados de fósforo, nitrogênio, cloreto, sódio e diversos metais pesados ou não (DAVIS, SHOKOUHIAN, LI, 2001; GIRES *et al*, 2012).

Entretanto, os efeitos do escoamento superficial urbano e/ou rural não se aproximam dos efeitos do despejo de efluentes não tratados no corpo aquático. Produtos de excreção humana são ricos em fósforo e nitrogênio, assim como efluentes oriundos de indústrias alimentícia, têxtil e outras (MULDER, 2003; CHILDERS *et al*, 2011). Por se tratarem de matrizes com altas concentrações de nitrogênio e fósforo, efluentes não tratados são capazes de, em um período de poucos anos ou até mesmo alguns meses, tornar um corpo aquático impactado em um com características de eutrofização avançada, tornando a água imprópria tanto para consumo humano quanto para usos menos nobres (THEODOROU, 1992; KERAITA, DRECHSEL, AMOAH, 2003; NYENJE *et al*, 2010; XU *et al*, 2010).

No Brasil, os municípios devem incluir em seu plano diretor (conjunto de propostas visando o desenvolvimento socioeconômico e organizacional municipal, de acordo com VILLAÇA (2010)) informações acerca do uso e ocupação do solo, de modo a definir as regiões destinadas a agricultura, habitação e atividades industriais. A partir deste, torna-se mais fácil rastrear os possíveis fontes de contaminação tanto aquática quanto terrestre. A partir de informações acerca do uso e ocupação do solo, VANZELA *et al* (2009) correlacionaram a qualidade da água com as atividades desenvolvidas na região do Córrego Três Barras, em Marinópolis – SP, concluindo que trechos com maior densidade populacional ou predomínio de atividades agroindustriais favoreciam a queda na qualidade da água. De maneira semelhante, MOURA *et al* (2010) atribuíram os elevados valores de nitrato, amônio, sólidos suspensos e alumínio encontrados na Bacia do Gama – DF à presença de construções civis e atividades agrárias.

## **2.2 – A Dinâmica do Fósforo e Nitrogênio em Corpos Aquáticos**

Em 1855, o químico alemão Justus von Liebig demonstrou que o crescimento de plantas terrestres é limitado pela concentração mínima de alguns elementos, sem os quais o vegetal não pode crescer mesmo na presença abundante de outros compostos igualmente indispensáveis (von LEIBIG, 1855); a esta relação deu-se

posteriormente o nome de Lei de Leibig ou Lei do Mínimo. Dois dos principais elementos limitantes de crescimento de plantas terrestres são o fósforo e o nitrogênio; porém, tais elementos também são fatores limitantes no crescimento de organismos aquáticos.

Ao longo de séculos, ocorre naturalmente um aumento nas concentrações de nitrogênio e fósforo no meio aquático: a esse processo, dá-se o nome de eutrofização. Entretanto, o aporte de resíduos industriais, esgoto doméstico bruto e/ou tratado e fontes difusas (escoamento superficial urbano e agrícola) levam a um rápido aumento nas concentrações desses nutrientes em um corpo hídrico. Como resultado, tem-se uma aceleração no processo de eutrofização, levando-o a ocorrer em poucas décadas ou até mesmo em poucos anos (SEPPÄLÄ, KNUUTTILA, SILVO, 2004, LI *et al*, 2012). Como consequências diretas desse processo, pode-se citar o aumento na proliferação de macrófitas aquáticas, aumento na biomassa, depleção do oxigênio dissolvido e completa alteração da biota local.

Em 1934, o oceanógrafo americano Alfred Redfield publicou um estudo acerca da interação entre a biota e os fatores químicos em um determinado ambiente (REDFIELD, 1934). No referido trabalho, o autor mostra que nas águas marinhas ocorre uma gradiente de concentração de carbono, nitrogênio e fósforo, com concentrações mais elevadas em maiores profundidades (devido à maior concentração de matéria orgânica e a baixa capacidade de oxidação do meio), em contrapartida a concentrações mais baixas na superfície (alto potencial redox, resultando na oxidação da matéria orgânica). Entretanto, observou-se que, independente da profundidade ou do local estudado, as razões molares de carbono, nitrogênio e fósforo mantinham-se aproximadamente constantes, sendo de, respectivamente, 106:16:1. Além disso, tal razão também foi observada no interior de uma grande variedade de organismos planctônicos. Em 1958, o mesmo autor atribuiu essas “coincidências” aos ciclos biogeoquímicos dos elementos em questão: a “coincidência” entre a composição do plâncton marinho e as proporções de nitrogênio e fósforo nas águas oceânicas devem-se aos processos metabólicos de consumo e excreção desses elementos pela alta biomassa presente (e.g. fixação de nitrogênio por cianofíceas), definindo a razão N:P de 16:1 como ideal para o crescimento da mesma. Assim, valores abaixo de 16 indicariam uma deficiência de nitrogênio no meio, tornando-o fator limitante para o crescimento; o mesmo se aplica ao fósforo, para valores de N:P acima de 16. Já o a razão de Redfield apresentar

valores semelhantes em locais distintos deve-se ao fato de o tempo de residência do fósforo e nitrogênio ser muito superior ao tempo de mistura das águas dos oceanos, fazendo com que essa razão tenda a permanecer praticamente constante independentemente da região (REDFIELD, 1958).

Mesmo com estudos afirmando que tal premissa possa não ser verdadeira devido às diferenças físico-químicas entre uma amostra coletada e seu estado *in natura* (GOLDMAN, McCARTHY, PEAVEY, 1979, TETT, DROP, HEANEY, 1985), tal correlação é utilizada para determinar a influência principalmente antrópica em um corpo hídrico, mesmo de água doce (BIDDANDA, OGDHAL, COTNER, 2001, GIKAS, 2014). A razão de Redfield também permite correlacionar qual a variedade de alga tem maior tendência de se proliferar em um ambiente; regiões com maiores índices de fósforo propiciam o surgimento de algas verdes; regiões com maiores índices de nitrogênio propiciam um ambiente favorável às algas cianofíceas devido à sua capacidade de fixação do nitrogênio atmosférico (BULGAKOV, LEVICH, 1999, TURNER, RABALAIS, 2013).

O nitrogênio é um elemento presente na estrutura de proteínas e ácidos nucléicos, sendo, portanto, vital para todos os seres vivos; é o gás mais abundante da atmosfera, constituindo cerca de 78% da mesma. Todavia, sua forma gasosa é inerte e não pode ser assimilada diretamente por organismos superiores; sua obtenção por seres heterotróficos se dá exclusivamente pela alimentação, enquanto que a obtenção por vegetais ocorre através de uma relação simbiótica entre bactérias fixadoras de nitrogênio (gêneros *Rhizobium*, *Nitrobacter* e *Clostridium*). Tais bactérias aloca-se nas raízes das plantas (principalmente gramíneas e leguminosas) e utilizam-se de seus fotoassimilados como fonte de energia para a conversão de nitrogênio atmosférico em amônia, facilmente metabolizada pelo organismo hospedeiro (NUNES, RAIMONDI, NIEDWIESKI, 2003, KUSS, 2006, KUSS *et al*, 2007).

Na **Figura 2.1** apresenta-se o ciclo do nitrogênio em ambientes aquáticos.

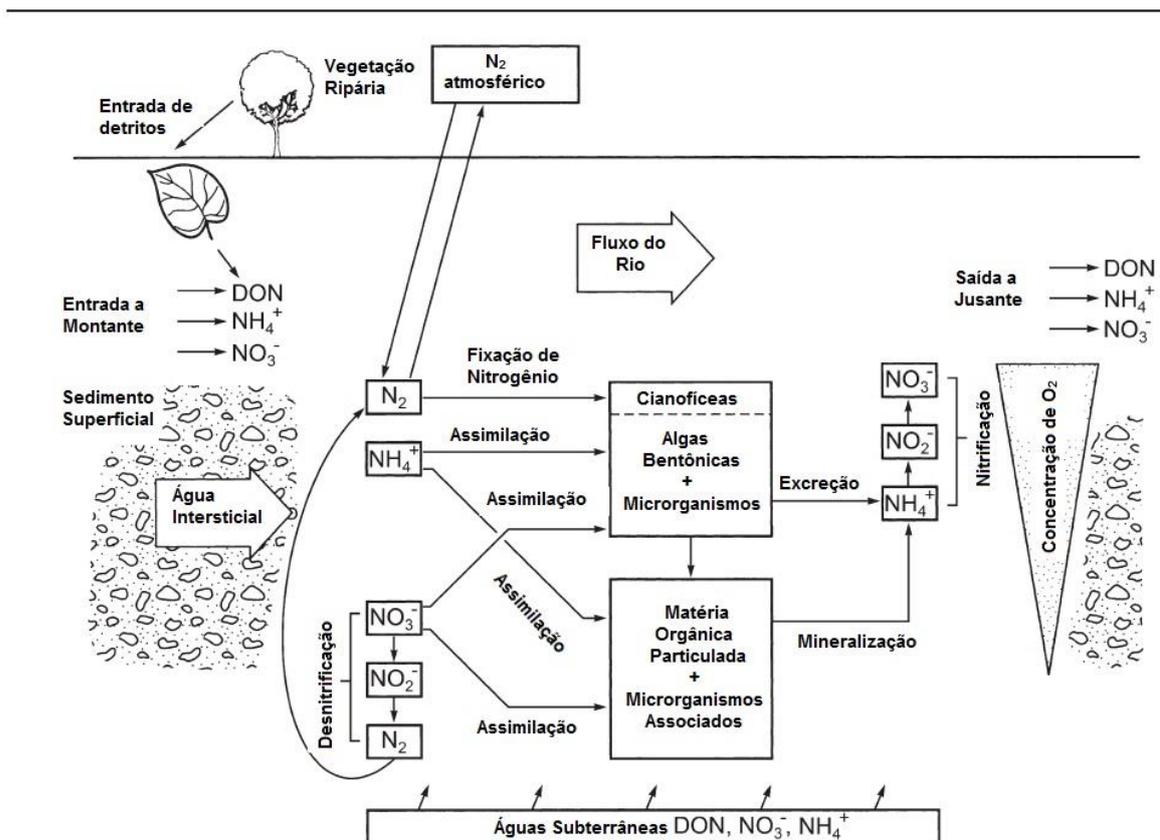


FIGURA 2.1: Ciclo do nitrogênio em um ambiente aquático (adaptado de ALAN, CASTILLO, 2007).

De acordo com a Figura 2.1, nota-se que a fixação desse elemento em ambientes aquáticos ocorre principalmente por meio de bactérias cianofíceas. Entretanto, nota-se a entrada de outras espécies nitrogenadas, como nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e nitrogênio orgânico dissolvido (DON). A entrada desses compostos se dá principalmente por atividades antropogênicas e, em menor extensão, da excreção e lise celular da microbiota local (CAMARGO, ALONSO, 2006). O  $\text{NH}_4^+$  é a principal fonte de nitrogênio para a maioria das algas e microrganismos, já que sua assimilação não é intermediada por enzimas. Já as espécies  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  necessitam, respectivamente, da ação das enzimas nitrato-redutase (conversão  $\text{NO}_3^- \Rightarrow \text{NO}_2^-$ ) e nitrito-redutase (conversão  $\text{NO}_2^- \Rightarrow \text{NH}_4^+$ ) (MARTINS, CHOW, YOKOYA, 2009).

É possível notar também a correlação entre as espécies nitrogenadas e a concentração de oxigênio no meio. Regiões mais próximas à superfície tendem a apresentar maior concentração de oxigênio, logo a tendência é que ocorra uma

predominância das espécies nitrogenadas mais oxidadas. Já em regiões mais profundas ou em corpos hídricos com menor quantidade de oxigênio dissolvido, o nitrato é consumido como receptor de elétrons, justificando a maior tendência de concentração de amônio.

Tão importante quanto o nitrogênio, o fósforo está presente em moléculas de ácidos nucleicos e constituintes da membrana celular (fosfolipídeos). Além disso, é componente da molécula de ATP (adenosina trifosfato), uma das principais fontes de energia para a respiração celular. ATP é formada na mitocôndria ou nos cloroplastos de seres eucarióticos, através da reação de fosforilação oxidativa entre seu precursor ADP (adenosina difosfato) e fosfato inorgânico (TÖRNROTH-HORSEFIELD, NEUTZE, 2008).

Apesar de tamanha importância, o fósforo é necessário em quantidades extremamente baixas, sendo que, em geral, as concentrações em ambientes pouco impactados deve-se principalmente ao fosfato presente em minerais, deposição atmosférica e a lise celular da microbiota (ELSER *et al*, 2007). Porém, o aporte de fosfato de origem antrópica (proveniente principalmente de esgoto doméstico pelo uso de detergentes, bem como efluentes industriais) pode alterar significativamente o ciclo biogeoquímico desse elemento, tanto que o fósforo é, na maioria das vezes, o maior responsável pela eutrofização de águas continentais (CORRELL, 1998, PAERL, 2009). Na **Figura 2.2** tem-se uma representação do ciclo biogeoquímico do fósforo em um ambiente aquático.

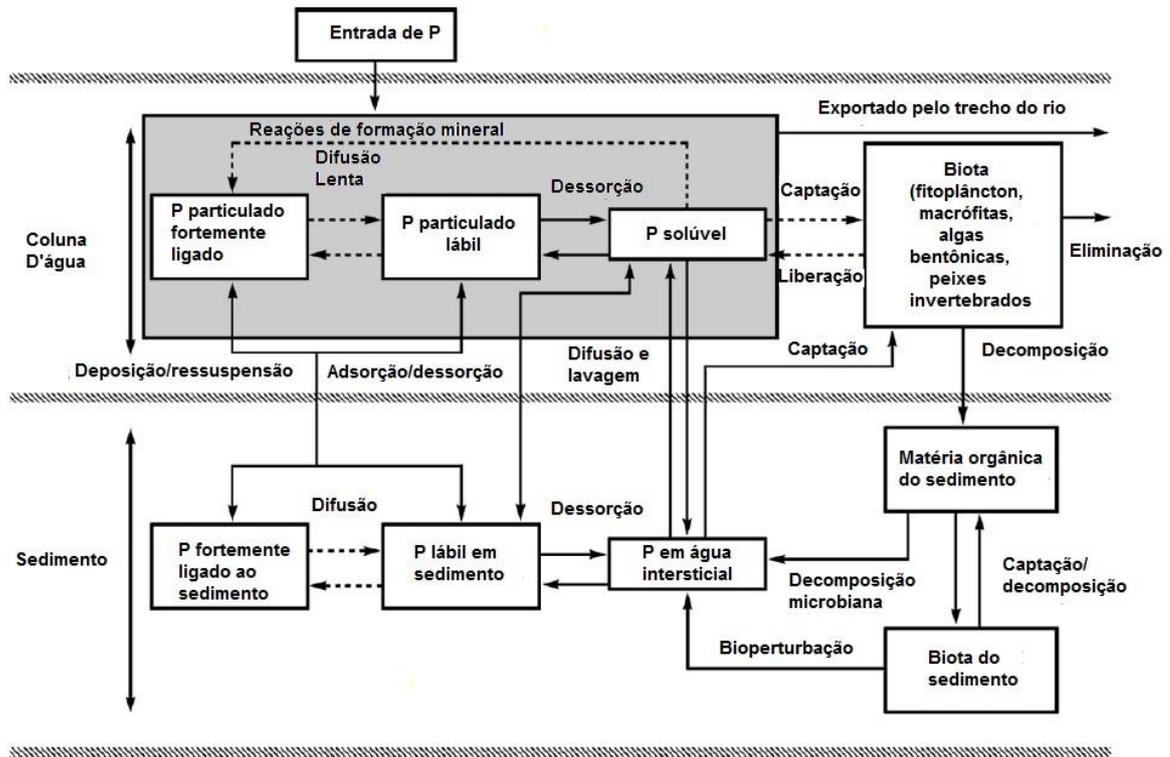


FIGURA 2.2: Ciclo biogeoquímico do fósforo em um ambiente aquático (adaptado de ALAN, CASTILLO, 2007).

É possível notar que o fósforo apresenta uma grande mobilidade na interface coluna d'água-sedimento, estando sujeito à captação em ambos os meios. Isso se deve à influência de diversos fatores químicos e físico-químicos que podem interferir na precipitação dos íons fosfato em solução. Dentre esses fatores, pode-se citar a precipitação por íons e argilas.

Dos íons capazes de precipitar fosfato, o ferro é aquele que apresenta maior importância. Considerando que um corpo aquático pouco impactado apresenta, na maioria das vezes, pH levemente ácido e concentrações razoáveis de oxigênio dissolvido, os íons ferro em solução encontrar-se-ão sob a forma de  $Fe^{3+}$ , geralmente precipitado sob a forma de óxi-hidróxido de ferro ( $FeOOH$ ), que é capaz de adsorver e precipitar espécies fosfatadas. Porém, em condições anaeróbicas, pode ocorrer a redução do sedimento, convertendo  $Fe^{3+}$  para  $Fe^{2+}$  e liberando o fósforo adsorvido na forma de íons ortofosfato (ESTEVES, 1998).

A precipitação de fosfato por de argilas ocorre devido a uma interação entre as cargas negativas dos íons derivados do fósforo e as cargas positivas presentes na superfície da argila, principalmente o cálcio. Existem atualmente técnicas de

remediação de ambientes aquáticos baseadas neste processo de precipitação com argilas. Um exemplo é o *Phoslock®*, uma bentonita modificada com lantânio, capaz de remover concentrações elevadas de fósforo da coluna d'água e das águas intersticiais dos sedimentos (YAMADA, 2010, KUROKI *et al*, 2014).

### 2.3 – Legislações e Normas

São inúmeras as normas mundiais que regulamentam as concentrações máximas de nutrientes e variáveis físico-químicas dos corpos hídricos. Dos órgãos reguladores internacionais que monitoram a qualidade da água, a Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA) é uma das mais conhecidas. A USEPA preconiza os seguintes valores para os parâmetros (USEPA, 1986):

- Nitrogênio na forma amoniacal (expresso na forma de amônia): 1,04 mg L<sup>-1</sup> em pH 7,00 e 25° C;
- Nitrogênio na forma de nitrato: 10 mg L<sup>-1</sup>;
- Nitrogênio na forma de nitrito: 1,0 mg L<sup>-1</sup>;
- Ortofosfato: 0,1 mg L<sup>-1</sup>
- pH: 6,5-8,5;
- Oxigênio Dissolvido: mínimo de 0,5 mg L<sup>-1</sup>

No Brasil, Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe uma série de resoluções que visam garantir a qualidade das águas, bem como classificar os corpos hídricos de acordo com uma série de variáveis. Dentre essas resoluções, destacam-se:

- CONAMA 430/2011: estabelece valores limites para o descarte de efluentes em corpos hídricos (BRASIL, 2011);
- CONAMA 359/2005: limita o teor de fósforo em formulações de detergente em pó para 4,8% (BRASIL, 2005a);
- CONAMA 357/2005: define valores limites para diversas diretrizes ambientais, com a finalidade de classificar corpos aquáticos. Tais classificações os valores-limite de algumas diretrizes são mostrados na

**Tabela 2.1.**

TABELA 2.1: Valores-limite e classificação de corpos aquáticos (BRASIL, 2005b).

Classificação	pH	OD (mg L <sup>-1</sup> )	Turbidez (NTU)	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg <sup>-1</sup> L)	P-total (mg L <sup>-1</sup> )
Classe 1	6,0-9,0	6,0	40	3,7	10,0	1,0	0,10
Classe 2	6,0-9,0	5,0	100	3,7	10,0	1,0	0,10
Classe 3*	6,0-9,0	4,0	100	13,3	10,0	1,0	0,15

\*Valores acima destes enquadram o corpo hídrico como classe 4.

A resolução estabelece ainda o uso para cada classe de corpo hídrico:

- Classe 1: abastecimento e consumo humano (após tratamento simplificado), proteção de comunidades aquáticas, recreação, irrigação de hortaliças consumidas cruas;
- Classe 2: abastecimento humano (após tratamento convencional), proteção de comunidades aquáticas, recreação, irrigação de plantas frutíferas, aquicultura e pesca;
- Classe 3: abastecimento humano (após tratamento avançado), irrigação de culturas arbóreas, pesca amadora, dessedentação de animais.
- Classe 4: navegação e harmonia paisagística.

## 2.4 – Técnicas de Determinação de Nutrientes

Existem diversas técnicas utilizadas para a determinação de fósforo e nitrogênio em matrizes ambientais, sendo as mais clássicas aquelas baseadas na mudança da intensidade da coloração de acordo com a concentração de analito presente no meio.

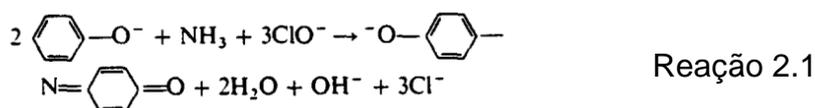
MICHELSEN (1957) propõe uma metodologia para a determinação de fosfato em baixas concentrações a partir de um complexo ácido molibdometavanadatofosfórico. Para isso, utiliza-se uma solução contendo ácido clorídrico, metavanadato de amônio e molibdato de amônio. Tal mistura, na presença de ortofosfato, o complexo contendo molibdênio e vanádio é formado, cujo

máximo de absorção ocorre em 315 nm. A intensidade da coloração é proporcional à concentração de ortofosfato em solução, com a faixa de detecção do método variando de 0,01 a 2,5 mgPO<sub>4</sub><sup>-3</sup> L<sup>-1</sup>.

MURPHY & RILEY (1962) descrevem uma metodologia para a detecção de ortofosfato a partir da redução de ácido fosfomolibdínico por ácido ascórbico na presença de antimônio. Para isso, uma solução de reagente misto é feita contendo ácido sulfúrico, molibdato de amônio, tartarato de antimônio e potássio e ácido ascórbico. Em meio ácido, o sal de molibdênio reage com o fosfato em solução, gerando o ácido fosfomolibdínico. Na presença do sal de antimônio, o ácido ascórbico reduz esse ácido, de modo a gerar um complexo colorido conhecido como azul de molibdênio. A estequiometria exata da reação é desconhecida, mas o complexo gerado apresenta coloração azulada proporcional à concentração de fosfato no meio, sendo o máximo de absorção na região de 882 nm.

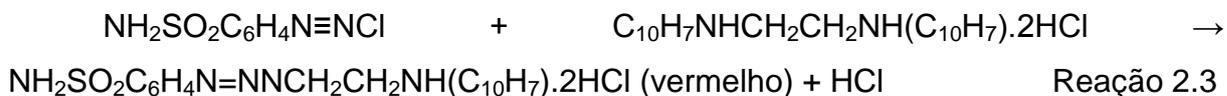
RUZICKA & STEWART (1975) propuseram uma forma de automatizar a metodologia citada anteriormente por meio de um sistema de análise por injeção em fluxo (do inglês: *flow injection analyses* ou FIA). De acordo com os autores, as soluções de molibdato com ácido sulfúrico e ácido ascórbico seriam bombeadas em canais separados continuamente por uma bomba peristáltica, de forma a se encontrarem em um ponto onde a amostra seria inserida. A amostra é então carregada até o detector de absorbância. Tal metodologia mostrou capacidade de realizar cerca de 420 leituras por hora, sendo que, além da economia de tempo, houve também economia de reagentes gastos.

Uma das formas mais clássicas para a determinação de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> é também colorimétrica, pela da reação de Berthelot. Como descrito por SCHEINER (1975), a reação entre fenol, amônia e hipoclorito em meio ácido (**reação 2.1**).

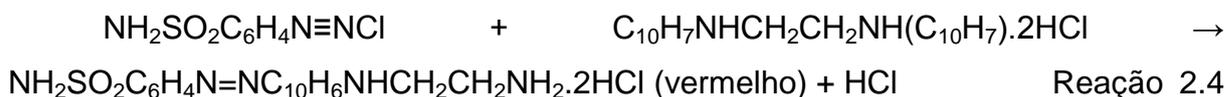


O composto resultante da reação citada apresenta coloração azul proporcional à concentração de amônia em solução. O método apresenta limite de quantificação na faixa de 0,2 mg NH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>.

A determinação colorimétrica de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> pode ser realizada a partir da formação de um composto rubro gerado em meio ácido a partir das reações a seguir (BENDSCHNEIDER, ROBINSON, 1952).



Ou



A reação 2.2 mostra a reação entre o nitrito e a sulfanilamida, resultando na diazotização desta última. O produto dessa reação reage então com N-(1-Naftil) Etilenodiamina Dicloridrato (NED Dicloridrato), gerando dois possíveis produtos finais com coloração avermelhada. A leitura é realizada em um comprimento de onda de 530 nm e tem limite mínimo de 0,01 mg  $\text{NO}_2^- \text{ L}^{-1}$ . A determinação de nitrato pode ser realizada através da mesma metodologia, através da redução para  $\text{NO}_2^-$  pela passagem da amostra por uma coluna de zinco coberta com cádmio. ANDERSON (1979) desenvolveu um sistema de FIA capaz de realizar ambas as determinações de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ . Os limites de detecção foram maiores; porém, há a vantagem da realização de até 30 análises por hora.

FARIA e PASQUINI (1991) desenvolveram uma metodologia baseada em detecção condutimétrica em FIA que permite a quantificação de toda a série nitrogenada. O sistema é constituído de um líquido acceptor (água deionizada) em confluência com um líquido doador (solução de NaOH com EDTA). A quantificação dos íons  $\text{NH}_4^+$  ocorre pela passagem destes através de uma membrana de PTFE, alterando, assim, a condutividade da água deionizada. Essa alteração é diretamente proporcional à concentração de íons em solução. Para a determinação de  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$ , realiza-se a redução deste com a passagem na amostra em uma coluna de zinco ativada por sulfato de cobre. Com isso, há a redução de todas as espécies em solução para  $\text{NH}_4^+$ . Por fim, adiciona-se à amostra sulfanilamida, de modo a remover os íons  $\text{NO}_2^-$  da solução, passando a amostra novamente pela coluna redutora. Dessa forma, obtêm-se todos os valores relativos à série nitrogenada.

Com os avanços na área de cromatografia, a determinação de cátions e ânions por cromatografia de troca iônica vem sendo cada vez mais utilizada, por se mostrar mais rápida, sensível e fazer uso de reagentes menos agressivos. A técnica

se baseia na interação entre os íons da amostra e os grupos de troca iônica presentes na coluna. Cada íon apresenta uma interação diferente com a coluna, resultado em tempos de retenção diferente. Por isso, é possível realizar a determinação de vários cátions ou vários ânions de uma só vez. Os valores de concentração são diretamente proporcionais à área do pico cromatográfico (CASSIDY, ELCHUCK, 1982).

## **2.5 – Caracterização da Bacia Hidrográfica do Rio do Monjolinho**

### **2.5.1 – O Município de São Carlos**

Fundado em 1857 por Antônio Carlos de Arruda Botelho (Conde do Pinhal) e Jesuíno José Soares de Arruda, o município de São Carlos localiza-se no interior do Estado de São Paulo (22° 01' 04" S 47° 53' 27" O) e possui uma área de 1.137.332 km<sup>2</sup>, sendo apenas 6% de área urbana. Apesar disso, 96% da população de 222 mil habitantes encontra-se na área urbana (SÃO CARLOS).

Apresenta grande atividade agropecuária, com uma produção de cana-de-açúcar superior a 2,8 milhões de toneladas em 2012 e um rebanho de aves superior a 2,5 milhões de cabeças (valores que correspondem, respectivamente, a 0,7% e 1,29% da produção estadual). Seu parque industrial conta com mais de 750 estabelecimentos, grande parte concentrada na área de eletrodomésticos, têxtil, alimentos e máquinas (SAEDE, 2012).

A cidade conta com uma estação de tratamentos de efluente (ETE), inaugurada em 1º de dezembro de 2008 e com capacidade para tratar uma carga aproximada de efluentes de 500 L s<sup>-1</sup> (SAAE). De acordo com a CETESB (2012) cerca de 99,6% do esgoto produzido na cidade é recolhido, porém apenas 85% é tratado pela Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) local, logo o Monjolinho recebe descargas de esgotos tratados e não tratados.

### **2.5.2 – O Rio do Monjolinho**

A sub-bacia hidrográfica do rio do Monjolinho é integrante da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Tietê-Jacaré (UGRHI 13). A **Figura 2.3** apresenta o mapa da UGRHI-13 juntamente de seus corpos hídricos.



área urbana, o rio passa por trechos onde predominam o cultivo de cana-de-açúcar até desaguar no rio Jacaré-Guaçu (MOZETO e FADINI, 2010).

### 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 – Descrição dos Pontos de Coleta

A **Figura 3.1** apresenta um mapa das sub-bacia do Rio Monjolinho, bem como os pontos de coleta. A **Tabela 3.1** apresenta as coordenadas destes pontos de amostragem, bem como registros fotográficos realizados.

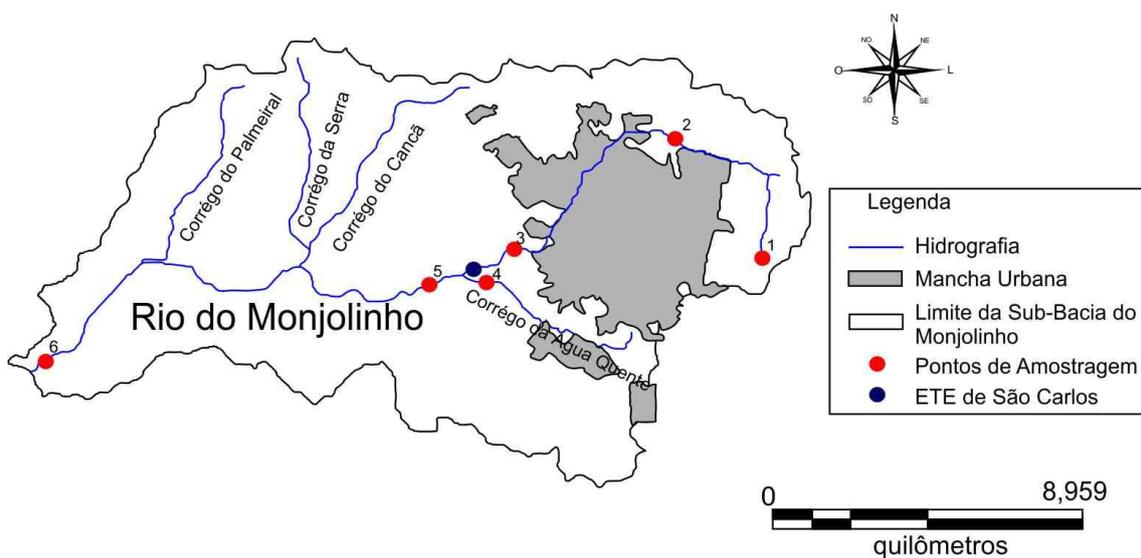
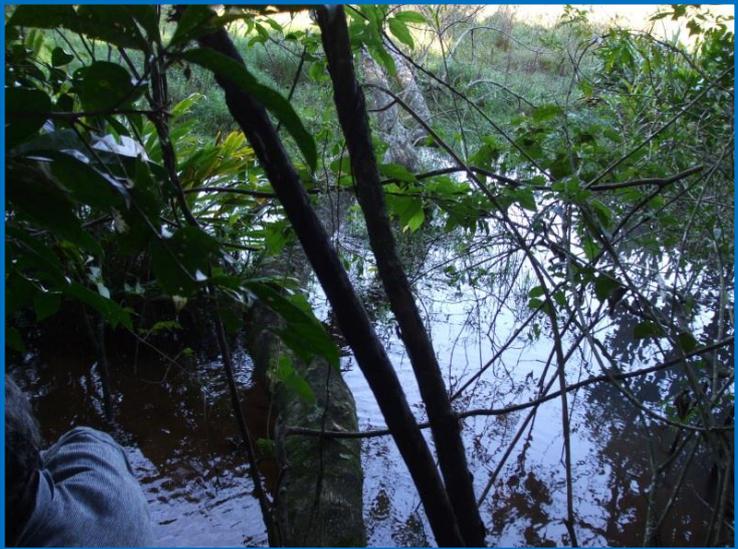
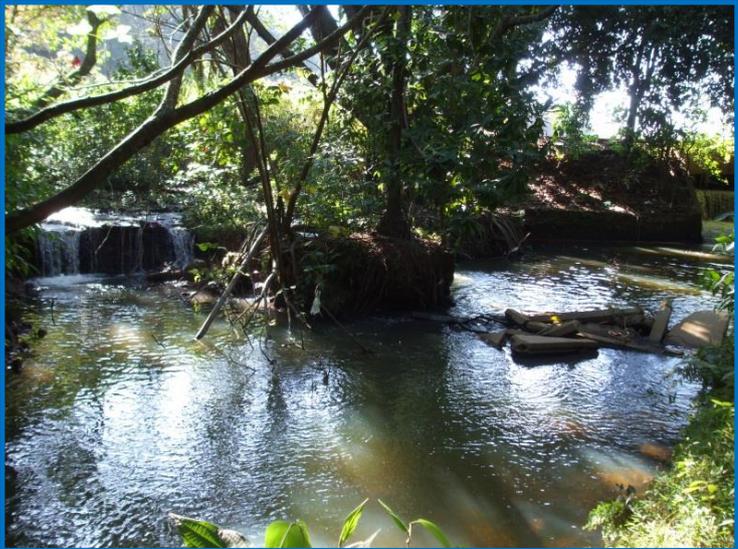


FIGURA 3.1: Sub-bacia hidrográfica do rio do Monjolinho, com destaque para as regiões amostrais e a estação de tratamento de efluentes.

TABELA 3.1: Identificação com as coordenadas geográficas e registro fotográfico dos pontos de amostragem.

Nº	Região	Registro fotográfico
1	Nascente (22° 1'40" S 47° 50'21"O)	
2	UFSCar (21° 59'9"S 47° 52'57"O)	

3	M. ETE (22° 1'23"S 47° 54'53"O)	
4	A. Quente (22° 1'49"S 47° 55'56"O)	
5	J. ETE (22° 1'48"S 47° 56'37"O)	

6	Foz (22° 3'23''S 48° 5'55''O)	
---	----------------------------------	--

A região próxima à nascente fica em uma área rural, em uma área com mata preservada e sob pequena influência de atividade agrícola local. Por esse motivo, esse ponto foi selecionado como corpo hídrico de referência (pouco ou nada impactado). A região de coleta localizada no interior da UFSCar indica o início da área urbana, trecho em que o rio já passou por estresse devido a atividades de origem agrária. A região a montante da ETE encontra-se ao fim da área urbana, após o corpo aquático atravessar todo o município e estando sujeito a efeitos de escoamento superficial urbano e eventuais descargas ilegais de efluentes. Na região a jusante da ETE, têm-se o efeito do aporte de uma alta carga de efluentes tratados pela ETE sobre o rio. Na região da foz, tem-se um longo trecho de predomínio de atividades agrícolas e/ou regiões sem ação antrópica, de modo que há uma diminuição considerável no estresse sofrido pelo corpo hídrico. O ponto do Córrego da Água Quente foi alocado em novembro de 2013, quando foi descoberto o despejo de esgoto bruto oriundo de um bairro com mais de 40 mil habitantes no referido córrego, que desagua no rio do Monjolinho.

O rio do Monjolinho foi escolhido como corpo hídrico modelo a ser estudado, por drenar uma área urbana com grande densidade populacional, sendo bastante suscetível às contaminações por diferentes espécies químicas nele lançadas por despejo direto e também pelas águas de escoamento superficial, deposição atmosférica, resíduos de produtos domissanitários utilizados em quintais e calçadas, excretas de animais, etc.

## **3.2 – Período Amostral**

No período de março de 2011 a julho de 2012, foram realizadas coletas mensais de amostras de água superficial em cinco pontos do Rio do Monjolinho, exceto nos meses de julho, agosto e novembro de 2011 e janeiro de 2012. A partir de setembro de 2012 até novembro de 2014, tais coletas passaram a ser bimestrais. O sexto ponto, referente ao Córrego da Água Quente, passou a ser monitorado a partir de novembro de 2013. As amostras de sedimento foram obtidas em coletas quadrimestrais ao longo do mesmo período de estudo.

## **3.3 – Coleta e Preparo de Amostras**

### **3.3.1 – Amostras de Água Superficial**

Em cada ponto de estudo, foi coletada uma alíquota de 1000 mL de água superficial, acondicionada em garrafa PET (reservada para a determinação de nutrientes) e uma alíquota de 25 mL, acondicionada em frasco âmbar (reservada para determinação de carbono orgânico total - COT), sendo ambas sob temperatura aproximada de 4<sup>o</sup> C até a chegada ao laboratório.

Posteriormente, em um período máximo de 24 horas, foram separadas alíquotas de 100 mL de cada amostra para cada análise de nutrientes; as amostras reservadas para determinação de nitrogênio e fósforo totais foram mantidas em -6<sup>o</sup> C sem nenhum pré-processamento; as amostras reservadas para determinação de ortofosfato e série nitrogenada foram filtradas em uma membrana de acetato de celulose com porosidade de 0,45 µm (Sartorius, Goetingen, Alemanha) e congeladas a -6<sup>o</sup> C até a data da análise.

Nas amostras destinadas a determinação de COT, foi adicionada 30 µL de ácido fosfórico concentrado (Synth) para preservação das mesmas, sendo elas em seguida armazenadas em geladeira a 4<sup>o</sup> C até a data de análise.

### **3.3.2 – Amostras de Sedimento**

As amostras de sedimento foram coletadas com o auxílio de um recipiente de PVC e armazenadas em recipientes PET previamente descontaminadas com

capacidade para 500 mL, sendo mantidas em caixa térmica a 4° C até a chegada ao laboratório. Tais sedimentos foram então secos a 45° C em estufa com recirculação de ar, triturados e peneirados através de uma peneira de 350 mesh (ABNT 45), seguida de refrigeração a -20° C até a utilização para análises de nutrientes.

### **3.4 – Análises de Água Superficial**

#### **3.4.1 – Determinação das Variáveis Físico-Químicas**

As variáveis físico-químicas (pH, condutividade elétrica, turbidez, oxigênio dissolvido, temperatura da água e potencial redox) foram obtidos *in situ* através de uma sonda multiparamétrica modelo YSI 6820 V2-2 (Yellow Springs, Ohio, USA).

#### **3.4.2 – Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)**

A determinação dos valores de concentração de COT nas amostras de água superficial foi realizada através de um analisador da Shimadzu TOC-L CPN/CPN (Tóquio, Japão). As amostras previamente conservadas com ácido fosfórico são deixadas a temperatura ambiente e injetadas no equipamento, cujos resultados são expressos em mg L<sup>-1</sup>.

#### **3.4.3 – Determinação de Ortofosfato (Orto-P)**

##### **3.4.3.1 – Reagentes e materiais**

- Água ultrapura (Merck Millipore, São Paulo, Brasil)
- Molibdato de amônio tetraidratado (Macron)
- Tartarato de antimônio e potássio (Mallinckrodt)
- Ácido sulfúrico (Merck)
- Ácido ascórbico (Merck)
- Fosfato de potássio monobásico (Merck)
- Balança Analítica (Mettler Toledo, Suíça)
- Espectrofotômetro Femto 600 (Femto, São Paulo, Brasil)
- Cubeta de vidro com caminho ótico de 10 cm.

### 3.4.3.2 – Procedimento Analítico

A determinação das espécies de orto-P em matrizes aquosas foi realizada através do método clássico do ácido ascórbico (APHA, 1999). Para isso, foi feita a adição de 8 mL de reagente misto a 42 mL de amostra. Esse reagente misto é composto por uma solução contendo ácido sulfúrico  $5 \text{ mol L}^{-1}$ , tartarato de antimônio e potássio  $6,00 \text{ mmol L}^{-1}$ , molibdato de amônio  $172 \text{ mmol L}^{-1}$  e ácido ascórbico  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo todas as soluções preparadas previamente. Após um período de 10 a 30 minutos da adição do reagente misto à amostra, realizou-se a leitura no espectrofotômetro, em comprimento de onda de 880 nm. A cubeta de vidro com caminho ótico de 10 cm permite um maior limite de detecção para o método em comparação às cubetas de 1 cm, sendo este de  $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ . As curvas de calibração foram feitas a partir de uma solução-padrão contendo  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de fósforo, sendo o fosfato de potássio monobásico o sal utilizado. A curva de calibração é exemplificada no **Apêndice A**.

### 3.4.4 – Determinação de Fósforo Total (P-Total)

#### 3.4.4.1 – Reagentes e Materiais

- Persulfato de Potássio (Sigma-Aldrich)
- Água ultrapura (Merck Millipore, São Paulo, Brasil)
- Molibdato de amônio tetraidratado (Macron)
- Tartarato de antimônio e potássio (Mallinckrodt)
- Ácido sulfúrico (Merck)
- Ácido ascórbico (Merck)
- Fosfato de potássio monobásico (Merck)
- Balança Analítica (Mettler Toledo, Suíça)
- Espectrofotômetro Femto 600 (Femto, São Paulo - SP, Brasil)
- Autoclave vertical (Prismatec, Itu – SP, Rasil)
- Cubeta de vidro com caminho ótico de 10 cm.

#### **3.4.4.2 – Procedimento Analítico**

Primeiramente as amostras a serem analisadas passaram por um processo de digestão em meio ácido, de forma que todas as espécies fosfatadas fossem convertidas a íons fosfato. Para isso, foi adicionada a 25 mL de amostra 0,5 g de persulfato de potássio juntamente de 1 mL de ácido sulfúrico 1 mol L<sup>-1</sup>. O sistema foi vedado com filme plástico e papel alumínio e colocado na autoclave a 120° C por 30 minutos. Após o resfriamento do sistema, foi feita a neutralização do mesmo com a adição de hidróxido de sódio 6 mol L<sup>-1</sup>, sendo utilizada fenolftaleína como indicador do ponto de viragem. Os padrões de fosfato de potássio destinados à calibração também passaram por esse mesmo processo. Em seguida, foi adotado o mesmo procedimento para a determinação de orto-P, como descrito no item 3.4.3.2. O limite de detecção do método também é de 2,5 µg L<sup>-1</sup> e, no **Apêndice A**, encontra-se uma curva de calibração do método.

#### **3.4.5 – Determinação da Série Nitrogenada (amônia, nitrito e nitrato)**

##### **3.4.5.1 – Determinação de Nitrogênio Amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)**

###### **3.4.5.1.1 – Reagentes e Materiais**

- Ácido pirinocarboxílico (Fluka)
- Padrão multicátions (SpecSol)
- Sulfato de amônio (Merck)
- Ácido nítrico (Fluka)
- Água ultrapura (Merck Millipore, São Paulo, Brasil)
- Cromatógrafo de Íons modelo 881 Compact IC Pro (Metrohm, Suíça)
- Balança analítica (Mettler Toledo, Suíça)

###### **3.4.5.1.2 – Procedimento Analítico**

Para a análise de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, utilizou-se um cromatógrafo de íons com sistema de detecção de cátions. Como eluente, foi utilizada uma solução contendo 0,7 mmol L<sup>-1</sup> de ácido piridinocarboxílico e 1,7 mmol L<sup>-1</sup> de ácido nítrico. A coluna utilizada foi

uma coluna de troca catiônica contendo sílica gel com grupos carboxílicos, com partículas de 5 µm. A curva de calibração foi gerada a partir de uma solução multi-cátions misturada a uma solução de sulfato de amônio, ambas com a mesma concentração de cátions. A solução-padrão multi-cátions foi utilizada para permitir a atribuição precisa dos picos cromatográficos. No **Apêndice B** encontra-se a curva de calibração utilizada para o método e um cromatograma com a atribuição dos picos. As amostras inseridas no equipamento são aspiradas por uma bomba peristáltica e filtradas através de uma membrana de acetato de celulose com porosidade de 0,2 µm. Os íons são separados de acordo com suas interações com os grupos carboxílicos e a detecção é realizada por um detector condutimétrico. O limite de quantificação para o  $\text{NH}_4^+$  é de 0,023 mg L<sup>-1</sup>.

### **3.4.5.2 – Determinação de Nitrogênio nas formas de Nitrato e Nitrito (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)**

#### **3.4.5.2.1 – Reagentes e Materiais**

- Carbonato de sódio (Sigma-Aldrich)
- Água ultrapura (Merck Millipore, São Paulo, Brasil)
- Ácido sulfúrico (Merck)
- Solução-padrão multiânions (SpecSol)
- Solução-padrão de nitrito (Fluka)
- Cromatógrafo de Íons modelo 881 Compact IC Pro (Metrohm, Suíça)
- Balança analítica (Mettler Toledo, Suíça)

#### **3.4.5.2.2 – Procedimento Analítico**

A determinação de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> foi realizada utilizando-se um cromatógrafo de íons, com sistema de detecção de ânions. Como eluente, foi utilizada uma solução 4,0 mmol L<sup>-1</sup> de carbonato de sódio. Como a solução apresenta uma concentração significativa de íons carbonato, é necessária a supressão química dos íons para diminuir o valor da linha de base e melhorar a sensibilidade do método antes da leitura pelo detector condutimétrico. Isso é feito com a utilização de uma solução 100 mmol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico. A coluna de

separação é constituída de álcool polivinílico com grupos quaternários de amônio, com tamanho de partícula de 5 µm.

A curva de calibração foi gerada a partir de uma solução-padrão multiânions misturada a uma solução padrão de nitrito, ambas com mesma concentração. Com isso, foi possível atribuir com precisão os picos cromatográficos. No **Apêndice B** encontra-se a curva de calibração utilizada para o método e um cromatograma com a atribuição dos picos. As amostras inseridas são aspiradas por uma bomba peristáltica, filtradas através de uma membrana de acetato de celulose com porosidade de 0,2 µm e passam pelo supressor químico para a correção da linha de base. Os íons são separados de acordo com suas interações com os grupos quaternários de amônio e a detecção é realizada por um detector condutimétrico. O limite de quantificação para  $\text{NO}_3^-$  é de  $0,010 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto que para o  $\text{NO}_2^-$  é de  $0,008 \text{ mg L}^{-1}$ .

### **3.4.6 – Determinação de Nitrogênio Total (N-Total)**

#### **3.4.6.1 – Reagentes e Materiais**

- Água ultrapura (Merck Millipore, São Paulo, Brasil)
- Carbonato de sódio (Sigma-Aldrich)
- Ácido sulfúrico (Merck)
- Ácido oxálico (Merck)
- Acetona P.A. (Vetec)
- Ácido bórico (Cetus)
- Solução-padrão multiânions (SpecSol)
- Cromatógrafo de Íons modelo 881 Compact IC Pro (Metrohm, Suíça)
- Autoclave vertical (Prismatec, Itu – SP, Rasil)
- Balança Analítica (Mettler Toledo, Suíça)

#### **3.4.6.2 – Procedimento Analítico**

Para a determinação da concentração de N-Total nas amostras de água superficial, foi necessário realizar a digestão destas em meio oxidante para converter todas as espécies nitrogenadas em íons nitrato. Isso foi feito de acordo

com o procedimento descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1999): a uma alíquota de 10 mL de amostra, adicionou-se 5 mL de uma solução 20 g L<sup>-1</sup> de persulfato de potássio e 3 g L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio. Os frascos foram vedados com filme plástico e papel alumínio e mantidos em autoclave a 120° C por 30 minutos. Após o resfriamento do sistema, adicionou-se 1 mL de uma solução 61,8 g L<sup>-1</sup> de ácido bórico e 8 g L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio, a fim de neutralizar o pH do sistema.

A análise foi realizada em um sistema semelhante ao de determinação de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; porém, o excesso de borato presente na matriz após o processo de digestão pode levar à contaminação do supressor. Logo, uma solução de supressão composta por ácido sulfúrico 0,5 mol L<sup>-1</sup>, ácido oxálico 25,2 g L<sup>-1</sup> e acetona 5%. O limite de detecção do método é de 0,005 mg L<sup>-1</sup>. No **Apêndice B** encontra-se a curva de calibração utilizada para o método e um cromatograma com a atribuição dos picos.

### **3.5 – Análises de Sedimento**

#### **3.5.1 – Determinação de Fósforo Total em Sedimento (P-Total<sub>(sed)</sub>)**

##### **3.5.1.1 – Reagentes e Materiais**

- Ácido clorídrico (Vetec)
- Água ultrapura (Merck Millipore, São Paulo, Brasil)
- Chapa aquecedora (Nova Ética, Vargem Grande Paulista – SP, Brasil)
- Molibdato de amônio (Macron)
- Tartarato de antimônio e potássio (Mallinckrodt)
- Ácido sulfúrico (Merck)
- Ácido ascórbico (Merck)
- Fosfato de potássio monobásico (Merck)
- Balança analítica (Mettler Toledo, Suíça)
- Espectrofotômetro Femto 600 (Femto, São Paulo - SP, Brasil)
- Cubeta de vidro com caminho ótico de 10 cm.

### **3.5.1.2 – Procedimento Analítico**

A abertura de amostra foi realizada de acordo com o procedimento descrito por ANDERSEN (1976). Uma alíquota de 100 mg de sedimento previamente seco e triturado foi colocada em mufla a 550° C por uma hora, de modo que todas as espécies fosfatadas passassem para óxido de fósforo. Após o resfriamento, Foi feita a adição de 25 mL de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, em seguida levando o sistema para digestão sob aquecimento a 100° C por 15 minutos. O líquido remanescente foi diluído em 50 mL e deixado em repouso por no mínimo uma hora. A partir de uma alíquota de 10 mL da solução anterior, realizou-se a leitura das espécies de ortofosfato da mesma forma como a descrita no item 3.4.3.2 deste trabalho. Os resultados são expressos em mg g<sup>-1</sup>.

### **3.5.2 – Determinação de Carbono e Nitrogênio Totais em Sedimento (N-Total<sub>(sed)</sub> e C-Total<sub>(sed)</sub>)**

A determinação de N-Total<sub>(sed)</sub> e C-Total<sub>(sed)</sub> foi realizada por análise elementar pela central analítica do Departamento de Química da UFSCar, utilizando um equipamento Fisons, modelo EA 1108 (Thermo Scientific, MA, USA). Para confirmação dos resultados de C-Total<sub>(sed)</sub>, foi realizada a mesma determinação em um analisador da Shimadzu TOC-L CPN/CPN (Tóquio, Japão). Os resultados foram obtidos em porcentagem e expressos em mg g<sup>-1</sup>.

### **3.5.3 – Determinação de Ferro Total em Sedimento (Fe-Total<sub>(sed)</sub>)**

#### **3.5.3.1 – Reagentes e Materiais**

- Água ultrapura (Merck Millipore, São Paulo, Brasil)
- Ácido Nítrico ((Fluka)
- Bloco Digestor (Quimis, Diadema – SP, Brasil)
- Peróxido de Hidrogênio 30% (Merck)
- Papel de filtro faixa preta (Boeco)
- Balança Analítica (Mettler Toledo, Suíça)

Devido à grande importância do ferro no ciclo do fósforo, foi realizada a determinação de Fe-Total<sub>(sed)</sub> para uma melhor explicação dos resultados obtidos para P-Total<sub>(sed)</sub>. Para isso, foi adotado o procedimento descrito por MOZETO *et al* (2006) para a digestão das amostras. A 1g de amostra, foi adicionado 10 mL de uma solução 1:1 HNO<sub>3</sub>(concentrado):H<sub>2</sub>O, mantendo o sistema sob aquecimento a 95° C por uma hora. Em seguida, fez-se a adição de 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, mantendo o sistema sob as mesmas condições de aquecimento até a redução do volume até cerca de 5 mL. Após resfriamento, adicionou-se 10 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20%, recolocando o sistema em aquecimento a 95° C por mais duas horas. Ao fim do processo, fez-se a filtração em papel de filtro comum, corrigindo o volume para 100 mL. As determinações foram realizadas pelo Grupo de Análise Instrumental Aplicada (GAIA) no Departamento de Química da USFCar em um espectrômetro de absorção atômica com chama Varian SpectrAA-640 (Agilent Technologies, CA).

### **3.6 – Limpeza e Descontaminação de Vidrarias e Descarte de Resíduos**

As vidrarias utilizadas nas determinações de Orto-P, P-Total, P-Total<sub>(sed)</sub>, bem como as utilizadas nos processos de digestão das amostras de N-Total e Fe-Total, foram mantidas em um banho de água de torneira com Extran<sup>®</sup> por 24 horas. Após isso, foram lavadas em água corrente e água ultrapura, para que fossem dispostas em banhos de HCl:H<sub>2</sub>O 1:10 também por 24 horas. Ao fim desse período, foram retiradas, enxaguadas com água ultrapura e deixadas para secar em bandejas cobertas, a fim de evitar contaminação por material particulado.

Todos sólidos gerados são descartados em recipientes PET e identificados. Os resíduos líquidos são aquecidos até a redução de aproximadamente metade de seu volume e acondicionados em galões PET apropriadamente identificados. Após esse processo, são encaminhados juntamente com os resíduos sólidos ao Departamento de Gestão de Resíduos da Universidade Federal de São Carlos.

### **3.7 – Tratamento e Interpretação dos Dados**

O tratamento dos dados (plotagem dos gráficos, cálculos e realização do Teste de Tukey) foi realizado com o auxílio dos softwares Microsoft Excel<sup>®</sup> 2010 (Microsoft Corporation, WA) junto do software Action<sup>®</sup> (Estatcamp, SP) e Microcal

Origin® 8 (OriginLab Corp., MA). Para a realização das análises comparativas por PCA (análise de componentes principais) e HCA (análise hierárquica de agrupamentos), foram utilizados os softwares MatLab® R2012b (MathWorks, Inc., MA) e Minitab® 17 (Minitab Inc., PA).

O teste de Tukey é um teste de comparação múltipla que permite determinar se dois pontos de coleta diferem significativamente entre si, de acordo com cada parâmetro analisado. A PCA é uma técnica exploratória que permite a correlação de uma série de dados (do inglês: *scores*) e seu agrupamento de acordo com uma série de características (do inglês: *loadings*). De maneira semelhante, a HCA correlaciona uma série de amostras baseando-se na similaridade de seus valores, agrupando-as e apresentando o resultado na forma de um dendograma.

## **4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

As análises realizadas neste trabalho correspondem às coletas entre os anos 2013 e 2014 (período da dissertação de mestrado). Porém, como o projeto está em andamento desde 2011, os resultados do período de 2011 a 2012 foram obtidos por ex-alunos do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental e também estão incluídos na discussão desta dissertação.

### **4.1 – Água Superficial**

#### **4.1.1 – Variáveis Físico-Químicas**

A seguir são apresentados os dados referentes às variáveis físico-químicas das amostras de água superficial ao longo de todo o período de estudo. Na **Figura 4.1** são fornecidos os dados de pH.

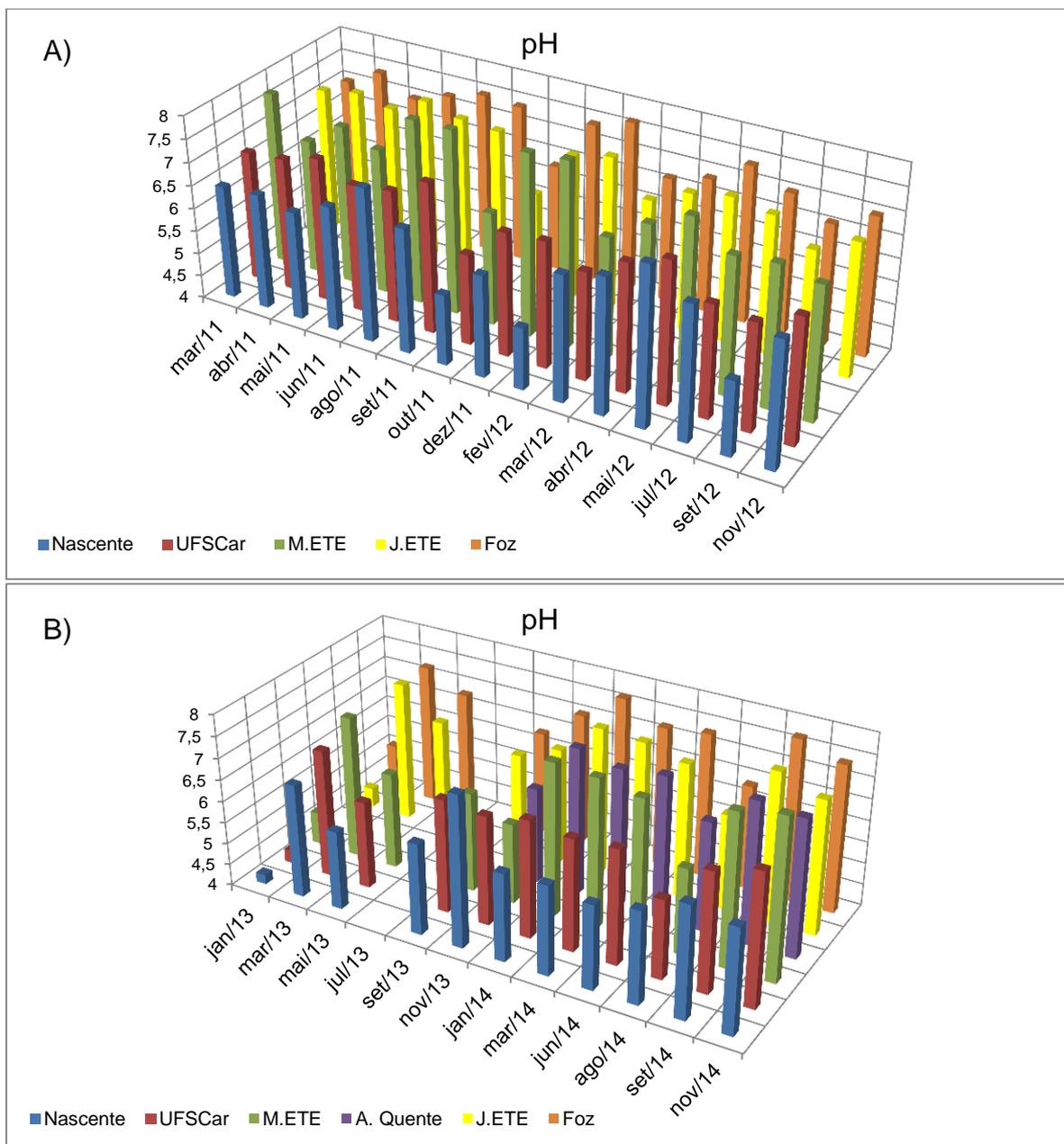


FIGURA 4.1: Valores de pH obtidos no período A) de março de 2011 a novembro de 2012 e B) de janeiro de 2013 a novembro de 2014.

Nota-se primeiramente uma tendência de valores de pH mais baixos principalmente nos pontos da proximidade da nascente e na região da UFSCar. Ambas as regiões localizam-se antes do início da área urbana, sendo, portanto, pouco impactadas. Suas águas apresentam valores de pH mais ácidos, principalmente devido à baixa concentração de matéria orgânica a ser oxidada e baixa atividade biológica no meio, conseqüentemente não consumindo o  $\text{CO}_2$  presente por processos fotossintéticos. (von SPERLING, 2005; SOARES e MOZETO, 2006). A partir do ponto a montante da ETE, nota-se uma tendência a

valores mais elevados de pH. Isso ocorre pelo aumento no aporte de material alóctone no corpo aquático, principalmente devido ao escoamento superficial urbano na região a montante da ETE e despejo de esgoto sanitário bruto e tratado (nas regiões do córrego da água quente e a jusante da ETE, respectivamente). Essa elevação da concentração de matéria orgânica no meio leva a um aumento da biomassa. Esse aumento tem como consequência o consumo do CO<sub>2</sub> diluído pelos processos fotossintéticos, ocasionando em valores mais elevados de pH nas regiões mais impactadas.

Analisando a distribuição temporal dos dados, nota-se uma leve tendência de valores de pH mais ácidos nas épocas mais chuvosas (entre os meses de outubro a março, como mostra a **Figura 4.2**. Nesses períodos, o aumento do volume de água do Rio do Monjolinho leva a uma diminuição do tempo de residência das águas e diminuição dos processos fotossintéticos.

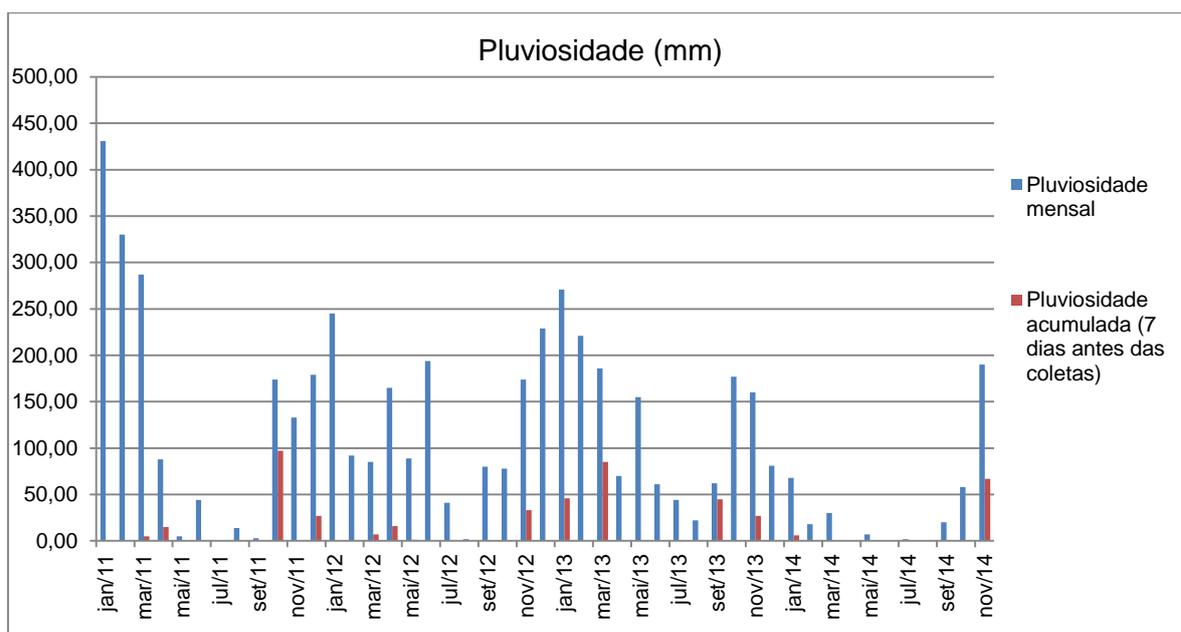


FIGURA 4.2: Índices de pluviosidade no município de São Carlos (estação 83726) nos meses de coleta (INMET, 2014).

A **Tabela 4.1** apresenta os valores máximo, mínimo, média, desvio padrão e outros dados referentes às medidas de pH.

TABELA 4.1: Número de determinações, valores máximos, mínimos, média (desvio padrão), coeficiente de variação e Teste de Tukey das determinações de pH.

Região de Coleta	Nº de determinações	Valor máximo (data)	Valor mínimo (data)	Média (DP)	Coef. Var. (%)	Teste de Tukey
Nascente	26	7,49 (11/2013)	4,22 (01/2013)	6,34 (0,70)	11,02	a
UFSCar	26	7,27 (09/2011)	4,30 (01/2013)	6,57 (0,58)	8,83	a
M. ETE	26	8,57 (08/2011)	4,75 (01/2013)	7,13 (0,86)	12,06	a
J.ETE	26	7,51 (06/2011)	4,45 (01/2013)	6,90 (0,64)	9,26	a
A. Quente	7	7,41 (01/2014)	6,21 (11/2013)	7,02 (0,46)	6,50	a
Foz	26	7,76 (09/2013)	5,09 (01/2013)	7,06 (0,57)	8,05	a
Global	<b>137</b>	<b>8,57</b>	<b>4,22</b>	<b>6,81 (0,72)</b>	<b>10,59</b>	-

Os valores máximos de pH tendem a ocorrer em meses com menor volume de chuvas, nos meses de agosto e setembro; em contrapartida, os valores mínimos apresentam maior ocorrência em meses com maior volume de chuvas (janeiro). Os valores médios e os baixos desvios padrões indicam que a variação entre os pontos não é muito significativa e os valores tendem a ficar próximos à neutralidade. Nota-se também que o coeficiente de variação (desvio padrão relativo) nos pontos de coleta é baixa, bem como ao se analisar o coeficiente de variação global. Isso é um indício de que os valores de pH pouco variam com o tempo ou entre as regiões amostrais.

A interpretação do Teste de Tukey é realizada da seguinte forma: regiões amostrais que são designadas pela mesma letra não apresentam diferença significativa entre seus valores para um intervalo de confiança de 95%. No caso dos valores de pH nas seis regiões avaliadas não há diferença significativa entre seus valores já que todas são designadas pela letra “a”. Na **Figura 4.3** são apresentados os dados relativos à condutividade elétrica (CE) nos pontos amostrais estudados.

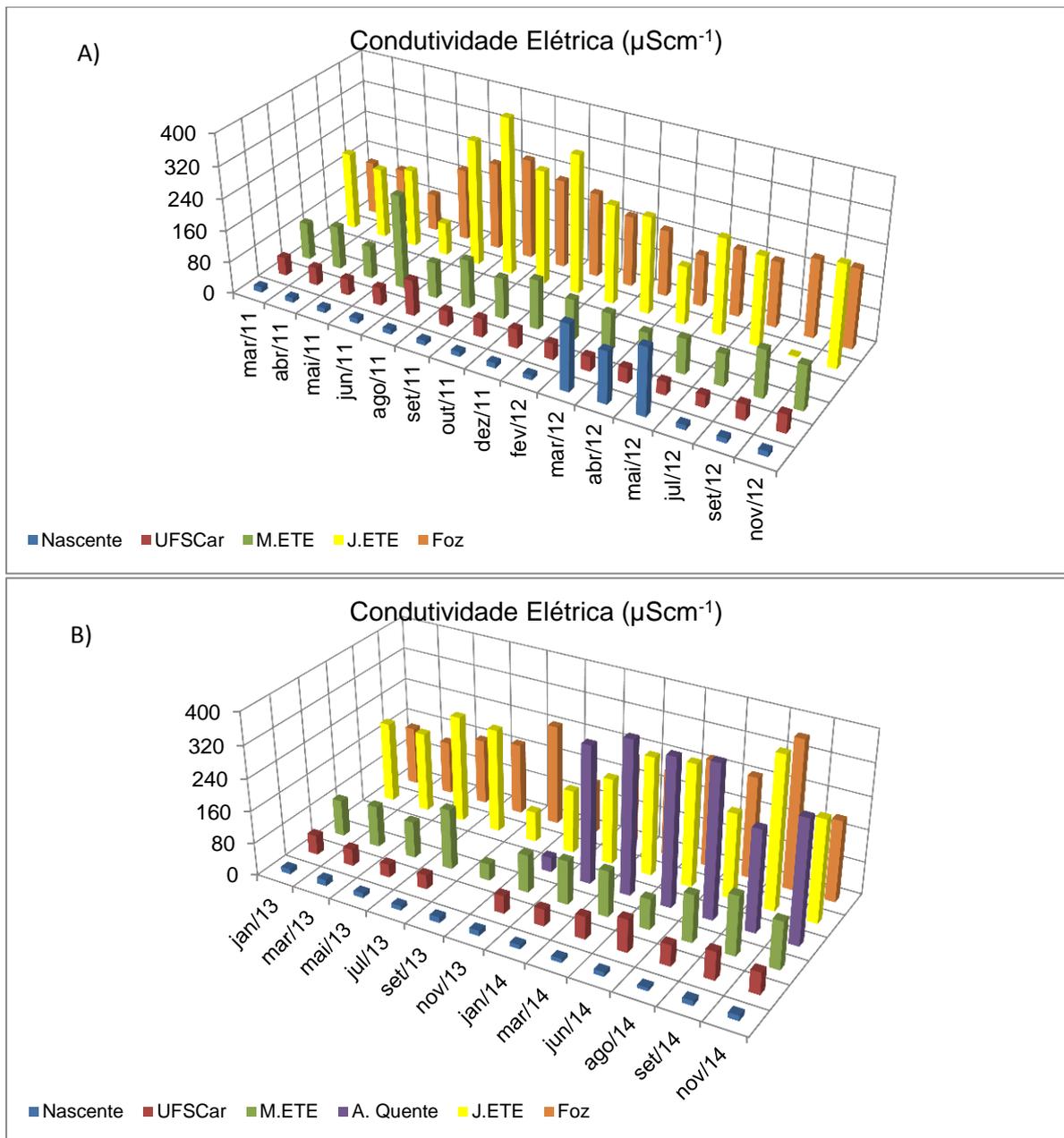


FIGURA 4.3: Valores de condutividade elétrica obtidos no período A) de março de 2011 a novembro de 2012 e B) de janeiro de 2013 a novembro de 2014.

A condutividade elétrica é um parâmetro diretamente proporcional à concentração de íons em solução, sendo um ótimo indicador de qualidade de água e influência de fatores alóctones (OLÍAS *et al*, 2004; SHRESTHA e KAZAMA, 2007). Isso fica mais claro ao observar os valores de CE obtidos nos seis pontos de coleta: a região próxima à nascente é aquela que apresenta os valores mais baixos de CE, seguida pela região da UFSCar. Ambas as regiões destacam-se das demais por serem aquelas a apresentar menor influência por atividades humanas. Nota-se um incremento nos valores de CE a partir da região a montante da ETE, fato que se

deve principalmente pelo escoamento superficial urbano e descargas pontuais de efluentes no rio. Os valores mais elevados são observados nas regiões do córrego da Água Quente e a jusante da ETE, devido ao aporte de efluente bruto e tratado no Rio do Monjolinho. Na região próxima à foz, é possível notar uma tendência de diminuição nesses valores, fato que se deve principalmente ao efeito de diluição das espécies presentes pelo desague dos Córregos do Cancã, da Serra e do Palmeiral.

Ao analisar a variação temporal dos valores, nota-se que os valores mais elevados encontram-se nos períodos de junho e agosto, meses em que as taxas de precipitação são extremamente baixas. Com a diminuição da vazão do rio e a manutenção do fluxo de aporte de efluentes, os valores de CE tendem a ser mais elevados.

Tais proposições ficam mais claras ao analisar os dados da **Tabela 4.2**. A partir desta, nota-se que todos os pontos de coleta tiveram valores máximos de CE em épocas de escassez de chuvas, enquanto que os valores mínimos são observados em épocas de alto índice de precipitação. Todos os pontos de coleta apresentaram coeficiente de variação relativamente baixo, com exceção da nascente, devido aos valores aparentemente discrepantes obtidos nos meses de março, abril e maio de 2012. O coeficiente de variação global foi maior quando comparado aos coeficientes de variação locais, mostrando que a condutividade elétrica apresenta valores distintos em cada região.

TABELA 4.2: Número de determinações, valores máximos, mínimos, média (desvio padrão), coeficiente de variação e Teste de Tukey das determinações de condutividade elétrica.

Região de Coleta	Nº de determinações	Valor máximo (data) ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Valor mínimo (data) ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Média (DP) ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Coef. Var. (%)	Teste de Tukey
<b>Nascente</b>	27	168 (05/2012)	8,0 (08/2014)	28 (46)	164,61	a
<b>UFSCar</b>	26	90 (08/2011)	31,0 (07/2012)	47 (14)	30,10	a
<b>M. ETE</b>	27	236 (06/2011)	41,0 (09/2013)	106 (34)	32,20	b
<b>J.ETE</b>	27	395 (09/2011)	2,7 (09/2012)	228 (89)	38,88	c
<b>A. Quente</b>	7	378 (03/2014)	36,2 (11/2013)	292 (122)	41,66	c
<b>Foz</b>	27	367 (09/2014)	94,0 (05/2011)	191 (56)	29,53	c
Global	<b>141</b>	<b>395</b>	<b>2,7</b>	<b>129</b> <b>(103)</b>	<b>79,82</b>	-

De acordo com o Teste de Tukey, não há diferença significativa entre a região próxima à nascente e a região da UFSCar. Tal fato permite postular que a presença da represa do *campus* da UFSCar logo a montante do ponto de coleta aja como um agente atenuante das interferências antrópicas externas (DOS SANTOS, 2009). Este estudo fez a caracterização limnológica da Bacia do Monjolinho. Os pontos de coleta correspondiam à região próxima à nascente, a montante da represa da UFSCar, na própria represa e na região a jusante desta. O estudo mostrou valores elevados de condutividade elétrica e fósforo total nas regiões a montante da represa, com tendências de diminuição nas regiões seguintes. Porém, os valores médios de oxigênio dissolvido e carbono orgânico foram mais elevados no ponto de coleta da represa. Por se tratar de um ambiente límnic, a represa apresenta um ambiente mais propício para atividades fotossintetizantes e de degradação de material alóctone, justificando os dados observados.

Ainda de acordo com o Teste de Tukey, os valores de CE observados na região a montante da ETE não apresenta similaridade com nenhum dos outros

pontos, enquanto que os valores obtidos nas três últimas regiões de coleta são estatisticamente equivalentes.

A **Figura 4.4** exibe os valores de turbidez obtidos para as amostras coletadas ao decorrer de todo o período de estudo.

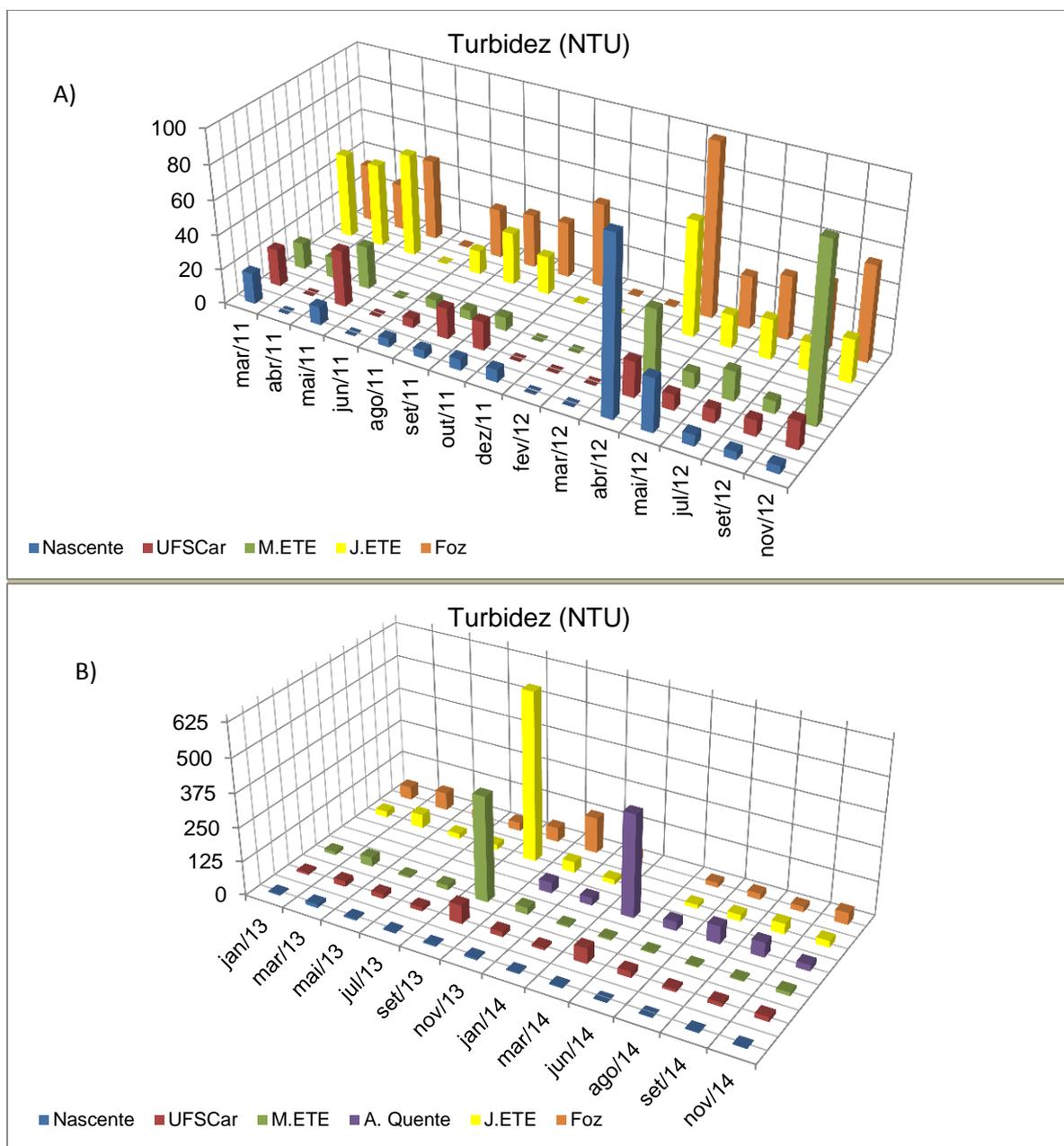


FIGURA 4.4: Valores de turbidez obtidos no período A) de março de 2011 a novembro de 2012 e B) de janeiro de 2013 a novembro de 2014.

A turbidez é um parâmetro que mede a o grau de atenuação de um feixe de luz atravessar certa quantidade de água devido à presença de sólidos em suspensão (CETESB, 2009). Os valores baixos da região da nascente devem-se, além da baixa influência antrópica, pela baixa ressuspensão de material particulado

devido à baixa vazão observada naturalmente. Os valores mais elevados devem-se à suspensão de sedimentos, seja no momento da coleta, seja por ação da chuva. O mesmo raciocínio se aplica às regiões da UFSCar e a montante da ETE. No ponto de coleta localizado no Córrego da Água Quente, o aporte de esgoto bruto não-tratado torna a água turva, justificando valores elevados de turbidez. Já no ponto a jusante da ETE, o aporte de efluentes tratados pela estação de tratamento somado ao intenso e turbulento fluxo de água observado na região leva aos valores elevados como mostrado na figura anterior. Por fim, na região próxima à foz do Rio do Monjolinho, tem-se um processo quase contínuo de ressuspensão de material particulado pela forte correnteza na região.

Apesar de as coletas terem sido realizadas preferencialmente em datas com no mínimo três dias de estiagem, a coleta do mês 09 de 2013 ocorreu debaixo de forte chuva. Olhando novamente a **Figura 4.2**, nota-se que os valores de precipitação mensal e precipitação acumulada em até sete dias pré coleta são bastante próximos. Grande parte desse volume de chuvas ocorreu no dia da coleta, causando um grande aumento na vazão das águas e suspendendo grande parte de material particulado para a coluna d'água. Isso levou a valores extremamente elevados, como é possível notar na **Tabela 4.3**.

TABELA 4.3: Número de determinações, valores máximos, mínimos, média (desvio padrão), coeficiente de variação e Teste de Tukey das determinações de turbidez.

Região de Coleta	Nº de determinações	Valor máximo (data) (NTU)	Valor mínimo (data) (NTU)	Média (DP) (NTU)	Coef. Var. (%)	Teste de Tukey
<b>Nascente</b>	27	101,20 (04/2012)	0,01 (03/2012)	9,38 (19,43)	207,11	a
<b>UFSCar</b>	27	68,90 (09/2013)	0,02 (03/2012)	16,06 (15,84)	98,67	a
<b>M. ETE</b>	27	388,00 (09/2013)	0,06 (03/2012)	30,17 (77,12)	255,63	a
<b>J.ETE</b>	26	626,00 (09/2013)	0,06 (03/2012)	48,90 (119,07)	243,50	a
<b>A. Quente</b>	7	378,00 (03/2014)	23,20 (11/2014)	88,77 (128,38)	144,62	a
<b>Foz</b>	26	132,60 (11/2013)	0,11 (03/2012)	38,71 (28,55)	73,73	a
<b>Global</b>	<b>140</b>	<b>626</b>	<b>0,01</b>	<b>31,43</b> <b>(70,79)</b>	<b>225,20</b>	<b>-</b>

Com relação aos coeficientes de variação locais, nota-se que os valores são bastante elevados, indicando que os dados de turbidez apresentam-se altamente diferenciados ao longo do tempo. Porém, essa diferença está mais relacionada com o volume acumulado de chuvas antes da coleta do que com influências antrópicas em si. A tendência de valores mais baixos nos primeiros pontos, contra valores mais elevados nos últimos justifica o valor elevado do coeficiente de variação global.

Devido à alta dispersão dos valores de turbidez, o Teste de Tukey demonstra que não há diferença significativa entre os dados de nenhum dos pontos amostrais.

A Figura 4.5 apresenta os valores obtidos de oxigênio dissolvido.

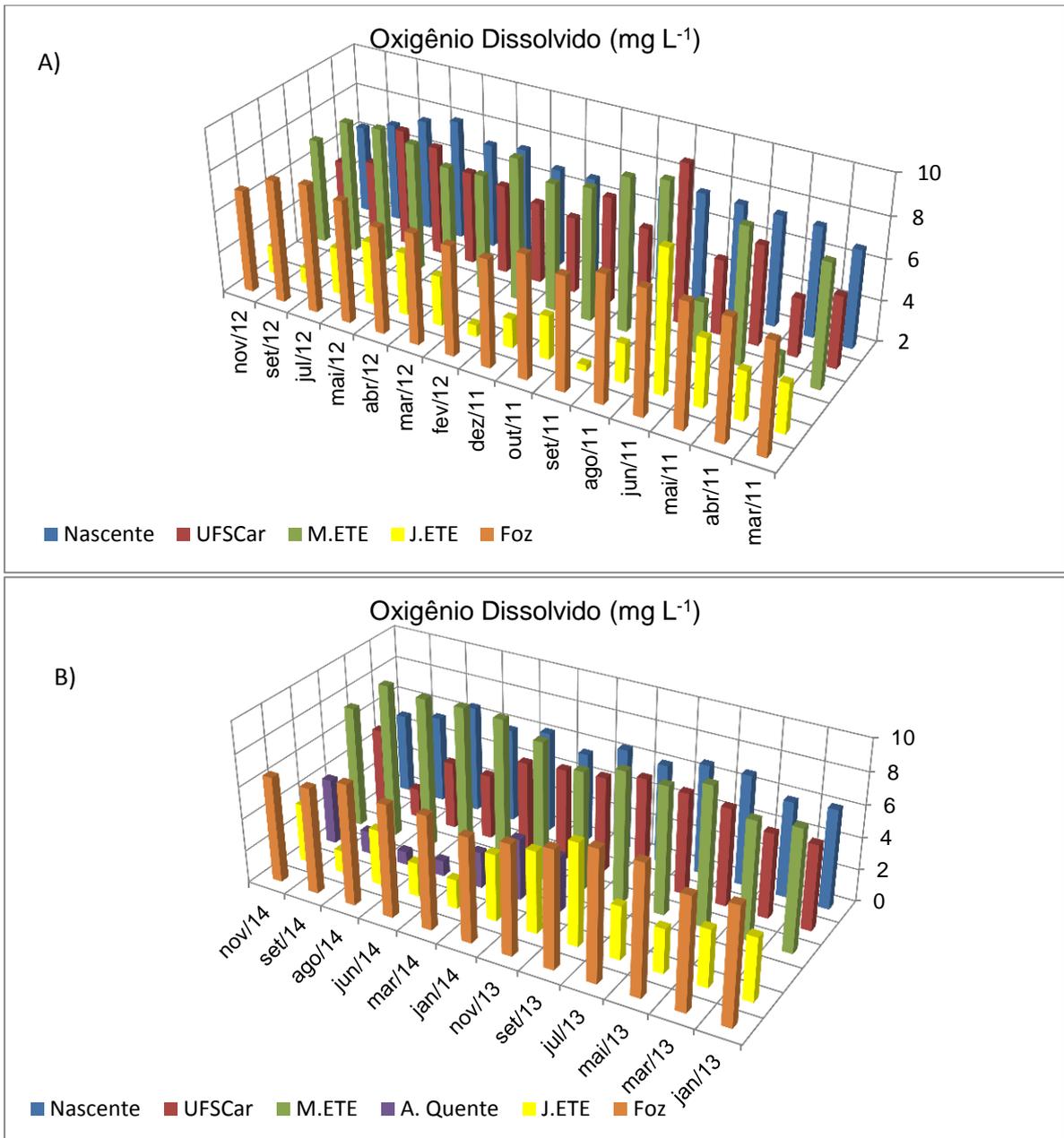


FIGURA 4.5: Valores das concentrações de oxigênio dissolvido obtidos no período A) de março de 2011 a novembro de 2012 e B) de janeiro de 2013 a novembro de 2014.

Para facilitar a visualização dos dados, foi feita a inversão do gráfico, estando as datas de coleta ordenadas de forma decrescente. Nota-se que, especialmente, há uma tendência de valores bastante elevados de OD nas três primeiras regiões estudadas. Nas proximidades da nascente e na região da UFSCar, os valores mais elevados devem-se à baixa quantidade de material alóctone no meio. Assim, o oxigênio presente não é consumido para oxidar compostos orgânicos e inorgânicos. Na região a montante da ETE, apesar de já aparecerem os primeiros indícios de

impacto por atividades antrópicas, a concentração de OD permanece elevada. Isso se deve em boa parte à geografia da região, onde pequenas quedas d'água e a alta vazão do rio promovem um sistema natural de aeração. Já nas regiões do Córrego da Água Quente e à jusante da ETE, o intenso volume de efluentes recebidos pelo corpo hídrico consome grande parte do OD nessas regiões, devido à grande quantidade de matéria orgânica a ser oxidada. Já na região próxima à foz, a diminuição das atividades antrópicas e o aumento na vazão do rio permitem que ocorra tanto um processo de recuperação quanto de aeração das águas, aumentando as taxas de oxigênio dissolvido.

A distribuição temporal dos dados permite sobre a variação destes com atividades humanas e o clima. De acordo com a Lei de Henry, a solubilidade de um gás é inversamente proporcional à temperatura; logo, em estações e/ou regiões mais quentes, haverá uma menor quantidade de oxigênio dissolvido no corpo hídrico. Porém, o clima local é classificado como Cwa (verões quentes e úmidos com invernos secos e frios) (CEPAGRI). Com isso, o efeito do aumento da temperatura sentido em menor escala sobre a diluição do oxigênio, já que o intenso regime de chuvas nas épocas mais quente promove um aumento na vazão do rio, diluindo as espécies em solução e promovendo uma aeração natural do sistema. Isso pode ser observado tanto na Figura 4.5 quanto na **Tabela 4.4**.

TABELA 4.4: Número de determinações, valores máximos, mínimos, média (desvio padrão), coeficiente de variação e Teste de Tukey das determinações de oxigênio dissolvido.

Região de Coleta	Nº de determinações	Valor máximo (data) (mg L <sup>-1</sup> )	Valor mínimo (data) (mg L <sup>-1</sup> )	Média (DP) (mg L <sup>-1</sup> )	Coef. Var. (%)	Teste de Tukey
<b>Nascente</b>	27	7,90 (05/2012)	4,96 (11/2014)	6,70 (0,72)	10,71	a
<b>UFSCar</b>	27	9,68 (08/2011)	1,83 (09/2014)	5,85 (1,38)	23,64	a
<b>M. ETE</b>	27	9,68 (08/2011)	3,10 (04/2011)	8,03 (1,43)	17,87	b
<b>J.ETE</b>	27	8,83 (07/2013)	1,40 (09/2014)	3,91 (1,51)	38,70	c
<b>A. Quente</b>	7	4,06 (11/2014)	0,82 (08/2014)	2,39 (1,38)	57,71	d
<b>Foz</b>	27	8,19 (07/2012)	6,44 (01/2014)	7,37 (0,52)	7,00	ab
<b>Global</b>	<b>142</b>	<b>9,68</b>	<b>0,82</b>	<b>6,18</b> <b>(2,02)</b>	<b>32,72</b>	<b>-</b>

É possível notar que os valores mais baixos de OD geralmente ocorrem nos meses finais do período seco, quando a temperatura média é mais elevada (**Figura 4.6**), porém o volume de chuvas ainda não é significativo. Em contrapartida, os valores mais elevados de OD tendem a ocorrer entre os meses de abril e maio, quando a capacidade hídrica do rio é aumentada pelas chuvas, mas a temperatura média apresenta valores mais baixos. Tal observação fica mais evidente ao analisar o período dentre os meses de novembro de 2013 a novembro de 2014. Esse ano apresentou uma média pluviométrica bem abaixo de períodos anteriores. Com a diminuição da recarga do rio e a manutenção no aporte de efluentes, nota-se na figura 4.5 uma diminuição nas concentrações de OD nesse período, atingindo valores mínimos principalmente nos meses de agosto e setembro de 2014, quando o regime pluviométrico deu indícios de voltar à normalidade. A variação de temperatura entre os pontos de coleta está ligada com o horário de amostragem. Tanto as regiões da nascente quanto da UFSCar apresentam vegetação protegendo contra a insolação, além de as amostragens serem realizadas por volta das 8:00 h. As regiões seguintes

apresentam pouca ou nenhuma cobertura vegetal, além de as coletas serem realizadas em horários de maior intensidade solar.

De acordo com o Teste de Tukey, as concentrações de oxigênio dissolvido na região próxima à nascente, UFSCar e proximidades da foz são estatisticamente equivalentes. Porém, os dados do último ponto de amostragem também não apresentam diferenças significativas para com a região a montante da ETE, mesmo este sendo significativamente diferente dos dois primeiros. Já os pontos a jusante da ETE e no Córrego da Água Quente apresentam concentrações de OD significativamente diferentes de todos os outros.

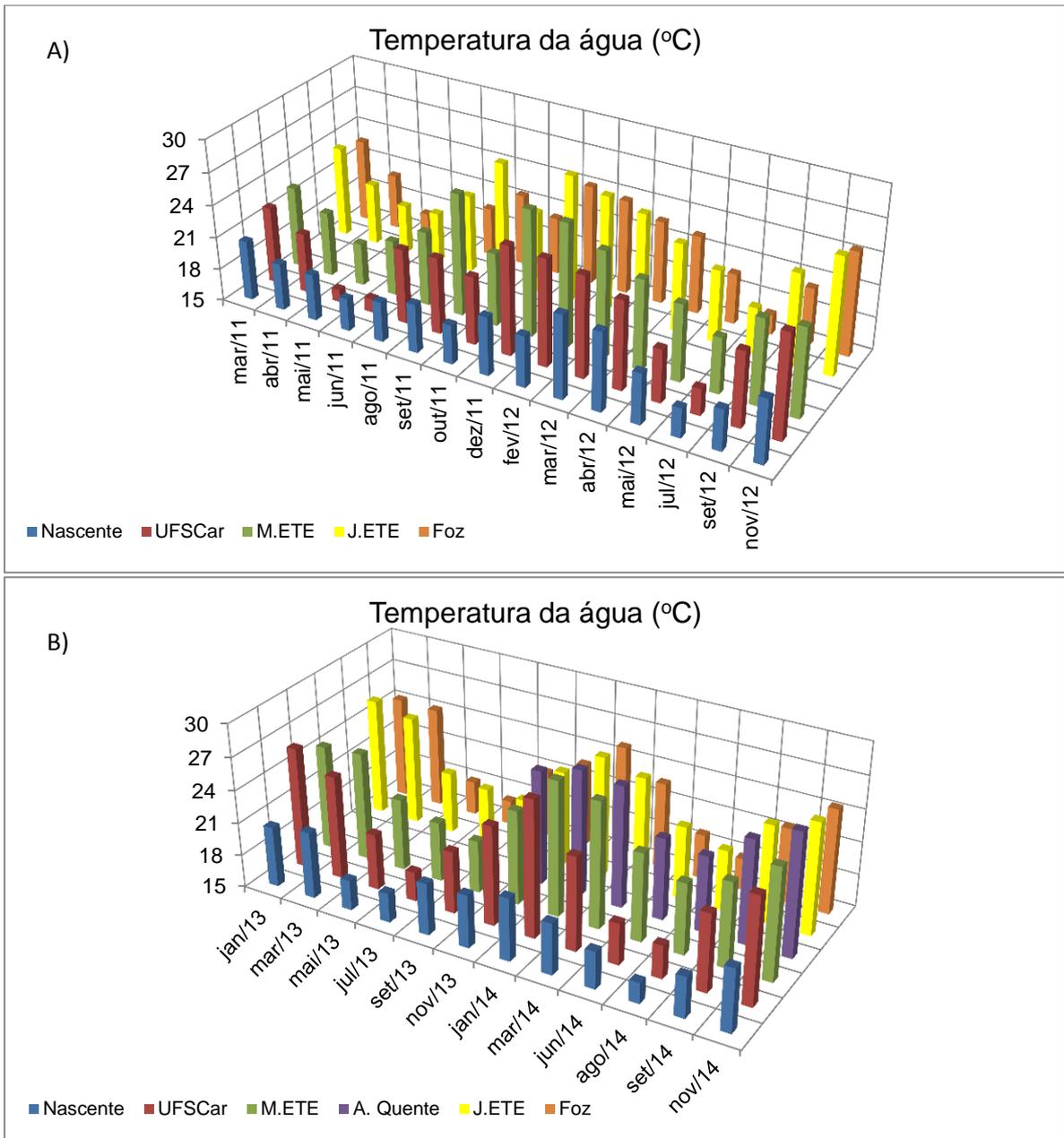


FIGURA 4.6: Valores de temperatura da água obtidos no período A) de março de 2011 a novembro de 2012 e B) de janeiro de 2013 a novembro de 2014.

A **Figura 4.7** apresenta os dados relativos às determinações de potencial redox ( $E_H$ ).

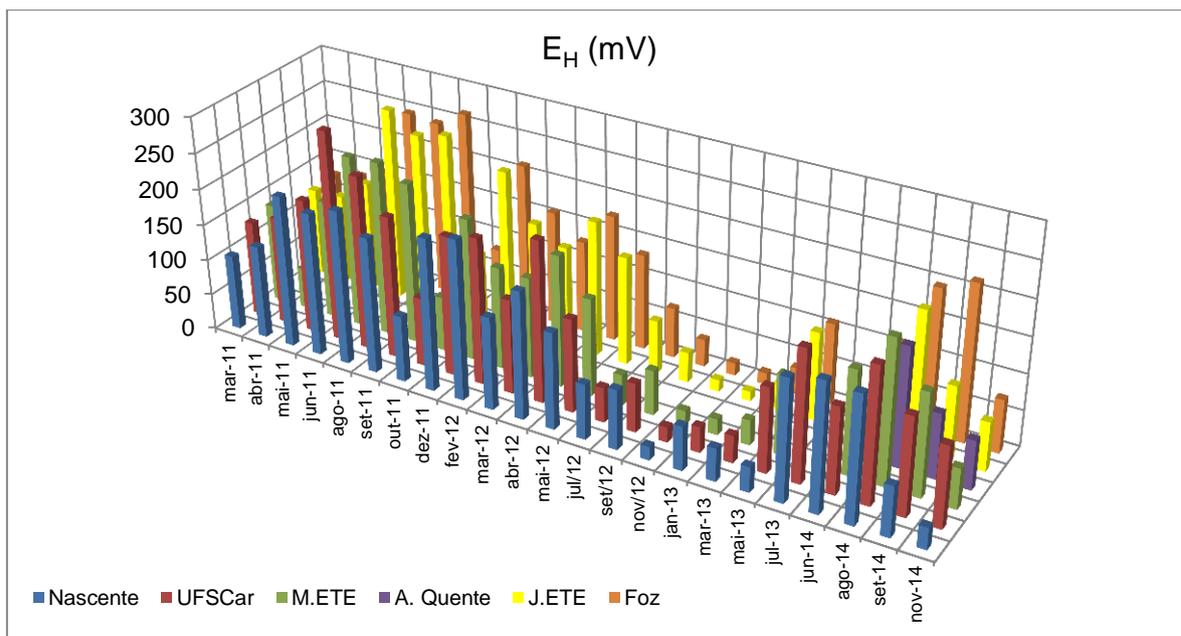


FIGURA 4.7: Valores de potencial redox obtidos no período de março de 2011 a novembro de 2014.

Os valores de  $E_H$  obtidos apresentam um perfil bastante semelhante aos dados de OD. Isso se deve ao fato de ambos os parâmetros estarem correlacionados: enquanto as determinações de oxigênio dissolvido consideram a quantidade de oxigênio disponível para a oxidação dos compostos presentes, as medidas de  $E_H$  levam em conta todos os pares redox em concentrações acima de  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (oxigênio, nitrato, sulfato, ferro, dentre outras). Em condições extremamente anóxicas, valores de  $E_H$  podem atingir valores negativos, indicando o consumo de matéria orgânica e CO<sub>2</sub> e gerando CH<sub>4</sub> (metanogênese) (JARDIM, 2014).

Os valores de  $E_H$  na região próxima a nascente são em sua maioria elevados, indicando que o principal agente oxidante no meio é o próprio oxigênio. O mesmo se aplica nas regiões da UFSCar e a montante da ETE. Porém, a queda de valores observada a partir do ponto do Córrego da Água Quente mostra que o grande aporte de matéria orgânica a ser oxidada consumiu grande parte do OD, resultando na utilização de nitrato como agente oxidante. Isso fica mais claro na discussão acerca dos dados de série nitrogenada (tópico 4.1.5), onde nota-se um grande acréscimo nos níveis de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (principal produto da redução do nitrato). As análises de  $E_H$  em amostras ambientais vêm ganhando cada vez mais destaque na avaliação da qualidade de águas. Porém, sua determinação em tais matrizes pode se dificultada

pelo longo período de estabilização da leitura, já que os íons em solução não se encontram em equilíbrio (JARDIM, 2014). Esse fator pode ser um dos motivos para os valores extremamente baixos visualizados principalmente no período de novembro de 2012 a março de 2013, já que os mesmos são totalmente discrepantes das análises realizadas no mesmo período do ano anterior.

Por fim, a **Tabela 4.5** fornece uma visão mais detalhada das análises de  $E_H$ . Nota-se principalmente que os valores mínimos anômalos são referentes ao mês de novembro de 2012. De acordo com o Teste de Tukey, as regiões apresentam valores de  $E_H$  sem diferença significativa.

TABELA 4.5: Número de determinações, valores máximos, mínimos, média (desvio padrão), coeficiente de variação e Teste de Tukey das determinações de potencial redox.

Região de Coleta	Nº de determinações	Valor máximo (data) (mV)	Valor mínimo (data) (mV)	Média (DP) (mV)	Coef. Var. (%)	Teste de Tukey
<b>Nascente</b>	23	221,1 (02/2012)	18,8 (11/2012)	128,6 (67,2)	52,22	a
<b>UFSCar</b>	23	293,7 (06/2011)	21,0 (11/2012)	141,4 (71,0)	50,23	a
<b>M. ETE</b>	22	242,7 (08/2012)	19,7 (11/2012)	126,4 (71,3)	56,46	a
<b>J.ETE</b>	22	269,4 (06/2011)	13,3 (01/2013)	128,5 (78,4)	61,00	a
<b>A. Quente</b>	4	116,0 (09/2013)	55,0 (06/2014)	84,8 (49,6)	52,40	a
<b>Foz</b>	22	266,2 (09/2011)	16,2 (11/2013)	131,5 (75,7)	75,70	a
<b>Geral</b>	<b>116</b>	<b>293,7</b>	<b>16,1</b>	<b>130,7 (71,2)</b>	<b>54,48</b>	-

#### 4.1.2 – Carbono Orgânico Total (COT)

A Figura 4.8 apresenta os dados obtidos nas determinações de COT.

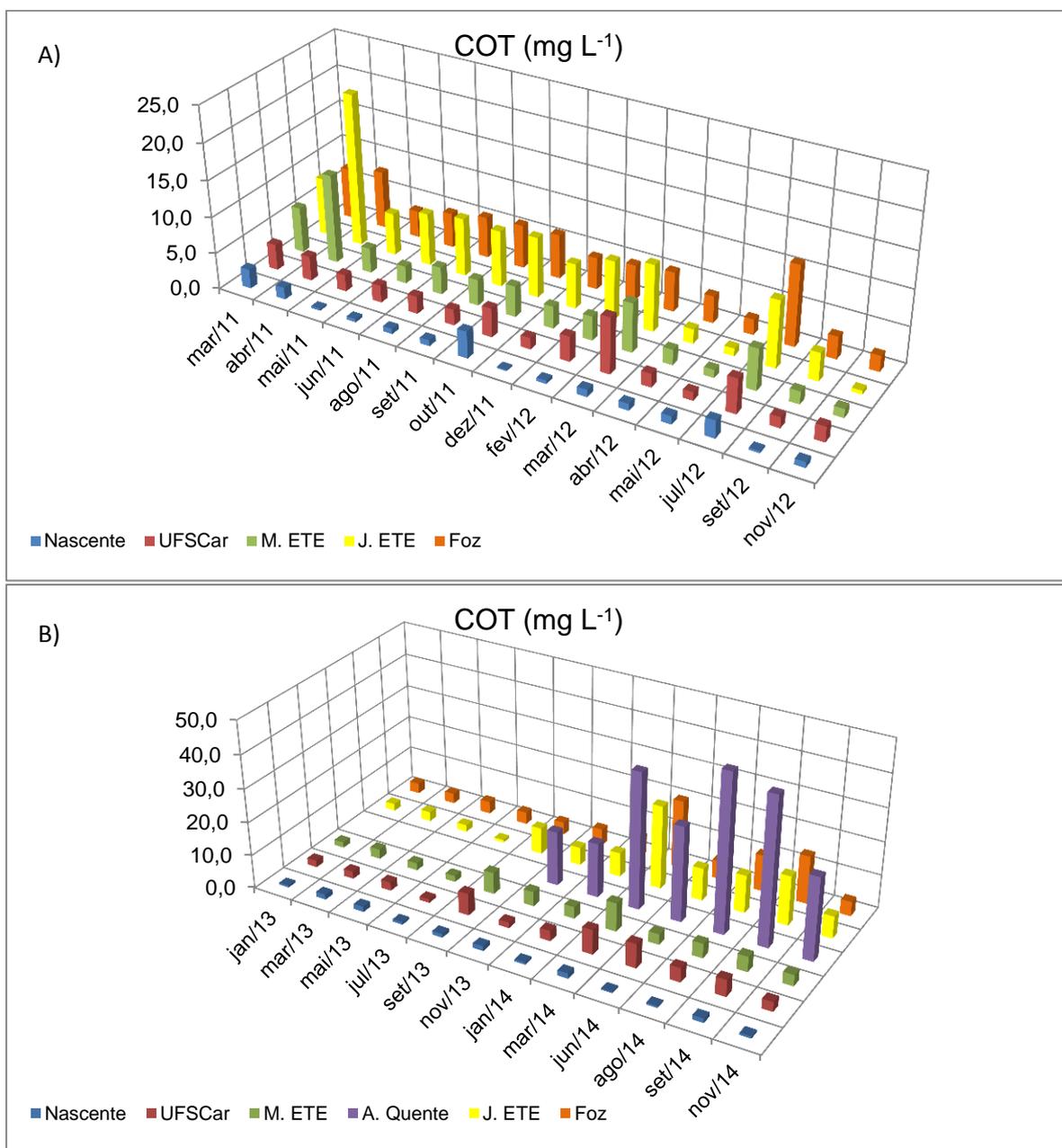


FIGURA 4.8: Valores das concentrações de carbono orgânico total obtidos no período A) de março de 2011 a novembro de 2012 e B) de janeiro de 2013 a novembro de 2014.

Na região próxima à nascente, nota-se que a concentração de carbono orgânico é extremamente baixa, podendo-se mesmo postular que as únicas fontes de carbono orgânico no local vêm da baixa taxa de degradação da matéria orgânica em geral, baixo porte de matéria orgânica autóctone e alóctone e contribuições de

excreção e lise celular da microbiota presente. Nas regiões da USFCar e a montante da ETE, tem-se um pequeno acréscimo nos valores, em grande parte devido ao escoamento superficial urbano e eventuais descargas pontuais de esgoto sanitário. Porém, como visto anteriormente, essas regiões apresentam valores elevados de OD, o que faz com que grande parte do carbono orgânico captado seja convertido por oxidação para espécies inorgânicas. Já, mais nas regiões do Córrego da Água Quente e à jusante da ETE ocorre, respectivamente, o aporte de esgoto bruto e esgoto tratado, fontes de altíssimas concentrações de carbono orgânico. Devido à rápida depleção das espécies oxidantes diante de tal carga orgânica, observam-se valores bastante elevados nestes pontos. Na região próxima à foz do rio, o efeito de diluição das espécies em solução e o incremento nas concentrações de OD, aliado à redução das atividades antropogênicas de alto impacto, leva a uma diminuição dos valores de COT neste ponto.

A relação entre o COT e a sazonalidade é bem evidente. Em períodos de estiagem, a vazão do rio é diminuída; entretanto, o aporte de material alóctone permanece basicamente constante ao longo do ano. Assim, há uma tendência de os valores mais elevados nas três primeiras regiões ocorrerem nas primeiras chuvas após o período de estiagem; como o aporte de COT nessas regiões é ditado pelo escoamento superficial urbano/rural e pequenas fontes pontuais de descarga de efluentes, as primeiras chuvas após a época de seca carregam uma grande quantidade de material particulado para o rio. Com o acréscimo do volume de chuvas, ocorre a diluição desse material presente; assim, os valores mais baixos tendem a ocorrer nos três primeiros meses do ano. Já nos pontos seguintes, o período de estiagem diminui a vazão do rio, mas o aporte de efluentes oriundos da ETE e do bairro Cidade Aracy permanece constante. Em síntese, observou-se que os valores máximos de COT ocorreram em períodos de longa estiagem, enquanto que valores mais baixos, nos períodos chuvosos do ano. Na **Tabela 4.6** encontram-se alguns valores de interesse dos resultados de COT.

TABELA 4.6: Número de determinações, valores máximos, mínimos, média (desvio padrão), coeficiente de variação e Teste de Tukey das determinações de carbono orgânico total.

Região de Coleta	Nº de determinações	Valor máximo (data) (mg L <sup>-1</sup> )	Valor mínimo (data) (mg L <sup>-1</sup> )	Média (DP) (mg L <sup>-1</sup> )	Coef. Var. (%)	Teste de Tukey
Nascente	27	3,68 (10/2011)	0,16 (12/2011)	1,10 (0,80)	73,08	a
UFSCar	27	7,71 (03/2012)	1,09 (7/2013)	3,35 (1,95)	58,23	a
M. ETE	27	12,25 (04/2011)	1,10 (05/2012)	4,00 (2,45)	61,35	ab
J.ETE	27	25,01 (03/2014)	0,52 (11/2013)	7,49 (5,69)	75,97	b
A. Quente	7	47,47 (08/2014)	16,24 (11/2013)	31,21 (13,07)	41,89	c
Foz	27	20,62 (03/2014)	2,13 (05/2012)	6,02 (4,07)	67,60	b
Geral	142	47,47	0,16	5,71 (7,54)	131,98	-

O coeficiente de variação para cada local de coleta foi relativamente elevado, mostrando que o COT apresenta oscilações de concentração ao longo do tempo. Já o coeficiente de variação global mostrou-se bastante elevado, o que corrobora a observação de que a variação espacial pode ser também perfeitamente notável.

A partir do Teste de Tukey, pode-se notar que os pares nascente-UFSCar, nascente-montante da ETE e UFSCar-montante da ETE não apresentam diferença significativa. Além destes, os dados de COT dos pares montante da ETE-jusante da ETE, montante da ETE-foz e jusante da ETE-foz também são estatisticamente equivalentes.

### 4.1.3 – Ortofosfato (Orto-P)

A **Figura 4.9** apresenta os resultados obtidos nas determinações de orto-P.

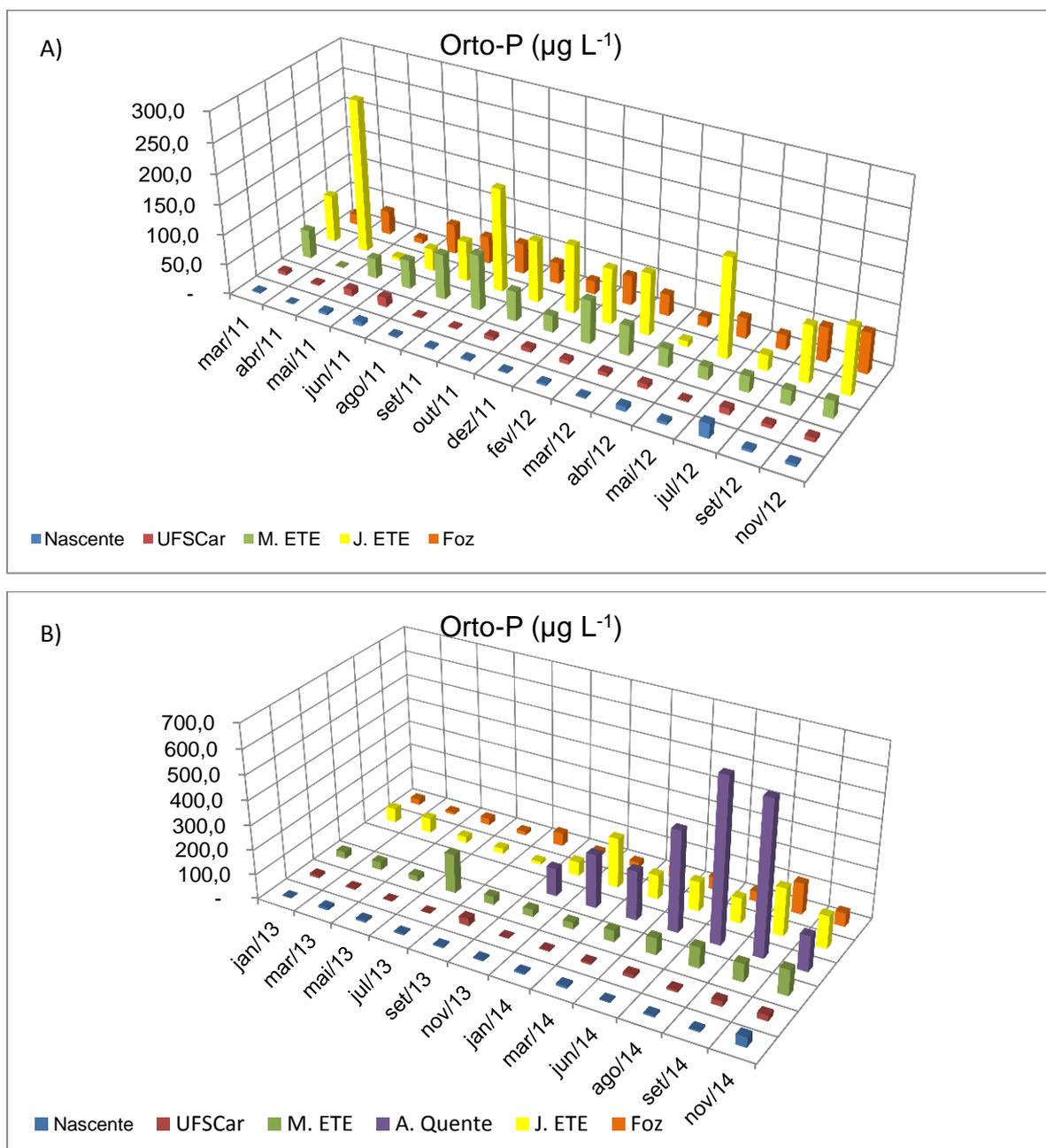


FIGURA 4.9: Valores das concentrações de ortofosfato obtidos no período A) de março de 2011 a novembro de 2012 e B) de janeiro de 2013 a novembro de 2014.

Como o esperado, as concentrações de orto-P na região próxima à nascente e na região da UFSCar são usualmente baixas, já que as principais fontes de orto-P provêm dos minerais presentes na bacia, do conteúdo celular de organismos

planctônicos e bentônicos e do escoamento superficial de possíveis derivados de fósforo utilizados em áreas de agricultura próximas. Ambas as regiões apresentam características de regiões pouco impactadas ao longo de todo o período de estudo. O incremento nesses valores é notado a partir do ponto a montante da ETE, onde, como pode ser genericamente postulado, os derivados de fósforo utilizados principalmente em sabões e detergentes chegam ao corpo aquático por escoamento superficial (e.g., JONGE, ELLIOT, ORIVE, 2002). Os valores mais elevados são observados nas regiões do Córrego da Água Quente e à jusante da ETE, devido ao aporte de esgotos sanitários não tratados e efluentes lançados pela estação. Na região da foz, observa-se uma tendência de recuperação do corpo hídrico, já que nessa região os únicos efeitos antrópicos sentidos pelo rio são o escoamento superficial rural.

A concentração de espécies de orto-P varia significativamente de região para região de acordo com o uso e ocupação da terra (CUNHA, BOTTINO, CALIJURI, 2010). O escoamento superficial tem um papel importante no aporte deste nutriente nas três primeiras regiões, sendo o de origem rural o maior responsável pelo Orto-P alóctone encontrado nos pontos de coleta próximos à nascente e na UFSCar. No ponto da UFSCar ainda há de se fazer a ressalva do aporte ocasional de esgoto proveniente de pontos próximos e/ou de vazamentos. Já na região a montante da ETE, o processo de urbanização às margens do rio e a canalização do mesmo fazem com que ele seja o receptor de grande parte de compostos provenientes de atividades humanas, tanto por escoamento superficial na área urbana; há também a possibilidade de contribuições por deposição atmosférica de material particulado. Já nas regiões mais impactadas, o Rio do Monjolinho adquire o papel de receptor de efluentes com altas concentrações de orto-P, cujas águas continuam sentindo os efeitos de tal descarga até a região próxima à foz, mesmo com o provável prevailecimento de atividades rurais menos impactantes que seriam característicos desta região.

Sazonalmente, as concentrações de orto-P variam principalmente em função do regime pluviométrico. Após longos períodos de estiagem, as primeiras precipitações basicamente “lavam” todo o material particulado presente no solo rural e urbano, além de carregar também particulado atmosférico. Assim, nas regiões cuja fração de fósforo na água é regida pelo escoamento superficial, há uma tendência de aumento nos valores deste nutriente principalmente entre os meses de setembro

a novembro. Porém, nas regiões onde a descarga de orto-P é pontual e praticamente constante, valores mais elevados são observados nos meses quando há o pico da estiagem, geralmente entre julho e agosto, quando a vazão do rio diminui significativamente. Em contrapartida, a partir da metade do período de chuvas (geralmente a partir do mês de janeiro), o efeito de escoamento superficial perde um pouco de força, e o efeito de diluição das cargas prevalece. Assim, em toda a extensão da região de estudo, tende-se a encontrar valores mais baixos de orto-P nos três primeiros meses do ano.

Na **Tabela 4.7** encontram-se alguns valores de interesse nas determinações de orto-P.

TABELA 4.7: Número de determinações, valores máximos, mínimos, média (desvio padrão), coeficiente de variação e Teste de Tukey das determinações de ortofosfato.

Região de Coleta	Nº de determinações	Valor máximo (data) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Valor mínimo (data) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Média (DV) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Coef. Var. (%)	Teste de Tukey
<b>Nascente</b>	27	40,33 (11/2014)	<LD	7,09 (7,98)	112,54	a
<b>UFSCar</b>	27	28,94 (09/2013)	<LD	8,67 (6,91)	79,63	a
<b>M. ETE</b>	27	157,94 (07/2013)	<LD	49,37 (32,97)	66,78	ab
<b>J.ETE</b>	27	256,40 (04/2011)	4,91 (05/2011)	93,22 (63,98)	68,64	b
<b>A. Quente</b>	7	660,24 (08/2014)	112,97 (11/2013)	337,00 (227,54)	227,54	c
<b>Foz</b>	27	125,85 (09/2014)	8,79 (05/2011)	38,47 (23,66)	23,66	a
<b>Geral</b>	<b>142</b>	<b>660,24</b>	<b>&lt;LD</b>	<b>54,04</b> <b>(91,75)</b>	<b>169,79</b>	<b>-</b>

Nota-se que os valores em cada região apresentam um coeficiente de variação elevado. Nas regiões próximas à nascente e na UFSCar, esse dado é explicado pela tendência a valores mais baixos; concentrações um pouco mais elevadas têm um grande peso na amostragem final, aumentando o coeficiente. Na região do Córrego da Água Quente ocorre o oposto: com a tendência da ocorrência de concentrações elevadas, o peso de amostras com baixa concentração sobre o

universo amostral aumenta. O teste de Tukey permite afirmar que as concentrações de orto-P na região do Córrego da Água Quente são tão elevadas que não são estatisticamente iguais a nenhum outro ponto de coleta. Os dados referentes á nascente, UFSCar, montante da ETE e foz não apresentam diferença estatística, tal qual as concentrações das regiões a montante e jusante da ETE.

#### 4.1.4 – Fósforo Total (P-Total)

A Figura 4.10 apresenta os dados referentes às determinações de P-Total em águas superficiais.

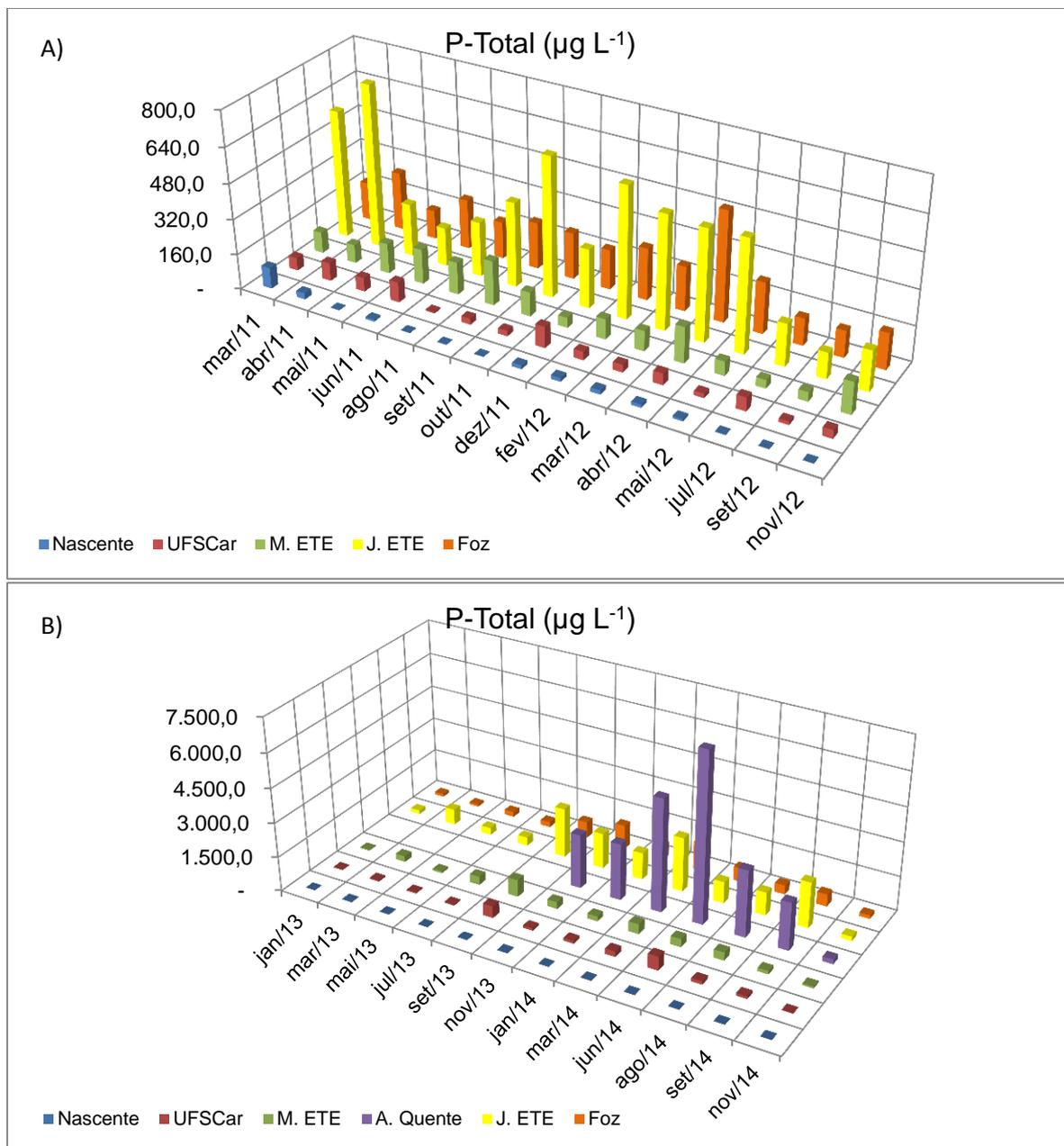


FIGURA 4.10: Valores das concentrações de fósforo total obtidos no período A) de março de 2011 a novembro de 2012 e B) de janeiro de 2013 a novembro de 2014.

Como é possível notar na Figura 4.10, os valores de P-Total são superiores aos valores de orto-P, já que levam em conta todas as formas de fósforo na solução. Porém, as tendências observadas nos valores são praticamente as mesmas quando comparadas aos valores de orto-P. Novamente notam-se concentrações baixas na

região próxima à nascente que se caracteriza por baixo impacto antrópico. As concentrações na região da UFSCar diferem levemente do padrão encontrado na análise explicada anteriormente, apresentando um perfil de concentração ao longo do tempo mais semelhante à região a montante da ETE do que com a nascente. Isso é um indício da presença de espécies fosfatas orgânicas, presentes principalmente no esgoto doméstico e industrial. Os valores a montante da ETE também se devem principalmente aos efeitos de escoamento superficial urbano e às descargas pontuais de efluentes. Já nas regiões do Córrego da Água Quente e à jusante da ETE, os valores são notoriamente superiores, devido ao já citado lançamento de esgotos sanitários não tratados e tratados no corpo hídrico. Na região próxima à foz, há uma tendência de diminuição nas concentrações por efeito de diluição. Tal como o orto-P pode-se postular que a distribuição espacial de P-Total está altamente correlacionada com a ocupação e uso da terra.

A variação temporal das concentrações também está intimamente ligada ao regime pluviométrico. Novamente notam-se concentrações mais elevadas nos meses de setembro e novembro, principalmente nas regiões próximas à nascente, na UFSCar e a montante da ETE, quando as primeiras chuvas após o período de seca carregam para o rio todo o material particulado acumulado. Nos pontos do Córrego da Água Quente, a jusante da ETE e próximo à foz, esse efeito não é tão notado, já que o P-Total que entra no corpo aquático por escoamento superficial possuem baixo teor diante da concentração contida na descarga de efluentes. Nesses locais, a tendência de valores mais elevados ocorre nos meses de julho e agosto, ápice do período de estiagem. Os valores mínimos geralmente são observados nos períodos de janeiro a abril, quando o aumento na vazão do rio causado pelas chuvas ocasiona a diluição das espécies presentes. Uma exceção é a coleta realizada no mês de setembro de 2013, em um dia de intensa chuva. A vazão e a força das águas aumentaram muito nesse dia, o que ocasionou o carreamento e a ressuspensão de grande quantidade de sedimento, fator que pode ter levado a valores mais elevados nessa data.

A **Tabela 4.8** apresenta mais alguns valores estatísticos das análises de p-Total.

TABELA 4.8: Número de determinações, valores máximos, mínimos, média (desvio padrão), coeficiente de variação e Teste de Tukey das determinações de fósforo total.

Região de Coleta	Nº de determinações	Valor máximo (data) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Valor mínimo (data) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Média (DP) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Coef. Var. (%)	Teste de Tukey
Nascente	27	96,37 (03/2011)	<LD	13,48 (18,76)	139,45	a
UFSCar	27	606,39 (06/2014)	6,54 (08/2011)	102,82 (142,69)	138,72	ad
M. ETE	27	748,30 (09/2013)	38,52 (07/2012)	185,90 (159,42)	85,76	ad
J.ETE	27	2366,60 (03/2014)	117,91 (09/2012)	698,41 (635,14)	90,94	b
A. Quente	7	7393,46 (06/2014)	201,03 (11/2014)	3188,25 (2316,05)	72,64	c
Foz	27	1228,82 (03/2014)	97,76 (03/2013)	338,24 (287,75)	80,07	d
Geral	142	7393,46	<LD	411,74 (885,62)	215,09	-

Os coeficientes de variação dos valores nos locais de coleta são mais uma evidência de como as concentrações de P-Total variam ao longo do tempo, principalmente nas regiões menos impactadas. O valor do coeficiente de variação global também é um indicativo das diferenças de concentrações nas regiões analisadas.

Apenas os dados referentes aos pontos a jusante da ETE e do Córrego da Água Quente apresentam diferença significativa quando comparados aos outros pontos de coleta. Os pontos nascente, UFSCar e montante da ETE não apresentam diferença significativa, tal como os pontos UFSCar, montante da ETE e foz.

#### 4.1.5 – Série Nitrogenada ( $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ )

A sequência das **Figuras 4.11 a 4.13** apresentam, respectivamente, os valores obtidos nas determinações de amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). Por se tratarem de espécies químicas extremamente associadas e em um estado constante de conversão entre si, serão aqui discutidas em conjunto.

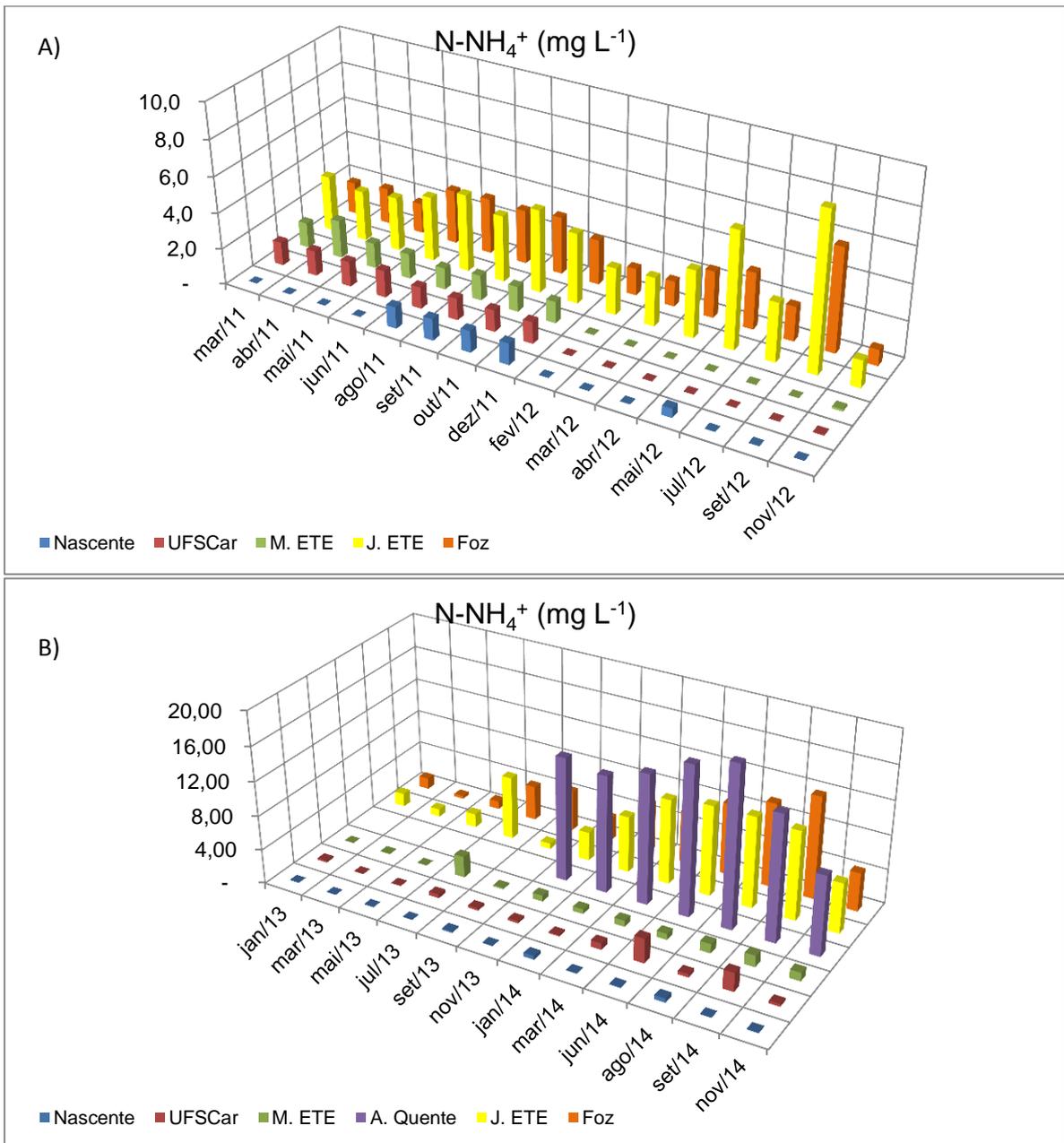


FIGURA 4.11: Valores das concentrações de nitrogênio na forma de amônio obtidos no período A) de março de 2011 a novembro de 2012 e B) de janeiro de 2013 a novembro de 2014.

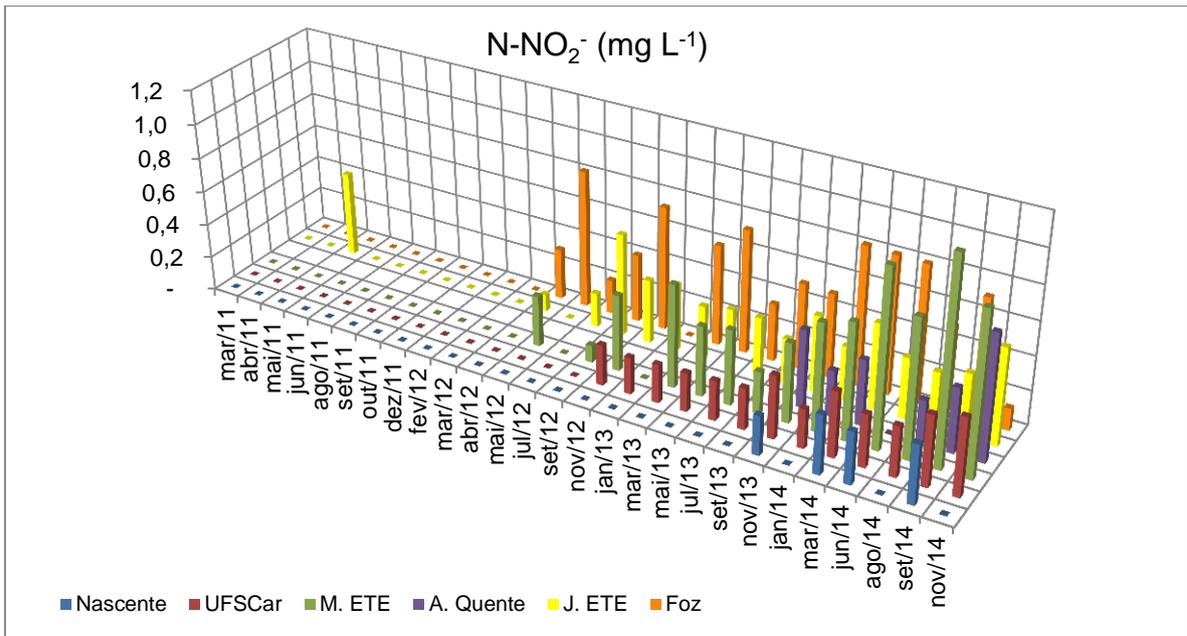


FIGURA 4.12: Valores das concentrações de nitrogênio na forma de nitrito obtidos no período A) de março de 2011 a novembro de 2014.

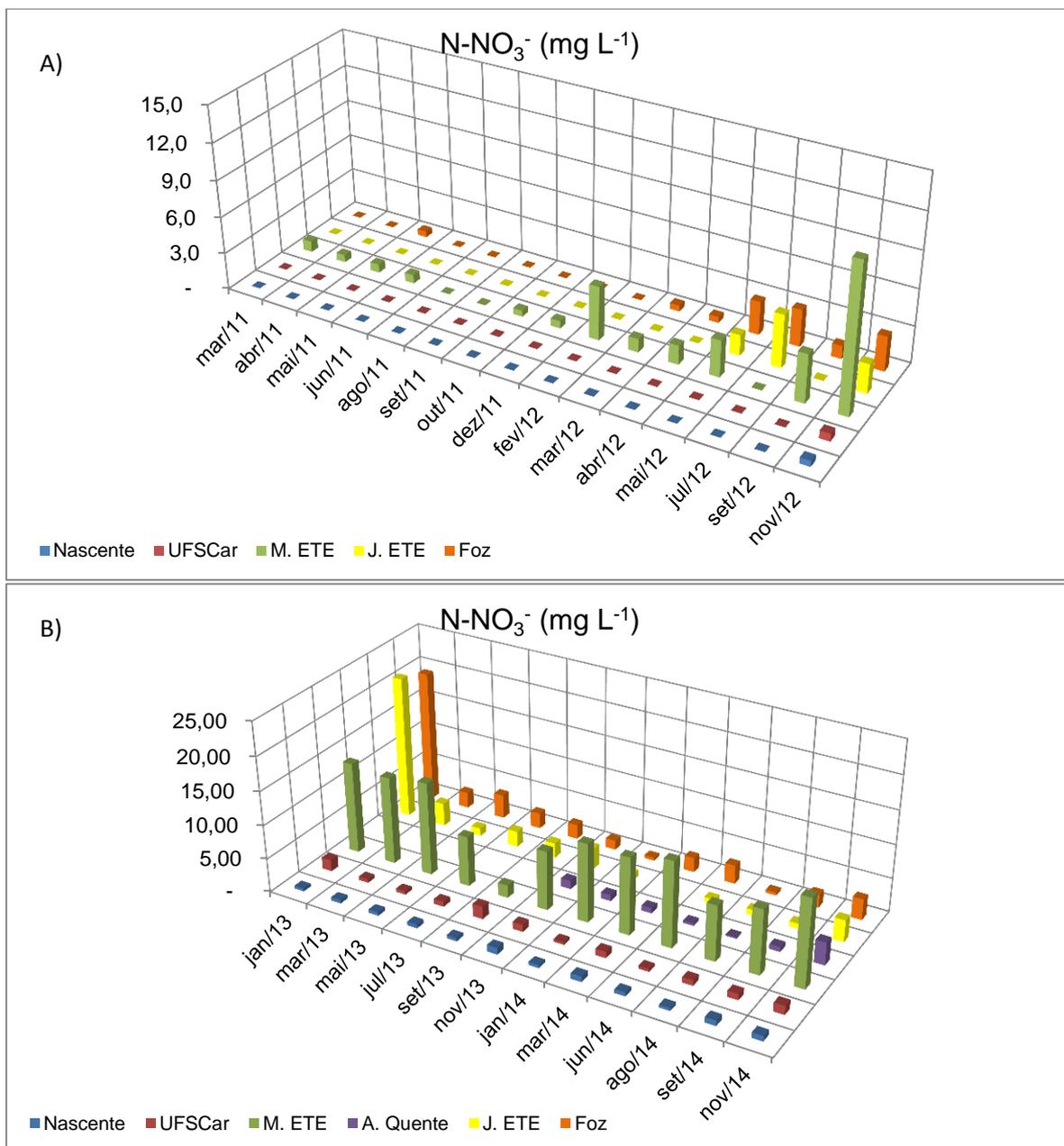


FIGURA 4.13: Valores das concentrações de nitrogênio na forma de nitrato obtidos no período A) de março de 2011 a novembro de 2012 e B) de janeiro de 2013 a novembro de 2014.

Os valores de concentração de amônio, nitrito e nitrato são bastante baixos na região próxima a nascente. As espécies  $N-NH_4^+$  detectadas podem ser oriundas da criação de gado em uma região próxima e escoamento superficial de resíduos de excreção, bem como atividade biológica local. A presença de  $N-NO_3^-$  pode ter como origem a nitrificação das espécies nitrogenadas em solução (devido à abundância de OD na região) e o escoamento superficial de compostos nitrogenados utilizados em lavouras próximas. Já o  $N-NO_2^-$ , por se tratar de uma espécie pouco estável (apenas

estável em uma estreita faixa de potencial redox) e intermediária às conversões entre  $\text{N-NH}_4^+$  e  $\text{N-NO}_3^-$ , foram detectados em baixos valores de maneira aleatória.

Na região da UFSCar, as concentrações de  $\text{N-NH}_4^+$  permaneceram baixas, enquanto que as concentrações de  $\text{N-NO}_3^-$  e  $\text{N-NO}_2^-$  apresentam valores mais elevados em comparação ao ponto anterior. Isso é um indício de que grande parte do  $\text{NH}_4^+$  disposto na região termina por ser oxidado a  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  através do processo de nitrificação devido às relativamente altas concentrações de OD na região. Para corroborar essa hipótese, o mês de junho de 2014 apresentou a maior concentração de  $\text{N-NH}_4^+$  em solução, mês em que também se observaram valores mais baixos na concentração de OD. Já a concentração de  $\text{N-NO}_3^-$  no mesmo mês manteve-se aproximadamente na média ( $0,43 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Na região à montante da ETE é possível notar os valores mais elevados de concentração de  $\text{N-NO}_3^-$  e  $\text{N-NO}_2^-$ , enquanto que os valores de  $\text{N-NH}_4^+$  em alguns pontos são menores do que na região da UFSCar. Isso se deve ao fato de esse trecho do rio apresentar os mais altos níveis médios de OD de todos os trechos avaliados, favorecendo a oxidação de grande parte das espécies nitrogenadas em  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ .

Já nas regiões de coleta do Córrego da Água Quente e à jusante da ETE, observa-se uma inversão nas tendências de concentração das espécies  $\text{N-NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ . Nessas regiões, o aporte de material alóctone é muito elevado, aumento a biomassa e praticamente esgotando o estoque de OD. Com isso, o  $\text{NO}_3^-$  passa a ser consumido nos processos redox do meio como agente receptor de elétrons, aumentando a formação de formas reduzidas como o  $\text{NH}_4^+$ . Além disso, há que se considerar que a ETE de São Carlos trabalha em regime anaeróbico, o que favorece ainda mais a formação de  $\text{NH}_4^+$ .

Na região próxima à foz do rio, as concentrações de  $\text{N-NH}_4^+$  continuam elevadas mesmo com o aumento nas taxas de OD. O processo de oxidação dos íons  $\text{NH}_4^+$  para  $\text{NO}_3^-$  consomem uma grande quantidade de oxigênio e podem não estar ocorrendo de maneira completa, justificando as altas concentrações do intermediário  $\text{NO}_2^-$  neste ponto.

Com exceção do  $\text{N-NO}_2^-$ , a distribuição sazonal de  $\text{N-NH}_4^+$  e  $\text{N-NO}_3^-$  nos pontos de amostragem mostraram uma tendência bem definida: as regiões cuja captação dessas espécies se deve ao escoamento superficial, apresentam valores de concentração mais elevados nos primeiros meses do período de chuvas; as

regiões cuja captação é dependente do aporte pontual de efluentes apresentam valores de concentração mais elevados em meses de seca.

A **Tabela 4.9** apresenta alguns dados de interesse sobre a determinação da série nitrogenada.

TABELA 4.9: Número de determinações, valores máximos, mínimos, média (desvio padrão), coeficiente de variação e Teste de Tukey das determinações de série nitrogenada.

	Região de Coleta	Nº de determinações	Valor máximo (data) (mg L <sup>-1</sup> )	Valor mínimo (data) (mg L <sup>-1</sup> )	Média (DP) (mg L <sup>-1</sup> )	Coef. Var. (%)	Teste de Tukey
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	Nascente	27	1,20 (08 a 12/2011)	<LD	0,25 (0,43)	170,32	a
	UFSCar	27	2,86 (06/2014)	<LD	0,68 (0,77)	112,60	a
	M. ETE	27	2,47 (07/2013)	<LD	0,76 (0,72)	95,20	a
	J.ETE	27	10,66 (08/2014)	0,67 (09/2013)	4,72 (3,08)	65,30	b
	A. Quente	7	18,82 (08/2014)	9,29 (11/2014)	14,77 (3,03)	20,53	c
	Foz	27	12,00 (09/2014)	0,34 (03/2013)	3,64 (2,82)	77,45	b
	<b>Geral</b>	<b>142</b>	<b>18,82</b>	<b>&lt;LD</b>	<b>2,64 (3,83)</b>	<b>145,27</b>	<b>-</b>
<b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	Nascente	27	0,35 (03/2014)	<LD	0,05 (0,11)	247,76	a
	UFSCar	27	0,45 (11/2014)	<LD	0,14 (0,16)	113,00	abc
	M. ETE	27	1,19 (09/2014)	<LD	0,31 (0,38)	121,80	b
	J.ETE	27	0,60 (09/2012)	<LD	0,23 (0,21)	88,96	abc
	A. Quente	7	0,74 (11/2014)	<LD	0,35 (0,22)	63,24	abc
	Foz	27	0,82 (01/2014)	<LD	0,33 (0,33)	99,97	c
	<b>Geral</b>	<b>142</b>	<b>1,19</b>	<b>&lt;LD</b>	<b>0,22 (0,27)</b>	<b>125,04</b>	<b>-</b>

<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	Nascente	27	0,97 (11/2013)	<LD	0,29 (0,33)	113,55	a
	UFSCar	27	1,88 (09/2013)	<LD	0,44 (0,57)	128,96	a
	M. ETE	27	13,75 (11/2014)	<LD	5,74 (5,33)	92,85	b
	J.ETE	27	21,13 (01/2013)	<LD	1,83 (4,07)	222,66	a
	A. Quente	7	3,34 (11/2014)	0,21 (08/2014)	1,08 (1,05)	97,21	a
	Foz	27	19,45 (01/2013)	<LD	1,97 (4,07)	187,78	a
	<b>Geral</b>	<b>142</b>	<b>21,13</b>	<b>0,21</b>	<b>2,01</b> <b>(3,83)</b>	<b>191,08</b>	<b>-</b>

Algumas determinações anteriores às realizadas nesse trabalho foram feitas usando um sistema FIA (do inglês: Flow Injection Analysis). Como já explicitado, essa técnica apresenta uma sensibilidade um pouco menor para concentrações mais baixas de analito; por isso, em muitos pontos a concentração encontra-se abaixo do limite de detecção de 0,5 mg L<sup>-1</sup>. Decorrente disto nota-se um grande coeficiente de variação principalmente nos valores de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> nos pontos amostrais menos impactados.

Avaliando o Teste de Tukey para os dados de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, pode-se observar que os três primeiros pontos não apresentam diferença significativa, tal qual os pontos a jusante da ETE e foz. Novamente os valores elevados referentes ao ponto do Córrego da Água Quente apresentam diferença significativa em relação a todos os outros. Considerando os dados de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, nota-se que a falta de um “padrão” de distribuição dos dados reflete no teste de Tukey, em que há uma grande gama de valores equivalentes. O mesmo não pode ser dito com relação às concentrações de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, sendo possível notar que a alta concentração de nitrato na região a montante da ETE tornou esse ponto significativamente diferente de todos os outros.

#### 4.1.6 – Nitrogênio Total (N-Total)

A **Figura 4.14** apresenta os valores de concentração de N-Total ao longo do período de estudo.

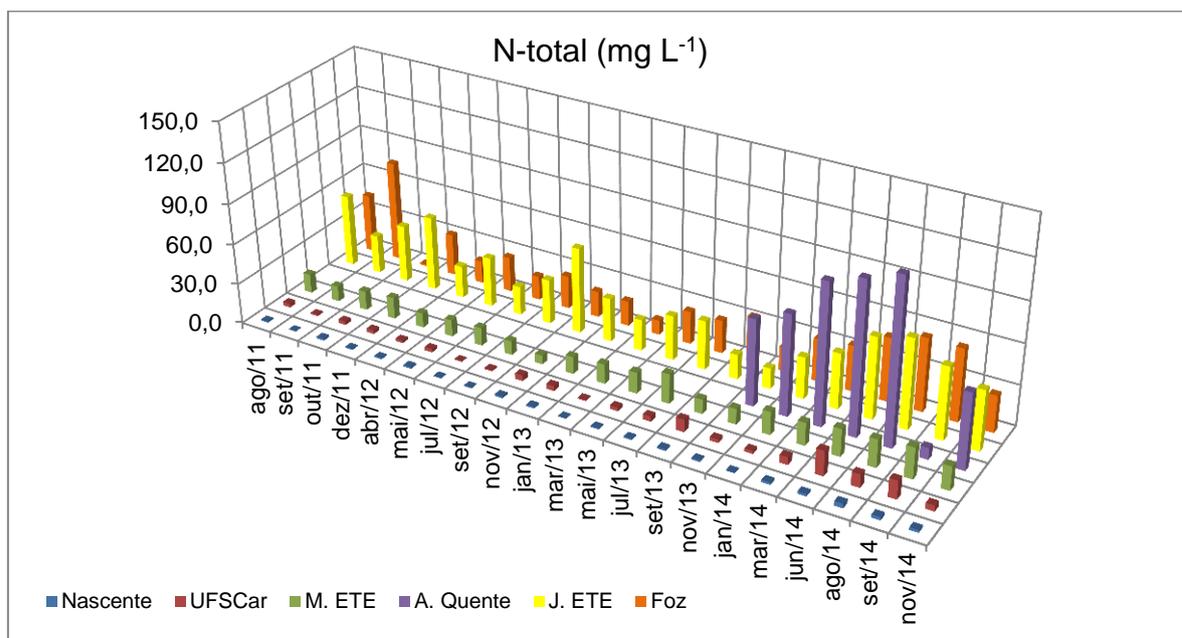


FIGURA 4.14: Valores das concentrações de nitrogênio total obtidos no período de agosto de 2011 a novembro de 2014.

As determinações de N-Total mostraram valores baixos na região próxima à nascente, devido a baixa ação antrópica já discutida anteriormente. Os valores na região da UFSCar também se mostraram pouco elevados até o período de março de 2014, quando o baixo volume de chuvas no período levou ao aumento no teor de N-Total no meio. Na região a montante da ETE, o aumento nos valores de concentração tem como principal responsável o escoamento superficial urbano, já que em uma grande extensão desse trecho o rio encontra-se canalizado e suscetível à captação de nutrientes dessa forma. Nos pontos de coleta do Córrego da Água Quente e à jusante da ETE, o aporte de esgotos sanitários não tratados no primeiro e tratados no segundo, eleva significativamente os valores de concentração de N-Total no Rio do Monjolinho. Na região da foz observa-se uma tendência de atenuação desse impacto causado, ainda que os valores obtidos sejam altos.

Ao observar a variação sazonal dos valores de concentração de N-Total, pode-se notar que o efeito das primeiras chuvas após os períodos de seca não apresentam um efeito tão grande sobre o efeito do escoamento superficial. Analisando os dados da **Tabela 4.10**, nota-se que, a grande parte dos valores mínimos, foi observada nos meses de setembro e novembro, períodos em que se obteve valores elevados na concentração de outros nutrientes em regiões cuja captação se dá principalmente por escoamento superficial. Nesse caso, em todas as regiões estudadas os valores máximos foram encontrados em meses com baixo índice pluviométrico, em contrapartida aos valores mínimos que foram obtidos em meses com maior índice de chuvas.

TABELA 4.10: Número de determinações, valores máximos, mínimos, desvio padrão e coeficiente de variação das determinações de nitrogênio total.

Região de Coleta	Nº de determinações	Valor máximo (data) (mg L <sup>-1</sup> )	Valor mínimo (data) (mg L <sup>-1</sup> )	Média (DP) (mg L <sup>-1</sup> )	Coef. Var. (%)	Teste de Tukey
<b>Nascente</b>	21	3,26 (08/2014)	0,32 (09/2011)	1,23 (0,70)	57,14	a
<b>UFSCar</b>	21	18,44 (06/2014)	0,50 (07/2012)	4,61 (4,55)	98,60	a
<b>M. ETE</b>	21	22,98 (09/2014)	6,69 (11/2012)	14,88 (4,23)	28,45	b
<b>J.ETE</b>	21	66,75 (08/2014)	15,36 (11/2013)	38,79 (15,23)	39,27	c
<b>A. Quente</b>	7	122,28 (08/2014)	8,47 (11/2014)	77,74 (39,57)	51,03	d
<b>Foz</b>	21	74,79 (09/2011)	1,24 (10/2011)	30,15 (16,89)	56,02	c
<b>Geral</b>	<b>112</b>	<b>122,28</b>	<b>0,32</b>	<b>21,66</b> <b>(24,36)</b>	<b>112,50</b>	-

O coeficiente de variação dos resultados obtidos demonstrou valores mais baixos principalmente na região a montante da ETE. O valor mais elevado na região da UFSCar deve-se principalmente aos valores de N-Total obtidos nas coletas de março a setembro de 2014 que se sobressaíram sobre as demais coletas. Globalmente, o coeficiente de variação obtido mostra que os valores de modo geral não apresentam grande semelhança entre si.

De acordo com o Teste de Tukey, os pontos amostrais nascente e UFSCar não apresentam diferença significativa, tal como foz e jusante da ETE. As concentrações nos pontos a montante da ETE e do Córrego da Água Quente são estatisticamente diferentes de todos os outros.

No **apêndice C** encontram-se as matrizes com os valores obtidos ao longo do estudo.

Com a intenção de tornar a comparação entre os dados da estação seca (entre os meses de abril a setembro) e chuvosa (de outubro a março) algo menos qualitativo, dependendo apenas da visualização dos gráficos mostrados anteriormente, calculou-se o coeficiente de correlação de Pearson entre a concentração dos nutrientes estudados e o índice pluviométrico. Porém, em nenhum dos casos foi possível obter um valor superior a 0,3, indicando que o índice de chuvas e a concentração de nutrientes, por si só, não apresentam uma correlação apreciável.

Porém, na **Tabela 4.11**, são apresentados os valores médios de concentração das espécies químicas estudadas nos períodos chuvosos e secos.

Tabela 4.11: Valores médios de concentração de nutrientes durante as estações secas e chuvosas ao longo de todo o estudo.

Nutriente	Estação Chuvosa						Estação Seca					
	Região de Coleta*						Região de Coleta*					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
<b>Orto-P</b>	7.68	7.94	47.76	167.92	101.72	31.30	6.51	9.33	52.69	562.43	87.14	42.51
<b>P-total</b>	19.94	71.86	159.88	2485.91	743.44	369.68	8.32	127.58	206.72	4124.70	662.38	313.08
<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	0.26	0.46	0.60	13.11	3.89	2.67	0.25	0.86	0.88	16.99	5.39	4.41
<b>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0.38	0.55	7.58	1.56	2.94	2.68	0.22	0.35	4.27	0.44	0.94	1.40
<b>N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	0.05	0.18	0.31	0.46	0.24	0.30	0.04	0.11	0.30	0.21	0.23	0.35
<b>N-Total</b>	1.21	3.26	14.14	74.79	38.76	21.27	1.25	5.62	15.43	81.2	38.81	36.81
<b>COT</b>	1.27	3.47	4.11	24.52	7.47	6.02	0.96	3.24	3.91	40.12	7.51	6.02

\*1 = Nascente; 2 = USCar; 3 = Montante da ETE; 4 = Córrego da Água Quente; 5= Jusante da ETE; 6 = Foz.

De antemão nota-se uma tendência de valores mais elevados na estação seca em relação à estação chuvosa (com exceção da região da nascente). Comparando os dados obtidos por ANOVA ( $P < 0,05$ ), obtém-se que todos os valores obtidos são significativamente diferentes. Isso reforça a hipótese de que o regime de chuvas influencia na variação temporal dos dados obtidos: com a diminuição do

volume de água do rio com a ausência de chuvas e manutenção do aporte de substâncias alóctones, tende-se a valores mais elevados de nutrientes. Já nas estações chuvosas, tem-se um efeito de diluição das espécies em solução devido ao aumento do volume de água do corpo aquático. Esse comportamento não é observado na região próxima à nascente por se tratar de um ambiente com características muito próximas ao de um corpo hídrico não impactado por ações antrópicas. As precipitações acabam por escoar para o corpo hídrico todas as espécies químicas e matéria orgânica presentes no solo, levando a valores de concentração ligeiramente superiores aos encontrados nas estações secas.

Qualitativamente e de modo geral, pode-se dizer que os valores de concentração de nutrientes obtidos ao longo do Rio do Monjolinho obedecem um modelo como o proposto na **Figura 4.15**

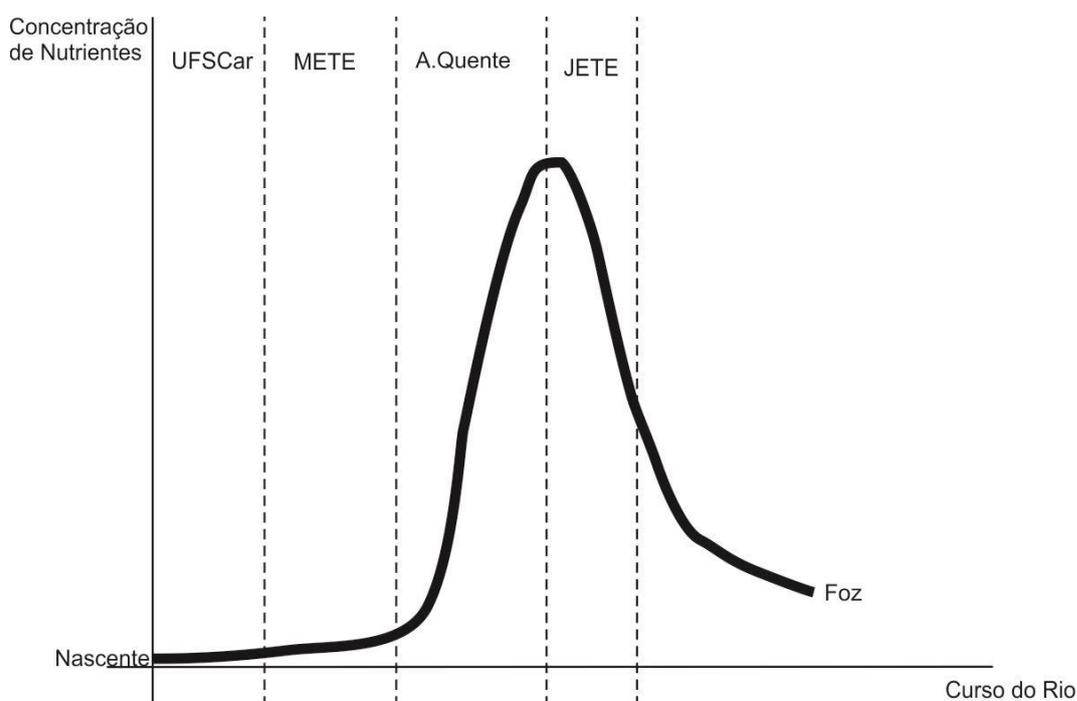


FIGURA 4.15: Modelo descritivo qualitativo da distribuição espacial de nutrientes ao longo do curso do Rio do Monjolinho

Nota-se que os valores de concentração tendem a crescer de maneira mais cadenciada nas três primeiras regiões de coleta, onde há o predomínio de efeitos de escoamento superficial urbano/rural. A partir da região do Córrego da Água Quente, esse perfil muda drasticamente e os valores encontrados tendem a serem extremamente elevados devido ao descarte de efluentes não tratados em águas e

confluem para o Rio do Monjolinho. A partir da região da ETE, tem-se um início de diminuição desses valores, devido à influência “menos agressiva” do aporte de esgoto tratado pela estação. Após essa região, rumo á foz do rio, a diminuição das atividades urbanas e o deságue dos afluentes Córrego da Serra, do Palmeiral e Cancã causam um efeito de diluição das espécies aportadas, justificando a tendência ligeiramente mais pronunciada a valores mais baixos.

## 4.2 – Sedimento

### 4.2.1 – Fósforo Total e Ferro Total em Sedimento ( $P\text{-Total}_{(sed)}$ e $Fe\text{-Total}_{(sed)}$ )

A **Figura 4.16** exibe os valores obtidos nas determinações de  $P\text{-Total}_{(sed)}$  para as coletas realizadas ao longo desse trabalho.

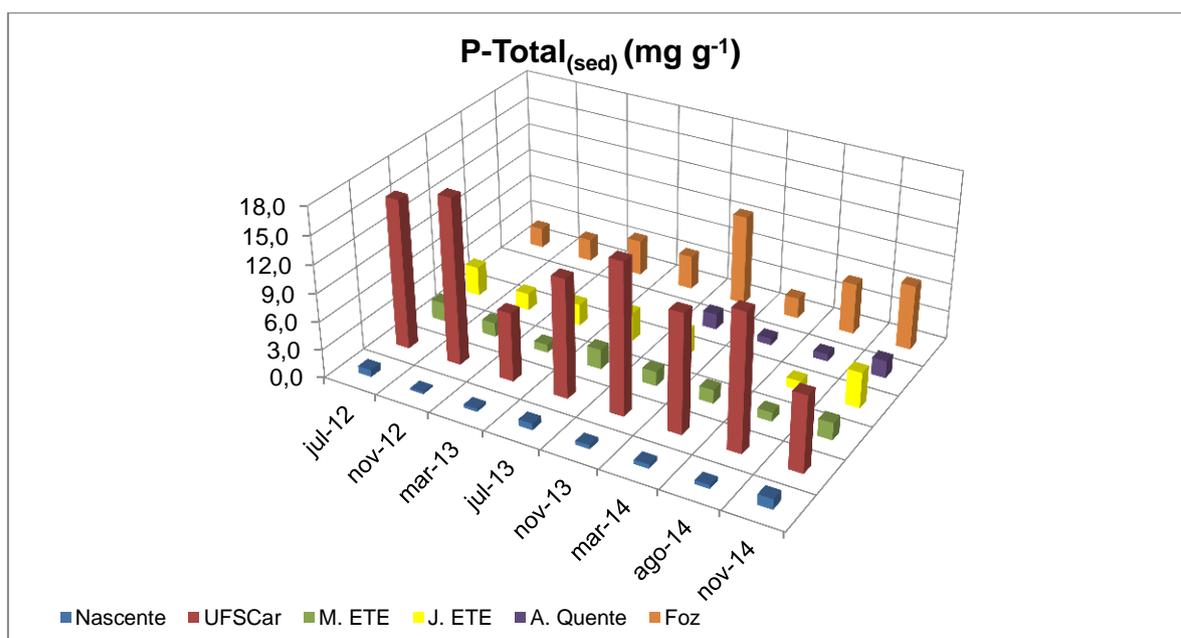


FIGURA 4.16: Valores das concentrações de fósforo total em sedimento obtidos no período de agosto de 2011 a novembro de 2014.

Para avaliar melhor as interações entre  $P\text{-Total}_{(sed)}$  e o sedimento, realizou-se a determinação de  $Fe\text{-Total}_{(sed)}$  e uma coleta escolhida aleatoriamente (coleta de 03/2014). Os dados são mostrados na **Tabela 4.11**.

TABELA 4.12: Valores das concentrações de Fe-Total<sub>(sed)</sub> nas amostras coletadas em março de 2014.

Ponto de Coleta	Concentração de Fe (mg g <sup>-1</sup> )	Desvio padrão (mg g <sup>-1</sup> )
Nascente	46,39	1,11
UFSCar	199,84	25,56
M.ETE	79,17	7,69
J.ETE	50,59	1,56
A. Quente	31,58	5,35
Foz	63,95	5,18

O ferro tem um papel crucial no ciclo do fósforo, principalmente se tratando de sua mobilidade na interface sedimento-coluna d'água. Observando a Figura 4.15, nota-se que a concentração desse elemento nos sedimentos do Rio do Monjolinho tende a ser manter baixa, exceto na região da UFSCar. Comparando os valores da figura com a tabela anterior, nota-se que o sedimento amostrado na região do segundo ponto de coleta apresenta altas concentrações de P-Total<sub>(sed)</sub> e Fe-Total<sub>(sed)</sub>. Isso indica a possibilidade de duas hipóteses: primeira, de que a maior parte do fósforo despejado na região da UFSCar é captada pelo sedimento (JENSEN *et al*, 1992) ou segunda, a amostra obtida na região corresponde a frações de solo erodido às margens do rio nesse trecho. Na região a montante da ETE, apesar da alta concentração de ferro total, não há uma concentração de P-Total tão elevada. Já nas regiões do Córrego da Água Quente e à jusante da ETE, as condições com pouco OD na coluna d'água podem ser refletidas no sedimento, fazendo com que esse permaneça no estado de oxidação 2+ e não precipite o fósforo em solução (SØNDERGAARD, JENSEN, JAPPENSEN, 2003). As concentrações elevadas de ferro e fósforo em sedimento e os valores mais elevados de OD na coluna d'água na região da foz criam o cenário propício para a captação das espécies fosfatas pelos complexos ferrosos.

#### 4.2.2 – Carbono e Nitrogênio Totais em Sedimento ( $C\text{-Total}_{(sed)}$ e $N\text{-Total}_{(sed)}$ )

A Figura 4.17 apresenta os dados relativos às determinações de  $C\text{-Total}_{(sed)}$ .

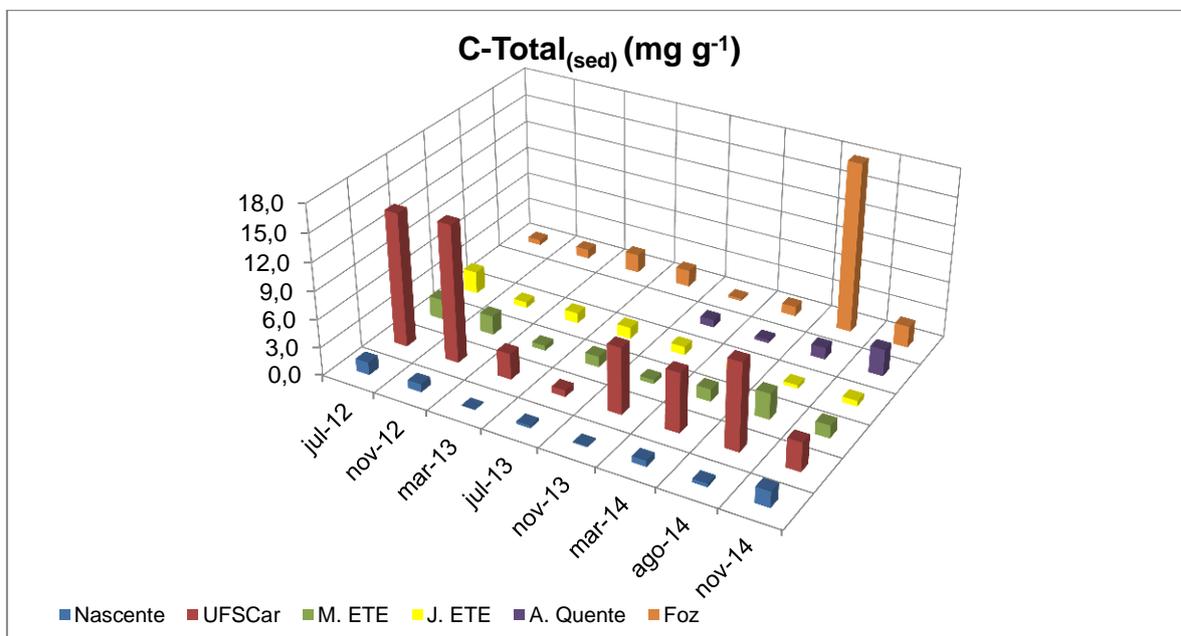


FIGURA 4.17: Valores das concentrações de carbono total em sedimento obtidos no período de agosto de 2011 a novembro de 2014.

Apenas no ponto da foz em agosto de 2014 foi possível quantificar  $N\text{-Total}_{(sed)}$ , com uma concentração de  $1,77 \text{ mg g}^{-1}$ .

De acordo com CAMPAGNA (2005) e FRACÁCIO (2006), o sedimento da bacia do Rio do Monjolinho caracteriza-se por ser predominantemente arenoso, com porcentagem bastante baixa de frações argilosas, sendo que apenas a região da UFSCar apresenta frações apreciáveis desta última; por isso, o sedimento do Rio do Monjolinho apresenta uma menor capacidade de captar e precipitar as espécies em solução. Possivelmente, as porcentagens mais elevadas na região da UFSCar devem-se às características levemente argilosas dos sedimentos, enquanto que os valores mais baixos indicam que grande parte do  $C\text{-Total}_{(sed)}$  nos demais pontos é de origem mineral, agregado ao sedimento arenoso.

Porém, um dos pontos amostrais apresenta um valor completamente discrepante dos outros. O dado referente à coleta da foz em agosto de 2014 apresenta uma porcentagem de carbono acima de todas as outras. Esse também foi

o único ponto a apresentar uma fração quantificável de N-Total<sub>(sed)</sub>, indicando a presença de grande quantidade de matéria orgânica na amostra.

### 4.3 – Determinação da Razão de Redfield

Com o intuito de determinar qual o nutriente limitante à produtividade primária, bem como poder-se inferir descritivamente o grau de impacto antrópico ao longo do Rio Monjolinho, realizou-se o cálculo de valores da Razão de Redfield. O cálculo foi realizado através da **Equação 4.1** e os resultados são mostrados na **Figura 4.18**.

$$\text{Razão de Redfield} = \frac{[\text{Nitrogênio}_{(\text{inorgânico})}](\text{mgL}^{-1})}{[\text{Fósforo}_{(\text{inorgânico})}](\text{mgL}^{-1})} \times 1,88 \quad \text{Equação 4.1}$$

Sendo [Nitrogênio<sub>(inorgânico)</sub>] a média das somas das concentrações de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (encontradas no apêndice C, Tabelas C9, C10 e C11), [Fósforo<sub>(inorgânico)</sub>] a média das concentrações de ortofosfato (apêndice C, Tabela C7) e 1,88 é o fator de conversão de mg L<sup>-1</sup> para mol L<sup>-1</sup>.

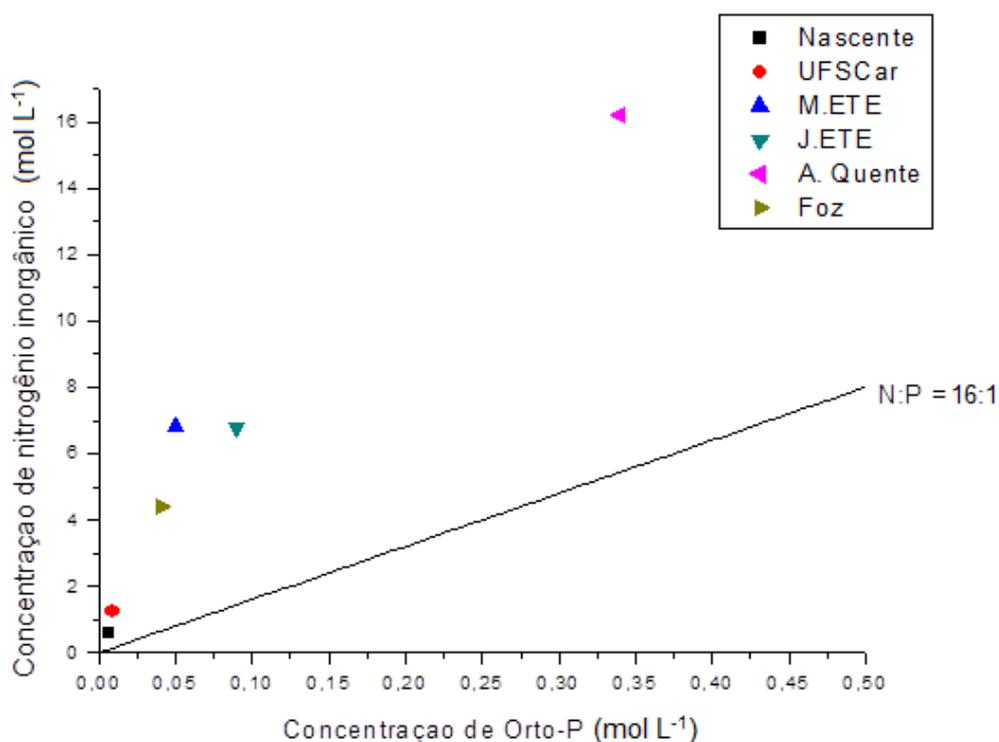


FIGURA 4.18: Razão de Redfield calculada para cada ponto amostral, considerando a média das concentrações dos mesmos.

A Razão de Redfield é uma forma de determinar em um ambiente aquático, se o nitrogênio ou o fósforo agem como nutrientes limitantes na produtividade primária. Caso a razão seja inferior a 16, tem-se uma concentração baixa de fósforo no ambiente, tornando-o elemento limitante; caso a razão seja superior a 16, a concentração relativa de nitrogênio é menor, o que o torna um nutriente limitante.

Na Figura 4.17, qualquer ponto localizado acima da reta  $N:P = 16:1$  representa uma situação de limitação de produtividade primária por fósforo, enquanto que qualquer ponto localizado abaixo da mesma reta representa situação de limitação de produtividade primária por nitrogênio. Em nenhum dos pontos de coleta o nitrogênio age como nutriente limitante. Isso já era esperado, já que, em termos gerais, em águas continentais, o fósforo tende a ser o nutriente limitante de produtividade, propiciando o crescimento de algas verdes (LEE, RAST, JONES, 1978, ELOGESI, SABATER, 2013).

Pode-se também observar através da Figura 4.17 que os pontos amostrais menos afetados antropicamente (nascente e UFSCar) são os mais próximos da linha reta  $N:P=16:1$  (refletindo portanto um ambiente aquático lântico onde a produtividade fitoplantônica tem uma maior influência), enquanto que os pontos amostrais mais afetados por descargas de esgotos sanitários (e.g., Córrego da Água Quente) localizam-se mais afastados da citada linha. Portanto, o uso da citada razão permitiu também que inferisse, mesmo que descritivamente, o grau de impacto antrópico a que distintas regiões ou trechos do Rio do Monjolinho estão sujeito.

#### **4.4 – Análise Comparativa dos Dados**

Para realizar a comparação entre os valores obtidos nos diferentes pontos amostrais ao longo de todo o período de estudo, realizou-se uma série de tratamentos estatísticos.

As informações obtidas pelo Teste de Tukey para cada um dos pontos amostrais já foram apresentadas juntamente com a análise de cada um das variáveis estudadas. De modo geral, foi possível notar que as variáveis pH,  $E_H$ , turbidez e nitrogênio na forma de nitrito apresentam pouca ou nenhuma capacidade de diferenciar as regiões amostrais dentro de um intervalo de confiança de 95% de certeza. Em contrapartida, os valores de nitrogênio na forma de nitrato encontrados na região a montante da ETE servem como principal fator de separação deste ponto

em relação aos outros. Os pontos Nascente e UFSCar são estatisticamente equivalentes em todos os aspectos, enquanto que o Córrego da Água Quente apresenta os valores mais discrepantes quando em comparação aos demais.

Para facilitar a visualização das similaridades ou não entre as regiões estudadas foi realizada uma análise hierárquica de agrupamentos (HCA). O resultado é mostrado na **Figura 4.19**.

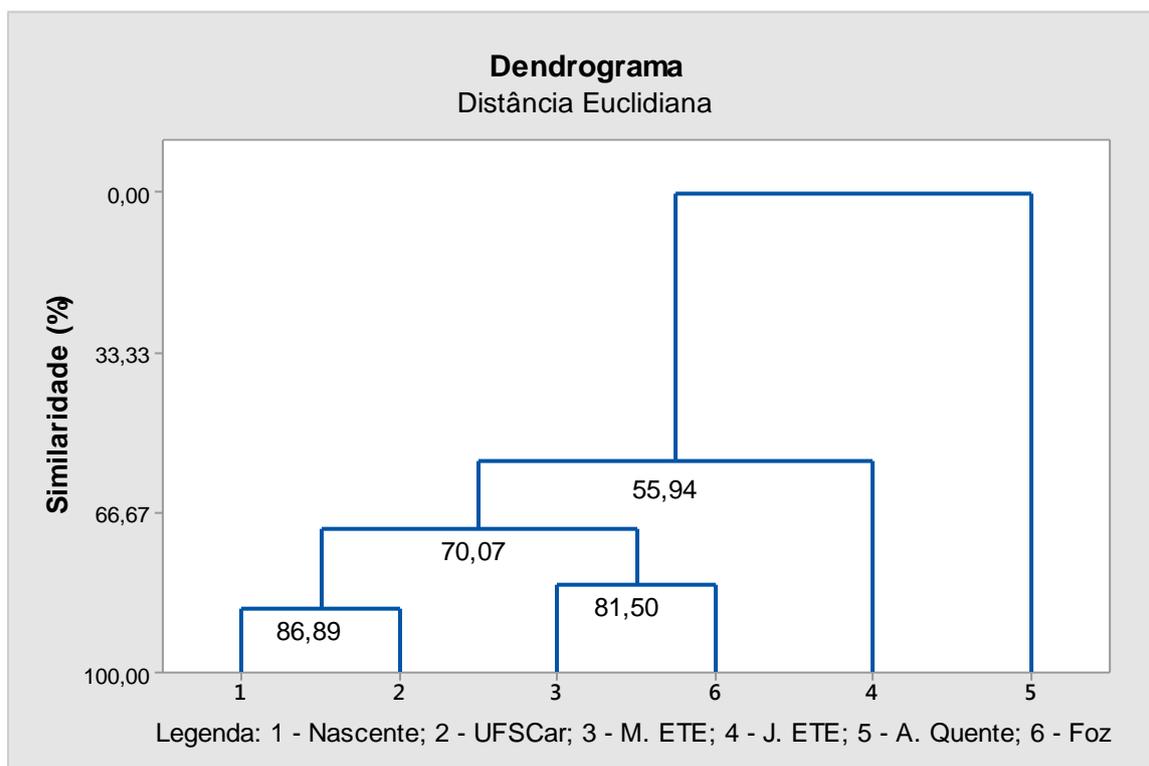


FIGURA 4.19: Dendrograma de similaridade entre as regiões estudadas.

A análise de HCA leva em conta os valores normalizados das determinações realizadas, de modo que todas tenham o mesmo peso na determinação dos agrupamentos. Observa-se que as regiões da nascente e UFSCar apresentam uma similaridade bastante alta, acima de 85%. As regiões da foz e a montante da ETE também mostraram uma similaridade elevada. A similaridade entre os agrupamentos nascente-UFSCar e foz-montante da ETE com a região a jusante da ETE já apresenta um valor significativamente mais baixo, com cerca de 70%. Isso. A região do Córrego da Água Quente é aquela cujos valores apresentam menor similaridade quando comparada às outras cinco, corroborando o que pode ser notado pelo teste de Tukey.

Por fim, para obter uma visualização mais detalhada entre as similaridades não apenas regionais, mas amostrais, realizou-se uma PCA. A mesma é mostrada na **Figura 4.20**.

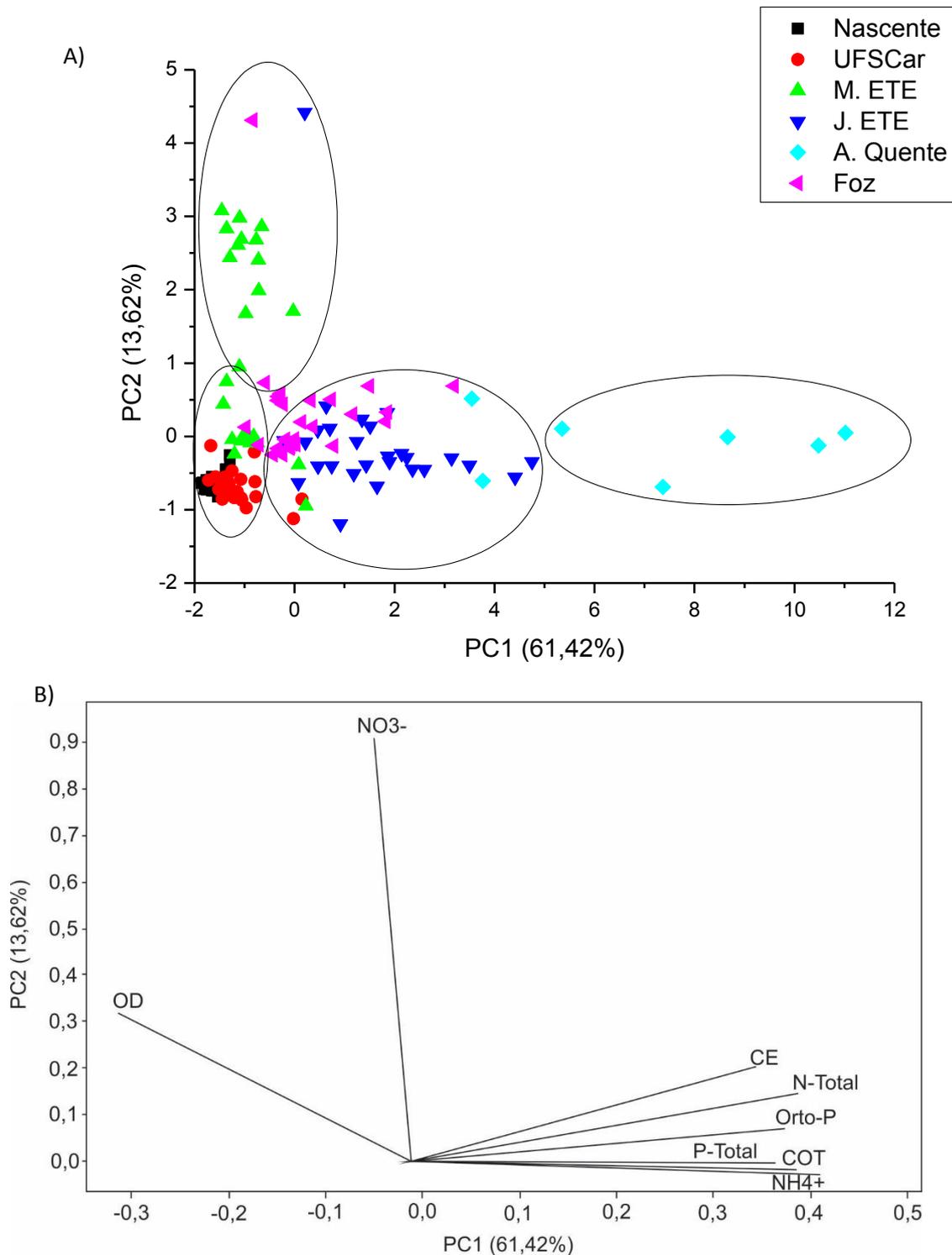


FIGURA 4.20: Gráfico de PCA mostrando todas as coletas (scores) (A) e suas relações com as variáveis (*loadings*) (B).

As variáveis foram escolhidas para a realização da PCA com base na diferença dos valores obtidos para cada região. Isso foi feito com a ajuda da análise dos coeficientes de variação de cada variável estudada e de acordo com a diferença estatística mostrada no Teste de Tukey. As PC1 e PC2 foram responsáveis por explicar mais dos significativos 75% da variância dos resultados. As amostras da nascente e da UFSCar apresentam um agrupamento muito próximo. Avaliando os *loadings*, nota-se que a ocorrência desse agrupamento é devido ao fato de as amostras apresentarem em comum os valores elevados de OD e baixos valores das outras variáveis.

Na parte superior da Figura 4.19 se observa um agrupamento composto majoritariamente por amostras coletadas na região a montante da ETE. Essas amostras em geral possuem baixos níveis de orto-P, P-Total, N-Total, CE, COD e  $\text{NH}_4^+$ . Porém, os valores mais elevados na concentração de  $\text{NO}_3^-$  fazem com que essas amostras componham um agrupamento separado.

Na região central da PCA encontram-se principalmente as amostras referentes à foz e à jusante da ETE. O distanciamento do eixo da PC1 indica que tais amostras apresentam valores mais baixos de OD e  $\text{NO}_3^-$ . Em contrapartida, são observados valores mais elevados de Orto-P, P-Total, N-Total, CE, COD e  $\text{NH}_4^+$ . Esse fato é um indicativo do aumento da influência antrópica nessas regiões, principalmente devido ao aporte de esgotos sanitários tratados e brutos na região a jusante da ETE.

O último grupo observado é composto exclusivamente por amostras do Córrego Água Quente. Como já discutido em seções anteriores, o aporte do esgoto sanitário bruto oriundo do bairro Cidade Aracy leva a um aumento expressivo nos valores derivados de fósforo, CE e  $\text{NH}_4^+$ , além da redução do OD do ambiente. Isso fica evidente na PCA, pois nota-se que esse grupo tem sua variância explicada principalmente pelos valores elevados de nutrientes e valores baixos de OD.

## 5 – CONCLUSÕES

Os valores obtidos nas diversas determinações ao longo desses quase quatro anos de monitoramento indicam a existência de um gradiente crescente no nível de impacto do Rio Monjolinho devido a uma grande miríade de atividades antrópicas. Comparando com os valores preconizados na Resolução CONAMA N° 359/2005, pode-se afirmar que as regiões próximas à nascente e da UFSCar apresentam características de um corpo aquático Classe 1 durante a grande maioria do período de estudo. Porém, conforme o rio adentra a área urbana, os danos sofridos pelas atividades humanas fazem com que a qualidade de suas águas caia. O cenário atinge um nível crítico nas regiões onde ocorre o despejo de esgotos sanitários tratados e não tratados, principalmente na região do Córrego da Água Quente. No trecho entre a jusante da ETE e a região da foz, o corpo hídrico apresenta tendência a valores mais baixos tanto de concentração de nutrientes quanto de condutividade elétrica e turbidez, bem como valores mais elevados de oxigênio dissolvido. Tais fatos indicam que o corpo hídrico apresenta sinais de recuperação, principalmente devido à diminuição das atividades antrópicas urbanas (predomínio de regiões agrárias) e o deságue dos afluentes (Córregos do Palmeiral, da Serra e Cancã, também sob baixo estresse antropogênico), gerando um efeito de diluição das espécies em solução. Até o período de setembro de 2013 acreditava-se que os valores elevados de nutrientes e outros indicadores de queda da qualidade da água eram quase que unicamente devido ao aporte de esgotos sanitários tratados da ETE. Entretanto, tomou-se conhecimento sobre o aporte, no Rio do Monjolinho, de esgoto sanitário bruto oriundo do bairro Cidade Aracy aportado pelo Córrego da Água Quente. Esse aporte se dá na margem esquerda do rio do Monjolinho em um ponto anterior ao ponto de coleta a jusante da ETE. Assim, os efeitos observados referentes às altas concentrações de nutrientes nos pontos finais de coleta (i.e., na parte baixa da bacia) devem-se majoritariamente a esse despejo pontual de esgotos brutos. Com os dados levantados por este monitoramento não é possível quantificar a extensão do impacto da ETE sobre a biogeoquímica do rio do Monjolinho; porém, é passível de afirmação que tal impacto é menor do que o causado pelo córrego da Água Quente.

Os valores máximos e mínimos tendem a ocorrer nos meses finais da estação seca e ápice da estação chuvosa, respectivamente. Apesar de o coeficiente de

Pearson não demonstrar correlação matemática apreciável entre o volume de chuvas e a concentração de nutrientes no meio, a comparação por ANOVA demonstrou que há diferença significativa entre os valores obtidos nas estações seca e chuvosa, com tendência a valores mais elevados no primeiro período (exceto na região da nascente). Nas regiões onde o aporte de detritos ocorre principalmente devido ao escoamento superficial, as primeiras chuvas após a época de seca carregam o material estagnado no solo ou na atmosfera para o leito do rio. Já nas regiões onde o aporte de material alóctone é pontual e constante ao longo do ano, nota-se que os valores mais elevados tendem a ocorrer nos períodos de maior estiagem, quando a vazão dos rios diminui e a concentração de nutrientes aumenta.

As concentrações de nutrientes no sedimento são bastante baixas, características de regiões arenosas e com baixas frações de argila e silte, típico de um ambiente aquático lótico ou de erosão como são os rios. Exceção foi observada nos valores de fósforo na região da UFSCar; porém, postula-se que as altas concentrações de ferro nesse mesmo ponto amostral justificam a alta capacidade de captação do fósforo na coluna d'água.

Os cálculos da razão de Redfield mostraram que as regiões estudadas apresentam limitação de atividade primária por fósforo. Entretanto, isso não significa que as concentrações de fósforo estejam abaixo do mínimo necessário para a manutenção da biomassa. Os valores de razão N:P muito acima de 16 indicam apenas que há a propensão da proliferação de algas verdes ao invés de cianófitas e atestam descritivamente o grau de impacto antrópico de regiões deste curso de água sabidamente influenciado por descargas de esgotos sanitários (e.g., Córrego da Água Quente). Locais com algum ou baixo impacto (e.g., nascente e UFSCar) se aproximam da relação N:P=16:1.

Por fim, os tratamentos estatísticos permitiram determinar o quão impactada cada região está assumindo-se o ponto próximo à nascente como referência de comparação. Foi corroborada a hipótese de que o aporte de esgoto bruto pelo rio do Monjolinho pelo Córrego da Água Quente é o principal responsável pela deterioração da qualidade da água do Rio do Monjolinho.

Após esse levantamento de dados ao longo desses quatro anos, torna-se evidente a necessidade urgente da implementação de políticas regionais de gerenciamento das águas superficiais. O ano de 2014 foi, hidrológicamente, um ano atípico quando analisado o regime escasso de chuvas, deixando o Brasil inteiro em

estado de alerta para com a importância da manutenção da qualidade e da correta gestão dos mananciais de águas superficiais. Com possibilidade real de diminuição das reservas aquáticas subterrâneas (em quantidade e qualidade), restará a opção de utilização de águas superficiais de baixa qualidade para a sobrevivência humana.

## REFERÊNCIAS

ALLAN, J.; CASTILLO, M. Stream Ecology – Structure and Function of Running Waters. 2<sup>a</sup> ed., Dordrecht, Springer, 2007, cap 11.

ANDERSEN, J. An Ignition Method for Determination of Total Phosphorus in Lake Sediments. Water Research, **10**, 329-331, 1976.

ANDERSON, L. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Nitrite and Nitrate by Flow Injection Analysis. Analytica Chimica Acta, **110** (1), 123-128, 1979.

APHA. Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters. 20<sup>a</sup> ed. American Public Health Association, 1999.

BARGU, S.; WHITE, J.; LI, C.; CZUBAKOWSKI, J.; FULWEILER, R. Effects of Freshwater Input on Nutrient Loading, Phytoplankton Biomass, and Cyanotoxin production in an Oligohaline Estuarine Lake. Hydrobiologia, **661**, 377-389, 2011.

BENDSCHNEIDER, K.; ROBINSON, R. A New Spectrophotometric Method for the Determination of Nitrite in Sea Water. Washington, University of Washington – Oceanographic Laboratories, 1952. Technical Report, 26 p.

BIDDANDA, B., OGDHAL, M., COTNER, J. Dominance of Bacterial Metabolism in Oligotrophic Relative to Eutrophic Waters. Limnology and Oceanography, **46** (3), 730-739, 2001.

BRASIL. Resolução N<sup>o</sup> 357/2005 – “Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências.” Diário Oficial da União, **53**, 58-63, 2005.

BRASIL. Resolução N<sup>o</sup> 359/2005 – “Dispõe da regulamentação do fósforo em detergentes em pó para todo o território nacional e dá outras providências.” Diário Oficial da União, **83**, 63, 2005.

BRASIL. Resolução N<sup>o</sup> 430/2011 – “Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução N<sup>o</sup> 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA”. Diário Oficial da União, **92**, 89, 2011.

BRENNER, J. F. Nuisance Law and the Industrial Revolution. The Journal of Legal Studies, **3(2)**, 1974, 403-433.

BULGAKOV, N., LEVICH, A. The Nitrogen:Phosphorus Ratio as a Factor Regulating Phytoplankton Community Structure. *Archiv fur Hydrobiologie*, **146** (1), 3-22, 1999.

CAMARGO, J.; ALONSO, A. Ecological and Toxicological Effects of Inorganic Nitrogen Pollution in Aquatic Ecosystems: A Global Assessment. *Environmental International*, **32**, 831-849, 2006

CAMPAGNA, A. Toxicidade dos Sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Monjolinho (São Carlos – SP): Ênfase nas Substâncias COBRE, Aldrin e Heptacloro. Pirassununga, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo – USP, 2005. Dissertação de Mestrado, 268 p.

CAMPANHA, M.; AWAN, A.; de SOUSA, D.; GROSSELI, G.; MOZETO, A.; FADINI, P. A 3-Year Study on Occurrence of Emerging Contaminants in an Urban Stream of São Paulo State of Southeast Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, **22**, 7936-7947, 2015.

CAREY, R.; MIGLIACCIO, K. Contribution of Wastewater Treatment Plant Effluents to Nutrient Dynamics in Aquatic Systems: A Review. *Environmental Management*, **44**, 205-217, 2009.

CASSIDY, R.; ELCHUK, S. Dynamically Coated Columns for the Separation of Metal Ions and Anions by Ion Chromatography. *Analytical Chemistry*, **54** (9), 1558-1563, 1982

CEPAGRI – Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas à Agricultura. Disponível em <<http://www.cepagri.unicamp.br/outras-informacoes/clima-dos-municipios-paulistas.html>>, acesso em 25 de abril de 2015.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo. 2013. Disponível em <<http://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/32/2013/11/variaveis.pdf>> acesso em 01 de agosto de 2015.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.. Qualidade das Águas Superficiais no Estado de São Paulo, 2014 Disponível em <<http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/32/2013/11/agua-doce-parte1-corrigido.pdf>> acesso em 01 de agosto de 2015.

CHILDERS, D.; CORMAN, J. EDWARDS, M.; ELSER, J. Sustainability Challenges of Phosphorus and Food: Solutions from Closing the Human Phosphorus Cycle. *BioScience*, **61**, 117-124, 2011.

CORRELL, D. The Role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Waters: A Review. *Journal of Environmental Quality*, **27**, 261-266, 1998.

CUNHA, D.; BOTTINO, F.; CALIJURI, M. Land Use Influence on Eutrophication-Related Water Variables: Case Study of Tropical Rivers with Different Degrees of Anthropogenic Interference. *Acta Limnologica Brasiliensia*, **22** (1), 35-45, 2010

DAVIS, A.; SHOKOUHIAN, M.; NI, S. Loading Estimates of Lead, Cooper, Cadmium and Zinc in Urban Runoff from Specific Souces. *Chemosphere*, **44**(5), 997-1009, 2001.

de Sousa, D.; Mozeto, A.; Carneiro, R.; Fadini, P. Electrical Conductivity and Emerging Contaminant as Markers of Surface Freshwater Contamination by Wastewater. *Science of the Total Environment*, **484**, 19-26, 2013.

DOS SANTOS, M. Decomposição aeróbia de *Myriophyllum aquaticum* (Vell.) Verdc. e caracterização limnológica na bacia hidrográfica do rio do Monjolinho (São Carlos, SP, Brasil). São Carlos, Programa de Pós Graduação em Ecologia e Recursos Naturais – UFSCar, 2009. Dissertação de Mestrado, 154 p.

DU, X.; LI, X.; ZHANG, W.; WANG, H. Variations in Source Apportionments of Nutrient Load Among Seasons and Hydrological Years in the Semi-arid Watershed: GWLF Models Result. *Environmental Science and Pollution Research*, **21**(10), 6506-6515, 2014.

DZIKIEWICZ, M. Activities in Nonpoint Pollution Control in Rural Areas of Poland. *Ecological Engineering*, **14**, 429-434, 2000.

ELOGESI, A.; SABATER, S. River Conservation – Challenges and Opportunities. 1<sup>a</sup> ed. Bilbao, Fundación BBVA, 2013, cap. 4.

ELSER, J.; BRACKEN, M.; CLELAND, E.; GRUNER, D.; HARPOLE, W.; HILLEBRAND, H.; NIGAI, J.; SEABLOOM, E.; SHURIN, J.; SMITH, J. Global

Analysis of Nitrogen and Phosphorus Limitation of Primary Producers in Freshwater, Marine and Terrestrial Ecosystems. *Ecology Letters*, **10**, 1135-1142, 2007.

ESPÍNDOLA, E.; SILVA, J.; MARINELLI, C.; ABDON, M. A Bacia Hidrográfica do Rio do Monjolinho: uma Abordagem Ecosistêmica e a Visão Interdisciplinar. 1ª ed., São Carlos, RiMa, 2000, p. 188.

ESTADOS UNIDOS. Federal Water Pollution Control Act. 2002, disponível em <<http://www.epw.senate.gov/water.pdf>> - acesso em agosto de 2015.

ESTEVES, F. A.; Fundamentos de Limnologia. 2ª ed. Rio de Janeiro, Interciência, 1998, cap 14.

FARIA, L.; PASQUINI, C. Flow-injection Determination of Inorganic Forms of Nitrogen by Gas Diffusion and Conductimetry. *Analytica Chimica Acta*, **245**, 183-190, 1991.

FRACÁCIO, R. Estudos Limnológicos e Ecotoxicológicos (Laboratoriais e *in situ*), com Ênfase na Avaliação da Toxicidade de Metais e de Pesticidas Organoclorados em Peixes (*Danio rerio* e *Poecillia reticulata*) – Sub-bacia do Rio Monjolinho. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais – UFSCar, 2006. Tese de Doutorado, 184 p.

GIKAS, G. Water Quality of Drainage Canals and Assessment of Nutrients Loads QUAL2Kw. *Environmental Processes*, **1** (4), 369-385, 2014.

GIRES, A.; ONOF, C.; SCHERTZEL, D.; TCHIGUIRINSKAIA, I.; SIMOES, N. Quantifying the Impact of Small Scale Unmeasured Rainfall Variability on Urban Runoff through Multifractal Downscaling: A Case Study. *Journal of Hydrology*, **442-443**, 117-128, 2012.

GOLDEMBERG, J.; COELHO, S.; GUARDABASSI, P. The Sustainability of Ethanol Production from Sugarcane. *Energy Policy*, **36**, 2086-2097, 2008.

GOLDMAN, J., McCARTHY, J., DWIGHT, P. Growth Rate Influence on Chemical Composition of Phytoplankton in Oceanic Waters. *Nature*, **279**, 210-215, 1979.

GROSTEIN, M. MetrÓpole e Expansão Urbana – a persistência de processos “insustentáveis”. *São Paulo em Perspectiva*, **15**(1), 13-19, 2001.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Síntese de Indicadores Sociais – Uma Análise das Condições de Vida da População Brasileira. 2010, disponível em <<http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv45700.pdf>> - acesso em setembro de 2015.

INMET. Instituto Nacional de Meteorologia. Disponível em <[http://www.inmet.gov.br/porta1/index.php?r=home/page&page=rede\\_estacoes\\_auto\\_graf](http://www.inmet.gov.br/porta1/index.php?r=home/page&page=rede_estacoes_auto_graf)>, acesso em 10 de dezembro de 2014.

JARDIM, W. Medição e Interpretação de Valores do Potencial Redox ( $E_H$ ) em Matrizes Ambientais. Química Nova, **37** (7), 1233-1235, 2014.

JENSEN, H.; KRISTENSEN, P. JEPPENSEN, E. SKYTTHE, A. Iron:Phosphorus Ratio in Surface Sediment as an Indicator of Phosphate Release from aerobic Sediments in Shallow Lakes. Hydrobiologia, **235//236**, 731-743, 1992.

JONGE, V.; ELLIOT, M. ORIVE, E. Causes, Historical Development, Effects and Future Challenges of a Common Environmental Problem: Eutrophication. Hydrobiologia, **475/476**, 1-19, 2002.

JØRGENSEN, S.E., LÖFFLER, H., RAST W. e STRAŠKRABA M., Lake and Reservoir Water Uses and Abuses, Lake and Reservoir Management. Developments in Water Science, **54**, 43-106, 2005.

KERAITA, B.; DRESCHSEL, P.; AMOAH, P. Influence of Urban Wastewater on Stream Water Quality and Agriculture in and Around Kumasi, Ghana. Environment & Urbanization, **15**(2), 171-178, 2003.

KUROKI, V.; BOSCO, G.; FADINI, P.; MOZETO, A.; CESTARI, A.; CARVALHO, W. Use of La(III)-Modified Bentonite for Effective Phosphate Removal from Aqueous Media. Journal of Hazardous Materials, **274**, 124-131, 2014.

KUSS, A. Fixação de Nitrogênio por Bactérias Diazotróficas em Cultivares de Arroz Irrigado. Santa Maria, Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo – UFSM, 2006. Tese de Doutorado, 109 p.

KUSS, A.; KUSS, V. LOVATO, T. FLÔRES, M. Fixação de Nitrogênio e Produção de Ácido Indolacético *in vitro* por Bactérias Diazotróficas Endofíticas. Pesquisa Agropecuária Brasileira, **42** (10), 1459-1465, 2007.

LEE, G.; RAST, W.; JONES, R. Eutrophication of Water Bodies: Insights for na Age-old Problem. Environmental Science & Technology, **12**, 900-908, 1978.

LEGRET, M.; PAGOTTO, C. Evaluation of Pollutant Loadings in the Runoff Waters from a Major Rural Highway. The Science of the Total Environment, **235**, 143-150, 1999.

LI, R. H., LIU, S. M., ZHANG, G. L., REN, J. L. e ZHANG, J., Biogeochemistry of nutrients in an estuary affected by human activities: The Wanquan River Estuary, Eastern Hainan Island, China. **Continental Shelf Research**, **57**, 18-31, 2012.

LOW, E.; CHASE, H. Reducing Production of Excess Biomass During Wastewater Treatment. Water Research, **33**(5), 1119-1132, 1999.

MARTIN, A.; CHOW, F.; YOKOYA, N. Ensaio *in vitro* da Enzima Nitrato Redutase e Efeito da Disponibilidade de Nitrato e Fosfato em Variantes Pigmentares de *Hypnea musciformis* (Wulfen) J. V. Lamour. (Gigartinales, Rhodophyta). Revista Brasileira de Botânica, **32** (4), 625-645, 2009.

MICHELSEN, O. Photometric Determination of Phosphorus as Molybdovanadophosphoric Acid. Analytical Chemistry, **29** (1), 1957.

MIRCHI, A.; WATKIINS Jr., D.W.; HUCKINS, C. J.; MADANI, K.; HJORTH, P. Water resources management in a homogenizing world: Averting the growth and underinvestment trajectory. Water Resource Research, **50**, 7515, 2014.

MOURA, I.; BOAVENTURA, G.; PINELLI, M. A Qualidade de Água Como Indicador de Uso e Ocupação do Solo: Bacia do Gama – Distrito Federal. Química Nova, **33**(1), 97-103, 2010.

MOZETO, A.; FADINI, P., Distribuição Espaço-Temporal de Nutrientes e Contaminantes nos Sedimentos e Águas do Rio do Monjolinho (São Carlos – SP): Um Manancial Afetado por Descargas Industriais, Agrícolas e de Esgotos, Projeto de Pesquisa Edital N° 001/2010 – MEC/CAPES e MCT/CNPq/FINEP, 2010.

MOZETO, A.; UMBUZEIRO, G.; JARDIM, W. Métodos de Coleta, Análises Físico-Químicas e Ensaio Biológicos e Ecotoxicológicos de Sedimento de Água Doce. 1ª ed., São Carlos, Editora Cubo, 2006, p.76-80.

MULDER, A. The Quest for Sustainable Nitrogen Removal Technologies. *Water Science and Technology*, **48**(1), 67-75, 2003.

MUPRHY, J.; RILEY, J. A Modified Single Solution Method for the Determination of Phosphate in Natural Waters. *Analytica Chimica Acta*, **27**, 31-36, 1962.

NEAL, C.; JARVIE, H.; NEAL, M.; LOVE A.; HILL, L.; WICKHAM, H. Water Quality of Treated Sewage Effluent in a Rural Area of The Upper Thames Basin, Southern England, and the Impacts of Such Effluents on Riverine Phosphorus Concentrations. *Journal of Hydrology*, **304**, 103-117, 2005.

NETUSIL, N.; KINCAID, M.; CHANG, H. Valuing Water Quality in Urban Watersheds: A Comparative Analysis of Johnson Creek, Oregon, and Burnt Bridge Creek, Washington. *Water Resources Research*, **50**(5), 4254-4268, 2014.

NUNES, F.; RAIMONDI, A.; NIEDWIESKI, A. Fixação de Nitrogênio: Estrutura, Função e Modelagem Bioinorgânica das Nitrogenases. *Química Nova*, **26** (6), 872-879, 2003.

NYENJE, P.; FOPPEN, J.; UHLENBROOK, S.; KULABAKO, R.; MUWANGA, A. Eutrophication and Nutrient Release in Urban Areas of Sub-Sahara Africa – A Review. *Science of the Total Environment*, **408**(3), 447-455, 2010.

OLÍAS, M.; NIETO, J. M.; SARMIENTO, A. M.; CERÓN, J. C.; CÁNOVAS, C. R. Seasonal water quality variation in a river affected by acid mine drainage: the Odiel River (South West Spain). *Science of the Total Environmental*, **333**, 267-281, 2004

PAERL, H. Controlling Eutrophication Along the Freshwater-Marine Continuum: Dual Nutrient (N and P) Reductions are Essential. *Estuaries and Coasts*, **32**, 593-601, 2009.

REDFIELD, A. "On the proportions of organic derivations in sea water and their relation to the composition of the plankton". IN: James Johnstone Memorial Volume.

JOHNSTONE, J.; DANIEL, R. J. Liverpool, University Press of Liverpool, 1934. p. 177-192.

REDFIELD, A. The Biological Control of the Chemical Factors in the Environment. American Scientist, **46**, 205-221, 1958.

RUZICKA, J.; STEWART, J. Flow Injection Analysis, Part II. Ultrafast Determination of Phosphorus in Plant Material by Continuous Flow Spectrophotometry. Analytica Chimica Acta, **79**, 79-91, 1975.

SAAE. Serviço Autônomo de Água e Esgoto. Disponível em <<http://www.saaesaocarlos.com.br/index.php/ete>>, acesso em 29 de abril de 2015.

SÃO CARLOS. Prefeitura Municipal de São Carlos – Dados da Cidade (Geográfico e Demográfico). Disponível em <<http://www.saocarlos.sp.gov.br/index.php/conheca-sao-carlos/115442-dados-da-cidade-geografico-e-demografico.html>> acesso em 28 de abril de 2015.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Saneamento e Recursos Hídricos, Coordenadoria de Recursos Hídricos. Plano Estadual de Recursos Hídricos (PERH): 2012/2015. São Paulo, 2013, 210 p.

SCHEINER, D. Determination of Ammonia and Kjeldahl Nitrogen by Indophenol Method. Water Research, **10** (1), 31-36, 1976

SCHWARZENBACH, R.P.; ESCHER, B.I.; FENNER, K. HOFSTETTER, T.B.; JOHNSON, C. A.; VON GUNTEN, U.; WEHRLI, B. The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems. Science, **313**, p. 1072, 2006.

SEADE. Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados. Disponível em <<http://produtos.seade.gov.br/produtos/imp/index.php>>, acesso em 29 de abril de 2015.

SEPPÄLÄ, J., KNUUTTILA, S. e SILVO, K., Eutrophication of aquatic ecosystems a new method for calculating the potential contributions of nitrogen and phosphorus. The International Journal of Life Cycle Assessment, **9** (2), 90-100, 2004.

SETI, A.; LIMA, J.; CHAVES, A.; PEREIRA, I. Introdução ao Gerenciamento de Recursos Hídricos. 2ª ed., Brasília, Agência Nacional de Energia Elétrica, Superintendência de Estudos e Informações Hidrológicas, 2001.

SHAW, I. The Oxford History of Ancient Egypt. 1<sup>a</sup> ed. Oxford, Oxford University Press, 2000, cap. 2.

SHRESTHA, S.; KAZAMA, F. Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: a case study of the Fuji river basin, Japan. *Environmental Modelling & Software*, **22** (4), 464-475, 2007

SOARES, A.; MOZETO, A. Water Quality in the Tiete River Reservoirs (Billings, Barra Bonita, Bariri and Promissão, SP - Brazil) and Nutrient Fluxes Across the Sediment-Water Interface (Barra Bonita). *Acta Limnologica Brasiliensia*, **18** (3), 274-266, 2006.

SØNDERGAARD, M. JENSEN, J. JEPPENSEN, E. Role of Sediment and Internal Loading of Phosphorus in Shallow Lakes. *Hydrobiologia*, **506-509**, 135-145, 2003.

TAEBI, A.; DROSTE, R. Pollution Loads in Urban Runoff and Sanitary Wastewater. *Science of the Total Environment*, **327**, 175-184, 2004.

TETT, P., DROPP, M., HEANEY, S. The Redfield Ratio and the Phytoplankton Growth Rate. *Journal of the Marine Association of the United Kingdom*, **65** (2), 478-504, 1985.

THEODOROU, A. Ecological Consequences of Untreated Wastewater Discharge in The Saronikos Gulf, Greece. *Water Science and Technology*, **25**(9), 115-124, 1992.

TÖRNROTH-HORSEFIELD, S.; NEUTZE, R. Opening and Closing the Metabolic Gate. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **105** (50), 2008. Disponível em

<<http://www.pnas.org/content/105/50/19565.long>>, acesso em 20 de abril de 2015.

TUCCI, C. Águas Urbanas. *Estudos Avançados*, **22**(63), 97-112, 2008.

TUNDISI, J. MATSUMARA-TUNDISI, T.; PARESCHI, D.; LUZIA, A.; von HAELING, P. FROLLINI, E. A Bacia Hidrográfica do Tietê/Jacaré: Estudo de Caso em Pesquisa e Gerenciamento. *Estudos Avançados*, **222** (63), 159-172, 2008.

TURNER, R., RABALAIS, N. Nitrogen and Phosphorus Phytoplankton Growth Limitation in the Northern Gulf of Mexico. *Aquatic Microbial Ecology*, **68**, 159-169, 2013.

UNEP. United Nations Environmental Programme. GEO 5 – Global Environment Outlook: Environment for The Future We Want. Valleta, 2012. UNEP.

USEPA. Quality Criteria for Water. United States Environmental Protection Agency, Washington, 1986.

VANZELA, L.; HERNANDEZ, B.; FRANCO, R. Influência do Uso e Ocupação do Solo nos Recursos Hídricos do Córrego Três Barras, Marinópolis. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, **14**(1), 55-64, 2010.

VAZE, J.; CHIEW, F. Nutrient Loads Associated with Different Sizes in Urban Stormwater and Surface Pollutants. *Journal of Environmental Engineering*, **130**, 391-396, 2004.

VEIGA, M.; SILVA, D.; VEIGA, L.; FARIA, M. Análise da Contaminação dos Sistemas Hídricos por Agrotóxicos numa Pequena Comunidade Rural do Sudoeste do Brasil. *Cadernos de Saúde Pública*, **22**(11), 2391-2399, 2006.

VILLAÇA, F. Dilemas do Plano Diretor. O Município no Século XXI: Cenários e Perspectivas. Disponível em <<http://www.ceap.br/material/MAT17062012114727.pdf>> - acesso em setembro de 2015.

von LIEBIG, J. Principles of Agricultural Chemistry with Special References to the Researches Made in England. 1<sup>a</sup> ed. Nova Iorque, Wiley, 1855. p. 13-26.

von VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3<sup>a</sup> ed. Belo Horizonte, Imprensa Universitária da UFMG, 2005. cap 1.

WIESMANN, U.; CHOI, I.; DOMBROWSKI, E. Fundamentals of Biological Wastewater Treatment. 1<sup>a</sup> Ed., John Wiley & Son INC, cap. 1, 2006.

WOOD, E.; ROUNDY, J.; TROY, T.; van BEEK, L.; BIERKENS, M.; BLYTH, E.; ROO, A.; DÖLL, P.; EK, M.; FAMIGLIETTI, J.; GOCHIS, D.; van de GIESEN, N.; HOUSER, P.; JAFFÉ, P.; KOLLET, S.; LEHNER, B.; LETTENMAIER, D.; PETERS-LIDARD, C.; SIVAPALAN, M.; SHEDDIED, J.; WADE, A.; WHITEHEAD, P. Hyperresolution Global Land Surface Modeling: Meeting a Grand Challenge for Monitoring Earth's Terrestrial Water. *Water Resources Research*, **47**(5), 1-10, 2011.

XU, H.; PAERI, H.; QIN, B.; ZHU, G.; GAO, G. Nitrogen and phosphorus Inputs Control Phytoplankton Growth in Eutrophic Lake Taihu, China. *Limnology and Oceanography*, **55**(1), 420-432, 2010.

XU, Y.; LUO, F.; PAL, A.; GIN, K.; REINHARD, M. Occurrence of Emerging Organic Contaminants in a Tropical Urban Catchment in Singapore. *Chemosphere*, **83**, 963-969, 2011.

YAMADA, T. Remediação de Sedimentos Eutróficos da Represa Ibirité (MG) pela Adição de Nitrato e *Phoslock*<sup>TM</sup>: Experimentos em Laboratório. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2010. Tese de doutorado, 211 p.

## **APÊNDICES**

## APÊNDICE A

### CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÕES DE ORTOFOSFATO E FÓSFORO TOTAL

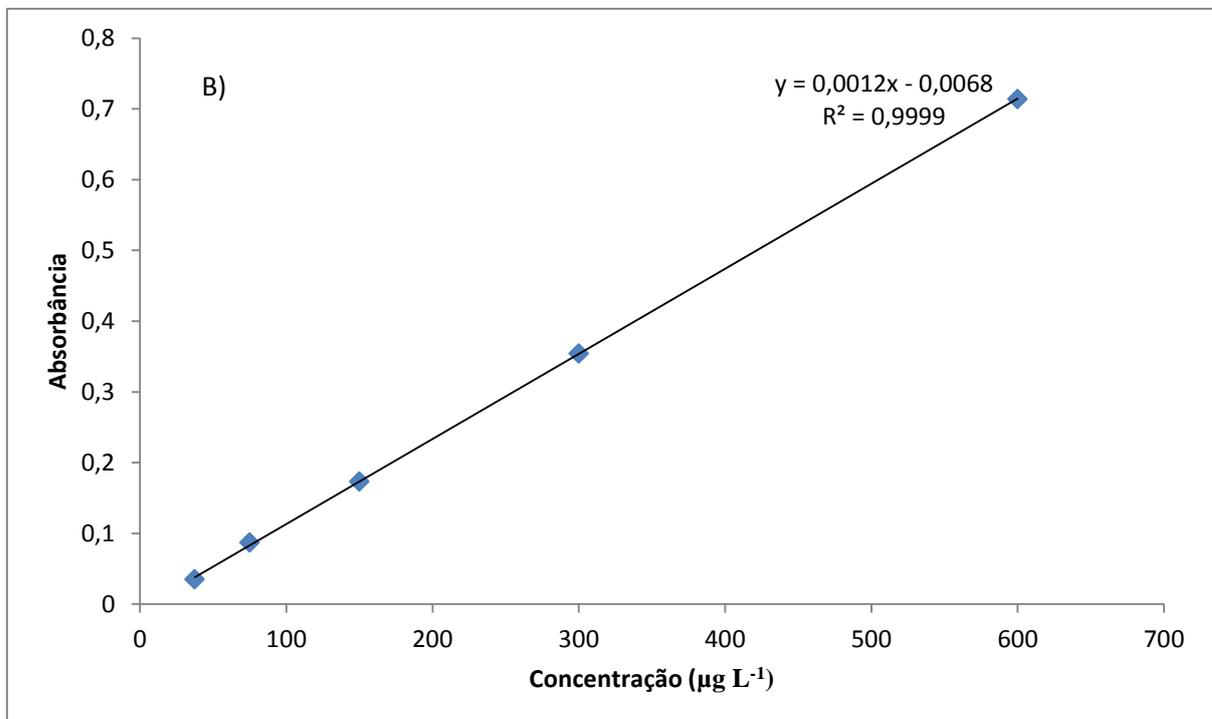
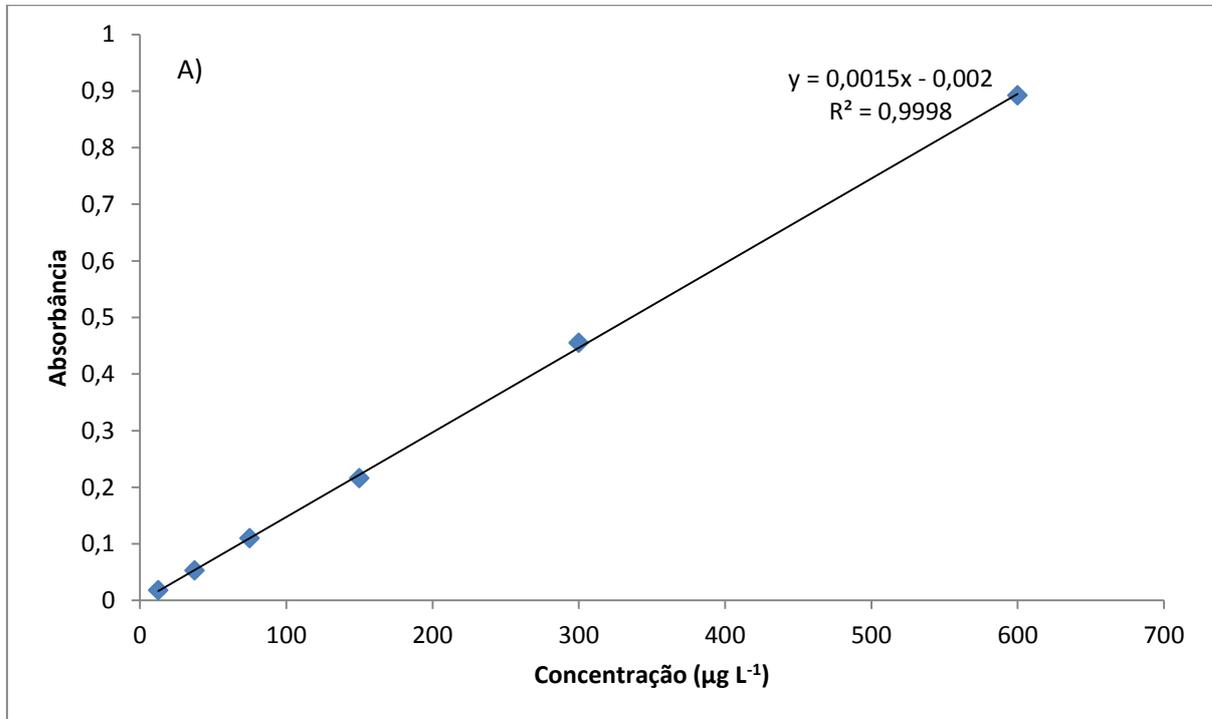


FIGURA A1: Curva de calibração para a determinação de A) ortofosfato (nov/14) e B) fósforo total (ago/14).

## APÊNDICE B

### CURVAS DE CALIBRAÇÃO E CROMATOGRAMAS PARA A DETERMINAÇÃO DA SÉRIE NITROGENADA E NITROGÊNIO TOTAL

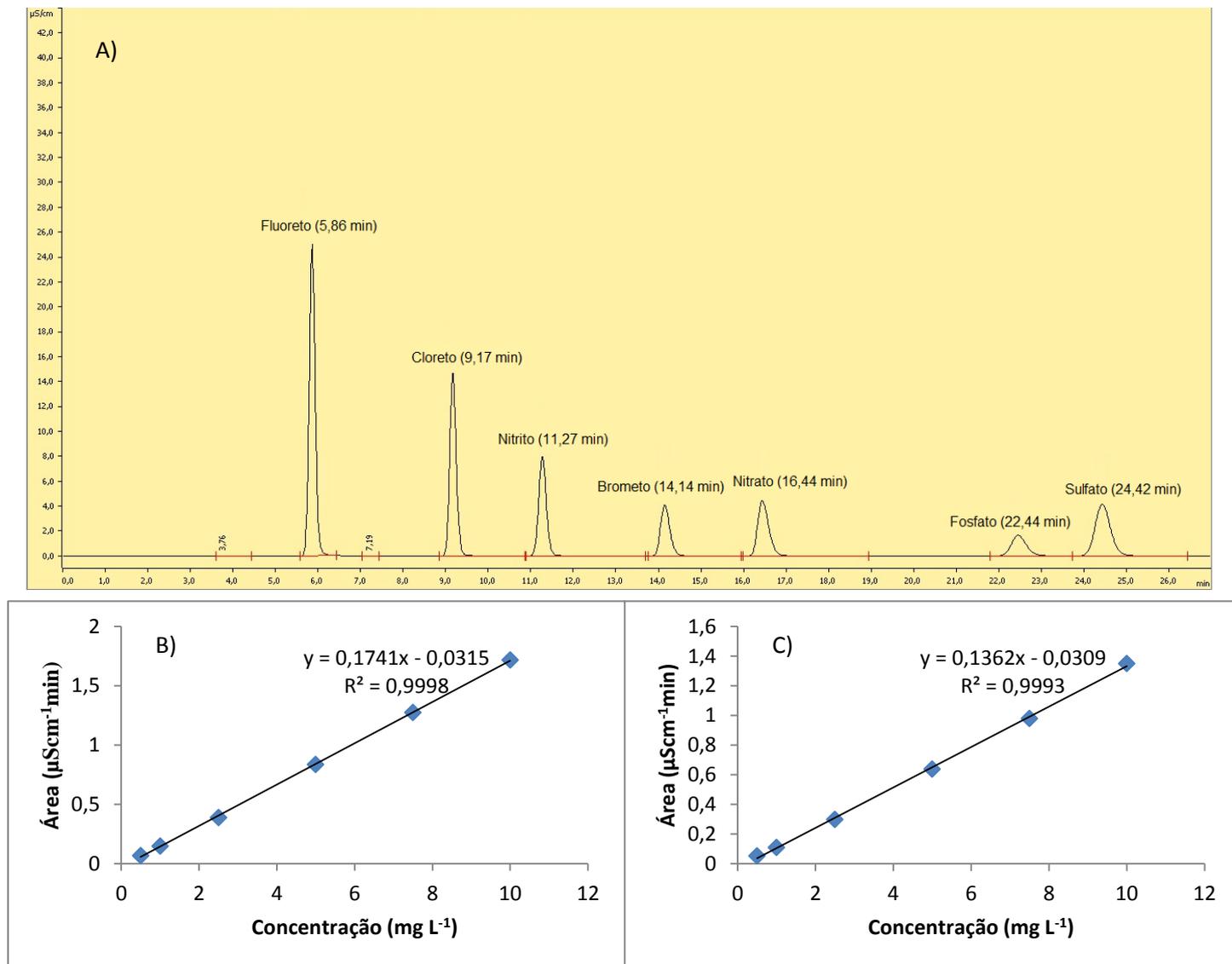


FIGURA B1: A) Cromatograma para o padrão de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , com os respectivos tempos de retenção, para determinação de ânions; B) Curva de calibração para a determinação de nitrito (dez/2014); C) Curva de calibração para a determinação de nitrato (dez/2014).

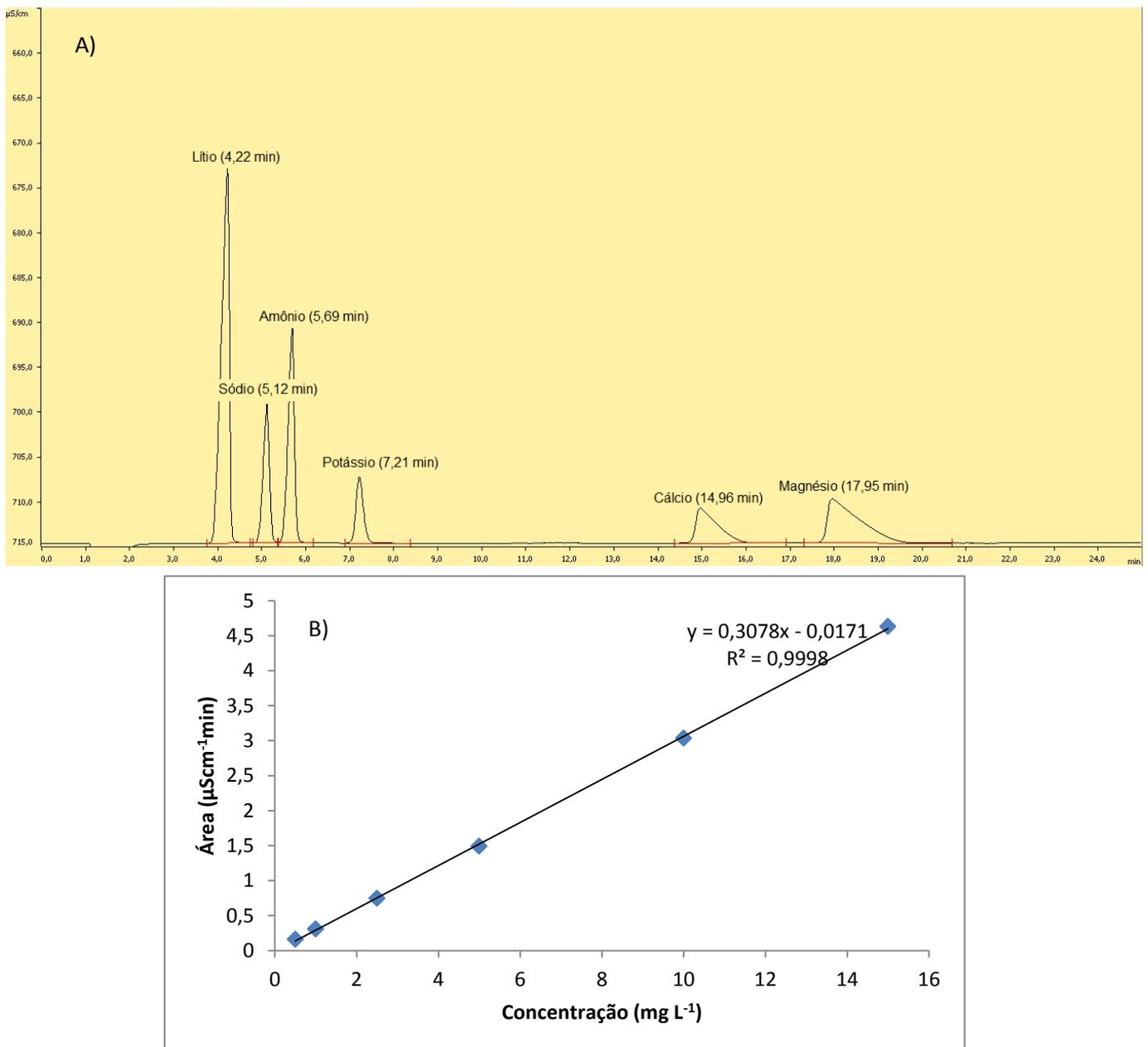


FIGURA B2: A) Cromatograma para o padrão de 15 mg L<sup>-1</sup>, com os respectivos tempos de retenção, para determinação de cátions; B) Curva de calibração para a determinação de amônio (nov/2014).

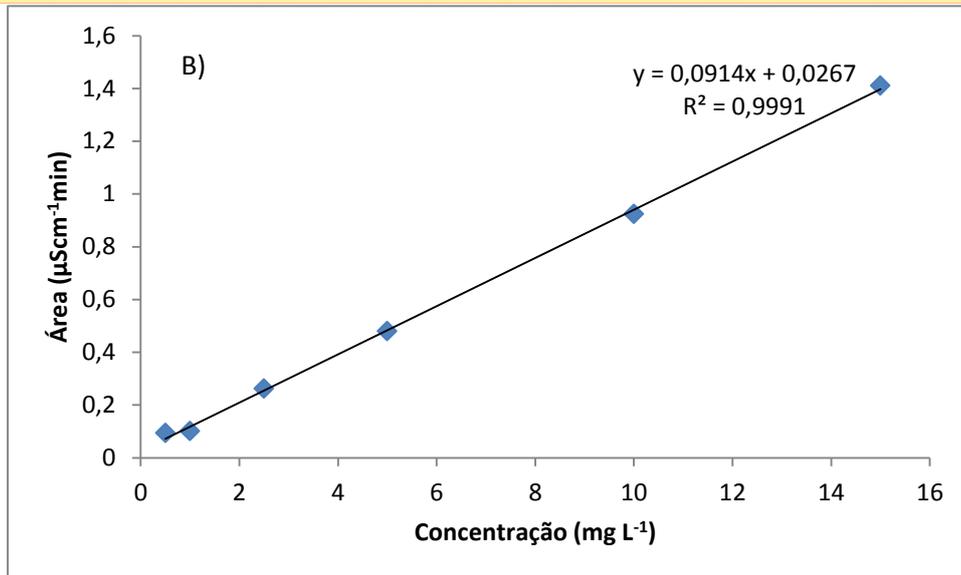
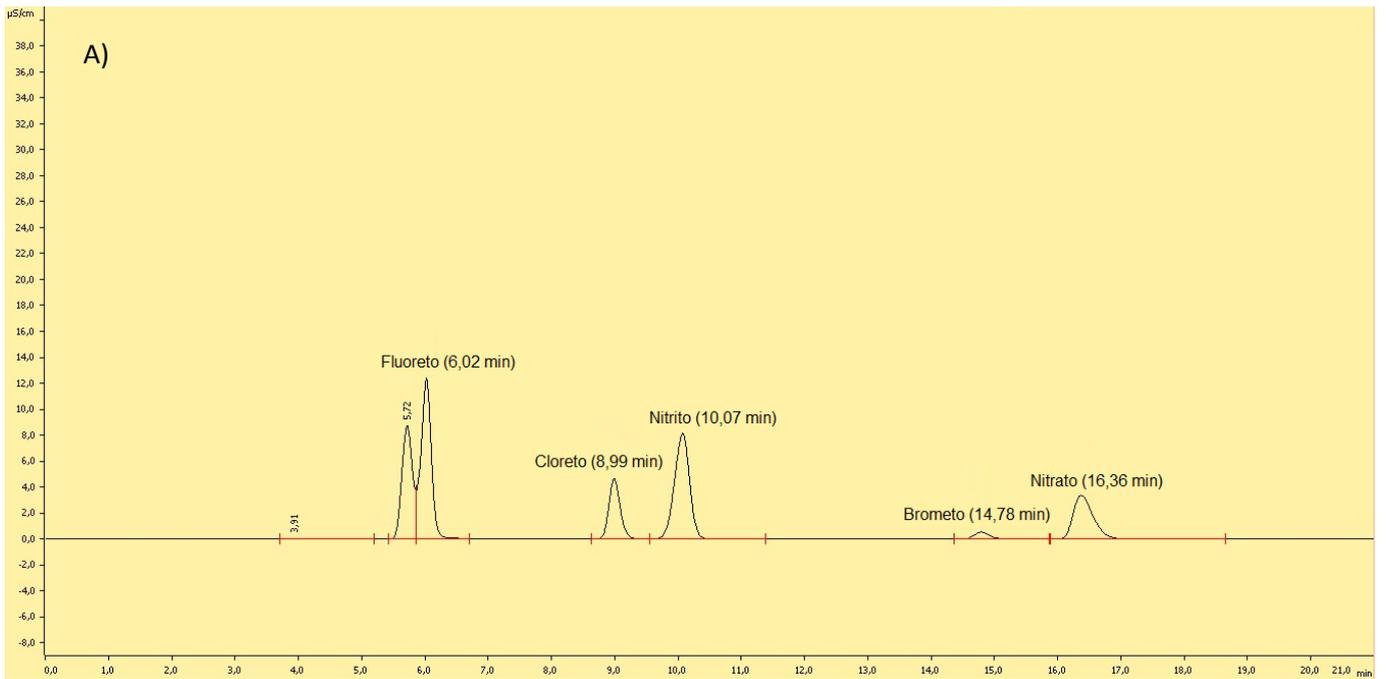


FIGURA B3: A) Cromatograma para o padrão de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , com os respectivos tempos de retenção, para determinação de ânions após digestão; B) Curva de calibração para a determinação de nitrato (nitrogênio total - jan/2015).

## APÊNDICE C

### MATRIZES DE DADOS OBTIDOS AO LONGO DO ESTUDO

TABELA C1: Valores de determinação de pH

	Nascente	UFSCar	M.ETE	A. Quente	J.ETE	Foz
<b>mar/11</b>	6,46	6,83	7,76		7,17	7,04
<b>abr/11</b>	6,50	6,90	6,93		7,30	7,42
<b>mai/11</b>	6,35	7,12	7,45		7,15	7,03
<b>jun/11</b>	6,70	6,77	7,16		7,51	7,28
<b>ago/11</b>	7,32	6,87	8,57		7,32	7,50
<b>set/11</b>	6,70	7,27	8,46		7,26	7,44
<b>out/11</b>	5,53	5,97	6,46		6,10	6,33
<b>dez/11</b>	6,20	6,68	7,94		7,14	7,45
<b>fev/12</b>	5,34	6,73	8,38		7,33	7,70
<b>mar/12</b>	6,71	6,34	6,64		6,63	6,71
<b>abr/12</b>	6,92	6,78	7,15		7,00	6,92
<b>mai/12</b>	7,42	7,08	7,54		7,15	7,42
<b>jul/12</b>	6,88	6,43	6,98		7,00	7,06
<b>set/12</b>	5,60	6,32	7,06		6,51	6,64
<b>nov/12</b>	6,71	6,70	6,89		6,91	7,03
<b>jan/13</b>	4,22	4,30	4,75		4,45	5,09
<b>mar/13</b>	6,62	6,96	7,30		7,27	7,28
<b>mai/13</b>	5,82	6,02	6,22		6,59	6,85
<b>jul/13</b>						
<b>set/13</b>	6,11	6,63	6,30		6,30	6,39
<b>nov/13</b>	7,49	6,53	5,86	6,21	6,68	7,07
<b>jan/14</b>	6,03	6,72	7,54	7,41	7,43	7,70
<b>mar/14</b>	6,07	6,59	7,46	7,20	7,36	7,26
<b>jun/14</b>	5,95	6,65	7,28	7,31	7,13	7,37
<b>ago/14</b>	6,13	5,83	6,00	6,55	6,21	6,42
<b>set/14</b>	6,58	6,76	7,54	7,30	7,48	7,76
<b>nov/14</b>	6,41	7,06	7,73	7,19	7,12	7,44

TABELA C2: Valores de determinação de condutividade elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ).

	Nascente	UFSCar	M.ETE	A. Quente	J.ETE	Foz
<b>mar/11</b>	14,00	46,00	93,00		196,00	134,00
<b>abr/11</b>	12,00	45,00	108,00		177,00	137,00
<b>mai/11</b>	12,00	41,00	82,00		197,00	94,00
<b>jun/11</b>	13,00	45,00	236,00		82,00	181,00
<b>ago/11</b>	12,00	90,00	90,00		317,00	220,00
<b>set/11</b>	12,00	39,00	122,00		395,00	252,00
<b>out/11</b>	12,00	47,00	102,00		286,00	222,00
<b>dez/11</b>	13,00	48,00	124,00		348,00	212,00
<b>fev/12</b>	12,00	40,00	102,00		248,00	177,00
<b>mar/12</b>	166,00	36,00	95,00		243,00	166,00
<b>abr/12</b>	129,00	37,00	75,00		145,00	129,00
<b>mai/12</b>	168,00	33,00	88,00		240,00	168,00
<b>jul/12</b>	12,00	31,00	80,00		223,00	164,00
<b>set/12</b>	12,00	39,00	119,00		2,68	196,00
<b>nov/12</b>	13,00	46,00	111,00		255,00	199,00
<b>jan/13</b>	13,00	48,00	90,00		199,00	145,00
<b>mar/13</b>	15,00	42,00	102,00		198,00	132,00
<b>mai/13</b>	12,00	32,00	90,00		265,00	162,00
<b>jul/13</b>	11,00	35,00	149,00		257,00	176,00
<b>set/13</b>	14,00	46,85	41,00		75,00	248,00
<b>nov/13</b>	13,00	44,00	93,00	36,20	156,00	128,00
<b>jan/14</b>	10,00	42,00	108,00	339,00	212,00	220,00
<b>mar/14</b>	10,00	56,00	113,00	378,00	292,00	211,00
<b>jun/14</b>	11,00	81,00	75,00	363,00	302,00	264,00
<b>ago/14</b>	8,00	52,00	117,00	375,00	210,00	250,00
<b>set/14</b>	12,00	69,00	146,00	250,00	376,00	367,00
<b>nov/14</b>	13,00	54,00	117,00	304,00	253,00	200,00

TABELA C3: Valores de determinação de turbidez (NTU).

	Nascente	UFSCar	M.ETE	A. Quente	J.ETE	Foz
<b>mar/11</b>	18,00	21,60	15,10		49,00	33,50
<b>abr/11</b>	0,01	0,03	12,17		48,30	27,10
<b>mai/11</b>	10,60	32,70	24,90		59,50	46,90
<b>jun/11</b>	0,01	0,04	0,17		0,06	0,14
<b>ago/11</b>	4,90	5,30	5,30		13,70	28,50
<b>set/11</b>	4,90	17,80	5,40		30,00	30,90
<b>out/11</b>	6,50	16,40	7,80		22,10	31,90
<b>dez/11</b>	7,20	0,03	0,08		0,22	48,60
<b>fev/12</b>	0,01	0,03	0,07		0,16	0,12
<b>mar/12</b>	0,11	0,02	0,06		0,16	0,11
<b>abr/12</b>	101,20	20,50	38,40		66,20	101,20
<b>mai/12</b>	30,40	8,90	9,00		19,10	30,40
<b>jul/12</b>	6,40	7,90	16,80		22,90	36,40
<b>set/12</b>	4,50	9,00	7,20		16,20	38,70
<b>nov/12</b>	4,50	15,90	151,80		24,80	55,10
<b>jan/13</b>	4,70	7,90	11,80		23,00	48,90
<b>mar/13</b>	13,60	20,70	34,10		51,20	65,30
<b>mai/13</b>	6,30	18,40	6,00		19,20	28,30
<b>jul/13</b>	4,10	14,30	17,30		19,60	31,00
<b>set/13</b>	4,10	68,90	388,00		626,00	53,00
<b>nov/13</b>	6,70	19,00	26,20	41,10	39,70	132,60
<b>jan/14</b>	3,40	8,80	5,80	27,50	17,50	33,80
<b>mar/14</b>	3,60	56,00	5,60	378,00		
<b>jun/14</b>	1,47	22,40	4,90	32,80	14,40	17,70
<b>ago/14</b>	1,67	10,00	2,89	64,80	24,50	22,30
<b>set/14</b>	1,70	14,00	4,50	54,00	39,20	19,90
<b>nov/14</b>	2,70	17,00	13,20	23,20	24,70	44,20

TABELA C4: Valores de determinação de oxigênio dissolvido (mg L<sup>-1</sup>).

	Nascente	UFSCar	M.ETE	A. Quente	J.ETE	Foz
mar/11	6,75	5,48	7,94		4,37	7,30
abr/11	7,34	4,84	3,10		4,35	7,76
mai/11	7,38	6,84	8,57		5,30	7,88
jun/11	7,42	5,62	4,52		8,83	7,94
ago/11	7,48	9,68	9,68		3,90	8,04
set/11	7,25	6,14	9,37		2,30	7,44
out/11	7,19	7,16	8,41		4,11	7,90
dez/11	6,80	5,69	8,16		3,42	7,17
fev/12	6,80	5,93	8,90		2,57	7,28
mar/12	7,36	6,32	7,64		4,43	7,36
abr/12	7,15	6,53	7,57		5,06	7,15
mai/12	7,90	7,34	8,26		5,10	7,90
jul/12	7,50	7,75	8,57		4,29	8,19
set/12	6,89	5,69	8,46		2,77	7,94
nov/12	6,34	5,30	7,15		3,36	6,99
jan/13	6,17	5,30	7,53		3,89	7,12
mar/13	5,94	5,26	7,27		3,53	6,86
mai/13	6,88	6,07	8,63		2,74	7,94
jul/13	6,84	6,29	7,91		3,30	7,97
set/13	6,18	6,50	8,12		6,33	7,20
nov/13	6,50	5,90	7,43	3,45	5,07	6,77
jan/14	5,59	5,73	8,56	3,79	4,13	6,44
mar/14	6,30	5,50	9,30	2,23	1,80	7,00
jun/14	5,86	4,04	9,39	0,96	2,09	6,94
ago/14	6,70	4,20	9,33	0,82	3,45	7,46
set/14	5,44	1,83	9,55	1,40	1,40	6,55
nov/14	4,96	5,06	7,55	4,06	3,62	6,55

TABELA C5: Valores de determinação de temperatura (°C) da água.

	Nascente	UFSCar	M.ETE	A. Quente	J.ETE	Foz
<b>mar/11</b>	20,54	22,15	22,52		23,46	22,75
<b>abr/11</b>	19,33	20,56	20,99		20,73	20,17
<b>mai/11</b>	19,28	16,17	18,95		19,52	17,18
<b>jun/11</b>	18,01	16,28	20,11		19,65	17,58
<b>ago/11</b>	18,70	21,90	21,90		22,24	19,46
<b>set/11</b>	19,50	22,06	26,34		26,19	21,63
<b>out/11</b>	18,61	21,30	21,78		22,43	20,31
<b>dez/11</b>	20,40	25,10	26,71		26,73	24,22
<b>fev/12</b>	19,74	24,89	26,44		25,72	23,76
<b>mar/12</b>	22,70	24,40	24,89		25,00	22,70
<b>abr/12</b>	22,25	23,22	23,30		23,20	22,25
<b>mai/12</b>	19,67	19,90	22,10		21,71	19,67
<b>jul/12</b>	17,70	17,46	20,16		19,25	16,84
<b>set/12</b>	18,75	21,90	22,92		23,41	20,31
<b>nov/12</b>	20,85	24,60	23,20		25,89	24,64
<b>jan/13</b>	20,54	26,08	24,58		25,76	24,40
<b>mar/13</b>	21,10	24,46	24,90		24,99	24,27
<b>mai/13</b>	17,75	20,12	21,60		20,65	18,12
<b>jul/13</b>	17,68	17,70	20,47		20,10	17,22
<b>set/13</b>	19,74	20,70	19,80		20,06	21,01
<b>nov/13</b>	19,84	24,12	23,65	25,53	23,71	22,73
<b>jan/14</b>	20,74	27,50	27,38	26,60	26,07	25,30
<b>mar/14</b>	19,70	23,60	26,60	26,18	25,15	22,90
<b>jun/14</b>	18,40	18,80	23,10	22,50	21,70	19,10
<b>ago/14</b>	16,90	18,04	21,54	22,00	20,59	17,90
<b>set/14</b>	18,72	22,10	22,81	24,60	24,00	21,84
<b>nov/14</b>	20,75	24,82	25,25	26,36	25,34	24,66

TABELA C6: Valores de determinação de E<sub>H</sub> (mV).

	Nascente	UFSCar	M.ETE	A. Quente	J.ETE	Foz
<b>mar/11</b>	105,00	133,00	138,70		123,00	128,00
<b>abr/11</b>	130,00	150,60	57,00		124,70	137,00
<b>mai/11</b>	212,00	187,20	166,00		154,20	151,50
<b>jun/11</b>	199,50	293,70	240,00		269,40	247,50
<b>ago/11</b>	214,60	242,70	242,70		244,10	243,50
<b>set/11</b>	188,90	198,00	224,30		254,00	266,20
<b>out/11</b>	92,30	96,10	76,00		96,00	83,00
<b>dez/11</b>	212,00	194,50	197,90		225,20	214,70
<b>fev/12</b>	222,10	203,60	142,30		163,00	159,50
<b>mar/12</b>	128,90	131,30	140,00		141,40	128,90
<b>abr/12</b>	177,00	224,40	183,10		189,10	177,00
<b>mai/12</b>	134,00	130,00	136,00		151,00	134,00
<b>jul/12</b>	76,90	48,30	43,20		74,00	70,30
<b>set/12</b>	83,10	68,00	62,20		42,00	38,00
<b>nov/12</b>	18,80	21,00	19,70		16,10	17,20
<b>jan/13</b>	61,00	35,60	22,10		13,30	16,20
<b>mar/13</b>	45,80	38,00	34,70		38,00	36,00
<b>mai/13</b>	35,00	117,90	110,40		122,40	111,80
<b>jul/13</b>	167,70	182,90				
<b>jun/14</b>	178,00	120,00	145,00	55,00	25,00	111,00
<b>ago/14</b>	175,00	188,00	200,00	166,00	191,00	198,00
<b>set/14</b>	70,00	136,00	143,00	90,00	103,00	217,00
<b>nov/14</b>	30,00	112,00	56,00	68,00	68,00	74,00

TABELA C7: Valores de determinação de ortofosfato ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

	Nascente	UFSCar	M.ETE	A. Quente	J.ETE	Foz
<b>mar/11</b>	2,50	6,10	47,60		79,09	17,90
<b>abr/11</b>	0,43	2,97	1,33		256,40	40,13
<b>mai/11</b>	4,76	11,63	33,42		4,91	8,79
<b>jun/11</b>	7,15	15,96	48,19		37,15	49,54
<b>ago/11</b>	2,50	2,07	75,51		67,30	45,21
<b>set/11</b>	2,50	1,93	92,52		172,67	51,03
<b>out/11</b>	2,70	6,78	49,76		102,92	35,43
<b>dez/11</b>	2,50	6,90	27,45		113,47	22,27
<b>fev/12</b>	3,52	6,65	72,07		92,37	48,59
<b>mar/12</b>	2,70	6,78	49,76		102,92	35,43
<b>abr/12</b>	8,01	8,20	31,10		9,69	15,83
<b>mai/12</b>	4,92	2,20	21,02		164,92	34,07
<b>jul/12</b>	24,05	10,60	26,55		25,93	24,68
<b>set/12</b>	4,07	5,93	24,24		93,73	56,95
<b>nov/12</b>	4,85	7,06	28,86		111,58	67,80
<b>jan/13</b>	2,11	10,44	27,98		58,09	23,71
<b>mar/13</b>	9,72	5,95	32,31		59,74	10,95
<b>mai/13</b>	8,98	2,41	21,60		25,68	26,93
<b>jul/13</b>	6,33	1,62	157,94		21,30	15,47
<b>set/13</b>	6,12	28,94	32,81		12,00	52,31
<b>nov/13</b>	5,81	2,30	29,35	112,97	57,71	18,53
<b>jan/14</b>	6,82	4,32	27,66	216,96	202,29	21,36
<b>mar/14</b>	10,27	7,69	46,66	199,04	97,68	44,43
<b>jun/14</b>	4,01	14,63	67,32	407,58	119,67	51,02
<b>ago/14</b>	7,57	9,51	84,21	660,24	102,75	39,83
<b>set/14</b>	6,29	21,32	72,56	619,48	193,01	125,85
<b>nov/14</b>	40,33	23,25	103,34	142,72	131,86	54,73

TABELA C8: Valores de determinação de fósforo total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

	Nascente	UFSCar	M.ETE	A. Quente	J.ETE	Foz
<b>mar/11</b>	96,37	58,07	96,37		582,81	174,68
<b>abr/11</b>	28,58	82,47	84,17		744,32	265,53
<b>mai/11</b>	2,50	62,47	137,05		239,42	131,97
<b>jun/11</b>	9,25	91,97	158,07		175,02	227,22
<b>ago/11</b>	2,50	6,54	146,88		247,90	169,59
<b>set/11</b>	2,50	28,92	202,47		384,51	212,64
<b>out/11</b>	2,14	25,19	110,61		635,36	211,97
<b>dez/11</b>	17,10	96,70	45,90		268,60	181,50
<b>fev/12</b>	17,40	38,40	92,30		598,00	237,70
<b>mar/12</b>	18,80	35,40	92,00		519,00	203,49
<b>abr/12</b>	14,70	52,30	162,80		504,80	501,50
<b>mai/12</b>	9,48	19,97	64,65		511,43	232,87
<b>jul/12</b>	2,83	61,14	38,52		191,60	123,29
<b>set/12</b>	2,22	15,29	42,06		117,91	121,60
<b>nov/12</b>	2,50	37,92	144,45		182,97	164,88
<b>jan/13</b>	0,92	27,68	43,80		164,37	116,60
<b>mar/13</b>	31,47	61,19	255,47		685,76	97,76
<b>mai/13</b>	15,82	49,46	84,93		317,35	221,32
<b>jul/13</b>	6,55	50,45	366,70		374,67	234,40
<b>set/13</b>	10,30	523,50	748,30		2168,30	713,90
<b>nov/13</b>	29,29	98,10	302,28	2348,26	1539,90	1046,97
<b>jan/14</b>	8,27	121,29	219,07	2464,78	1183,30	614,41
<b>mar/14</b>	10,58	242,58	438,14	4929,56	2366,60	1228,82
<b>jun/14</b>	8,85	606,39	360,44	7393,46	941,98	604,95
<b>ago/14</b>	1,98	150,57	356,80	2903,79	1019,85	395,55
<b>set/14</b>	6,68	112,28	147,00	2076,84	1996,70	539,91
<b>nov/14</b>	4,51	19,78	78,16	201,03	194,57	157,41

TABELA C9: Valores de determinação de nitrogênio na forma de amônio (mg L<sup>-1</sup>).

	Nascente	UFSCar	M.ETE	A. Quente	J.ETE	Foz
mar/11	0,00	1,30	1,40		3,10	1,80
abr/11	0,00	1,40	2,10		2,80	2,00
mai/11	0,00	1,40	1,40		3,00	1,70
jun/11	0,00	1,50	1,40		3,60	3,00
ago/11	1,20	1,20	1,20		4,30	3,10
set/11	1,20	1,20	1,40		3,70	3,00
out/11	1,20	1,20	1,40		4,60	3,20
dez/11	1,20	1,20	1,20		3,90	2,50
fev/12	0,00	0,00	0,00		2,60	1,50
mar/12	0,00	0,00	0,00		2,70	1,40
abr/12	0,00	0,00	0,00		3,73	2,59
mai/12	0,50	0,00	0,00		6,47	3,15
jul/12	0,00	0,00	0,00		3,26	1,92
set/12	0,00	0,00	0,00		8,72	5,75
nov/12	0,00	0,06	0,12		1,51	0,89
jan/13	0,00	0,21	0,00		1,56	1,32
mar/13	0,00	0,03	0,08		0,90	0,34
mai/13	0,00	0,04	0,02		1,60	0,93
jul/13	0,00	0,44	2,47		7,36	4,07
set/13	0,16	0,28	0,17		0,67	4,70
nov/13	0,06	0,27	0,70	14,42	3,37	2,78
jan/14	0,45	0,17	0,55	13,63	6,60	5,77
mar/14	0,06	0,74	0,72	15,12	9,94	6,07
jun/14	0,13	2,86	0,71	17,45	10,57	8,41
ago/14	0,49	0,39	1,09	18,82	10,66	9,87
set/14	0,05	2,19	1,33	14,69	10,45	12,00
nov/14	0,11	0,30	0,99	9,29	5,89	4,52

TABELA C10: Valores de determinação de nitrogênio na forma de nitrito (mg L<sup>-1</sup>).

	Nascente	UFSCar	M.ETE	A. Quente	J.ETE	Foz
mar/11	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
abr/11	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
mai/11	0,00	0,00	0,00		0,50	0,00
jun/11	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
ago/11	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
set/11	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
out/11	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
dez/11	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
fev/12	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
mar/12	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
abr/12	0,00	0,00	0,00		0,10	0,30
mai/12	0,00	0,00	0,30		0,00	0,81
jul/12	0,00	0,00	0,00		0,20	0,20
set/12	0,00	0,00	0,10		0,60	0,40
nov/12	0,00	0,24	0,45		0,37	0,73
jan/13	0,00	0,22	0,00		0,40	0,00
mar/13	0,00	0,22	0,60		0,31	0,59
mai/13	0,00	0,23	0,41		0,34	0,73
jul/13	0,00	0,23	0,44		0,34	0,34
set/13	0,00	0,24	0,25		0,26	0,50
nov/13	0,23	0,37	0,46	0,45	0,45	0,49
jan/14	0,00	0,23	0,63	0,27	0,32	0,82
mar/14	0,35	0,38	0,68	0,38	0,51	0,81
jun/14	0,31	0,31	1,03	0,00	0,36	0,80
ago/14	0,00	0,30	0,81	0,26	0,33	0,50
set/14	0,35	0,41	1,19	0,38	0,37	0,71
nov/14	0,00	0,45	0,95	0,74	0,57	0,13

TABELA C11: Valores de determinação de nitrogênio na forma de nitrato (mg L<sup>-1</sup>).

	Nascente	UFSCar	M.ETE	A. Quente	J.ETE	Foz
mar/11	0,00	0,00	0,90		0,00	0,00
abr/11	0,00	0,00	0,60		0,00	0,00
mai/11	0,00	0,00	0,70		0,00	0,50
jun/11	0,00	0,00	0,70		0,00	0,00
ago/11	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
set/11	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
out/11	0,00	0,00	0,50		0,00	0,00
dez/11	0,00	0,00	0,60		0,00	0,00
fev/12	0,00	0,00	4,40		0,00	0,00
mar/12	0,00	0,00	1,10		0,00	0,50
abr/12	0,00	0,00	1,56		0,00	0,50
mai/12	0,00	0,00	2,99		1,69	2,72
jul/12	0,00	0,00	0,00		4,34	3,04
set/12	0,00	0,00	3,95		0,00	1,06
nov/12	0,48	0,63	12,08		2,40	2,84
jan/13	0,45	1,74	13,50		21,13	19,45
mar/13	0,53	0,54	12,93		3,40	2,34
mai/13	0,54	0,49	13,75		1,17	3,55
jul/13	0,57	0,75	7,45		2,35	2,30
set/13	0,48	1,88	1,88		2,23	2,17
nov/13	0,97	1,07	8,76	1,24	3,16	1,39
jan/14	0,46	0,39	11,65	0,89	0,90	0,44
mar/14	0,84	0,95	11,44	0,77	1,05	2,15
jun/14	0,55	0,43	12,73	0,40	0,68	2,76
ago/14	0,43	0,82	8,22	0,21	0,86	0,44
set/14	0,81	0,92	9,57	0,71	0,78	1,96
nov/14	0,78	1,32	13,06	3,34	3,26	3,09

TABELA C12: Valores de determinação de nitrogênio total (mg L<sup>-1</sup>).

	Nascente	UFSCar	M.ETE	A. Quente	J.ETE	Foz
<b>mar/11</b>						
<b>abr/11</b>						
<b>mai/11</b>						
<b>jun/11</b>						
<b>ago/11</b>	0,96	2,95	14,17		53,41	43,47
<b>set/11</b>	0,33	1,10	11,43		28,36	74,79
<b>out/11</b>	1,51	2,75	14,12		42,33	1,24
<b>dez/11</b>	0,81	2,78	16,04		55,10	31,04
<b>fev/12</b>						
<b>mar/12</b>						
<b>abr/12</b>	0,92	1,91	10,72		23,88	16,79
<b>mai/12</b>	1,34	2,53	12,44		36,87	26,07
<b>jul/12</b>	0,50	0,50	13,44		21,32	17,77
<b>set/12</b>	0,57	1,04	10,38		33,13	24,52
<b>nov/12</b>	1,42	4,21	6,69		63,65	19,31
<b>jan/13</b>	1,22	3,71	12,83		32,52	18,60
<b>mar/13</b>	0,53	0,89	14,57		23,30	10,83
<b>mai/13</b>	0,81	2,71	15,76		33,10	24,40
<b>jul/13</b>	0,94	3,76	22,08		36,37	24,60
<b>set/13</b>	1,26	9,19	10,70		18,34	33,80
<b>nov/13</b>	1,15	2,64	11,50	63,99	15,36	17,80
<b>jan/14</b>	0,57	2,23	17,06	74,72	30,85	31,46
<b>mar/14</b>	1,69	5,81	16,86	104,42	41,20	33,82
<b>jun/14</b>	1,77	18,44	20,31	112,85	60,27	47,18
<b>ago/14</b>	3,26	9,76	20,71	122,28	66,75	54,33
<b>set/14</b>	2,37	13,60	22,98	8,47	53,86	54,00
<b>nov/14</b>	1,97	4,31	17,62	56,04	44,56	27,37

TABELA C13: Valores de determinação de carbono orgânico total.

	Nascente	UFSCar	M.ETE	A. Quente	J.ETE	Foz
<b>mar/11</b>	2,66	3,56	6,26		8,00	7,06
<b>abr/11</b>	1,65	3,37	12,25		21,13	7,98
<b>mai/11</b>	0,29	2,29	3,42		5,81	3,74
<b>jun/11</b>	0,46	2,36	2,38		7,23	4,80
<b>ago/11</b>	0,73	2,41	3,77		7,98	5,65
<b>set/11</b>	0,81	2,19	3,60		7,75	6,00
<b>out/11</b>	3,68	3,98	4,26		8,33	6,12
<b>dez/11</b>	0,16	1,59	3,05		6,19	4,39
<b>fev/12</b>	0,47	3,46	3,31		8,12	4,90
<b>mar/12</b>	1,02	7,71	6,76		9,18	5,47
<b>abr/12</b>	0,91	1,86	2,11		1,99	3,72
<b>mai/12</b>	1,10	1,15	1,10		1,04	2,13
<b>jul/12</b>	2,39	4,78	5,68		9,20	11,16
<b>set/12</b>	0,28	1,48	1,73		3,86	3,11
<b>nov/12</b>	0,78	2,09	1,21		0,52	2,21
<b>jan/13</b>	0,61	2,01	1,66		2,14	3,11
<b>mar/13</b>	1,51	2,22	2,92		2,85	3,05
<b>mai/13</b>	1,60	2,53	2,17		2,08	3,75
<b>jul/13</b>	0,73	1,09	1,87		0,78	3,62
<b>set/13</b>	1,11	6,59	6,46		7,93	3,82
<b>nov/13</b>	1,43	1,71	4,36	16,24	5,39	5,08
<b>jan/14</b>	0,73	3,11	3,57	16,26	7,26	5,88
<b>mar/14</b>	1,57	7,39	8,57	40,75	25,01	20,62
<b>jun/14</b>	0,43	7,25	3,18	28,47	9,76	5,49
<b>ago/14</b>	0,52	4,28	4,34	47,47	11,32	10,87
<b>set/14</b>	1,32	5,02	4,56	44,43	14,87	14,44
<b>nov/14</b>	0,66	2,87	3,36	24,85	6,67	4,36