

## VARIABILIDADE ESPACIAL E TEMPORAL DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NOS RIOS TURVO, PRETO E GRANDE NO ESTADO DE SÃO PAULO, BRASIL

Mariele B. Campanha, Camila A. Melo, Altair B. Moreira\*, Renata Flavia Milani Silva Ferrarese, Amanda M. Tadini, Elaine V. Garbin e Márcia Cristina Bisinoti

Departamento de Química e Ciências Ambientais, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", R. Cristóvão Colombo, 2265, 15054-000 São José do Rio Preto – SP, Brasil

Edenir R. Pereira-Filho

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235, 13565-905 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 17/7/09; aceito em 9/6/10; publicado na web em 21/9/10

SPATIAL AND SEASONAL VARIABILITY OF PHYSIC-CHEMICAL PARAMETERS IN TURVO, PRETO AND GRANDE RIVERS ON SÃO PAULO STATE, BRAZIL. This work aims to study spatial and seasonal variability of some chemical-physical parameters in the Turvo/Grande watershed, São Paulo State, Brazil. Water samples were taken monthly, 2007/07-2008/11, from fourteen sampling stations sited along the Turvo, Preto and Grande Rivers and its main tributaries. The Principal Component Analysis and hierarchical cluster analysis showed two distinct groups in this watershed, the first one associated for the places more impacted by domestic effluent (lower levels of dissolved oxygen in the studied region). The sampling places located to downstream (Turvo and Grande rivers) were discriminate by diffuse source of pollutants from flooding and agriculture runoffs in a second group.

Keywords: water quality; Turvo/Grande watershed; PCA and HCA.

### INTRODUÇÃO

A qualidade de um recurso hídrico é afetada principalmente pelo uso e ocupação do solo e, em menor instância, pela sazonalidade. Fontes pontuais e difusas de poluição podem alterar significativamente as características da água de um corpo aquático inviabilizando seu emprego, em conformidade com as cinco classes estabelecidas pela Resolução CONAMA 357/05.<sup>1</sup> A identificação e caracterização das fontes de poluição fornecem subsídios para o gerenciamento dos recursos hídricos de uma bacia hidrográfica. As fontes pontuais são mais previsíveis e fáceis de serem identificadas como é o caso do lançamento de efluentes domésticos e industriais, proveniente principalmente de áreas urbanas. As fontes difusas compreendem o escoamento superficial urbano sobre áreas impermeáveis e agrícolas da bacia de drenagem, sendo mais difíceis de serem distinguidas.<sup>2-7</sup>

Segundo a Lei Estadual nº 9.034/94, o estado de São Paulo foi dividido em 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) de maneira a facilitar a gestão de cada bacia hidrográfica.<sup>8</sup> A UGRHI contemplada por este trabalho é a de número 15, denominada Bacia Hidrográfica do Turvo/Grande, que possui uma área de drenagem de 15.925 km<sup>2</sup> e abrange 64 municípios.<sup>8</sup> Esta bacia é tida tipicamente agrícola (70% da ocupação) com o uso do solo principalmente para a agricultura de cana-de-açúcar, laranja, milho e feijão. Vale ressaltar que o cultivo de cana-de-açúcar é significativo, ocupando 23% da área total da bacia, sendo a fertirrigação uma prática comum.<sup>9</sup> Os tipos de solos predominantes são o argilossolo vermelho-amarelo, latossolo amarelo e latossolo vermelho.<sup>8-10</sup> Com relação à área urbana, Catanduva (109.362 habitantes) e São José do Rio Preto são os municípios mais populosos, sendo que somente este último possui 414.000 habitantes, o que corresponde a 32,5% do total da população da bacia.<sup>11</sup> Estes municípios, juntamente com a cidade de Mirassol (51.660 habitantes), não possuem estações de tratamento de efluentes domésticos em funcionamento e contribuem

com as maiores cargas poluidoras da bacia, sendo estas lançadas diretamente no rio São Domingos (6.068 kg DBO dia<sup>-1</sup>), rio Preto (21.046 kg DBO dia<sup>-1</sup>) e córrego Piedade (2.829 kg DBO dia<sup>-1</sup>), respectivamente.<sup>12</sup> Outro corpo hídrico que tem a qualidade de suas águas afetada pelo lançamento de efluentes é o ribeirão Jataí, recebendo a carga orgânica do município de Tanabi (23.138 habitantes). A região apresenta um pequeno parque industrial com destaque às indústrias de metais (de joalheria, ourivesaria, fundições e de esquadrias metálicas em sua maioria), alimentícias, plásticas, abatedouros, fábricas de papel/papelão, usinas de açúcar e álcool e movelaria (de todos os tipos: madeira e metal), as quais juntas somam aproximadamente 260 unidades.<sup>10,12</sup>

O principal emprego das águas superficiais da Bacia Hidrográfica do Turvo/Grande (BHTG) refere-se ao abastecimento público e industrial, afastamento de efluentes domésticos e industriais e irrigação de plantações. Vale ressaltar que o uso da água tem que atender à legislação específica que estabelece a necessidade da outorga, conforme o Código das Águas de 1934 (Arts. 43 a 52), complementado pela Lei Federal 9.433/97, chamada de Lei das Águas.<sup>10,12</sup>

Em relatórios de monitoramento da qualidade da água gerados pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo) nota-se que os recursos hídricos da BHTG se apresentam bastante degradados. Ressalta-se que a CETESB realiza o monitoramento em 10 locais ao longo da BHTG, sendo que 5 deles se localizam no ribeirão da Onça e rio São Domingos, e os outros 5 estão distribuídos ao longo dos demais corpos aquáticos.<sup>12</sup> No estado de São Paulo, a BHTG, juntamente com as bacias hidrográficas dos rios Piracicaba e alto Tietê, são consideradas críticas por possuírem uma disponibilidade hídrica menor que 1500 m<sup>3</sup> de água/habitante/ano, sendo que a UGRHI 15 possui uma disponibilidade em torno de 960 m<sup>3</sup>/habitante/ano.<sup>10,12</sup>

Cabe ainda ressaltar que toda a poluição lançada no rio Preto, principal corpo aquático do município de São José do Rio Preto e região, é carregada para o rio Turvo e finalmente para o rio Grande, que é um corpo aquático interestadual (estados de São Paulo e Minas Gerais). Apesar da área de drenagem desta bacia ser considerada de grande

\*e-mail: altair@ibilce.unesp.br

extensão, são praticamente inexistentes os trabalhos que abordam a variação sazonal e espacial, bem como a correlação de fontes de poluição com o auxílio de análise exploratória de dados. Deste modo, este trabalho objetivou avaliar o comportamento espacial e temporal de parâmetros físico-químicos em rios da BHTG durante um ano hidrológico, associando-os com as fontes pontuais e difusas. A análise exploratória dos resultados obtidos foi efetuada com a aplicação de duas ferramentas: análise de componentes principais (ACP) e Análise hierárquica de agrupamentos (AHA).<sup>13,14</sup> A primeira (ACP) tem como objetivo apresentar as amostras e variáveis em um número reduzido de dimensões denominadas de componentes principais (CP), permitindo uma melhor visualização e interpretação dos dados obtidos. Já na AHA são calculadas as distâncias euclidianas entre cada amostra e com isso é possível visualizar agrupamentos e, conseqüentemente, amostras com características semelhantes.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Descrição dos pontos de amostragem

Foram escolhidos 14 pontos de amostragem ao longo dos rios Preto, Turvo e Grande, de maneira a avaliar os impactos decorrentes da poluição ambiental (Figura 1S, material suplementar). A escolha dos locais se deu com o auxílio de mapas, bem como por meio de visitas aos pontos de amostragem, os quais foram definidos somente após um levantamento prévio das possíveis fontes de poluição e do uso e ocupação do solo.

O ponto 1, considerado área de referência, refere-se à nascente do rio Preto, NRP, localizada no município de Cedral (S20°55'11,3" e W049°17'59,9"); o ponto 2 localizado no segundo represamento do rio Preto, PRP, na cidade de São José do Rio Preto, a montante da captação de água para abastecimento (S20°48'30,5" e W049°22'02,4"); o ponto 3, terceira represa do Rio Preto, a jusante do ponto 2, coincide com o local de captação de água no rio Preto para abastecimento (~30%) da cidade de São José do Rio Preto (SJRP), CAPRP, (S20°48'29,2" e W049°22'24,1"). O ponto 4 refere-se ao rio Preto após recebimento de todo os efluentes das cidades de SJRP e Mirassol por meio do córrego Piedade, sendo denominado ETERP, (S20°43'51,5" e W049°22'29,6"); o ponto 5 refere-se ao córrego Felicidade, que é um afluente do rio Preto cujo uso do solo é agrícola e urbano, CORFE, (S20°46'24,0" e W049°21'16,9"); o ponto 6 refere-se ao córrego Piedade, afluente do rio Preto que transporta todo o efluente doméstico e industrial da cidade de Mirassol, CORP, (S20°47'19,3" e W049°23'18,2"). O ponto 7 refere-se ao ribeirão Jataí, outro afluente do rio Preto, que recebe o aporte dos efluentes da cidade de Tanabi, RBJAT, (S20°37'13,9" e W49°38'40,6"). O ponto 8 é o último afluente do rio Preto, denominado CORBOT, e localizado em área de pastagens e cana-de-açúcar, no município de Pontes Gestal, (S20°11'39,0" e W049°41'34,2"). O ponto 9 foi amostrado no rio Preto antes deste desaguar no rio Turvo, RPARTUR, (S20°10'53,4" e W049°40'41,9"); o ponto 10 foi coletado no rio Turvo no município de Olímpia, após o recebimento de toda carga orgânica de Catanduva e do Rio São Domingos, sendo localizado em área de cultura de cana-de-açúcar, PORTUR, (S20°44'31,8" e W049°06'11,4"); o ponto 11 fica no rio Turvo após o recebimento das águas do rio Preto, PRTURAPRP, (S20°09'13,1" e W049°39'30,5"). O ponto 12 denominado ribeirão Tomazão é um afluente do rio Turvo, localizado no município de Cardoso, RIBTOM, (S20°05'48,8" e W049°53'00,4"). O ponto 13 refere-se ao rio Turvo a montante do rio Grande, RTURARG, no município de Cardoso, (S19°58'09,8" e W049°53'37,1"). O ponto 14 foi amostrado no rio Grande (RGRANDE), localizado a jusante dos rios Turvo e Preto após o recebimento de toda a carga poluidora da bacia hidrográfica em questão (S19°56'28,7" e W049°55'23,1").

### Amostragens

Foram realizadas 12 coletas num intervalo de aproximadamente 40 dias entre uma coleta e outra, durante um ciclo hidrológico (julho/2007 a novembro/2008). As amostras de água foram coletadas 40 cm abaixo da superfície do rio e no meio do fluxo. Foram determinados em campo após calibração dos equipamentos multiparâmetros (marca Hanna, modelo HI991300, HI93703-C e HI9146-04) pH, condutividade, oxigênio dissolvido, temperatura e turbidez.<sup>15,16</sup> Amostras de água naturais foram coletadas, em triplicata, diretamente em garrafas PET (polietileno tereftalato) para quantificação dos parâmetros amônia, nitrito, nitrato, alcalinidade, sólidos totais dissolvidos e sulfato e, em frascos de vidro âmbar de 30 mL, para quantificação de carbono orgânico total (COT) e fósforo. Todos os frascos foram previamente limpos em laboratório (sala limpa, classe 100) e ambientados com a própria amostra, após a realização de no mínimo 3 enxágües em campo. A preservação das amostras, o transporte para o laboratório, bem como a estocagem foram feitas considerando as recomendações de métodos oficiais.<sup>15,17</sup> Para quantificação dos parâmetros amônia, nitrato, fósforo e COT, as amostras foram preservadas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluído até pH<2.<sup>15</sup> As quantificações de alcalinidade, amônia e COT foram feitas no mesmo dia da coleta e as demais conforme o prazo de validade de cada parâmetro, seguindo as recomendações da Norma Brasileira NBR 9898.<sup>15</sup>

### Métodos empregados

#### Determinação no laboratório

A amônia foi determinada por meio de método espectrofotométrico, o qual é fundamentado pela reação do salicilato de sódio catalisada pelo nitroprussiato de sódio (Método 4500-NH<sub>3</sub>-E),<sup>16</sup> com quantificação em 640 nm. Nitrito foi determinado por método espectrofotométrico, baseado na reação com sulfanilamina e n(1-naftil) etilenodiamina, (Método 4500-NO<sub>2</sub>-B)<sup>16</sup> com quantificação em 420 nm. Nitrato foi quantificado por método espectrofotométrico (Método 4500-NO<sub>3</sub>-B)<sup>16</sup> na região do ultravioleta em 220 nm. Fósforo total foi quantificado pelo método espectrofotométrico, fundamentado na decomposição ácida da amostra e posterior tratamento com ácido ascórbico, com quantificação em 880 nm (Método 4500-P-E).<sup>16</sup> Sulfato foi quantificado pelo método turbidimétrico por reação com cloreto de bário em meio tamponado (Método 4500-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-E).<sup>16</sup> Carbono orgânico total foi quantificado com o auxílio de um Analisador de carbono orgânico total da Shimadzu, modelo TOC VCSN, previamente calibrado. Alcalinidade foi quantificada por método titulométrico na presença de alaranjado de metila como indicador e ácido sulfúrico 0,04 mol L<sup>-1</sup> como titulante (Método 2320-B).<sup>16</sup> Sólidos totais dissolvidos foram quantificados pelo método gravimétrico (Método 2540-C).<sup>16</sup> Os dados de precipitação pluviométrica acumulada mensal foram adquiridos junto ao Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas (CIAGRO).<sup>18</sup>

### Análise dos dados

Com os objetivos de proceder a uma avaliação mais completa dos dados e possibilitar uma melhor visualização das amostras e das variáveis, foram efetuadas a análise de componentes principais (ACP) e uma análise hierárquica de agrupamentos (AHA). Em ambos os casos os dados foram organizados em uma matriz de dados contendo 141 amostras (todas as amostras coletadas em diferentes pontos e épocas do ano) e 14 variáveis. O tipo de pré-processamento da matriz de dados (141:14) foi o autoescalamento para dar o mesmo peso a todas as variáveis. No autoescalamento dos dados, a média e o desvio padrão de cada variável calculados e os parâmetros originais de cada

amostra são subtraídos da média e divididos pelo desvio padrão. Assim, os dados autoescalados terão média igual a zero e desvio padrão igual a 1. A ACP e a AHA foram calculadas com a utilização do programa computacional Pirouette 4.0 rev. 2 (Infometrix, Bothell, E.U.A.). Na ACP foi utilizado o algoritmo NIPALS (*Nonlinear Iterative Partial Least Squares*) para os cálculos das componentes principais (CP).<sup>13,14,19,20</sup>

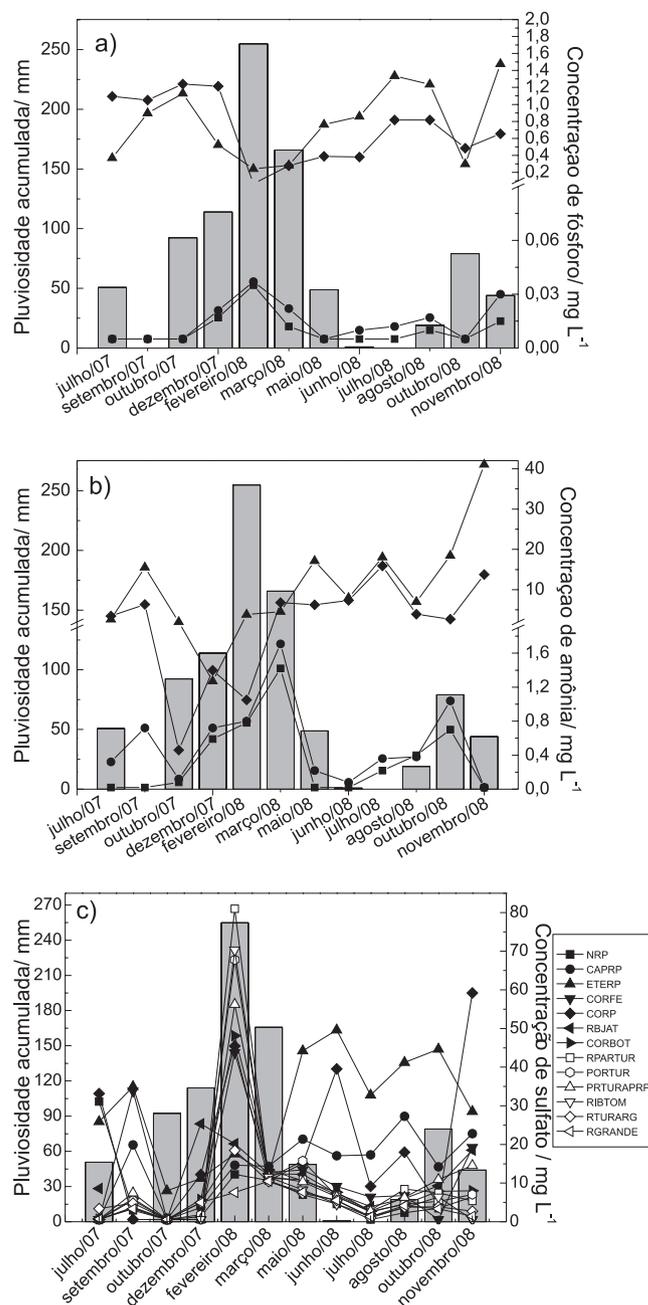
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Resolução CONAMA 357, de 19 de março de 2005,<sup>1</sup> estabelece valores máximos admissíveis para parâmetros de qualidade de água de corpos aquáticos, em função do seu enquadramento. No estado de São Paulo o Decreto estadual nº 10.755, de 1977, enquadrava os corpos aquáticos analisados neste trabalho como sendo classe 2, com exceção do ribeirão Jataí (classe 3) e do córrego Piedade e rio Preto no trecho após a estação de tratamento de efluentes, que ainda não está operando, classificado como rio de classe 4.<sup>21</sup> Os resultados dos valores mínimos e máximos dos parâmetros monitorados nos 14 locais ao longo da BHTG são apresentados na Tabela 1S (material suplementar). Vale destacar que os locais de amostragem CORP, ETERP, RIBJAT e CORFE foram os que apresentaram concentrações em desacordo com os valores admissíveis pela Resolução CONAMA 357/05 para a maioria dos parâmetros monitorados e meses estudados.

As concentrações dos parâmetros fósforo e amônia (Figura 1a,b), no período de maior pluviosidade, aumentaram para os locais NRP (área rural, nascente do Rio Preto, tida como área referência neste trabalho) e para a captação de água na represa do Rio Preto (CAPRP), o que sugere que estes poluentes podem ser oriundos de fontes difusas (escoamento superficial agrícola e urbano), sendo que comportamento semelhante foi observado por outros autores.<sup>22</sup> As principais fontes de poluentes para a NRP referem-se a fertilizantes que contêm basicamente nitrogênio, fósforo e potássio, denominados NPK.

Comportamento oposto foi observado para ETERP e CORP, que tiveram significativa redução nas concentrações de fósforo e amônia (Figura 1a,b) com o aumento dos índices pluviométricos, o que pode ser atribuído à presença de fontes pontuais (efluente doméstico *in natura*) de poluição.<sup>3,23,24</sup> Este comportamento é corroborado com os resultados apresentados na Tabela 1S, os quais confirmam que ETERP e CORP são os dois corpos aquáticos mais impactados da bacia, apresentando durante todo o período de amostragem concentrações de OD máxima de 1,7 e 5,8 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Ressalta-se ainda que para a maioria dos meses de amostragem, estes dois pontos de coleta apresentaram valores de OD inferiores a 2,0 mg L<sup>-1</sup>, o que segundo os critérios de qualidade da água para OD estabelecidos pela EPA<sup>15</sup> é insuficiente para manter a qualidade da vida aquática. Elevadas concentrações de amônia para a ETERP também foram encontradas em locais de monitoramento a jusante do lançamento de efluentes domésticos nos rios da Bacia do Turvo Limpo, em Minas Gerais.<sup>25,26</sup>

Vale ainda ressaltar que os locais ETERP e CORP apresentam como principal fonte o lançamento de efluentes domésticos, o que torna o ambiente redutor, e pode ser corroborado pelos valores de OD observados e as maiores concentrações de amônia e sulfato encontradas nestes corpos aquáticos. Ressalta-se ainda que maiores concentrações de amônia são indicativas do aporte recente de efluentes domésticos, uma vez que o nitrogênio orgânico presente neste, em decorrência das excretas humanas, pode ser rapidamente convertido à espécie amônia pela atividade microbiana. As maiores concentrações da espécie nitrito (em todos os meses amostrados) também foram observadas para os pontos de amostragem CORP e ETERP; isto se deve ao fato destes ambientes estarem passando por



**Figura 1.** Comportamento sazonal da concentração de a) fósforo, b) amônia e c) sulfato, para os pontos de amostragem ao longo da BHTG em função da pluviosidade acumulada por mês para o período de junho/2007 a novembro/2008 (Secretaria de Agricultura e Abastecimento, 2008). Os símbolos ■, ●, ◆ e ▲ referem-se a NRP, CAPRP, CORP e ETERP, respectivamente

processo de transformação governado pelas bactérias nitrificantes (produtos finais nitrito e nitrato). É importante mencionar que os baixos níveis de oxigênio encontrados nestes corpos aquáticos não favorecem a transformação da amônia nas espécies mais oxidadas.<sup>24,27</sup> As maiores concentrações de nitrato foram encontradas para os locais RPARTUR, PORTUR e PRTURAPRP, locais a jusante dos pontos de amostragem que recebem o lançamento de efluentes domésticos e que estão localizados em áreas rurais margeadas por culturas de cana-de-açúcar e pastagem. Desta maneira, o nitrato pode ser associado ao produto de transformação de amônia e/ou ao aporte devido ao escoamento superficial agrícola.

Com relação ao fenômeno de eutrofização, onde o parâmetro fósforo é o nutriente limitante, a Tabela 1 mostra que os recursos

hídricos CORP, ETERP, RPARTUR e CORFE foram os que se apresentaram eutrofizados com maior frequência durante os períodos de amostragem. Para avaliar o estado de eutrofização dos corpos aquáticos baseou-se em valores aproximados como: concentração de fósforo total ( $P_t$ )  $< 0,01-0,02 \text{ mg L}^{-1}$  corresponde ao estado não eutrófico;  $P_t$  entre  $0,02-0,05 \text{ mg L}^{-1}$  considera-se estado intermediário e  $P_t > 0,05 \text{ mg L}^{-1}$  representa estado eutrófico.<sup>24</sup> Estes corpos aquáticos são receptores de efluentes domésticos, os quais contêm grandes quantidades de fósforo, o que contribui para a maior susceptibilidade de eutrofização do corpo aquático, como explicado por Jarvie e colaboradores.<sup>4</sup>

Destaca-se na Figura 1c que os corpos aquáticos CORBOT, RPARTUR, PORTUR, PRTURAPRP, RIBTOM, CORP, NRP e RTURARG apresentaram concentrações de sulfato mais elevadas nos meses de maiores pluviosidades, como indicativo da presença

de fontes difusas para este composto. Cabe ressaltar que estes corpos aquáticos estão localizados no meio rural (Figura 1S) com exceção de CORP (meio rural e urbano), onde o uso de fertilizantes sulfurados no solo bem como a fertirrigação da cana-de-açúcar com vinhaça, que pode conter de  $600$  a  $6400 \text{ mg L}^{-1}$  de sulfato,<sup>28</sup> são práticas comuns. Os valores encontrados para o parâmetro sulfato (Tabela 1S) estão todos de acordo com os valores admissíveis pela resolução CONAMA 357 ( $250 \text{ mg L}^{-1}$ ),<sup>1</sup> sendo que muitos deles estão até abaixo do limite de detecção do método ( $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) principalmente nos períodos de seca. Estes resultados corroboram com aqueles encontrados em estudo no Rio Pardo,<sup>27</sup> onde as concentrações de sulfato estão em conformidade com os limites aceitáveis pela Resolução CONAMA 357/05, sendo que a concentração de sulfato foi atribuída à natureza morfológica e geológica dos solos (latossolo roxo e basáltico).

**Tabela 1.** Estado de eutrofização dos corpos hídricos analisados em função dos meses de coleta

Mês	Não- eutrofizado	Intermediário	Eutrofizado	Mês	Não- eutrofizado	Intermediário	Eutrofizado
julho/07	NRP	PORTUR	ETERP	março/08			RBJAT
	PRP	PRTURAPRP	CORP				RPARTUR
	CAPRP		RBJAT				PORTUR
	CORFE		RPARTUR	maio/08	NRP	RBJAT	ETERP
	CORBOT				CAPRP		CORFE
	RIBTOM				CORBOT		CORP
	RTURARG				RPARTUR		
	RGRANDE			PORTUR			
setembro/07	NRP	PRTURAPRP	ETERP	PRTURAPRP			
	PRP		CORFE	RIBTOM			
	CAPRP		CORP	RTURARG			
	CORBOT		RPARTUR	RGRANDE			
	RIBTOM		PORTUR	junho/08	NRP	CAPRP	ETERP
	RTURARG				CORBOT	CORP	CORFE
RGRANDE			RIBTOM	PORTUR	RBJAT		
outubro/07	NRP	CORBOT	ETERP	RTURARG	PRTURAPRP	RPARTUR	
	PRP		CORFE		RGRANDE		
	CAPRP		CORP	agosto/08	RGRANDE	NRP	CAPRP
	RIBTOM		RBJAT			CORBOT	ETERP
	RTURARG		RPARTUR			RIBTOM	CORFE
	RGRANDE		PORTUR			RTURARG	CORP
		PRTURAPRP			RBJAT		
dezembro/07	NRP	PRP	ETERP			RPARTUR	
	RTURARG	CAPRP	CORFE	outubro/08	NRP		ETERP
	RGRANDE	CORBOT	CORP		CAPRP		CORFE
		RIBTOM	RBJAT		CORBOT		CORP
		RBJAT	RIBTOM			RBJAT	
fevereiro/08	CORFE	NRP	CORP	RTURARG		RPARTUR	
	CORBOT	CAPRP		RGRANDE		PORTUR	
	PRTURAPRP	ETERP				PRTURAPRP	
	RIBTOM	RBJAT		novembro/08	NRP	CAPRP	ETERP
	RTURAG	RPARTUR			CORBOT		CORFE
	RGRANDE	PORTUR			RIBTOM		CORP
março/08	CORBOT		NRP	RTURARG		RBJAT	
	PRTURAPRP		CAPRP	RGRANDE		RPARTUR	
	RIBTOM		ETERP			PORTUR	
	RTURAG		CORFE			PRTURAPRP	
	RGRANDE		CORP				

O emprego de ferramentas quimiométricas tem sido evidenciado em vários trabalhos na literatura para auxiliar a interpretação dos resultados do comportamento sazonal dos parâmetros físico-químicos quantificados em um corpo aquático.<sup>25,29</sup> Na análise hierárquica de agrupamentos foi obtido um dendograma (Figura 2) no qual é possível visualizar dois agrupamentos distintos, um grupamento correspondente aos pontos de amostragem ETERP e CORP e outro, correspondente aos demais pontos de coleta. Na Análise de Componentes Principais foram escolhidas as 3 primeiras componentes, que são responsáveis por 65% da variância total dos dados (CP1, CP2 e CP3 iguais a 41, 13 e 11% de variância explicada, respectivamente). Com a ACP fica evidente o comportamento prévio observado com AHA, ou seja, a separação de dois grupos, sendo um formado por ETERP e CORP e outro pelos demais pontos quando é observado o gráfico da CP1 versus CP2 (Figura 3a) e da CP1 versus CP3 (Figura 3b). Além da separação em dois grupos, a ACP também mostra uma discriminação das amostras em função da pluviosidade. O eixo da CP2 permite observar três níveis de pluviosidade: o primeiro para o período de maior pluviosidade (166 a 255 mm), outro para uma pluviosidade intermediária (49-114 mm) e um terceiro grupo relacionado ao período de estiagem (0 a 44 mm).

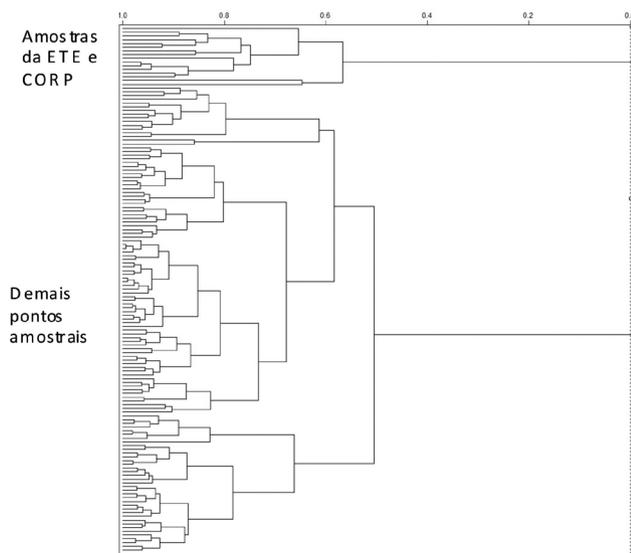


Figura 2. Dendograma para análise hierárquica de agrupamentos (AHA), para todos os pontos de amostragens

Na Figura 3a os pontos de amostragem ETERP e CORP são discriminados pelos parâmetros amônia, fósforo, sulfato, alcalinidade, condutividade, STD e COT no período de menor pluviosidade, o que corrobora com a hipótese de que estes poluentes são oriundos de fontes pontuais (efluentes domésticos) para os corpos aquáticos em questão. O mesmo comportamento pode ser observado na Figura 3b. Os parâmetros pluviosidade, OD e NO<sub>3</sub> discriminaram as demais amostras, principalmente aquelas coletadas a jusante da bacia, corroborando com a hipótese de que o escoamento superficial agrícola transporta tanto constituintes presentes no solo como aqueles oriundos de fertilizantes NPK (Figura 3a,b).

Tendo em vista o grande impacto apresentado para os locais CORP e ETERP, os dados das variáveis apresentadas nestes locais foram excluídos e um novo tratamento dos dados por ACP foi realizado. Na Figura 4 um gráfico da CP1 versus a CP2 foi obtido, e pode ser observado que há um grupo (destacado no quadrado pontilhado) separado, o qual compreende os locais RTURARG, RGRANDE e RIBTOM. Este grupo é discriminado pelo parâmetro OD, princi-

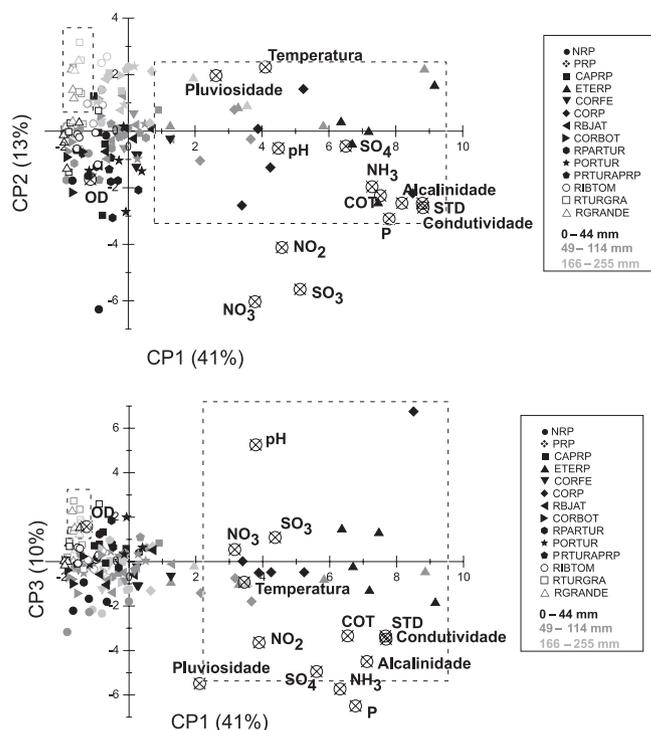


Figura 3. Gráfico biplot dos scores e loadings para a) a Componente Principal 1 versus a componente principal 2 e b) para a Componente Principal 1 versus a componente principal 3, para todos os pontos de amostragens

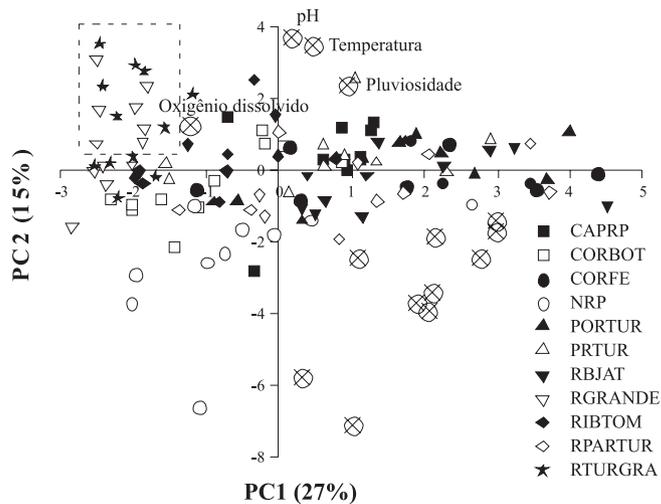


Figura 4. Gráfico biplot dos scores e loadings para a componente principal 1 versus a componente principal 2, para todos os pontos de amostragens com exceção do ETERP e CORP

palmente no período de maior pluviosidade. Para ambos os locais citados as concentrações de OD estiveram acima da concentração de saturação esperada (7,8 e 8,9 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente).

Por fim, a avaliação da capacidade de suporte dos rios da bacia estudada, frente aos valores obtidos e legislados de OD e amônia, corroborou com toda a discussão anterior. Ou seja, os corpos d'água que apresentaram níveis elevados de degradação se referem à ETERP, ao CORP e ao CORFE, pois os valores encontrados para esses parâmetros não permitem a manutenção da vida aquática. Se for considerado apenas o parâmetro oxigênio dissolvido, o RIBJAT e a NRP também podem ser considerados como recursos hídricos que não conseguem manter a vida aquática.<sup>17,30,31</sup>

## CONCLUSÃO

Conclui-se com base nos resultados obtidos neste trabalho, que os recursos hídricos da região de SJRP encontram-se muito degradados, afetados principalmente pelo lançamento de efluentes domésticos *in natura*, onde se destacam os locais mais impactados a ETERP, o CORP, RBJAT e o CORFE. Esta observação revela a necessidade urgente de investimentos em estações de tratamento de esgoto, principalmente nas cidades de São José do Rio Preto e Mirassol, problema que já está sendo solucionado com a finalização da construção da ETE de São José do Rio Preto e o início da ETE de Mirassol e de Tanabi. Conclui-se ainda que estes quatro corpos aquáticos não apresentaram capacidade de suporte, frente aos valores obtidos de amônia e oxigênio dissolvido. Os demais pontos de coleta apresentaram-se pouco degradados e com capacidade de suporte para manutenção da vida aquática. A ACP mostrou ser uma excelente ferramenta para ajudar na descrição dos impactos que afetam a BHTG, onde se percebe que da montante a jusante ocorre uma recuperação com relação à carga remanescente de matéria orgânica lançada nestes corpos aquáticos. Por fim, os rios Turvo e Grande são afetados por fontes difusas e também pela carga de poluentes transportada pelo rio Preto, o que foi corroborado com a análise exploratória dos dados.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

A Tabela 1S contendo os valores mínimos e máximos dos parâmetros monitorados ao longo dos 14 pontos de coleta da Bacia Hidrográfica do Turvo/Grande, no período de julho de 2007 a novembro de 2008, bem como a Figura 1S ilustrando os 14 locais de amostragem ao longo da bacia hidrográfica do Turvo/Grande estão disponíveis em <http://quimicanova.s bq.orb.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso gratuito.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro necessário à execução deste projeto, bem como aos dois assessores anônimos da revista Química Nova pelas sugestões.

## REFERÊNCIAS

1. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>, acessada em Novembro 2008.
2. Mansor, M. T. C.; Filho, J. T.; Roston, D. M.; *Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.* **2005**, *10*, 715.
3. Bollmann, H. A.; Marques, D. M. L. M.; *Eng. sanit. ambient.* **2006**, *11*, 343.
4. Jarvie, H. P.; Withers, J. A. P.; Hodgkinson R.; Bates A.; Neal, M.; Wickham, H. D.; Harman, S. A.; Armstrong, L.; *J. Hydrol.* **2008**, *350*, 166.
5. Marques, M. N.; Cotrim, M. B.; Pires, M. A. F.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1171.
6. Griza, F. T.; Ortiz, K. S.; Geremias, D.; Thiesen, F. V.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1631.
7. Ravindra, K.; Ameen; Meenakshi; Monika; Rani; Kaushik, A.; *J. Environ. Monit.* **2003**, *5*, 419.
8. [http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/publicacoes/relatorio\\_2006.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/publicacoes/relatorio_2006.asp), acessada em Fevereiro 2009.
9. [http://www.ana.gov.br/SalaImprensa/doc\\_oficina/CultivoCanaSP.pdf](http://www.ana.gov.br/SalaImprensa/doc_oficina/CultivoCanaSP.pdf), acessada em Abril 2009.
10. Hernandez, A.; Megda, M. M.; Hernandez, F. B. T.; Altimare, A.; Zocoler, J. L.; *XVI Congresso Nacional de Irrigação e Drenagem*, Goiânia, Brasil 2006.
11. <http://www.ibge.gov.br/cidadesat>, acessada em Maio 2009.
12. [http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/publicacoes/relatorio\\_2007.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/publicacoes/relatorio_2007.asp), acessada em Fevereiro 2009.
13. Ferreira, M. C.; Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L. O.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 724.
14. Wold, S.; Esbensen, K.; Geladi, P.; *Chemom. Intell. Lab.* **1987**, *2*, 37.
15. ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas; *NBR 9898: preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores*, Rio de Janeiro, 1987.
16. Clescerl, L. S.; Greenberg, A. E.; Eaton, A. D.; *Standard Methods for the Examination of water and waste water*, 20<sup>th</sup> ed., APHA, AWWA, WEF: Washington, 1998.
17. Environmental Protection Agency of United State – USEPA; Washington, 2007.
18. <http://www.ciiagro.sp.gov.br>, acessada em Novembro 2008.
19. Legendre, L.; Legendre, P.; *Numerical Ecology*, Elsevier: Amsterdam, 1983.
20. Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 1401.
21. [http://www.dae.sp.gov.br/legislacao/arquivos/835/decreto\\_10755.pdf](http://www.dae.sp.gov.br/legislacao/arquivos/835/decreto_10755.pdf), acessada em Maio 2009.
22. Bowes, M. J.; Smith, J. T.; Jarvie, H. P.; Neal, C.; *Sci. Total Environ.* **2008**, *395*, 125.
23. Dos Santos, M. L. P.; Dos Santos, J. S.; dos Santos, J. R.; de Oliveira, L. B.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1997.
24. Von Sperling, M.; *Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de esgotos*, 3<sup>a</sup> ed., DESA: Belo Horizonte, 2005.
25. Jordão, C. P.; da Silva, A. C.; Pereira, J. L.; Brune, W.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 47.
26. Jordão, C.P.; Ribeiro, P. R. S.; Matos, A. T.; Fernandes, R. B. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 116.
27. Da Silva, A. M. M.; Sacomani, L. B.; *Water Res.* **2001**, *35*, 1609.
28. Pinto, C. P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1999.
29. Simões, F. dos S.; Yabe, M. J. dos S.; Moreira, A. B.; Bisinoti, M. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1835.
30. Silva, G. S.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 689.
31. Melo, C. A.; Moreira, A. B.; Bisinoti, M. C.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1436.

VARIABILIDADE ESPACIAL E TEMPORAL DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NOS RIOS TURVO, PRETO E GRANDE NO ESTADO DE SÃO PAULO, BRASIL

Mariele B. Campanha, Camila A. Melo, Altair B. Moreira\*, Renata Flavia Milani Silva Ferrarese, Amanda M. Tadini, Elaine V. Garbin e Márcia Cristina Bisinoti

Departamento de Química e Ciências Ambientais, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", R. Cristóvão Colombo, 2265, 15054-000 São José do Rio Preto – SP, Brasil

Edenir R. Pereira-Filho

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235, 13565-905 São Carlos - SP, Brasil

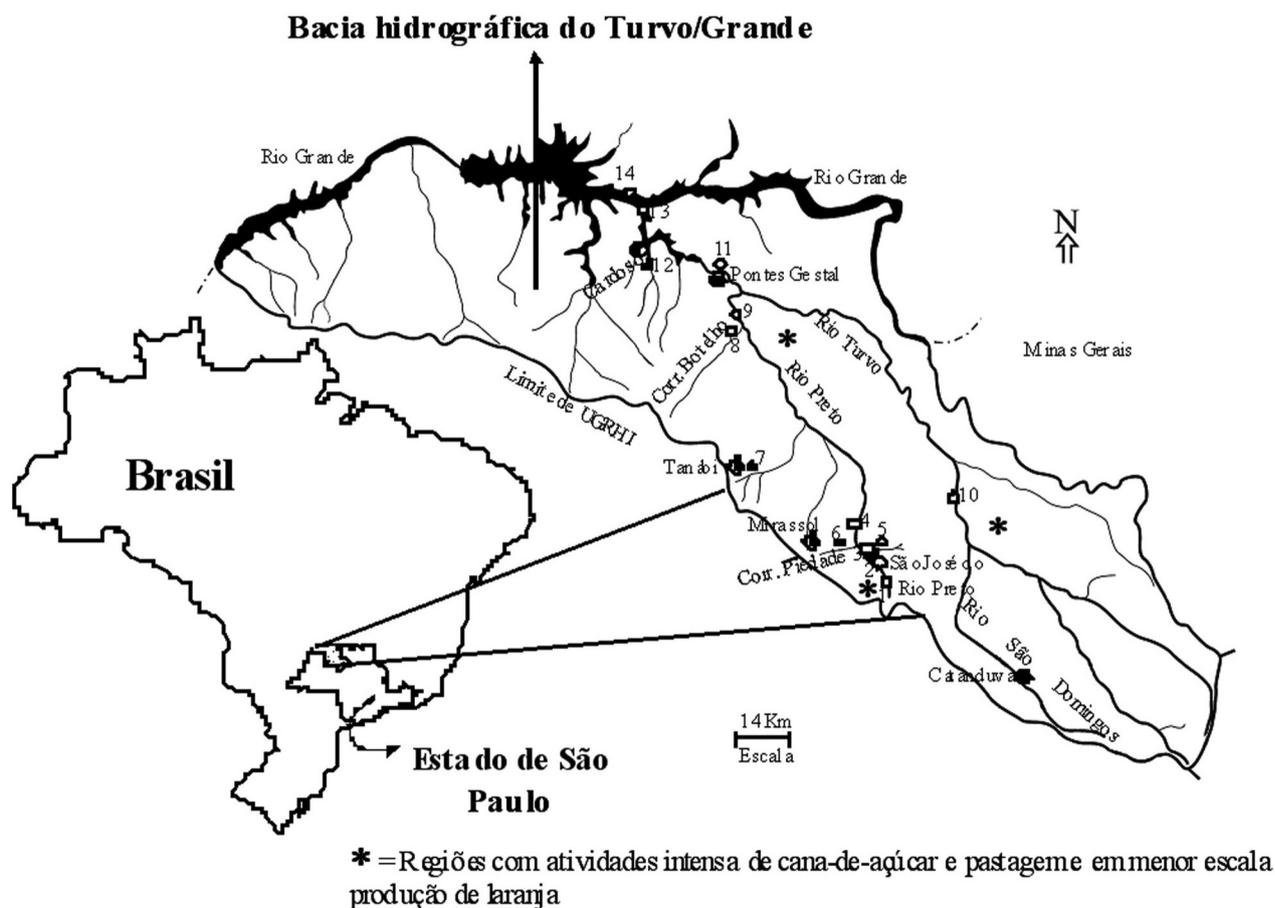


Figura 1S. Mapa esquemático contendo os principais corpos aquáticos, municípios e pontos de amostragem

**Tabela 1S.** Valores mínimos e máximos dos parâmetros físico-químicos monitorados no período de julho (2007) a novembro (2008) nos rios da Bacia Hidrográfica do Turvo/Grande

Pontos de amostragem	P/mg L <sup>-1</sup> 0,03* 0,05**	CE/μS cm <sup>-1</sup> 100 <sup>a</sup>	OD/mg L <sup>-1</sup> 5,0* 4,0** 2,0***	NH <sub>3</sub> /mg L <sup>-1</sup> 3,7 <sup>b</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /mg L <sup>-1</sup> 1,0 <sup>b</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /mg L <sup>-1</sup> 10,0 <sup>b</sup>	T/°C
NRP	0,005-0,017	12-135	0,38-4,5	<0,02-1,42	<0,01-0,04	<0,07-24,44	16-26
PRP	0,004-0,085	33-172	3,88-12,9	<0,02-1,45	<0,01-0,39	<0,07-16,45	18-26
CAPRP	0,005-0,097	40-165	4,02-13,3	<0,02-1,71	<0,01-0,46	<0,07-18,58	21-30
ETERP	0,242-1,476	110-484	0-1,45	1,27-41,05	0,05-0,47	<0,07-3,12	23-31
CORFE	0,005-0,228	42-167	0,7-6,1	<0,02-4,69	0,02-0,71	<0,07-1,76	20-28
CORP	0,099-1,240	80-533	0,05-5,81	1,05-15,9	0,02-0,56	<0,07-13,63	21-32
RBJAT	0,005-0,745	40-146	0,27-4,1	0,06-4,74	0,05-0,31	<0,07-9,95	21-31
CORBOT	0,005-0,032	20-103	3,7-7,3	<0,02-1,44	0,01-0,10	<0,07-1,49	16-28
RPARTUR	0,023-0,189	38-153	4,3-7,52	<0,02-3,5	0,12-1,24	0,67-7,16	18-28
PORTUR	0,005-0,126	48-191	4,17-7,6	<0,02-1,83	0,12-0,60	0,22-4,24	16-28
PRTURAPRP	0,005-0,102	34-140	4,49-7,3	<0,02-1,46	0,04-0,74	<0,07-6,97	20-28
RIBTOM	0,005-0,032	18-92	4,05-6,8	<0,02-1,42	0,01-0,1	<0,07-2,09	23-32
RTURARG	0,005-0,027	15-73	6,8-10,0	<0,02-1,43	0,01-0,05	<0,07-2,09	23-31
RGRANDE	<0,005-0,018	13-49	6,24-9,52	<0,02-1,42	0,01-0,06	<0,07-2,01	24-29
Pontos de amostragem	Turbidez NTU 100 <sup>b</sup>	pH 6-9 <sup>b</sup>	STD mg L <sup>-1</sup> 500,0 <sup>b</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> mg L <sup>-1</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> mg L <sup>-1</sup> 250,0 <sup>b</sup>	COT mg L <sup>-1</sup>	Alcalinidade mg L <sup>-1</sup>
NRP	0,4-19,2	5,1-6,4	7,0-78	0,5-16,5	0,55-31,1	0,5-10,9	5,7-47,1
PRP	4,3-166	6,1-7,3	18-92	0,5-7,0	0,55-27,3	2,3-13,1	16,5-26,6
CAPRP	4,7-178	6,3-8,2	19-97	0,5-7,0	0,55-27,3	2,3-13,1	16,5-26,6
ETERP	0,7-183	6,44-8,12	55-284	0,5-19,5	8,02-49,6	2,9-225,8	38,6-76,2
CORFE	3,7-35,5	6,12-7,25	20-103	0,5-5,25	0,55-43,75	1,8-15,3	14,2-31,0
CORP	0,7-67,1	6,44-7,47	47-315	0,5-10,0	0,55-45,44	3,1-92,6	32,3-96,6
RBJAT	2,4-150,0	6,52-7,07	21-69	0,5-11,25	0,55-25,31	2,2-13,6	16,3-24,7
CORBOT	5,0-38,7	6,05-7,06	9,0-61	0,5-7,25	0,55-48,14	1,3-4,2	7,6-20,3
RPARTUR	7,2-61,5	6,11-6,92	21-99	0,5-12,25	0,55-80,98	1,1-9,0	11,4-26,6
PORTUR	0,3-137	6,32-7,14	28-114	0,5-20,5	0,55-67,8	2,2-14,0	17,1-32,3
PRTURAPRP	7,5-168	6,07-7,13	20-82	0,5-11	0,55-56,25	1,3-7,2	14,6-26,6
RIBTOM	1,5-200	6,3-7,55	5,0-51	0,5-10,5	0,55-70,3	1,2-11,1	0,2-19,0
RTURARG	1,1-19,9	6,45-8,24	7,0-31	0,5-8,25	0,55-18,48	0,3-8,6	5,1-15,2
RGRANDE	0,7-15,2	6,07-7,88	7,0-28	0,5-8,5	0,55-10,51	0,2-5,4	5,1-11,4

\*Valores máximos admissíveis pela Resolução CONAMA 357/05 para rios classe 2. \*\*Valores máximos admissíveis pela Resolução CONAMA 357/05 para rios classe 3. \*\*\*Valores máximos admissíveis pela Resolução CONAMA 357/05 para rios classe 4. <sup>a</sup>Valor estabelecido pela CETESB como indicativo de ambiente impactado. <sup>b</sup>Valores máximos admissíveis pela Resolução CONAMA 357/05 para rios classe 2, 3 e 4.