UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA HIDRÁULICA E SANEAMENTO

NÍCOLAS REINALDO FINKLER

Dinâmica da retenção de nitrogênio e fósforo em riachos tropicais do bioma Cerrado (SP)

São Carlos (SP)

2018

NÍCOLAS REINALDO FINKLER

Dinâmica da retenção de nitrogênio e fósforo em riachos tropicais do bioma Cerrado (SP)

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte requisito dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Davi Gasparini Fernandes Cunha

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos (SP)

2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FIM DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

F499d Finkler, Nicolas Reinaldo
Dinâmica da retenção de nitrogênio e fósforo em riachos tropicais do bioma Cerrado (SP) / Nicolas Reinaldo Finkler; orientador Davi Gasparini Fernandes Cunha. São Carlos, 2018.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. adição de nutrientes. 2. macronutrientes. 3. TASSC. 4. cinética da retenção. 5. riachos de pequena ordem. 6. ciclagem de nutrientes. 7. serviços ecossistêmicos. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **NÍCOLAS REINALDO FINKLER**.

Título da dissertação: "Dinâmica da retenção de nitrogênio e fósforo em riachos tropicais do bioma cerrado (SP)".

Data da defesa: 27/03/2018.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dr. **Davi Gasparini Fernandes Cunha**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Dr. **Ricardo de Oliveira Figueiredo**
(EMBRAPA)

APROVADO

Prof. Dr. **Marcel Okamoto Tanaka**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Prof. Dr. **Eduardo Mario Mendiando**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luis Fernando Costa Alberto**

Dedico esse trabalho a minha querida família, Levino, Lúcia e Priscila por toda a educação, consciência e pensamento crítico compartilhados nesses anos de convivência.

AGRADECIMENTOS

Neste momento tenho a oportunidade de expressar meus sinceros agradecimentos a cada pessoa que direta ou indiretamente contribui para a realização desse ciclo que agora se encerra. Com certeza não é uma das tarefas mais gratas de realizá-las, pois o sentimento de esquecer-se de algo ou alguém está presente. No entanto, reconheço que esta pesquisa não foi concebida sozinho, mas sim como fruto de um esforço coletivo. Assim como este documento, a energia que carrega esse item será eterna. As seguintes palavras carregam doses de gratidão.

A todos cientistas pela geração do conhecimento anterior a este estudo e que, agora, me amparam na infinita busca do ser humano pelo conhecimento, pela evolução e pela verdade.

Ao Prof. Dr. Davi Gasparini Fernandes Cunha pelos inúmeros exemplos em que demonstrou ser um excelente ser humano e profissional. Ainda agradeço a confiança e a força depositadas em mim para que este processo se concretizasse. Certamente, os sentimentos de reconhecimento e gratidão serão eternos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP – Processo 2016/14176-1) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES – Processo 88881.068045/2014-01) pelo auxílio financeiro. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado (Processo 131463/2016-0).

Aos professores Dr. Walter K. Dodds e Dr. Timothy P. Covino pelo grande exemplo de profissionais, pelas trocas de ideias, experiências de campo e discussão de resultados. A Dra. Flávia Tromboni, que nos apresentou o modelo TASCC, pela simplicidade, companheirismo, auxílio a campo e discussão e interpretação de resultados.

À técnica de laboratório Adriana Poli Miwa pela paciência, ensinamentos e no planejamento das análises laboratoriais, e ao técnico Waldomiro Antônio Filho, pelo suporte nas coletas. À prof. Dra. Maria do Carmo Calijuri pela estrutura disponibilizada pelo laboratório BIOTACE.

Aos funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento (SHS/EESC/USP) em especial Maria Auxiliadora Pin (Sá), Priscila Almeida e André Garcia pelo auxílio administrativo.

Ao pessoal do Laboratório BIOTACE pela amizade construída e por tornarem o ambiente agradável, acolhedor e leve. Aos incríveis Murilo de Souza Ferreira, Wesley Aparecido Saltarelli e Álvaro Gennari Cavallini pela energia e auxílio nas coletas a campo.

À minha família por ser a consequência inevitável de vocês.

À Maria Antonella Sutil pelo companheirismo, cumplicidade, amor e pelo entendimento em todos os momentos em que não estive presente. Agradeço cada palavra e ação que me confortaram nas piores situações.

E por fim a todos meus amigos de curto ou longo prazo que certamente tornaram este processo mais divertido e prazeroso.

“Adoctrinada por un ejercicio de siglos, la república de hombres inmortales había logrado la perfección de la tolerancia y casi del desdén. Sabía que en un plazo infinito le ocurren a todo hombre todas las cosas”.

-- Jorge Luís Borges, *El Inmortal* (1941).

RESUMO

FINKLER, Nicolás Reinaldo. **Dinâmica da retenção de Nitrogênio e Fósforo em riachos tropicais do bioma Cerrado (SP)**. 2018. 89 f. Dissertação (mestrado) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Os serviços ecossistêmicos se traduzem em benefícios diretos e indiretos obtidos pelos seres humanos do ambiente natural graças ao papel imprescindível dos ecossistemas para o seu bem-estar, saúde e desenvolvimento socioeconômico. Considerando o serviço ecossistêmico de purificação da água, a retenção de nitrogênio e fósforo pelos ecossistemas aquáticos depende de uma combinação de mecanismos físicos, químicos e biológicos que transformam o nutriente no sentido longitudinal de um curso de água. A retenção é majoritariamente estudada em ambientes temperados, mas ainda pouco se sabe sobre como as características ambientais de sistemas tropicais podem afetá-la. O objetivo principal dessa pesquisa foi estimar a retenção de macronutrientes em riachos localizados no bioma Cerrado (SP). Avaliaram-se, além das características físicas e químicas, as taxas de retenção de nitrato, amônio e fosfato em trechos de quatro riachos caracterizados por gradientes de concentrações ambientais para testar hipóteses vinculadas ao nível de enriquecimento por nutrientes e ao papel de riachos tropicais sobre a retenção ecossistêmica. No período de janeiro a outubro de 2017, foram realizados pulsos de nutrientes, segundo o método *Tracer Additions for Spiraling Curve Characterization*, para modelagem e quantificação de métricas de retenção desses nutrientes (distância, taxa e velocidade de retenção em condições ambientais), além do comportamento cinético de cada adição. Os riachos foram hierarquizados conforme o nível de enriquecimento por fosfato, variável utilizada como discriminante de tal enriquecimento em função de sua significativa variação inter-riachos. Com relação às métricas de retenção, foram encontradas diferenças espaciais significativas entre riachos, enquanto que não foram observadas diferenças temporais entre coletas. Em geral, riachos não enriquecidos apresentaram distâncias de retenção em geral menores (8-418 m para nitrato, 38-172 m para amônio e de 60-560 m para fosfato) em comparação a ambientes enriquecidos (56-508 m para nitrato, 35-253 m para amônio e de 77-391 m para fosfato). Além disso, os riachos não enriquecidos apresentaram maior velocidade de retenção (máximas de 123 mm min^{-1} para nitrato, 68 mm min^{-1} para amônio e 17 mm min^{-1} para fosfato), além de taxas de retenção ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ min}^{-1}$) superiores em comparação aos enriquecidos. O nitrato apresentou maiores taxas ambientais de retenção (média geométrica de $999,3 \mu\text{g m}^{-2} \text{ min}^{-1}$), enquanto o amônio apresentou menor distância ambiental de retenção (média geométrica de 85,7 m) e maior velocidade ambiental de retenção (média geométrica de $6,9 \text{ mm min}^{-1}$). No ajuste cinético da retenção, não foi evidenciada a saturação de concentrações para nenhum caso. O modelo *Efficiency-Loss* mostrou melhor ajuste cinético aos dados experimentais que os modelos cinéticos de Michaelis-Menten e primeira ordem. As métricas de retenção obtidas são de magnitudes superiores às normalmente reportadas na literatura para riachos de pequeno porte em outros biomas, o que reforça a importância da preservação e conservação de riachos tropicais. Para isso, sugere-se especial atenção ao controle e disciplinamento das formas de uso e ocupação do solo nestas bacias. Concluiu-se que os riachos analisados desempenham um papel relevante como sumidouros de N e P, o que os permite colocar na categoria de cursos de água estratégicos em relação ao serviço ambiental de retenção de nutrientes.

Palavras-chave: adição de nutrientes, macronutrientes, TASCC, cinética da retenção, riachos de pequena ordem, ciclagem de nutrientes, serviços ecossistêmicos.

ABSTRACT

FINKLER, N. R. **Nitrogen and phosphorous uptake dynamics in tropical streams from Cerrado biome (SP, Brazil)**. 2018. 89 f. Dissertação (mestrado) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Aquatic systems are responsible for key ecosystems services, providing direct and indirect benefits for human beings such as well-being, health and socio-economic development. The ecosystem service of water purification is one of their main functions. Nutrient uptake in surface waters is a combination of physical, chemical and biological mechanisms which transform the nutrient in a downstream direction. The nutrient uptake has been mostly studied in temperate environments, but little is known about how the environmental characteristics of tropical systems could affect it. The main objective of this study was to estimate the nutrient uptake in streams located in the Cerrado biome (SP). In addition to the physical and chemical characteristics, nitrate, ammonium and phosphate uptake rates were evaluated in reaches of four streams characterized by gradients of environmental concentrations. Also we tested hypotheses regarding the level of nutrient enrichment and the role of tropical streams on the whole ecosystem uptake. From January to October 2017, nutrient additions were carried out according to the Tracer Additions for Spiraling Curve Characterization method, in order to model and quantify nutrient uptake metrics (uptake length, uptake rate and uptake velocity under ambient conditions) and to characterize the kinetics of each addition. The streams were ranked according to the level of enrichment by phosphate, since its concentrations showed significant variation across streams. Significant spatial differences were found across streams, while no temporal differences were observed among sampling periods. In general, non-enriched streams generally had lower uptake lengths (8-418 m for nitrate, 38-172 m for ammonium and 60-560 m for phosphate) in comparison to enriched streams (56-508 m for nitrate, 35 -253 m for ammonium and 77-391 m for phosphate). Non-enriched streams showed higher uptake velocities (maximum of 123 mm min^{-1} for nitrate, 68 mm min^{-1} for ammonium and 17 mm min^{-1} for phosphate), as well as uptake rates ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ min}^{-1}$) greater than enriched streams. Nitrate had higher ambient uptake rates (geometric mean of $999.3 \mu\text{g m}^{-2} \text{ min}^{-1}$), while ammonium had lower ambient uptake length (geometric mean of 85.7 m) and higher ambient uptake velocity (geometric mean of 6.9 mm min^{-1}). The uptake kinetics' modelling suggested that no nutrient saturation occurred in any case. The Efficiency-Loss kinetic model had better fit to the experimental data than Michaelis-Menten and first-order kinetic models. The retention metrics obtained are higher than those normally reported in the literature for low-order streams in other biomes, which highlights the importance of preservation and conservation of tropical streams. Special attention should be given to the control and management of the land use forms in these watersheds. The studied streams play a relevant role as sinks of N and P, indicating they are strategic watercourses regarding the environmental service of nutrient uptake.

Keywords: nutrient addition, macronutrients, TASCC, uptake kinetics, low-order streams, nutrient cycling, ecosystems services.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação conceitual da teoria do Contínuo Fluvial com a representação das três zonas geomorfológicas (Nascente, Médio Curso e Baixo Curso) reconhecidas por esta teoria, metabolismo e principais comunidades biológicas representativas de cada zona. MO: matéria orgânica.	25
Figura 2 – Representação esquemática da ciclagem de nutrientes em sistemas aquáticos, com identificação das entradas e perdas externas, ciclagem interna e compartimentos presentes.....	27
Figura 3 – Representação esquemática das zonas de armazenamento temporário, interações com o fluxo hidrodinâmico e identificação dos principais processos envolvidos. (A) corte lateral do canal e zona de armazenamento hiporreico temporário e (B) vista longitudinal do canal e zona de armazenamento superficial temporário. TDH: tempo de detenção hidráulico.	33
Figura 4 – Retenção e liberação de nutrientes em riachos são conectadas com o transporte longitudinal, de modo a formar ciclos de espirais no sentido jusante. O comprimento da espiral (S, em metros) é a soma da distância percorrida por um átomo de nutriente na forma inorgânica dissolvida na coluna de água (S_w) e a distância percorrida na biota antes de ser mineralizada e devolvida à coluna da água (S_B). As setas mostram o sentido da retenção e liberação de nutrientes.	34
Figura 5 – Três modelos cinéticos que descrevem a relação entre a concentração de nutrientes dissolvidos e (A) taxa de retenção de nutriente (U) e (B) velocidade da retenção (V_r).	36
Figura 6 – Fotos representativas dos trechos de cada riacho avaliado nesta pesquisa. (A) BRO1, (B) CAN1, (C) ESP1, (D) ESP2 e (E) TBM1.....	39
Figura 7 – Representação esquemática da adição de nutrientes utilizada neste estudo para a determinação das métricas de retenção, conforme método TASCC (COVINO; MCGLYNN; MCNAMARA, 2010). $[N]_{add}$: concentração adicionada de nutriente ($\mu\text{g L}^{-1}$); $[N]_{amb}$: concentração ambiental do nutriente ($\mu\text{g L}^{-1}$); Q: vazão (L s^{-1}); e t: duração do pulso (min).	42
Figura 8 – Determinação da k_w (m^{-1}) e S_w (m) de cada amostra. (A) amostragem de nutriente durante o experimento – curvas BTC; (B) regressão linear dos logaritmos naturais da razão “[nutriente]:NaCl” adicionado e coletado em função da distância do trecho; (C) equacionamento de k_w e S_w	43
Figura 9 – Determinação das métricas da espiral de nutrientes pelo método TASCC. (A) extrapolação da curva para estimativa da S_{w-amb} (m); (B) caracterização da curva cinética a partir da combinação entre as taxas de retenção do ambiente e do nutriente adicionado.	45
Figura 10 – Dados climatológicos do município de São Carlos (SP) durante o período de dezembro de 2016 a novembro de 2017 e normais climatológicas (1961-1990) para (a) precipitação total mensal (mm) e (b) temperatura média do ar ($^{\circ}\text{C}$). Os dados foram obtidos da estação São Carlos - SP (OMM: 83726, lat: $-21,96^{\circ}$, long: $-47,85^{\circ}$, alt: 856 m).....	48
Figura 11 – Concentrações das frações orgânicas (DOC) e inorgânicas (DIC) de carbono dissolvido total (mg L^{-1}) nos riachos avaliados durante as coletas no período de janeiro de 2017 a outubro de 2017.	51
Figura 12 – Concentrações ambientais ($\mu\text{g L}^{-1}$) de (A) $\text{NO}_3\text{-N}$, (B) $\text{NH}_4\text{-N}$ e (C) SRP para os riachos analisados neste estudo, durante o período de janeiro de 2017 a outubro de 2017.	53
Figura 13 – Distribuição dos parâmetros da retenção de nutrientes S_{w-amb} (m), U_{amb} ($\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$) e V_{r-amb} (mm min^{-1}) para (a) $\text{NO}_3\text{-N}$, (b) $\text{NH}_4\text{-N}$, e (c) SRP para todos os pontos analisados durante o período de janeiro a outubro de 2017 (n=4). No eixo x, representa-se o ordenamento dos riachos conforme classificação por enriquecimento de SRP.	55

Figura 14 – Distribuição dos parâmetros da retenção de nutrientes (a) S_{w-amb} (m), (b) U_{amb} ($\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$) e (c) V_{f-amb} (mm min^{-1}) para $\text{NO}_3\text{-N}$ (n=21), $\text{NH}_4\text{-N}$ (n=20) e SRP (n=23). Os *boxplots* apresentam valores medianos, quartis 25 e 75%, além de valores máximos e mínimos. Nota-se a escala diferenciada (logarítmica) para o parâmetro U_{amb} 56

Figura 15 – Relações entre $U_{tot-dyn}$ ($\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$), $V_{f-tot-dyn}$ (mm min^{-1}) e $[\text{N}]_{tot-dyn}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$) para (A) $\text{NO}_3\text{-N}$, (B) $\text{NH}_4\text{-N}$ e (C) SRP nos riachos analisados durante o período de janeiro a outubro de 2017. Os riachos não enriquecidos são representados por Δ e os enriquecidos por $\bullet$. Nota-se a escala logarítmica no eixo y para todos os casos. 64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Informações sobre as estações de coleta, incluindo nome do riacho, coordenadas geográficas, área de drenagem e características gerais.....	38
Tabela 2 – Variáveis físico-químicas determinadas na pesquisa com os respectivos métodos, referências e equipamentos utilizados.	40
Tabela 3 – Resultados de vazão ($L\ s^{-1}$) e velocidade média ($m\ s^{-1}$) dos riachos analisados durante o período de janeiro a outubro de 2017.	49
Tabela 4 – Variação da cobertura vegetal nos riachos analisados (%), durante o período de janeiro a outubro de 2017.....	49
Tabela 5 – Resultado de medições <i>in situ</i> utilizando sonda multiparamétrica e médias geométricas dos parâmetros oxigênio dissolvido (OD, em $mg\ L^{-1}$), condutividade elétrica (CE, em $\mu S\ cm^{-1}$), pH e temperatura da água (T, em $^{\circ}C$) nos riachos analisados durante o período de janeiro a outubro de 2017.	50
Tabela 6 – Resultados estatísticos do teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis para diferenças espaciais (riachos) e temporais (coletas) entre as concentrações ambientais de N e P dos riachos avaliados durante o período de janeiro de 2017 a outubro de 2017, com $n=20$ para cada variável. O nível de significância (α) do teste é de 95%. Os valores destacados apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p<0,05$).	52
Tabela 7 – Ordenamento e classificação dos riachos estudados utilizando como critério as concentrações ambientais de SRP determinadas durante o período de janeiro de 2017 a outubro de 2017. Os valores são apresentados em $\mu g\ L^{-1}$	52
Tabela 8 – Resultados do teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis para diferenças espaciais (riachos) e temporais (coletas) entre os parâmetros da retenção de nutrientes para todos os riachos avaliados durante o período de janeiro a outubro de 2017, com $n=20$ para cada variável. O nível de significância (α) do teste é 95%. Os valores destacados apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p<0,05$).	57
Tabela 9 – Resultados do teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis para diferenças espaciais (riachos) e temporais (coletas) entre os parâmetros da retenção de nutrientes para os riachos não enriquecidos avaliados durante o período de janeiro a outubro de 2017, com $n=12$ para cada variável. O nível de significância (α) do teste é 95%. Os valores destacados apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p<0,05$).	57
Tabela 10 – Resultados do teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis para diferenças espaciais (riachos) e temporais (coletas) entre os parâmetros da retenção de nutrientes para os riachos enriquecidos avaliados durante o período de janeiro a outubro de 2017, com $n=8$ para cada variável. O nível de significância (α) do teste é 95%. Os valores destacados apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p<0,05$).	58
Tabela 11 – Coeficientes de correlação de Spearman entre distâncias de retenção (S_{w-amb}), taxas de retenção (U_{amb}), velocidades de retenção (V_{f-amb}), concentrações de nutrientes, razões de nutrientes e variáveis físico-químicas dos riachos analisados durante o período de janeiro a outubro de 2017, com $n=21$ para NO_3-N , $n=20$ para NH_4-N e $n=23$ para SRP. Todas as razões são ln-transformadas. Os valores destacados apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p<0,05$).	59
Tabela 12 – Coeficientes de correlação de Spearman entre distâncias de retenção (S_{w-amb}), taxas de retenção (U_{amb}), velocidades de retenção (V_{f-amb}), concentrações de nutrientes, razões de nutrientes e variáveis físico-químicas dos riachos não enriquecidos analisados durante o período de janeiro a	

outubro de 2017, com n=11 para NO₃-N, n=11 para NH₄-N e n=12 para SRP. Todas as razões são ln-transformadas. Os valores destacados apresentaram diferenças estatisticamente significativas (p<0,05).

..... 60

Tabela 13 – Coeficientes de correlação de Spearman entre distâncias de retenção (S_{w-amb}), taxas de retenção (U_{amb}), velocidades de retenção (V_{f-amb}), concentrações de nutrientes, razões de nutrientes e variáveis físico-químicas dos riachos enriquecidos analisados durante o período de janeiro a outubro de 2017, com n=10 para NO₃-N, n=9 para NH₄-N e n=11 para SRP. Todas as razões são ln-transformadas. Os valores destacados apresentaram diferenças estatisticamente significativas (p<0,05).

..... 61

Tabela 14 – Resultados da aplicação de regressão linear múltipla^a entre as métricas ambientais de retenção e as variáveis físico-químicas de cada trecho analisado. Todos os valores utilizados na análise foram ln-transformados em ln(x+1).

..... 62

Tabela 15 – Resultados da aplicação de regressão linear múltipla^a entre as métricas ambientais de retenção e as variáveis físico-químicas para os trechos não enriquecidos. Todos os valores utilizados na análise foram ln-transformados em ln(x+1).

..... 63

Tabela 16 – Resultados da aplicação de regressão linear múltipla^a entre as métricas ambientais de retenção e as variáveis físico-químicas para os trechos enriquecidos. Todos os valores utilizados na análise foram ln-transformados em ln(x+1).

..... 63

Tabela 17 – Parâmetros estatísticos do modelo cinético de Michaelis-Menten usados para avaliar o ajuste das relações entre taxa de retenção total dinâmica ($U_{tot-dyn}$) e concentração de NO₃-N, NH₄-N e SRP para todos os riachos avaliados durante o período de janeiro a outubro de 2017. Os valores entre parênteses representam os erros padrão para as colunas de K_m ($\mu\text{g L}^{-1}$) e $U_{m\acute{a}x}$ ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ min}^{-1}$). Para cada caso, é apresentado o p-valor para R².

..... 65

Tabela 18 – Parâmetros estatísticos do modelo cinético *Efficiency-Loss* usados para avaliar o ajuste das relações entre taxa de retenção total dinâmica ($U_{tot-dyn}$) e concentração de NO₃-N, NH₄-N e SRP para todos os riachos avaliados durante o período de janeiro a outubro de 2017. Os valores entre parênteses representam os erros padrão para as colunas de a e b. Para cada caso, é apresentado o p-valor para R². Os dados foram ln(x+1) transformados.

..... 66

Tabela 19 – Parâmetros estatísticos do modelo cinético de primeira ordem usados para avaliar o ajuste das relações entre taxa de retenção total dinâmica ($U_{tot-dyn}$) e concentração de NO₃-N, NH₄-N e SRP para todos os riachos avaliados durante o período de janeiro a outubro de 2017. Os valores entre parênteses representam os erros padrão para as colunas de a e b e p-valor para R². Os dados foram ln(x+1) transformados.

..... 67

Tabela 20 – Compilação de resultados de métricas da retenção do NO₃-N em diferentes usos do solo e regiões. ENT: ecossistema natural; EMD: ecossistema modificado; urb: áreas urbanas; agr: áreas agrícolas.

..... 68

Tabela 21 – Compilação de resultados de métricas da retenção do NH₄-N em diferentes usos do solo e regiões. ENT: ecossistema natural

..... 71

Tabela 22 – Compilação de resultados de métricas da retenção do SRP em diferentes usos do solo e regiões. ENT: ecossistema natural; EMD: ecossistema modificado; urb: áreas urbanas; agr: áreas agrícolas.

..... 74

Tabela 23 – Resultados do melhor ajuste dos modelos cinéticos^a aos dados experimentais de $U_{tot-dyn}$ e $N_{tot-dyn}$ para os riachos analisados durante o período de janeiro a outubro de 2017. Para cada caso é apresentado o respectivo R². ELS: Efficiency-Loss; PMO: Primeira ordem; M-M: Michaelis-Menten.

..... 77

LISTA DE ABREVIATURAS

C	Carbono
CE	Condutividade elétrica
CV	Cobertura vegetal
DIN	Nitrogênio dissolvido inorgânico
DOC	Carbono dissolvido orgânico
H	Profundidade
IC	Carbono total inorgânico
MO	Matéria orgânica
N	Nitrogênio
NH ₄ -N	Nitrogênio na forma de amônio
NO ₃ -N	Nitrogênio na forma de nitrato
OD	Oxigênio dissolvido
P	Fósforo
PO ₄ -P	Fósforo na forma de fosfato
Q	Vazão
SRP	Fósforo solúvel reativo
S _{w-add-dyn}	Distância total da retenção do nutriente adicionado
S _{w-amb}	Distância ambiental da retenção
S _{w-tot-dyn}	Distância dinâmica total da retenção
T	Temperatura da água
TC	Carbono total
TOC	Carbono total orgânico
U _{add-dyn}	Taxa de retenção do nutriente adicionado
U _{amb}	Taxa ambiental da retenção
U _{tot-dyn}	Taxa dinâmica total da retenção
v	Velocidade da água
V _{f-add-dyn}	Velocidade da retenção do nutriente adicionado
V _{f-amb}	Velocidade ambiental da retenção
V _{f-tot-dyn}	Velocidade dinâmica total da retenção
w	Largura do canal

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	24
3 REVISÃO DA LITERATURA	25
3.1 Riachos: características funcionais dos ecossistemas aquáticos.....	25
3.2 Ciclagem de nitrogênio e fósforo: ênfase em ambientes aquáticos	27
3.3 Mecanismos de retenção de nutrientes.....	30
3.4 Espiral de nutrientes	33
3.5 Métodos experimentais para avaliação e modelagem da retenção de nutrientes.....	36
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1 Área de estudo e concepção do plano de amostragem	38
4.2 Análise das variáveis da qualidade da água.....	39
4.3 Caracterização geral mata ciliar.....	40
4.4 Variáveis climatológicas	40
4.5 Variáveis hidrológicas.....	41
4.6 Modelagem das métricas da retenção de nutrientes	41
4.6.1 Procedimentos de campo.....	42
4.6.2 Formulação matemática	43
4.7 Cinética da retenção.....	45
4.8 Análises estatísticas	46
5 RESULTADOS.....	48
5.1 Variáveis climatológicas	48
5.2 Variáveis hidrológicas.....	48
5.3 Caracterização geral da mata ciliar.....	49
5.4 Variáveis de qualidade da água	50
5.4.1 Medições <i>in situ</i> de parâmetros de qualidade da água	50
5.4.2 Concentrações ambientais das formas de carbono, nitrogênio e fósforo	51
5.5 Retenção de macronutrientes	53
5.5.1 Estimativa das métricas ambientais da retenção de nutrientes de cada riacho	53
5.5.2 Estimativa das métricas ambientais da retenção de nutrientes de cada forma de nutriente ..	54
5.6 Análises estatísticas	57
6 DISCUSSÃO.....	68
6.1 Dinâmica de retenção de nutrientes	68
6.1.1 Nitrato	68
6.1.2 Amônio.....	70

6.1.3 Fosfato	73
6.2 Análise da retenção em função da concentração de nutrientes	76
6.3 Relações entre a retenção e disponibilidade de outros nutrientes.....	78
7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	80
REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

Os serviços ecossistêmicos (SE) se traduzem em benefícios diretos e indiretos obtidos pelos seres humanos no ambiente natural, graças ao papel imprescindível dos ecossistemas para o seu bem-estar, saúde e desenvolvimento socioeconômico (MEA, 2005). Os SE podem ser alocados em grandes grupos (suporte, regulação, provisão e cultural) de forma a incluir a totalidade de efeitos benéficos trazidos ao Homem, como ajuste do clima e abastecimento de água potável, por exemplo. O estudo dos SE por meio de técnicas de monitoramento e valoração ambiental tem ganhado importância estratégica em diversos países (COSTANZA et al., 1997, 2014). Na medida em que as pressões ambientais se tornaram mais significativas, principalmente como resultado do aumento populacional e das diversas alterações globais, o conhecimento dos serviços desempenhados pelo meio ambiente é um passo importante em direção ao adequado gerenciamento e utilização dos recursos naturais.

Entre os SE atribuídos aos ambientes aquáticos, destacam-se a provisão de água para consumo humano, agrícola e industrial, regulação climática, purificação da água, produção de pescado, amortecimento de cheias e aspectos relacionados à recreação e lazer (GRIZZETTI et al., 2016). Os impactos antrópicos vinculados à poluição da água, extinção de espécies, alteração de regimes de fluxo (e.g., construção de reservatórios e barramentos) e às possíveis mudanças climáticas têm ameaçado esses serviços e gerado desequilíbrios com alcance global (DODDS; PERKIN; GERKEN, 2013).

Considerando o serviço de purificação da água e sua interface com demais benefícios decorrentes, a retenção de nutrientes, sobretudo de nitrogênio (N) e fósforo (P), é um dos principais processos dos cursos de água para os serviços ecossistêmicos. Como um processo fundamental no equilíbrio do ecossistema, a retenção de nutrientes deve ser considerada não apenas em pesquisas ambientais, como também na tomada de decisão em processos de gestão de recursos hídricos (e.g., outorga de lançamento de efluentes). A remoção de N e P é relevante para o controle do transporte de nutrientes para zonas a jusante (lagos, estuários e oceanos), assim como para a mitigação de consequências negativas trazidas ao ambiente aquático e aos usos múltiplos da água decorrentes da eutrofização. Estudos já comprovaram o efeito do incremento da disponibilidade de nutrientes em riachos, tais como a ocorrência de episódios de eutrofização (DODDS; SMITH; LOHMAN, 2002), mudanças na integridade biótica (WALSH, 2000), ocorrência de saturação (DEMARS, 2008; O'BRIEN et al., 2007), transporte e exportação para zonas a jusante (ALEXANDER; SMITH; SCHWARZ, 2000), hipóxia de zonas estuarinas (BERNOT et al., 2006) entre outros.

Atualmente, existe uma lacuna de estudos desse tipo em ambientes tropicais e em países em desenvolvimento, onde os impactos sobre os recursos hídricos se intensificaram nas últimas décadas (MERRIAM et al., 2002; POTTER et al., 2010a; SMALL et al., 2016). No Brasil, por exemplo, 50% do esgoto doméstico são coletados, enquanto que somente 43% da totalidade recebe algum tipo de tratamento (BRASIL, 2015). No estado de São Paulo, 91% dos efluentes domésticos foram coletados

em 2016, mas somente 63% passaram por algum tipo de tratamento antes de serem encaminhados aos corpos receptores (CETESB, 2016). As elevadas cargas de matéria orgânica e nutrientes lançadas nas bacias de diversos rios do estado de São Paulo geram diversos riscos à biodiversidade aquática e à saúde pública (MARTINELLI; SILVA; CAMARGO, 2002).

Além disso, existem importantes razões que demonstram a importância de estudos de nutrientes em rios de primeira ordem. Estes sistemas apresentam taxas de retenção de nutrientes normalmente maiores em comparação às encontradas em rios de ordens superiores (ALEXANDER; SMITH; SCHWARZ, 2000; PETERSON et al., 2001). A maior ocorrência de riachos de menor porte em relação aos de ordem superior (DOWNING et al., 2006) mostra a relevância destes para o controle do transporte de nutriente na rede hidrográfica. Por último, estes rios normalmente são tributários de cursos d'água estratégicos e de maior porte, o que evidencia o impacto destes para o mantimento da qualidade dos serviços ecossistêmicos ofertados.

No Brasil, a preservação de Áreas de Preservação Permanente (APP), onde geralmente estão localizados riachos de pequeno porte e áreas de nascentes, encontra-se sob uma nova regulamentação desde a promulgação da Lei Federal nº 12.651 (BRASIL, 2012), que promoveu alterações no Código Florestal Brasileiro de 1965. O novo código aumentou o inventário de atividades que permitem a supressão vegetal em APP ao aumentar as categorias de atividades consideradas como de utilidade pública e interesse social. Além disso, criou as atividades de baixo impacto ambiental, que também passaram a admitir a supressão da vegetação nativa em APP. Dessa maneira, a vulnerabilidade desses locais é aumentada e o processo de retenção e exportação de nutrientes pode ser afetado.

Nesse contexto, este estudo se volta ao aprofundamento e à geração de informações sobre a dinâmica da retenção de nutrientes em diferentes concentrações ambientais em riachos de primeira ordem localizados no estado de São Paulo, no Cerrado brasileiro, bioma caracterizado pelas pressões oriundas da expansão agrícola e do incremento populacional. A compreensão das relações entre a retenção e concentrações de nutrientes, além de contribuir para o entendimento dos processos ecossistêmicos nesses ambientes, pode ser relevante quando considerados o atual cenário do saneamento no país e o limitado controle e planejamento de atividades antrópicas que contribuem para a degradação dos recursos hídricos.

Estudos desse tipo são de interesse de diferentes áreas do conhecimento. Do ponto de vista da engenharia, podem ser geradas informações importantes para subsidiar a definição de critérios de outorga pelo uso da água e lançamento de efluentes. Em relação aos aspectos biológicos, o estudo do comportamento da comunidade biológica diante de mudanças de condições ambientais é fundamental para o conhecimento dos fluxos de energia no ecossistema ao longo das cadeias tróficas. Adicionalmente, é de suma importância a comparação de diferentes processos ecossistêmicos em riachos com diferentes características ambientais, o que possibilitará identificar ambientes aquáticos de referência no estado de São Paulo. Da mesma forma, as áreas da gestão ambiental, de avaliação de impactos e valoração ambiental podem se beneficiar das informações geradas acerca do serviço

ecossistêmico da ciclagem de nutrientes. Com base nos resultados obtidos, espera-se um maior entendimento das inter-relações existentes entre nutrientes, fluxos de energias e compartimentos de um sistema aquático. A partir disso, podem-se inferir quais os principais fatores intervenientes que definem o papel dos riachos como exportadores ou sumidouros de nutrientes, oferecendo subsídios para ações mitigadoras de impacto ambiental, com vistas à manutenção dos serviços ecossistêmicos e dos usos múltiplos da água.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral dessa pesquisa foi analisar a retenção de nutrientes em riachos de primeira ordem localizados no bioma Cerrado, estado de São Paulo, sob diferentes condições de enriquecimento de nutrientes. Para tanto, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- i) caracterizar variáveis físico-químicas da coluna d'água de cada trecho avaliado.
- ii) quantificar as taxas de retenção de diferentes formas de nitrogênio e fósforo (nitrato, amônio e fosfato) em diferentes estações do ano e trechos de riachos tropicais caracterizados por um gradiente de concentrações ambientais, por meio de experimentos de adição de nutrientes;
- iii) avaliar o ajuste dos resultados experimentais das métricas de retenção de nutrientes a diferentes modelos cinéticos, a fim de avaliar a influência da concentração ambiental de nutrientes sobre o comportamento das taxas de retenção; e
- iv) analisar a existência de relações entre a retenção das formas de nutrientes e a presença e disponibilidade de outros elementos.

Dessa forma, com base nos objetivos formulados, as quatro seguintes hipóteses foram testadas:

- i) na revisão crítica da literatura, provavelmente será encontrado um número maior de informações sobre o processo de retenção de nutrientes em riachos temperados;
- ii) o gradiente de concentrações ambientais acarretará maiores taxas absolutas de retenção de amônio, nitrato e fosfato em riachos não enriquecidos do que nos enriquecidos. Adicionalmente, espera-se que riachos mais preservados apresentem maiores eficiências de retenção (retenção em relação ao transporte) do que riachos impactados, um padrão atualmente comprovado para riachos temperados (MULHOLLAND et al., 2008).
- iii) considerando que não existam aportes crônicos de nutrientes (e.g., presença de ETE, lançamento *in natura* de efluentes domésticos, aplicação de fertilizantes), os riachos estudados não apresentarão condições de saturação de suas concentrações, o que será demonstrado pelo ajuste das curvas cinéticas com os dados experimentais de retenção de nutrientes.
- iv) a metodologia TASCC (i.e., Tracer Addition for Spiraling Curve Characterization; Covino, McGlynn e McNamara, 2010), originalmente concebida em ambientes de elevadas latitudes, permitirá um monitoramento eficiente, e relativamente simples, das taxas de retenção em riachos tropicais.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Riachos: características funcionais dos ecossistemas aquáticos

Riachos são caracterizados como um sistema de água corrente (i.e., ambientes lóticos) com transporte contínuo de substâncias em todo seu curso, da nascente até a foz. Em sua trajetória, pode-se observar um gradiente de atributos geomorfológicos e físicos que pode implicar na forma de distribuição e dinâmica de organismos. De acordo com a teoria do Contínuo Fluvial, proposta por Vannote et al. (1980), os sistemas lóticos, principalmente os preservados, possuem um gradiente de variáveis ecológicas da nascente até a foz, sendo que ao longo do trecho ocorrem mudanças em diferentes níveis que impactam especialmente as comunidades biológicas a jusante. Estas, por sua vez, estruturam-se de maneira a reduzir perdas e maximizar a eficiência de utilização dos recursos (e.g., matéria e energia) não utilizados a montante. O conceito do Contínuo Fluvial propõe que ao longo do eixo longitudinal do riacho, três zonas geomorfológicas são reconhecidas, resultando em ajustes bióticos e padrões ecológicos próprios de cada uma (Figura 1).

Figura 1 – Representação conceitual da teoria do Contínuo Fluvial com a representação das três zonas geomorfológicas (Nascente, Médio Curso e Baixo Curso) reconhecidas por esta teoria, metabolismo e principais comunidades biológicas representativas de cada zona. MO: matéria orgânica.

Fonte: adaptado de Vannote et al. (1980).

A nascente é formada por cursos de água de porte inferior (1-3ª ordem). São zonas cujo sombreamento é significativo a ponto de inibir a produção primária, apresentando metabolismo geralmente heterotrófico (razão produção/respiração $P/R < 1$). São fortemente dependentes do fluxo de

materiais orgânicos alóctones como folhas de árvores e galhos. O substrato é geralmente composto por materiais grosseiros e cascalhos e não é observada variação sazonal significativa da temperatura. O curso médio é constituído de rios de ordem superior (4-6ª ordem), nos quais existe uma maior produção primária por algas e macrófitas aquáticas vasculares, sendo geralmente produção maior que a respiração ($P/R > 1$). Em contrapartida, há uma menor dependência da contribuição direta dos ecossistemas terrestres (e.g., materiais orgânicos), caracterizando-se como um local de transferência de materiais e sedimentação de partículas. A variação das condições hidráulicas juntamente com a temperatura propicia maior biodiversidade. O baixo curso é formado com rios de ordem maiores que 6. Estas zonas tendem a apresentar águas turvas, com grande carga de sedimentos oriundos dos processos de montante. Apesar de possuírem comunidades planctônicas já desenvolvidas, a respiração novamente excede a produção ($P/R < 1$).

Embora a teoria do Contínuo Fluvial seja relevante em estudos de limnologia fluvial, a mesma foi desenvolvida com base em observações de ecossistemas naturais e preservados. Vale ressaltar que em sistemas com a presença de impactos antrópicos, os conceitos apresentados pelo modelo geral podem variar especialmente no que se refere à predominância de autotrofia e heterotrofia e da qualidade e quantidade do transporte (i.e., efeito do represamento, altas cargas de sedimento) do sistema (VANNOTE et al., 1980). Dependendo da natureza de atividades a montante, os efeitos podem ser localizados e com magnitudes variáveis. Além desta limitação, a teoria pode se ajustar melhor em rios menores de regiões temperadas e não considera a dimensão lateral como fator determinante na distribuição e abundância das espécies. A teoria também não considera as interações entre o canal principal dos rios e seus aquíferos.

No entanto, existem outros conceitos ecológicos que explicam a importância dos efeitos de atividades antrópicas sobre a ecologia dos rios. Os conceitos de Descontinuidade Serial (WARD; STANFORD, 1983) e de Descontinuidade de Ligação (RICE; GREENWOOD; JOYCE, 2001), por exemplo, incorporaram efeitos decorrentes de elementos como represamentos e lançamento de efluentes para caracterizar longitudinalmente sistemas lóticos.

Ao contrário da energia, que tem fluxo unidirecional na cadeia alimentar e é consumida em cada nível trófico, a utilização da matéria pode ser reaproveitada repetidamente no sistema devido às mudanças que sofre na forma de suas moléculas (Figura 2). Em qualquer ecossistema, a ciclagem da matéria descreve a utilização de nutrientes como carbono (C), nitrogênio (N) e fósforo (P), e pode ser dividida em quatro fases principais: 1) da fase mineral para a orgânica: o processo de fotossíntese por seres autótrofos incorpora a matéria inorgânica na biomassa desses organismos; 2) dos seres autótrofos para os heterótrofos: parte dessa matéria incorporada na biomassa autótrofa é consumida e assimilada na biomassa de consumidores; 3) dos autótrofos ou heterótrofos para os decompositores: parte da matéria orgânica sofre uma série de transformações, gerando compostos menos complexos; 4) da forma orgânica para mineral: compostos orgânicos são transformados novamente em compostos inorgânicos simples, ficando biodisponíveis para a utilização pelos seres autótrofos.

Figura 2 – Representação esquemática da ciclagem de nutrientes em sistemas aquáticos, com identificação das entradas e perdas externas, ciclagem interna e compartimentos presentes.

Fonte: adaptado de Cain, Bowman e Hacker (2011).

3.2 Ciclagem de nitrogênio e fósforo: ênfase em ambientes aquáticos

Aproximadamente 78% da atmosfera é composta por nitrogênio gasoso (N_2), que está indisponível para a maioria dos seres vivos. O N é pouco reativo quimicamente e foram descobertas apenas alguns tipos de algas e bactérias altamente especializadas capazes de captar N_2 e convertê-lo em uma forma biodisponível. Este é o processo de fixação, no qual bactérias convertem (fixam) o N_2 gasoso em amônio (NH_4), que pode ser retido pelas plantas e usado na composição de moléculas orgânicas. Em ambientes aquáticos, este papel é desempenhado por cianobactérias (*Anabaena* e *Nostoc*), além de bactérias fotossintetizantes, presentes especialmente em ambientes lânticos. Ainda que o elemento seja amplamente disponível na forma gasosa, o N pode ser um elemento limitante na maioria dos ambientes terrestres e aquáticos (GALLOWAY et al., 2004).

Uma vez presente na biomassa, o N passa por diversas etapas de oxidação, sendo a primeira delas, a amonificação. A maioria do N disponível nos ambientes aquáticos é proveniente de material orgânico morto (e.g., proteínas, ácidos nucleicos e aminoácidos), rapidamente decomposto em substâncias mais simples. Parte desse material orgânico decomposto é utilizada na composição celular de organismos e o excesso de N é liberado sob a forma de gás amônia (NH_3), que geralmente é dissolvido na água do solo, combinando-se a prótons para formar o íon amônio (NH_4-N).

A partir daí o NH_4-N pode ser oxidado até a forma de nitrato (NO_3-N) no processo de nitrificação, ocorrendo em duas etapas: de NH_4-N para nitrito (NO_2-N), e logo de NO_2-N para NO_3-N . Nestes processos, mediados por bactérias quimiossintetizantes, organismos nitrificantes usam as

pequenas diferenças no potencial redox nas reações de oxidação para reduzir o CO_2 em matéria orgânica (i.e., quimioautotróficos). Da mesma forma, o $\text{NO}_2\text{-N}$ também pode reagir com $\text{NH}_4\text{-N}$, no processo conhecido como oxidação anaeróbia de amônio (*Anammox*). Finalmente, na ausência de oxigênio, um terceiro conjunto de microrganismos usa ambos $\text{NO}_2\text{-N}$ e $\text{NO}_3\text{-N}$ como aceptores de elétrons na oxidação anaeróbia da MO. Esta via respiratória, em última instância, forma novamente o N_2 , fechando assim o ciclo N.

O N inorgânico é a forma preferencial biodisponível e, em sistemas aquáticos, pode estar principalmente na forma de $\text{NO}_3\text{-N}$ e de $\text{NH}_4\text{-N}$. A forma orgânica do N está incorporada na composição celular e prontamente disponível para níveis tróficos superiores. A excreção, decomposição, e a produção de exsudatos são as principais rotas pelas quais o N é reciclado novamente para a forma inorgânica.

Compreender os fluxos complexos presente na ciclagem do N é crucial porque ele pode limitar a produção primária em lagos, córregos, zonas úmidas, águas subterrâneas e habitats marinhos (RABALAIS, 2002). Além disso, $\text{NO}_2\text{-N}$ e $\text{NO}_3\text{-N}$ podem ser tóxicos em determinadas concentrações. A compreensão dos fluxos presentes na ciclagem do N, além dos fatores que a controlam, pode permitir a mitigação de impactos ambientais. Por exemplo, se a desnitrificação puder ser maximizada, a poluição por nitratos é atenuada, e o N retorna para a atmosfera como N_2 , inerte e não tóxico (POTTER et al., 2010b).

Atualmente, existe um desequilíbrio no ciclo global do N, devido ao aporte sucessivo em cursos hídricos decorrentes de atividades antropogênicas. Galloway et al. (2004) identificaram os fluxos de N reativo no período 1860-2005. O N reativo aumentou de 15 Tg de N em 1860 para 187 Tg em 2005. O aumento é decorrente, principalmente, do aumento no uso de fertilizantes agrícolas e da deposição atmosférica. O aumento da disponibilidade N em riachos pode levar a exportação do nutriente através da rede hidrográfica, pois a disponibilidade é maior que a capacidade do corpo hídrico em retê-lo. Riachos que drenam áreas preservadas, geralmente transportam grandes concentrações de N orgânico, enquanto que grande parte do N inorgânico é retido e utilizado em processos internos (PETERSON et al., 2001). Impactos como agricultura e lançamento de efluentes podem causar grandes distúrbios no equilíbrio das concentrações de N, particularmente na forma de $\text{NO}_3\text{-N}$ (O'BRIEN et al., 2007). O aumento no transporte do $\text{NO}_3\text{-N}$ ocorre, especialmente, porque as concentrações na coluna de água são elevadas, bem acima dos níveis típicos em bacias preservadas (DODDS; WHILES, 2010). Esse efeito pode interferir na integridade biótica de rios (EARL; VALETT; WEBSTER, 2006), bem como propiciar episódios de eutrofização em habitats marinhos (RABALAIS, 2002).

Estudos já comprovaram a eficiência na retenção de N em ambientes preservados. Covino, McGlynn e McNamara (2010) observaram diferenças na retenção de N em bacias preservadas e impactadas, e na medida em que gradiente de concentrações aumentava (i.e., mais impactos), a eficiência da retenção diminuía. Peterson et al. (2001) também destacaram o papel de riachos

preservados de pequena ordem no controle da exportação de N. Alexander, Smith e Schawrz (2000) observaram que distúrbios ambientais em zonas nascentes, podem levar a eutrofização de zonas a jusante, devido ao aumento do transporte de N.

O fósforo, por sua vez, está presente nos seres vivos, principalmente nas moléculas de RNA e DNA, além dos lipídios, dentes e ossos, limitando em maior grau a produtividade primária em sistemas aquáticos, porque sua disponibilidade é geralmente menor que de outros nutrientes (DODDS; SMITH; LOHMAN, 2002). As principais reservas do elemento estão localizadas em ambientes marinhos (ARRIGO, 2005), especialmente em sedimentos, além de rochas fosfatadas.

Por meio do intemperismo das rochas, o fósforo é liberado na forma de fosfato ($\text{PO}_4\text{-P}$), entrando na cadeia alimentar terrestre e sendo assimilado por produtores. O excesso que não é aproveitado pode ser levado até os oceanos, em que 1) parte é absorvida pelo fitoplâncton e entra na cadeia alimentar aquática e 2) parte sedimenta e fica estocada em reservatórios oceânicos. A volta do elemento ao ambiente terrestre pode ser por meio da cadeia alimentar (aves marinhas que se alimentam de peixes, por exemplo).

Ao contrário do C e N, a parcela predominante do P na água é a inorgânica e solúvel (SRP – *soluble reactive phosphorus*), usualmente representada pelas concentrações de ortofosfato ($\text{PO}_4\text{-P}$). Nesta pesquisa, o P reativo (i.e., ortofosfato) será referido simplesmente como SRP. Enquanto o SRP representa a forma diretamente biodisponível, o fósforo total (PT) representa a disponibilidade total (i.e., inorgânico e orgânico) do elemento no sistema nas formas dissolvida e particulada.

Da mesma forma que para o N, atualmente existe um desequilíbrio global na ciclagem do P. Bennet, Carpenter e Caraco (2001) relataram que o incremento das concentrações de P em ambientes aquáticos foi de aproximadamente 75% desde a era pré-industrial. House (2003) atribui o aumento de concentrações de P em águas à mineração de rochas ricas em fosfatos. No entanto, o lançamento de efluentes domésticos (ARISTI et al., 2015) e utilização de fertilizantes agrícolas (GABRIELE; WELTI; HEIN, 2013) também são agentes importantes para o aumento da disponibilidade de P em ambientes aquáticos. No Brasil, ou em países com níveis baixos de coleta e tratamento de esgoto, as fontes pontuais de fósforo são normalmente preponderantes.

Diversos estudos buscaram caracterizar a capacidade de retenção de P, principalmente em lagos e reservatórios (COPE et al., 2011; CUNHA; CALIJURI; DODDS, 2014; DAVID et al., 2006; TEODORU et al., 2006). Nesses ambientes, episódios de enriquecimento de nutrientes podem levar à eutrofização, cujos efeitos (e.g., *blooms* de algas, cianobactérias e macrófitas, presença de sabor e odor) são mais perceptíveis, devido, principalmente, às características lênticas de seu regime. Atualmente, existe uma lacuna de estudos de retenção de P em ambientes lóticos, cuja capacidade de exportação do nutriente para ambientes a jusante é superior devido a características hidrodinâmicas (REDDY et al., 1999). Von Schiller et al. (2008) destacaram o papel de rios de primeira ordem na retenção do SRP e a matéria orgânica e disponibilidade de luz, como fatores que podem controlar o

processo. Johnston (1991) atribui a sedimentação como um mecanismo permanente da retenção de SRP em *wetlands*. Small et al. (2016) relataram que o aporte de P alterou a disponibilidade de recursos e a estrutura da cadeia alimentar em riachos heterotróficos de pequena ordem. Ruggiero et al. (2006) encontraram relações negativas entre a disponibilidade de SRP e a eficiência da retenção do nutriente em rios impactados.

Os ciclos biogeoquímicos do C, N e P e de outros elementos estão fortemente interligados pelos processos bióticos e abióticos em corpos d'água (FELLOWS et al., 2006; SCHLESINGER et al., 2011). A demanda biótica por nutrientes em um sistema aquático decorre das necessidades de múltiplos elementos disponíveis no meio a razões específicas. A alteração da disponibilidade de um desses elementos pode impactar, por conseguinte, na ciclagem de outros elementos (DODDS; SMITH, 2016; ELSER et al., 2007). Tradicionalmente, a limitação de nutrientes sobre os processos biológicos foi avaliada de maneira individual (BRACKEN et al., 2015). O papel da co-limitação, ou seja, a limitação de comunidades biológicas por diversos nutrientes (ARRIGO, 2005) atualmente vem sendo investigada, e comprovada a predominância e a importância dela em processos de utilização de nutrientes por microrganismos (PIPER; CROSS; MCGLYNN, 2017; RODRÍGUEZ-CARDONA; WYMORE; MCDOWELL, 2016; WYMORE et al., 2016).

Schade et al. (2011) observaram que a retenção do elemento não limitante é função da disponibilidade do elemento limitante. Elsayh (2011) percebeu diferentes respostas do perífiton à variação da razão molar de N e P em experimentos de adição de nutrientes. Elser et al. (2007) também demonstraram que produtores primários responderam de maneira positiva a adições simultâneas de N e P em diferentes tipos de ecossistemas. Vanni et al. (2011) avaliaram a estequiometria de C: N : P de riachos e encontraram diferenças nas relações entre bacias preservadas e impactadas. Rosemond et al. (2015) demonstraram que o aporte crônico de N e P resultou na diminuição do tempo de concentração do C em rios, estímulo à produção de algas com elevado conteúdo de C, além do aumento da concentração de C particulado em áreas a jusante. Nesses trabalhos, foi destacada a predominância de co-limitação e a influência de um elemento na ciclagem de outro (principalmente N e P).

3.3 Mecanismos de retenção de nutrientes

Os sistemas aquáticos possuem a capacidade de retenção e transformação de nutrientes, decorrente de uma combinação de processos físico-químicos (e.g., sedimentação, adsorção e volatilização) e biológicos (e.g., assimilação e transformação pela biota aquática). Essa característica é denominada capacidade autodepurativa e está associada ao restabelecimento do equilíbrio do meio por mecanismos naturais após a perturbação das condições naturais como, por exemplo, introdução de elementos externos (e.g., nutrientes).

Tipicamente, a abordagem em estudos de ciclagem de nutrientes em riachos focou em padrões e mecanismos de retenção. A identificação do mecanismo responsável pela retenção é essencial,

porque dessa forma, pode-se dizer se ela é temporária (e.g., adsorção e dessorção) ou permanente (e.g., assimilação biológica, desnitrificação).

Entre os processos físicos, a sedimentação possui papel importante na remoção de nutrientes, especialmente em lagos e reservatórios (e.g., David et al. 2006, Teodoru et al. 2006 e Cunha, Calijuri e Dodds 2014). Em riachos, a velocidade da água pode ser o principal fator que controla as taxas de remoção de nutrientes por meio da sedimentação. Em ambientes cujas velocidades são baixas, a sedimentação induz a retenção de nutrientes adsorvidos por materiais em suspensão ou presentes na forma orgânica, que poderão sofrer transformações posteriores no leito do rio (BOUWMAN et al., 2013; GABRIELE; WELTI; HEIN, 2013).

Ambos N e P podem ser retidos em riachos através da adsorção de partículas na superfície de sólidos, servindo como reserva de nutrientes em grandes concentrações destes e os liberando posteriormente quando as concentrações diminuem (PETERSON et al., 2001). Estudos sobre a cinética de adsorção de P em sólidos em suspensão relatam que a reação inicial em condições aeróbias é rápida, com aproximadamente 60% da adsorção nos primeiros 30 minutos (HOUSE; DENISON; ARMITAGE, 1995). A situação é mais complexa para a interação de SRP com sedimentos de fundo. Isto é devido à complexidade relativa da interface sedimento-água, à grande mudança na química da água entre os poros do sedimento nas camadas superficiais, à turbidez causada pela fauna e à importância dos efeitos hidrodinâmicos nessa interface (HOUSE, 2003). Estudos de interação entre SRP e sedimento (e.g., House e Warwick, 1999) observaram dessorção em um intervalo de 48 h depois de uma adição de nutrientes. Neste período, a retenção por adsorção diminuiu em até 80% as concentrações de SRP, enquanto que após o período, 90% do material particulado liberado novamente para a coluna d'água estava na forma de SRP. Esse fenômeno é conhecido como *luxury uptake*, decorrente de um estímulo repentino de nutrientes e que pode ocorrer tanto com a retenção do P e N, por meio de mecanismos biológicos ou físicos.

Em condições aeróbias pode ocorrer a co-precipitação do SRP com óxidos e hidróxidos metálicos (Al e Fe) em meio ácido (GONZÁLEZ-SANCHIS et al., 2010; SMALL et al., 2016), enquanto que em condições básicas, a co-precipitação de SRP pode ocorrer com a calcita (CaCO_3).

A evaporação é outro mecanismo físico que pode contribuir para a retenção de nutrientes (i.e., $\text{NO}_3\text{-N}$), armazenados como solutos precipitados em bancos de areia (MCLAUGHLIN, 2008). É válido destacar, que a retenção do N é menos suscetível a rotas físico-químicas (HOUSE, 2003), embora o $\text{NH}_4\text{-N}$, em determinadas condições de pH, possa ser volatilizado na forma de amônia.

O N pode ser permanentemente removido através de mecanismos químicos e biológicos, como a combinação nitrificação-desnitrificação. A rota da desnitrificação e principalmente a assimilação biótica são processos frequentes de transformação do N em rios (MULHOLLAND et al., 2008). Potter et al. (2010) destacaram a desnitrificação como um processo significativo na diminuição (20-35%) das concentrações de N orgânico em riachos tropicais. O papel das bactérias heterotróficas na assimilação

de nutrientes também é conhecido, principalmente em sistemas estuarinos e marinhos (KIRCHMAN, 1994), mas é pouco estudado em sistemas lóticos tropicais.

A complexidade do canal (i.e., presença de meandros, barreiras, reservatórios, contato com água subterrânea, etc.) pode controlar o efeito e magnitude dos mecanismos da retenção de nutrientes. A teoria da espiral de nutriente sustenta que a alta retenção, seja qual for a métrica ou mecanismo, está associada à alta produtividade primária, limitação por nutriente, além do nível de complexidade do canal (HALL; TANK, 2003; PETERSON et al., 2001; VALETT et al., 2002; WEBSTER et al., 2003). Altas taxas de retenção podem estar associadas com alta demanda de algas por nutriente em riachos com elevada atividade autótrofa. Hall e Tank (2003) demonstraram que a produtividade primária bruta (PPB) explicou 75% da variação da eficiência da retenção de $\text{NO}_3\text{-N}$ em riachos com elevada disponibilidade de luz. Baseado estritamente na estequiometria da produção primária, elevada retenção é esperada quando a taxa de produção primária por respiração (P:R) é maior que 1. No entanto, decompositores heterótrofos podem ser significativos para a retenção do N, principalmente em locais com deficiência do nutriente. Valett et al. (2002) relataram que riachos localizados em zonas de crescimento antigo da mata (>200 anos) são mais retentivos que riachos de zonas de crescimento vegetal recente. Neste caso, a idade da mata propiciou maior heterogeneidade ao canal que em canais mais simples. Grimm et al. (2005) sugerem que elevada complexidade permite maior contato entre água, nutrientes e zonas de assimilação ou desnitrificação, potencializando a retenção de nutrientes.

A complexidade do canal considera compartimentos como zonas de remanso, zonas hiporreicas, barreiras laterais, meandros e ainda estandes de macrófitas ou de plantas vasculares. Valett et al. (2002) atribuíram a variação de seus resultados às diferenças na complexidade do canal. Gücker e Boëchat (2004) relataram que entre 52% a 85% da retenção do $\text{NH}_4\text{-N}$ em riachos tropicais ocorre em zonas de armazenamento temporário. Canais mais complexos favorecem a existência de zonas de armazenamento temporário (ZAT), que propiciam elevada retenção de nutrientes.

As ZAT (Figura 3) são uma condição espacial transiente da água no riacho, geradas principalmente pela recirculação do fluxo em um canal (ZAST: zonas de armazenamento superficial temporário) ou pelo fluxo lento, decorrente da existência de zonas hiporreicas (ZAHT: zonas de armazenamento hiporreico temporário), região de intenso contato entre água superficial e subterrânea. Ainda, as baixas velocidades e características estruturais de cada uma dessas zonas criam condições que podem oferecer refúgio para inúmeras espécies aquáticas (LANCASTER; HILDREW, 1993). Jackson et al. (2012) sugerem que ambas ZAST e ZAHT estimulam a interação entre solutos e sedimentos biogeoquimicamente ativos, por meio do aumento do tempo de residência, promovendo remoção de metais, contaminantes orgânicos e inorgânicos, além de outros poluentes por meio de processos bióticos (e.g., nitrificação e desnitrificação) e abióticos (e.g., adsorção, redox).

Estudos já demonstraram que o aumento das áreas das ZAT pode levar a uma maior retenção de nutrientes. Gabriele, Welti e Hein (2013) observaram maior retenção de $\text{NH}_4\text{-N}$ em riachos mais complexos (i.e., maior tempo de residência) em comparação com riachos canalizados. Diemer et al.

(2015) sugerem que a interação hiporreica pode gerar retenção mais rápida de nutrientes (i.e., $\text{NO}_3\text{-N}$). Reddy et al. (1999) relatam que a interação hidrodinâmica entre sedimento, água subterrânea e concentrações de SRP aumenta as taxas de retenção do nutriente. No entanto, Ye et al. (2012) e Rodríguez-Cardona, Wymore e McDowell (2016) relataram que a presença de ZAT levou a ocorrência de histereses nas métricas da retenção.

Figura 3 – Representação esquemática das zonas de armazenamento temporário, interações com o fluxo hidrodinâmico e identificação dos principais processos envolvidos. (A) corte lateral do canal e zona de armazenamento hiporreico temporário e (B) vista longitudinal do canal e zona de armazenamento superficial temporário. TDH: tempo de detenção hidráulico.

Fonte: Autor (2018)

3.4 Espiral de nutrientes

Em qualquer ecossistema, a ciclagem de nutrientes representa a retenção de nutrientes, geralmente a partir de uma fase inorgânica dissolvida, e sua posterior incorporação no tecido biológico. Esse material reside temporariamente na forma orgânica sendo remineralizado por meio da excreção ou respiração, fechando novamente o ciclo. Em águas correntes, o transporte ocorre para as fases inorgânica e orgânica, alongando o ciclo como uma espiral. Assim, a distância, em vez do tempo, se torna uma medida útil da disponibilidade e das demandas biológicas (ENSIGN; DOYLE, 2006).

O termo espiral de nutrientes (*sensu, nutrient spiraling*; ver em Newbold et al. 1982) incorpora a distância como métrica e foi utilizado pela primeira vez por Webster (1975) para descrever as interações entre a ciclagem de nutrientes e o fluxo hidrodinâmico. O autor representou a espiral como uma medida integrada entre o fluxo e a ciclagem do nutriente.

Com base nos trabalhos de Webster, Newbold et al. (1982) formalizaram o conceito da espiral como a distância total referente à conclusão de um ciclo por um átomo de nutriente, ou a distância da espiral (S). Um ciclo completo (S) consiste na assimilação biótica de um átomo de nutriente de uma forma orgânica dissolvida (S_w), após a passagem através da cadeia alimentar, e o retorno final para

uma forma dissolvida disponível para reutilização (S_B). Além disso, o estudo aperfeiçoou o antigo modelo, apresentando a formulação matemática que deu suporte a diversos estudos subsequentes. Na Figura 4, apresenta-se a representação do modelo conceitual.

Figura 4 – Retenção e liberação de nutrientes em riachos são conectadas com o transporte longitudinal, de modo a formar ciclos de espirais no sentido jusante. O comprimento da espiral (S , em metros) é a soma da distância percorrida por um átomo de nutriente na forma inorgânica dissolvida na coluna de água (S_w) e a distância percorrida na biota antes de ser mineralizada e devolvida à coluna da água (S_B). As setas mostram o sentido da retenção e liberação de nutrientes.

Fonte: Newbold et al. (1982)

Neste modelo, a espiral de nutrientes é dividida em dois compartimentos distintos: coluna da água (W) e banco de sedimentos (B). A distância total da espiral, S (L), é a soma da distância de retenção, S_w (L) e a distância da remineralização, S_B (L). F_w ($M T^{-1}$) é o fluxo mássico do nutriente dissolvido na coluna da água, W, e F_B ($M T^{-1}$) o fluxo mássico do nutriente no compartimento particulado, B. R e U ($M L^{-2} T^{-1}$) são taxas de retenção e a taxa de liberação de nutrientes dissolvidos, respectivamente, em função da área superficial unitária do riacho.

A adição de massas de N e P permite a visualização e estimativa da distância da retenção de nutrientes ao longo de um trecho de um riacho. A técnica de adição de nutrientes tem sido aplicada desde o início da década de 1970 antes da construção do modelo em espiral de nutrientes (1974), porém ganhou notoriedade generalizada após uma revisão da teoria, cujos procedimentos empíricos foram publicados em Stream Solute Workshop (1990). A publicação revisou os fundamentos conceituais e empíricos da espiral de nutrientes, além de discutir os méritos relativos de usar diferentes métricas para comparar a retenção de nutrientes, bem como as limitações e premissas necessárias quando as adições de nutrientes são usadas.

Ensign e Doyle (2006) observam três limitações fundamentais para a adição experimental de nutrientes. Em primeiro lugar, apenas uma porção (S_w) do comprimento total de espiral (S) é medida por meio da técnica, não fornecendo informações sobre mecanismos específicos de retenção ou

transferência entre a biota. As adições de nutrientes alteram a retenção bioquímica de nutrientes na água, afetando posteriormente as medidas de S_w e taxa de retenção (U). A segunda colocação é a existência da variabilidade temporal da retenção. Apesar do grande reconhecimento de que a espiral varia substancialmente com a vazão, a abordagem atualmente utilizada limita os resultados a uma visão biogeoquímica instantânea, e os resultados são apenas representativos de um determinado intervalo de tempo e uma vazão em particular. Por fim, a variabilidade no espaço. Poucos estudos buscaram examinar sistematicamente a espiral através de uma rede hidrográfica (ENSIGN; DOYLE, 2006; GARDNER; MCGLYNN; MARSHALL, 2011; KOENIG et al., 2017; YE et al., 2012), o que pode limitar o entendimento da retenção em nível representativo das bacias hidrográficas. Isso em parte se deve às dificuldades experimentais da abordagem da retenção sobre a rede hidrográfica (KOENIG et al., 2017; YE et al., 2012).

Habitualmente, a adição é realizada por meio da introdução de sais de nutrientes (i.e., não conservativos, como por exemplo, K_2HPO_4 , $NaNO_3$, etc) que serão hidrolisados, sendo liberados os íons referentes a cada nutriente e, logo, retidos. Alguns estudos também utilizam nutrientes na forma de isótopos ou radiotraçadores inseridos no sistema para observar a retenção (e.g., ^{15}N ou ^{33}P , respectivamente), porém existem inconvenientes ocupacionais associados a esta técnica, além do custo mais elevado. A adição de sais não conservativos (ou biologicamente disponíveis) é feita em conjunto com um traçador conservativo (e.g., $NaCl$, rodamina, $NaBr$) que não sofre a retenção.

A retenção biológica estimada pela adição de traçadores não conservativos é fortemente influenciada pela concentração de nutrientes (DODDS et al., 2002). A influência da concentração sobre as taxas de remoção de nutrientes tem implicações sobre a dinâmica da retenção e, pode indicar a ocorrência da saturação do sistema. Em sistemas próximos à saturação, a retenção ocorre em menor magnitude que em riachos longe da saturação (O'BRIEN et al., 2007). Rios com aportes crônicos de nutrientes (e.g., efluentes de ETE, lançamentos de esgoto *in natura*, uso de fertilizantes) são geralmente mais predispostos à limitação da atividade biológica por altas concentrações que ambientes cujo impacto antrópica é mínimo (COVINO; MCGLYNN; MCNAMARA, 2012).

A dinâmica da retenção pode ser avaliada por meio de ajustes de curvas cinéticas com dados experimentais obtidos a partir da adição de nutrientes (i.e., métricas da retenção em função da concentração). Três modelos são comumente utilizados nestas análises (Figura 5): a) Michaelis-Menten, b) *Efficiency-Loss* e c) primeira ordem. O modelo Michaelis-Menten apresenta aproximação assintótica para um valor máximo, em que a retenção diminui exponencialmente com o incremento das concentrações (EARL; VALETT; WEBSTER, 2006). O modelo *Efficiency-Loss* indica que a retenção também diminui em função do aumento da disponibilidade de nutrientes, porém de forma mais atenuada que o modelo Michaelis-Menten (O'BRIEN et al., 2007). Por fim, o modelo cinético de primeira ordem sugere que a retenção aumenta linearmente com o incremento de concentrações.

Figura 5 – Três modelos cinéticos que descrevem a relação entre a concentração de nutrientes dissolvidos e (A) taxa de retenção de nutriente (U) e (B) velocidade da retenção (V_f).

Fonte: adaptado de Day e Hall (2017).

3.5 Métodos experimentais para avaliação e modelagem da retenção de nutrientes

A maioria das aplicações experimentais do modelo da espiral considera a introdução contínua do soluto em um riacho sob o pressuposto de que uma condição de nutrientes estável e enriquecida é atingida. Alguns autores referem-se a esta estratégia como a abordagem de estado estacionário (i.e., *steady-state approach*). Tal abordagem foi bem-sucedida na identificação de padrões importantes como a elevada retenção em riachos de pequeno porte (PETERSON et al., 2001), variação relativamente baixa na retenção em diferentes biomas norte-americanos (WEBSTER et al., 2003) e tamanhos de riachos (WOLLHEIM et al., 2001), além da acumulação substancial de nutrientes em rios maiores e de maior ordem (ENSIGN; DOYLE, 2006).

Muitas situações com elevada significância, especialmente para o transporte de nutrientes e o processamento em grandes escalas temporais e espaciais estão fora do escopo dessa abordagem. Estas situações incluem condições flutuantes de fluxo, elevados tempos de residência hidráulica (e.g., trecho longos e aqueles que contêm zonas alagadas, lagos ou grandes áreas de remansos) e altas vazões (e.g., grandes rios, inundações) (POWERS; STANLEY; LOTTIG, 2009).

No entanto, enquanto trabalhos amparados nessa abordagem proporcionaram uma grande contribuição sobre a espiral de nutrientes, tais análises basearam-se em poucos dados (i.e., 3-5), o que foi notado como problemático em pesquisas anteriores (e.g., Dodds et al. 2002). É importante notar que a retenção observada durante uma experiência de adição estacionária (e.e.g platô de nutrientes) se refere unicamente a retenção do nutriente adicionado, não a retenção total de nutrientes. A retenção total é definida como à soma da retenção ambiental (i.e., retenção das concentrações basais de nutrientes) e retenção de nutrientes adicionados.

O método TASCC (*Tracer Addition for Spiraling Curve Characterization*), desenvolvido por Covino, McGlynn e McNamara (2010), utiliza a abordagem dinâmica. A adição em pulso instantâneo de nutrientes pode identificar como o sistema responde ao sucessivo aporte de cargas, contribuindo com as considerações sobre a cinética da retenção. Outra vantagem desse modelo é que o cálculo dos

parâmetros da espiral permite avaliar condições de remoção que ocorrem naturalmente no nutriente (i.e., taxas ambientais da retenção) e a resposta do riacho à adição de nutrientes (i.e., taxas de retenção do nutriente adicionado).

A gama de aplicação de estudos utilizando o TASCSC é ampla. Ribot et al. (2013) e Day e Hall (2017) utilizaram-se do TASCSC na caracterização das curvas cinética da retenção do N. Koenig et al. (2017) observaram padrões na nitrificação, enquanto Arce, Von Schiller e Gómez (2014) analisaram variações na retenção do $\text{NO}_3\text{-N}$ e na desnitrificação. Gibson et al. (2015) estudou a retenção de N e P sob diferentes razões estequiométricas, enquanto Piper, Cross e McGlynn (2017) adaptaram o modelo para analisar a ocorrência da co-limitação. De forma geral, os autores destacam a economia de tempo e esforços por meio da utilização do TASCSC em comparação com outras metodologias (e.g., Tank, Bernot e Rosi-Marshall 2007). Ainda, a significativa quantidade de dados obtidos sobre a resposta dinâmica da retenção em diferentes concentrações (normalmente entre 21-24 por experimento) é uma vantagem, especialmente para estudos cinéticos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de estudo e concepção do plano de amostragem

Para a realização desse estudo, foram selecionados cinco trechos de quatro riachos de pequeno porte (vazão não superior a 50 L s^{-1}), localizados nos municípios de São Carlos (SP) e Itirapina (SP), ambos pertencentes à Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) 13 (Tietê/Jacaré). As microbacias dos riachos selecionados apresentaram diferentes condições ambientais em suas áreas de drenagem, desde áreas mais preservadas com vegetação nativa (riachos Broa e Espraiado), bem como áreas com certo grau de impacto por atividades agropecuárias (riacho Canchim) e urbanização (tributário do riacho Mineirinho). Na Tabela 1, apresentam-se as características gerais de cada riacho.

Tabela 1 – Informações sobre as estações de coleta, incluindo nome do riacho, coordenadas geográficas, área de drenagem e características gerais.

Riacho e código	Coordenada geográfica	Área de drenagem (km ²)	Características gerais da microbacia e do riacho
Broa (BRO1)	22°11'40.93" S 47°53'55.78" O	2,68	Vegetação preservada, mata ciliar fechada, substrato natural, trecho a jusante de wetland natural
Canchim (CAN1)	21°57'54.69" S 47°50'38.02" O	1,17	Vegetação preservada, mata ciliar fechada, próximo à nascente, substrato natural
Espiraído 1 (ESP1)	21°58'46.75" S 47°52'23.11" O	2,49	Vegetação preservada, mata ciliar fechada, curso meândrico, substrato natural
Espiraído 2 (ESP2)	21°58'59.15" S 47°52'24.74" O		Mata ciliar removida, trecho retificado e retilíneo, canal com concreto no fundo
Tributário do Mineirinho (TBM1)	22°00'12.78" S 47°55'40.82" O	0,82	Vegetação com sinais de degradação, substrato natural, presença de feições erosivas e descarga de águas pluviais

Os riachos ESP1 e BRO1 estão localizados em áreas de Cerrado com bacias relativamente preservadas, com vegetação ripária de maior porte, semelhante à da Mata Atlântica e que na medida em que se distancia do riacho, a vegetação adquire características típicas do Cerrado. Ambos possuem mata ciliar preservada (Figura 6), substrato natural e acesso restrito. O riacho CAN1 está localizado também em área controlada e pertence à fazenda experimental da EMBRAPA Agropecuária Sudeste, onde são desenvolvidas atividades agropecuárias. Neste riacho, observa-se mata ciliar preservada e substrato natural. O riacho ESP2 localiza-se a jusante do ESP1, porém o canal e o substrato estão modificados, e a vegetação, fragmentada. Por fim, o riacho TBM1 está localizado em uma bacia de drenagem urbana com mata ciliar fragmentada e feições erosivas avançadas; no entanto, não recebe efluentes domésticos e tem sua nascente preservada (no interior do campus 2 da Universidade de São Paulo).

Figura 6 – Fotos representativas dos trechos de cada riacho avaliado nesta pesquisa. (A) BRO1, (B) CAN1, (C) ESP1, (D) ESP2 e (E) TBM1.

Fonte: Autor (2018).

Os riachos deste estudo são rasos (variação entre 0,07 e 0,48 m) e relativamente estreitos, com a largura dentro do intervalo de 0,43-1,2 m durante o período de análise.

As amostragens foram realizadas trimestralmente em cada riacho, em um período de um ano, a fim de contemplar as oscilações naturais das condições climáticas na região. As coletas foram realizadas em períodos de escoamento de base (i.e., *base flow*). As atividades de campo ocorreram durante o ano de 2017, nos meses de janeiro, abril, julho e outubro.

4.2 Análise das variáveis da qualidade da água

Foram efetuadas medições de variáveis físico-químicas de qualidade da água (temperatura, oxigênio dissolvido, pH e condutividade elétrica) *in situ* por meio de sonda multiparâmetros (Modelo HI 9829, HANNA Instruments, Woonsocket, RI, EUA), além de amostragens subsuperficiais da água

em frascos de polietileno para análises posteriores (Tabela 2). Estas foram realizadas com duas réplicas nas dependências do BIOTACE (Laboratório de Biotoxicologia de Águas Continentais e Efluentes) da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (EESC/USP). As amostras para determinação de nutrientes dissolvidos (formas de nitrogênio e fósforo) e carbono orgânico e inorgânico dissolvidos foram coletadas e imediatamente, filtradas a vácuo com membranas GF/C de 0,45 µm após as atividades em campo e, em seguida, congeladas a -18°C até análise.

Tabela 2 – Variáveis físico-químicas determinadas na pesquisa com os respectivos métodos, referências e equipamentos utilizados.

Parâmetro	Unidade	Método	Equipamento/Referência
Temperatura	°C	Potenciometria	Sonda multiparâmetros (Modelo HI 9829, HANNA Instruments, Woonsocket, RI, EUA)
Oxigênio Dissolvido	% mg L ⁻¹	Potenciometria	
pH	-	Potenciometria	
Condutividade Elétrica	µS cm ⁻¹	Condutimetria	
Carbono Total (orgânico e inorgânico)	mg L ⁻¹	Combustão	TOC Shimadzu®/ APHA (2012)
Nitrato (NO ₃ -N)	µg L ⁻¹	Espectrofotometria 4.500 – NO ₃ .B	Espectrofotômetro Hach®/ APHA (2012)
Amônia (NH ₄ -N)	µg L ⁻¹	Colorimetria	Espectrofotômetro Hach®/ APHA (2012)
Fósforo solúvel reativo (SRP)	µg L ⁻¹	Digestão e Espectrofotometria 4.500 – P.E	Espectrofotômetro Hach®/ APHA (2012)

4.3 Caracterização geral mata ciliar

A densidade de cobertura vegetal das matas ciliares dos trechos avaliados em cada riacho foi estimada por meio de densiômetro esférico côncavo (LEMMON, 1956, 1957), com os valores expressos em porcentagem de sombreamento gerado pela vegetação. As leituras da cobertura do dossel foram realizadas em todas as coletas para acompanhar a sua variação sazonal.

O densiômetro é um dispositivo composto por espelho côncavo dividido em 24 quadrantes inserido no centro da sua estrutura. Cada trecho foi dividido em cerca de 10 transectos e as leituras foram realizadas nas quatro direções (norte, sul, leste e oeste) a 1 m do solo. Dividiu-se cada quadrante por quatro e, sistematicamente, contaram-se a abertura de clareiras da mata refletida sobre a superfície do espelho nas quatro direções. Por fim, somou-se o total dos quadrantes abertos e multiplicou-se por 1,04, conforme proposto em Lemmon (1956, 1957). Foi realizada a média dos 10 transectos de cada riacho, resultando na estimativa da porcentagem de sombreamento gerado pela vegetação em cada caso.

4.4 Variáveis climatológicas

Para melhor caracterização da área de estudo, foram compilados dados climatológicos de temperatura média mensal do ar e precipitação pluviométrica (total mensal) oriundos do posto

meteorológico do INMET (Instituto Nacional de Meteorologia) em São Carlos (SP) (OMM: 83726, latitude -21,96°, longitude -47,86° e 856 m de altitude).

4.5 Variáveis hidrológicas

A velocidade da água e a vazão foram determinadas, em todas as coletas, por meio da liberação pulsada de soluto conservativo (WEBSTER; VALETT, 1996). Uma solução com massa conhecida de cloreto de sódio (NaCl) foi dissolvida em 5 L de água do riacho e adicionada de forma instantânea (pulso) a uma distância pré-definida de forma a propiciar total mistura da solução. Foi instalado o sensor (Modelo HI 9829, HANNA Instruments, Woonsocket, RI, EUA) que registrou a condutividade elétrica da água a cada dez segundos continuamente após o pulso, até o retorno às condições naturais anteriores ao lançamento.

A condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) foi convertida para mg L^{-1} de NaCl por meio de uma curva de calibração própria do sensor construída a partir de soluções padrões de NaCl e medidas de condutividades (e.g., $[\text{mg L}^{-1}\text{NaCl}] = 0,584 \cdot \text{CE } (\mu\text{S cm}^{-1})$; $R^2 = 0,998$). A vazão foi calculada por meio da integração da área sob a curva de concentração de NaCl x tempo (Equação 1). A velocidade foi calculada pela razão entre a extensão total do trecho experimental e a soma do tempo acumulado até o pico da concentração de NaCl (Equação 2).

$$Q = m_{\text{NaCl}} / \int_0^t \text{NaCl } dt \quad (1)$$

$$v = d / t_{\text{pico}} \quad (2)$$

[Q] = vazão do trecho (L s^{-1});

[m_{NaCl}] = massa de NaCl utilizada na solução (g);

[v] = velocidade do trecho (m s^{-1});

[d] = distância total do trecho (m);

[t_{pico}] = tempo acumulado até a concentração máxima de NaCl (s).

4.6 Modelagem das métricas da retenção de nutrientes

A obtenção das métricas de retenção de cada riacho foi realizada por meio da utilização do método TASC (Tracer Addition for Spiraling Curve Characterization), detalhadamente descrito por Covino, McGlynn e McNamara (2010). O método divide-se em levantamento de dados em campo e posterior formulação matemática dos principais parâmetros da retenção, conforme detalhes a seguir.

A partir de visitas realizadas previamente, foram selecionados trechos experimentais de aproximadamente 100 m em cada riacho, cujas características fossem uniformes e representativas do

ambiente em que o corpo d'água está inserido. Foram excluídos trechos onde exista a presença de lagos ou represamentos, áreas de remanso, áreas alagadas (*wetlands*), tributários e entradas de efluentes ou de águas pluviais. A extensão considerada para cada trecho foi função do porte e vazão do riacho e variou minimamente de coleta para coleta, de modo que houvesse tempo de contato suficiente para que se observasse a retenção dos nutrientes.

4.6.1 Procedimentos de campo

O método TASCC considera uma adição instantânea de sal de nutriente prontamente biodisponível combinado com um traçador conservativo no ponto inicial do trecho experimental (Figura 7). As formas de nutrientes $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ e SRP foram inseridas nos riachos como NaNO_3 , NH_4Cl e KH_2PO_4 , respectivamente, enquanto o NaCl foi utilizado como sal conservativo, de modo a servir como traçador do transporte dos solutos. As massas de cada sal foram suficientes para elevar as concentrações ambientais de cada forma de nutriente próxima à saturação, conforme sugerido pelo método TASCC.

Figura 7 – Representação esquemática da adição de nutrientes utilizada neste estudo para a determinação das métricas de retenção, conforme método TASCC (COVINO; MCGLYNN; MCNAMARA, 2010). $[\text{N}]_{\text{add}}$: concentração adicionada de nutriente ($\mu\text{g L}^{-1}$); $[\text{N}]_{\text{amb}}$: concentração ambiental do nutriente ($\mu\text{g L}^{-1}$); Q : vazão (L s^{-1}); e t : duração do pulso (min).

Fonte: Autor (2018).

Anteriormente a cada adição de nutrientes, três amostras foram coletadas para a determinação das concentrações ambientais (i.e., naturais, de *background*). Os três sais de nutrientes, além do NaCl , foram dissolvidos em 5 L de água do riacho e adicionados no início do trecho experimental durante 1 minuto. Ao fim do trecho experimental, com a utilização de uma sonda multiparamétrica (Modelo HI 9829, HANNA Instruments, Woonsocket, RI, EUA), monitorou-se a chegada do pulso por meio da

mudança da condutividade elétrica gerada pelo NaCl. O tempo entre a adição e a chegada do pulso variou de acordo com as características hidrodinâmicas de cada riacho. A partir do momento em que o pulso chegou à estação de controle, foram coletadas amostras, cuja frequência foi função da variação dos valores de condutividade. No total, foram coletadas de 21-26 amostras em cada experimento até que a condutividade retornasse aos níveis naturais, anteriores à adição.

4.6.2 Formulação matemática

O método TASCC tem como vantagem o cálculo da distribuição das métricas da espiral de nutrientes como função de cada concentração de nutriente (aproximadamente 21-26 amostras), determinadas durante a amostragem experimental. Nessa pesquisa, a distribuição foi gerada a partir da taxa de retenção longitudinal (k_W) de cada amostra, assumindo que ocorreu um declínio exponencial da concentração de nutrientes ao longo do trecho analisado.

As k_W foram calculadas a partir das curvas BTC (*Breakthrough Curves*, concentração de nutriente em função do tempo; Figura 8A) por meio de regressão linear entre as razões log-naturais “[Nutriente]:NaCl” adicionadas e observadas (com concentração *background* corrigida) no ponto de controle, em função da distância (Figura 8B). Para cada amostra, foi gerada uma regressão entre os pares de dados. Os coeficientes angulares (i.e., inclinações) de cada uma das curvas derivadas desses dados representaram a k_W de cada amostra (Figura 8C). Assim, foram determinadas as distâncias de retenção $S_{W-add-dyn}$, como sendo o inverso negativo dos valores de k_W (COVINO; MCGLYNN; MCNAMARA, 2010).

Figura 8 – Determinação da k_W (m^{-1}) e S_W (m) de cada amostra. (A) amostragem de nutriente durante o experimento – curvas BTC; (B) regressão linear dos logaritmos naturais da razão “[nutriente]:NaCl” adicionado e coletado em função da distância do trecho; (C) equacionamento de k_W e S_W .

Fonte: adaptado de Covino, McGlynn; McNamara (2010).

A partir de cada valor de $S_{W-add-dyn}$, pôde-se determinar a taxa de retenção de nutriente ($U_{add-dyn}$) para cada amostra da curva BTC, utilizando-se a Equação 3.

$$U_{add} = Q \cdot [N_{add-dyn}] / S_{W-add-dyn} \cdot w \quad (3)$$

$[U_{add-dyn}]$ = taxa de retenção do nutriente adicionado para cada amostra ($\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$);

$[N_{add-dyn}]$ = média geométrica entre as concentrações observada e conservativa para cada amostra ($\mu\text{g L}^{-1}$), calculada conforme Equação 4;

$[w]$ = largura do canal (m).

$$[N_{add-dyn}] = \sqrt{[N_{add-obs}] \cdot [N_{cons}]} \quad (4)$$

$[N_{add-obs}]$ = concentração do nutriente observada em cada amostra, com concentração ambiental corrigida ($\mu\text{g L}^{-1}$);

$[N_{cons}]$ = concentração que chegaria ao ponto de controle caso o nutriente tivesse percorrido todo o trecho de forma conservativa (i.e., sem retenção, valor máximo que seria observado), e calculada como o produto das concentrações de NaCl (com concentração *background* corrigida) e da relação “[N]:NaCl” na solução adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$).

A partir de $U_{add-dyn}$, pôde-se calcular a velocidade da retenção do nutriente adicionado $V_{f-add-dyn}$ (mm min^{-1}) para cada concentração de nutriente das BTC, utilizando-se da Equação 5.

$$V_{f-add-dyn} = U_{add-dyn} / [N_{add-dyn}] \quad (5)$$

Foram utilizados os $S_{w-add-dyn}$ versus $N_{tot-dyn}$ (Equação 6) de cada amostra com o objetivo de estimar S_{w-amb} do riacho, seguindo Payn et al. (2005). Primeiramente, foram plotados $S_{w-add-dyn}$ em função de $N_{add-dyn}$ e gerada uma regressão linear ($p < 0,05$) entre esses dados. Em seguida, extrapolou-se a curva de regressão para a concentração inicial do ambiente (Figura 9A), referente a concentração ambiental negativa (PAYN et al., 2005), para estimar S_{w-amb} . A partir destes valores de S_{w-amb} , pôde-se estimar a taxa de retenção ambiental (U_{amb}) e velocidade de retenção (V_{f-amb}) do nutriente adicionado, utilizando as Equações 7 e 8.

$$[N_{tot-dyn}] = \sqrt{N_{tot-obs} \cdot (N_{cons} + N_{amb})} \quad (6)$$

$[N_{tot-dyn}]$ = média geométrica entre as concentrações totais (observada e conservativa) para cada amostra, sem correção de *background* ($\mu\text{g L}^{-1}$).

$[N_{tot-obs}]$ = concentração do nutriente adicionado, sem correção de background ($\mu\text{g L}^{-1}$).

$$U_{amb} = Q \cdot [N_{amb}] / S_{w-amb} \cdot w \quad (7)$$

$$V_{f-amb} = U_{amb} / [N_{amb}] \quad (8)$$

$[U_{amb}]$ = taxa ambiental de retenção do nutriente adicionado ($\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$);

$[N_{amb}]$ = concentração ambiental do nutriente ($\mu\text{g L}^{-1}$) (i.e., concentração *background* do nutriente sem a influência da adição de nutriente);

$[S_{w-amb}]$ = distância ambiental da retenção do nutriente adicionado (m);

$[V_{f-amb}]$ = velocidade ambiental de retenção do nutriente adicionado (mm min^{-1}).

A taxa de retenção total do nutriente ($U_{tot-dyn}$) refere-se à soma entre a taxa de retenção que ocorre naturalmente no ambiente ($U_{amb-dyn}$) e a taxa de retenção do nutriente durante a adição experimental ($U_{add-dyn}$), conforme Figura 9B (Eq. 9). Da mesma forma, $V_{f-tot-dyn}$ foi calculada conforme Equação 10.

$$U_{tot-dyn} = U_{amb} + U_{add-dyn} \quad (9)$$

$$V_{f-tot-dyn} = U_{tot-dyn} / [N_{tot-dyn}] \quad (10)$$

$[U_{tot-dyn}]$ = taxa de retenção total do nutriente adicionado de cada amostra ($\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$);

$[U_{add-dyn}]$ = taxa de retenção do nutriente adicionado de cada amostra ($\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$);

$[V_{f-tot-dyn}]$ = velocidade total da retenção do nutriente adicionado (mm min^{-1});

Figura 9 – Determinação das métricas da espiral de nutrientes pelo método TASCC. (A) extrapolação da curva para estimativa da S_{w-amb} (m); (B) caracterização da curva cinética a partir da combinação entre as taxas de retenção do ambiente e do nutriente adicionado.

Fonte: Adaptado de Covino, McGlynn e McNamara (2010).

4.7 Cinética da retenção

Com o objetivo de avaliar o comportamento das métricas de retenção em resposta a adições em diferentes concentrações de nutrientes, também foi realizado o ajuste das métricas experimentais de cada adição a três modelos cinéticos de retenção. Para isso, foram usadas as $U_{tot-dyn}$ e as $N_{tot-dyn}$ de cada experimento no ajuste dos modelos, conforme sugerido por Covino, McGlynn e McNamara (2010). O primeiro modelo cinético, *Efficiency-loss* (Equação 11), propõe que a retenção de nutrientes é menos eficiente em elevadas concentrações, mesmo se não atingida a saturação (DODDS et al., 2002; O'BRIEN et al., 2007). Já o modelo cinético de Michaelis-Menten (Equação 12) representa a

saturação de U quando a disponibilidade do nutriente excede a retenção via processos biológicos (EARL; VALETT; WEBSTER, 2006; O'BRIEN et al., 2007). Por fim, o modelo cinético de primeira ordem (Equação 13) pressupõe que não há saturação de U , e que a relação entre a taxa de retenção e concentração do nutriente é positiva e linear.

$$U = k \cdot N^m \text{ sendo } m < 1 \quad (11)$$

$$U = (U_{\text{máx}} \cdot N) / (K_m + N) \quad (12)$$

$$U = aN + b \quad (13)$$

$[U]$ = taxa de retenção de nutrientes ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ min}^{-1}$);

$[N]$ = concentração do nutriente ($\mu\text{g L}^{-1}$);

$[k]$ e $[m]$ = constantes do modelo *Efficiency-loss*;

$[U_{\text{máx}}]$ = taxa máxima de retenção do modelo de Michaelis-Menten ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ min}^{-1}$);

$[K_m]$ = constante de meia saturação, ou seja, quando $U_{\text{máx}}/2$ ($\mu\text{g L}^{-1}$); e

$[a \text{ e } b]$ = constantes do modelo cinético de primeira ordem.

Para determinar o ajuste aos modelos cinéticos de *Efficiency-Loss* e de primeira ordem, foi utilizada a regressão linear. Nessas análises, as variáveis dependentes e independentes foram transformadas em $\ln(x+1)$ para satisfazer a normalidade de resíduos e reduzir os efeitos de concentrações elevadas de nutrientes nos riachos. Por sua vez, a relação entre a taxa de retenção e a concentração de nutriente foi considerada saturada se houvesse um ajuste significativo com o modelo de Michaelis-Menten ($R^2 > 0,500$), e K_m calculado estivesse dentro do intervalo de concentrações experimentais de nutrientes no estudo. Na estimativa dos parâmetros do modelo de Michaelis-Menten foi utilizada a regressão de mínimos quadrados com o algoritmo de Levenberg-Marquardt e dados não transformados, conforme sugerido por O'Brien et al. (2007). A análise matemática da cinética da retenção neste estudo considerou somente a dinâmica do $U_{\text{tot-dyn}}$, devido, sobretudo, ao melhor ajuste desta métrica aos três modelos analisados.

Estas análises da cinética da retenção por meio do ajuste dos três modelos foram executadas com o auxílio do software Origin 2017 (OriginLab Corp., Northampton, MA, EUA).

4.8 Análises estatísticas

O teste estatístico não-paramétrico de Kruskal-Wallis foi empregado para avaliar se ao menos duas amostras possuem funções de distribuição diferentes. Neste estudo, o teste foi realizado com confiança de 95% ($p < 0,05$) para verificar a existência de variações estatisticamente significativas sob os pontos de vista espacial (entre riachos) e temporal (entre diferentes períodos de coleta), considerando todas as variáveis obtidas neste estudo e as métricas de retenção dos nutrientes. O teste de correlação de Spearman com coeficientes r entre -1,0 e +1,0 reflete a intensidade das relações entre

as variáveis ordinais. Neste estudo, foi utilizado para identificar relações entre os parâmetros estudados e as métricas de retenção de nutrientes de todos os pontos de coleta.

Por fim, foi utilizada a regressão linear múltipla para propor modelos que descrevam de maneira razoável as relações entre as diversas variáveis que controlam a retenção de nutrientes. Nestas análises, foi utilizado o método *forward stepwise* como critério na definição de seleção das melhores variáveis para cada modelo de regressão. Esse procedimento considera que não existem variáveis independentes no modelo apenas o intercepto (B). A ideia do método é adicionar uma variável de cada vez, em que a primeira variável selecionada é aquela com maior correlação com a variável dependente, em função do resultado da estatística F. A segunda variável possui a segunda maior correlação, e assim por diante. O processo é repetido, ou seja, a variável com maior correlação com a métrica da retenção é adicionada no modelo até que não seja incluída mais nenhuma variável explicativa. Nesta análise todas as variáveis foram transformados em $\ln(x+1)$ para satisfazer as premissas da normalidade.

Todas as análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do software Statistica 12 (Statsoft, Tulsa, OK, EUA). Para a confecção dos gráficos, o software Origin 2017 (OriginLab Corp., Northampton, MA, EUA) também foi utilizado.

Na apresentação e interpretação dos principais resultados gerados por esta pesquisa, optou-se pela utilização da média geométrica em favor da aritmética, na qual a presença de valores muito elevados tem uma forte influência sobre o valor médio, o que não ocorre no caso da média geométrica. Adicionalmente, a apresentação dos resultados das análises estatísticas considerou cenários conforme o nível de enriquecimento dos riachos, conforme apresentado pela Tabela 7. O primeiro cenário considera todos os trechos monitorados, o segundo separa os riachos de acordo com o nível de enriquecimento, resultando em duas análises independentes: em trechos enriquecidos e não enriquecidos. Na análise do ajuste aos modelos cinéticos, esta apresentação foi complementada com a análise individual de cada riacho.

5 RESULTADOS

5.1 Variáveis climatológicas

A precipitação total anual foi de 1042 mm enquanto que a mensal foi inferior a 180 mm entre os meses de dezembro de 2016 e novembro de 2017, considerados como de influência na pesquisa (Figura 10A). Observou-se que no período úmido de dezembro a março, a precipitação total mensal apresentou médias inferiores à média histórica (1961-1990), enquanto nos meses de abril e maio, considerados de transição, foram observadas médias superiores à normal climatológica. O período seco (jun-nov) apresentou média inferior à histórica, configurando-se como um período de estiagem. Julho de 2017 (0 mm) foi o mês cuja precipitação foi a menor durante o período analisado, enquanto dezembro de 2017 apresentou maior precipitação (178 mm).

A temperatura média do período foi de 21,2°C (Figura 10B), sendo fevereiro de 2017, o mês com maior média (24,1°C) e julho de 2017, o mês com a menor (16,7°C). Com exceção dos meses de março (21,1°C) julho (16,7°C) e agosto (18,8°C) de 2017, as temperaturas médias estiveram acima da normal climatológica para todos os meses do projeto.

Figura 10 – Dados climatológicos do município de São Carlos (SP) durante o período de dezembro de 2016 a novembro de 2017 e normais climatológicas (1961-1990) para (a) precipitação total mensal (mm) e (b) temperatura média do ar (°C). Os dados foram obtidos da estação São Carlos - SP (OMM: 83726, lat: -21,96°, long: -47,85°, alt: 856 m).

5.2 Variáveis hidrológicas

Os resultados de vazão (Tabela 3) dos riachos estiveram associados à precipitação de cada período, sendo observados maiores vazões em meses cuja precipitação foi elevada. Os meses que apresentaram maior e menor faixa de vazão foram janeiro de 2017 (4,00 a 19,19 L s⁻¹) e outubro de 2017 (2,00 a 10,90 L s⁻¹), respectivamente. Com relação à velocidade média, outubro de 2017

apresentou maior variação entre os riachos (0,10 a 1,43 m s⁻¹) enquanto julho de 2017 apresentou a menor (0,09 a 0,47 m s⁻¹) (Tabela 3).

Tabela 3 – Resultados de vazão (L s⁻¹) e velocidade média (m s⁻¹) dos riachos analisados durante o período de janeiro a outubro de 2017.

Período	Vazão (L s ⁻¹)					Velocidade média (m s ⁻¹)				
	TBM1	BRO1	ESP1	ESP2	CAN1	TBM1	BRO1	ESP1	ESP2	CAN1
Janeiro 2017	6,1	7,4	19,1	7,4	4,0	0,11	0,09	0,06	1,00	0,04
Abril 2017	6,8	10,9	12,1	11,7	3,5	0,56	0,35	0,26	0,41	0,25
Julho 2017	4,7	11,1	9,1	8,0	3,2	0,47	0,09	0,21	0,46	0,21
Outubro 2017	3,3	10,9	5,0	4,6	2,0	0,22	0,10	0,16	1,43	0,15

Os riachos que apresentaram menor vazão foram CAN1 (2,0-4,0 L s⁻¹), TBM1 (3,3-6,8 L s⁻¹) e ESP2 (4,6-11,7 L s⁻¹), enquanto os riachos com maiores vazões foram BRO1 (7,4-11,1 L s⁻¹) e ESP1 (5,0-19,1 L s⁻¹). As menores velocidades médias foram observadas em BRO1 (0,09-0,35 m s⁻¹), CAN1 (0,04-0,25 m s⁻¹) e ESP1 (0,06-0,26 m s⁻¹) e as maiores em TBM1 (0,11-0,56 m s⁻¹) e ESP2 (0,41-1,43 m s⁻¹).

5.3 Caracterização geral da mata ciliar

Os resultados de cobertura do dossel apresentaram médias de 53 e 98% de sombreamento (Tabela 4). O riacho ESP2 apresentou maior variação sazonal da cobertura vegetal (53-84%), causado provavelmente pela realização de poda manual da mata ciliar entre os meses de abril de 2017 e julho de 2017. Nos demais riachos, a variação da cobertura vegetal permaneceu relativamente constante. A variação da cobertura vegetal foi de 77-91% no TBM1, 90-97% no BRO1, 91-97% no CAN1 e 92-98% no ESP1, sendo o ESP1 o riacho com a maior densidade dentre os analisados. A partir da densidade da cobertura vegetal média de cada, pôde-se observar um gradiente no qual o riacho ESP1 apresentou maior média geométrica entre as quatro amostragens (96%), seguido de CAN1 (93%), BRO1 (93%), TBM1 (85%) e ESP2 (63%).

Tabela 4 – Variação da cobertura vegetal nos riachos analisados (%), durante o período de janeiro a outubro de 2017.

Período	Porcentagem de cobertura vegetal (%)				
	TBM1	BRO1	ESP1	ESP2	CAN1
Janeiro 2017	90	90	92	53	94
Abril 2017	82	97	98	84	97
Julho 2017	91	90	96	60	91
Outubro 2017	77	95	97	53	91

5.4 Variáveis de qualidade da água

5.4.1 Medições *in situ* de parâmetros de qualidade da água

As concentrações de OD (Tabela 5) apresentaram menores concentrações nos meses mais quentes (janeiro e outubro de 2017), enquanto no mês mais frio (julho de 2017), as concentrações foram as maiores (7,4-8,6 mg L⁻¹). O riacho que apresentou maior média geométrica foi TBM1 (7,9 mg L⁻¹) enquanto que no ESP1, observou-se a menor (6,3 mg L⁻¹). A variação do OD foi de 6,9-7,9 mg L⁻¹ no riacho BRO1, 5,4-7,4 mg L⁻¹ no ESP1, 7,2-8,6 mg L⁻¹ no riacho TBM1, 6,1-7,9 mg L⁻¹ no riacho ESP2 e de 6,7-8,5 mg L⁻¹ no riacho CAN1.

Tabela 5 – Resultado de medições *in situ* utilizando sonda multiparamétrica e médias geométricas dos parâmetros oxigênio dissolvido (OD, em mg L⁻¹), condutividade elétrica (CE, em $\mu\text{S cm}^{-1}$), pH e temperatura da água (T, em °C) nos riachos analisados durante o período de janeiro a outubro de 2017.

Riacho	Período	OD (mg L ⁻¹)	pH	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	T (°C)
BRO1	Janeiro 2017	6,9	4,4	6	21,7
	Abril 2017	7,4	5,3	6	20,3
	Julho 2017	7,9	4,4	4	16,5
	Outubro 2017	7,8	4,7	4	17,8
<i>média geométrica</i>	--	7,5	4,7	4,9	18,9
ESP1	Janeiro 2017	5,4	5,6	11	20,6
	Abril 2017	6,2	5,4	14	18,8
	Julho 2017	7,4	4,8	15	15,0
	Outubro 2017	6,2	5,4	19	17,3
<i>média geométrica</i>	--	6,3	5,3	14,5	17,8
TBM1	Janeiro 2017	7,8	5,9	19	22,8
	Abril 2017	8,2	6,1	24	19,9
	Julho 2017	8,6	5,8	26	17,5
	Outubro 2017	7,2	5,9	28	19,3
<i>média geométrica</i>	--	7,9	5,9	24,0	19,8
ESP2	Janeiro 2017	6,2	5,7	10	20,6
	Abril 2017	6,5	5,4	13	19,8
	Julho 2017	7,9	5,5	14	14,9
	Outubro 2017	6,1	5,1	18	17,3
<i>média geométrica</i>	--	6,7	5,4	13,5	18,0
CAN1	Janeiro 2017	7,4	6,2	21	20,5
	Abril 2017	8,1	6,3	29	19,4
	Julho 2017	8,5	5,9	27	14,9
	Outubro 2017	6,7	6,5	32	19,6
<i>média geométrica</i>	--	7,6	6,2	26,9	18,5
<i>média geométrica global</i>	--	7,2	5,5	14,4	18,6

Os valores de pH refletiram meios ácidos a próximos da neutralidade (4,4-6,5), com média geométrica de 5,5. O riacho que apresentou maiores valores de pH foi CAN1 (5,9-6,5) e no BRO1, observaram-se os menores (4,4-5,3). O riacho TBM2 apresentou a segunda maior variação do pH (5,8-6,1), seguido de ESP2 (5,1-5,7) e ESP1 (4,8-5,6). O riacho BRO1 também apresentou menores valores de CE (4-6 $\mu\text{S cm}^{-1}$), enquanto no CAN1, os valores foram os maiores (21-32 $\mu\text{S cm}^{-1}$). Os demais riachos apresentaram variação de 10-18 $\mu\text{S cm}^{-1}$ no ESP2, 11-19 $\mu\text{S cm}^{-1}$ no ESP1 e 19-28 $\mu\text{S cm}^{-1}$ no TBM1.

As maiores temperaturas da água foram observadas no mês de janeiro de 2017 (20,5-22,8°C) e as menores, durante o mês de julho de 2017 (14,9-17,5°C.). O riacho TBM1 apresentou média geométrica da temperatura da água (19,8°C) enquanto ESP1, a menor (17,8°C).

5.4.2 Concentrações ambientais das formas de carbono, nitrogênio e fósforo

As concentrações de carbono total apresentaram variação sazonal (Figura 11), na qual as médias geométricas de TC foram as maiores durante as coletas dos meses de janeiro de 2017 (4,8 mg L⁻¹) e outubro de 2017 (3,9 mg L⁻¹). As concentrações médias nos meses de abril e julho de 2017 foram de 3,2 e 3,5 mg L⁻¹, respectivamente. As faixas de TC observadas foram de 1,9-4,5 mg L⁻¹ no TBM1, 2,0-4,7 mg L⁻¹ no BRO1, 2,7-4,7 mg L⁻¹ no ESP1, 3,5-5,7 mg L⁻¹ no ESP2 e 4,5-6,1 mg L⁻¹ no CAN1. Os riachos BRO1, ESP1, TBM1 e ESP2 apresentaram predominância média da fração orgânica em todas as coletas (72, 58, 55 e 58%, respectivamente), enquanto no riacho CAN1, a predominância foi da fração inorgânica (59%).

Figura 11 – Concentrações das frações orgânicas (DOC) e inorgânicas (DIC) de carbono dissolvido total (mg L⁻¹) nos riachos avaliados durante as coletas no período de janeiro de 2017 a outubro de 2017.

A aplicação do teste estatístico de Kruskal-Wallis nas concentrações ambientais de N e P para os fatores espacial (riachos) e temporal (coletas) indicou que houve variações estatisticamente significativas ($p < 0,05$) somente para as concentrações de SRP referentes ao fator espaço (Tabela 6). As formas de N não apresentaram variações significativas ($p > 0,05$) para nenhum fator.

Tabela 6 – Resultados estatísticos do teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis para diferenças espaciais (riachos) e temporais (coletas) entre as concentrações ambientais de N e P dos riachos avaliados durante o período de janeiro de 2017 a outubro de 2017, com n=20 para cada variável. O nível de significância (α) do teste é de 95%. Os valores destacados apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$).

Nutriente	p-valor	
	Fator espaço	Fator tempo
Nitrato ($\text{NO}_3\text{-N}$)	0,555	0,061
Amônio ($\text{NH}_4\text{-N}$)	0,672	0,105
Fosfato (SRP)	0,022	0,869

A determinação de níveis de referência para nutrientes é um dos primeiros passos para avaliar a importância da presença e do efeito de nutrientes sobre ambientes aquáticos. Alguns estudos propuseram a utilização de concentração de nutrientes, razões N:P, além de concentrações de clorofila- α e bentônica com o objetivo de determinar condições de referência, com mínima ou ausente interferência antrópica (DODDS; SMITH, 2016; ROYER et al., 2008).

Considerando que existiram diferenças espaciais significativas na concentração de SRP ($p < 0,05$, Tabela 6), buscou-se avaliar a resposta da retenção dos nutrientes frente ao gradiente espacial para essa variável. Desta forma, foi proposta uma classificação dos riachos de acordo com o nível de enriquecimento por SRP, adotando como critério de ordenamento, as concentrações basais de SRP (Tabela 7). Os riachos BRO1, ESP1 e TBM1 foram classificados como não enriquecidos, enquanto que CAN1 e ESP2 foram considerados enriquecidos, conforme médias geométricas das concentrações de SRP. A classificação baseou-se nas concentrações esperadas para riachos naturais e modificados do Cerrado, conforme estudo de Fonseca et al. (2014). Dessa forma, para fins de facilitar a visualização dos dados obtidos, a partir desse ponto, os resultados apresentados em gráficos e tabelas serão apresentados com base nesse gradiente, seguindo o ordenamento de enriquecimento: BRO1 < ESP1 < TBM1 < CAN1 < ESP2.

Tabela 7 – Ordenamento e classificação dos riachos estudados utilizando como critério as concentrações ambientais de SRP determinadas durante o período de janeiro de 2017 a outubro de 2017. Os valores são apresentados em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Ordem	Riacho	Faixa de concentração observada (<i>média geométrica</i>)	Classificação adotada
1	BRO1	1,3-5,5 (2,8)	Não enriquecido
2	ESP1	7,8-13,5 (10,7)	Não enriquecido
3	TBM1	7,9-14,4 (11,9)	Não enriquecido
4	CAN1	18,3-22,7 (20,5)	Enriquecido
5	ESP2	14,7-39,8 (21,1)	Enriquecido

Os riachos analisados apresentaram faixa de concentração ambiental de $\text{NO}_3\text{-N}$ de 37,5-777,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 12) e média geométrica de 257,4 $\mu\text{g L}^{-1}$. O riacho TBM1 apresentou a menor faixa de concentração de $\text{NO}_3\text{-N}$ (37,5-391,7 $\mu\text{g L}^{-1}$), seguido de BRO1 (177,5-382,5 $\mu\text{g L}^{-1}$), ESP1 (183,2-407,5 $\mu\text{g L}^{-1}$), CAN1 (202,5-457,5 $\mu\text{g L}^{-1}$) e ESP2 (141,7-777,5 $\mu\text{g L}^{-1}$). As concentrações ambientais de $\text{NH}_4\text{-N}$ estiveram dentro do intervalo de 5,0-36,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 12), com média geométrica de 8,9

$\mu\text{g L}^{-1}$. TBM1 apresentou menor variação das concentrações de $\text{NH}_4\text{-N}$ ($5,0\text{-}6,7 \mu\text{g L}^{-1}$), seguido de CAN1 ($5,0\text{-}12,3 \mu\text{g L}^{-1}$), ESP2 ($5,0\text{-}19,9 \mu\text{g L}^{-1}$), BRO1 ($5,0\text{-}24,3 \mu\text{g L}^{-1}$) e ESP1 ($5,0\text{-}36,4 \mu\text{g L}^{-1}$). Por fim, as concentrações de SRP apresentaram variação de $1,3\text{-}39,8 \mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 12), com média geométrica de $10,9 \mu\text{g L}^{-1}$. A menor variação das concentrações ambientais de SRP foi observada no riacho BRO1 ($1,3\text{-}5,5 \mu\text{g L}^{-1}$), seguido de ESP1 ($7,8\text{-}13,5 \mu\text{g L}^{-1}$), TBM1 ($7,9\text{-}14,4 \mu\text{g L}^{-1}$), CAN1 ($18,2\text{-}22,7 \mu\text{g L}^{-1}$) e ESP2 ($14,7\text{-}39,8 \mu\text{g L}^{-1}$).

Figura 12 – Concentrações ambientais ($\mu\text{g L}^{-1}$) de (A) $\text{NO}_3\text{-N}$, (B) $\text{NH}_4\text{-N}$ e (C) SRP para os riachos analisados neste estudo, durante o período de janeiro de 2017 a outubro de 2017.

5.5 Retenção de macronutrientes

5.5.1 Estimativa das métricas ambientais da retenção de nutrientes de cada riacho

Com relação às métricas do $\text{NO}_3\text{-N}$ (Figura 13A), $S_{w\text{-amb}}$ variou de 7,6 m (BRO1) a 507,9 m (ESP1), U_{amb} de $56,4 \mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$ (TBM1) a $46373,4 \mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$ (BRO1) e $V_{f\text{-amb}}$ de $0,5 \text{ mm min}^{-1}$ (CAN1) a $122,8 \text{ mm min}^{-1}$ (BRO1). $S_{w\text{-amb}}$ referente ao $\text{NH}_4\text{-N}$ (Figura 13B) apresentou variação de 32,0 m (BRO1) a 253,2 m (CAN1), U_{amb} variou $4,4 \mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$ (CAN1) a $593,0 \mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$ (BRO1) e $V_{f\text{-amb}}$ variou de $0,8 \text{ mm min}^{-1}$ (CAN1) a $68,1 \text{ mm min}^{-1}$ (BRO1). Por fim, para o SRP (Figura 13C), $S_{w\text{-amb}}$ variou de 55,0 m (BRO1) a 559,5 m (TBM1), U_{amb} de $9,0 \mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$ (TBM1) a $192,5 \mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$ (ESP2) e $V_{f\text{-amb}}$ de $0,5 \text{ mm min}^{-1}$ (CAN1) a $17,3 \text{ mm min}^{-1}$ (BRO1).

Durante o período analisado, BRO1 apresentou menor média geométrica de S_{w-amb} para o NO_3-N (58,1 m), enquanto a maior foi no ESP1 (221,5 m). A menor média de U_{amb} para este nutriente foi no TBM1 ($192,0 \mu g m^{-2} min^{-1}$) e a maior, no BRO1 ($6555,4 \mu g m^{-2} min^{-1}$), enquanto que V_{f-amb} foi menor no CAN1 ($0,9 mm min^{-1}$) e maior no BRO1 ($21,5 mm min^{-1}$). Para o NH_4-N , S_{w-amb} apresentou menor média geométrica no BRO1 (43,7 m) e a maior no CAN1 (133,6 m), U_{amb} teve menor média no CAN1 ($11,8 \mu g m^{-2} min^{-1}$) e maior no BRO1 ($253,9 \mu g m^{-2} min^{-1}$), enquanto V_{f-amb} foi menor no CAN1 ($0,8 mm min^{-1}$) e maior no BRO1 ($68,1 mm min^{-1}$). S_{w-amb} para SRP apresentou menor média no BRO1 (69,8 m) e menor no TBM1 (289,1 m), U_{amb} foi menor no TBM1 ($11,5 \mu g m^{-2} min^{-1}$) e maior no ESP2 ($89,9 \mu g m^{-2} min^{-1}$), enquanto V_{f-amb} teve menor média no TBM1 ($0,9 mm min^{-1}$) e maior no BRO1 ($13,3 mm min^{-1}$).

É válido ressaltar que em alguns pontos não foi observada a retenção para certas formas de nutrientes. Nos riachos ESP1 e CAN1, não foi detectada retenção de NO_3-N em janeiro e abril de 2017, respectivamente. No ponto TBM1, a retenção de NH_4-N não foi observada em janeiro de 2017.

5.5.2 Estimativa das métricas ambientais da retenção de nutrientes de cada forma de nutriente

Da mesma forma, observou-se ampla variação das métricas da retenção para cada forma de nutriente, conforme ilustrado na Figura 14. Ressalta-se que na construção destes gráficos, não foram considerados os pontos onde não foi detectada retenção (i.e., $U_{amb} = 0$ e $V_{f-amb} = 0$). Na descrição dos valores apresentados, são apresentadas as médias geométricas e as medianas de cada métrica.

A métrica S_{w-amb} apresentou maior média para o SRP (289,1 m) e a menor para NH_4-N (43,7 m). U_{amb} obteve média superior para o NO_3-N ($6555,4 \mu g m^{-2} min^{-1}$) e a menor para o SRP ($11,5 \mu g m^{-2} min^{-1}$). V_{f-amb} apresentou a maior média para o NH_4-N ($28,6 mm min^{-1}$) e a menor para o NO_3-N ($0,9 mm min^{-1}$). Com relação aos valores medianos, S_{w-amb} foi o maior para o NO_3-N (154,7 m) e o menor para o NH_4-N (69,1 m). U_{amb} apresentou maior mediana para o NO_3-N ($646,6 \mu g m^{-2} min^{-1}$) e a menor para o SRP ($37,2 \mu g m^{-2} min^{-1}$). V_{f-amb} obteve maior mediana para o NH_4-N ($7,9 mm min^{-1}$) e menor para o NO_3-N ($2,5 mm min^{-1}$).

Figura 13 – Distribuição dos parâmetros da retenção de nutrientes S_{w-amb} (m), U_{amb} ($\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$) e V_{f-amb} (mm min^{-1}) para (a) $\text{NO}_3\text{-N}$, (b) $\text{NH}_4\text{-N}$, e (c) SRP para todos os pontos analisados durante o período de janeiro a outubro de 2017 (n=4). No eixo x, representa-se o ordenamento dos riachos conforme classificação por enriquecimento de SRP.

a. $\text{NO}_3\text{-N}$

b. $\text{NH}_4\text{-N}$

c. SRP

Figura 14 – Distribuição dos parâmetros da retenção de nutrientes (a) S_{w-amb} (m), (b) U_{amb} ($\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$) e (c) V_{f-amb} (mm min^{-1}) para $\text{NO}_3\text{-N}$ (n=21), $\text{NH}_4\text{-N}$ (n=20) e SRP (n=23). Os *boxplots* apresentam valores medianos, quartis 25 e 75%, além de valores máximos e mínimos. Nota-se a escala diferenciada (logarítmica) para o parâmetro U_{amb} .

5.6 Análises estatísticas

O teste de Kruskal-Wallis indicou variações estatisticamente significativas para o fator espaço (Tabela 8 Tabela 9 Tabela 10, $p < 0,05$). A análise que considerou todos os pontos de monitoramento não apresentou variação espacial significativa para as métricas S_{w-amb} do NO_3-N e NH_4-N . Para riachos não enriquecidos, não houve variação para S_{w-amb} e V_{f-amb} do NO_3-N ($p > 0,05$). Por fim, em riachos enriquecidos não houve variação espacial significativa para S_{w-amb} das três formas de nutrientes avaliadas (NO_3-N , NH_4-N e SRP). As demais métricas da retenção apresentaram variação espacial significativa para o fator espaço em todas as análises considerando o nível de enriquecimento dos riachos.

Tabela 8 – Resultados do teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis para diferenças espaciais (riachos) e temporais (coletas) entre os parâmetros da retenção de nutrientes para todos os riachos avaliados durante o período de janeiro a outubro de 2017, com $n=20$ para cada variável. O nível de significância (α) do teste é 95%. Os valores destacados apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$).

Variável	p-valor	
	Fator espacial	Fator temporal
$S_w NO_3-N$	0,6525	0,3074
$S_w NH_4-N$	0,1468	0,9257
$S_w SRP$	0,0279	0,3743
$U_{amb} NO_3-N$	0,0148	0,7507
$U_{amb} NH_4-N$	0,0090	0,6737
$U_{amb} SRP$	0,0121	0,6895
$V_{f-amb} NO_3-N$	0,0207	0,7194
$V_{f-amb} NH_4-N$	0,0051	0,9922
$V_{f-amb} SRP$	0,0036	0,9343

Tabela 9 – Resultados do teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis para diferenças espaciais (riachos) e temporais (coletas) entre os parâmetros da retenção de nutrientes para os riachos não enriquecidos avaliados durante o período de janeiro a outubro de 2017, com $n=12$ para cada variável. O nível de significância (α) do teste é 95%. Os valores destacados apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$).

Variável	p-valor	
	Fator espacial	Fator temporal
$S_w NO_3-N$	0,4060	0,3035
$S_w NH_4-N$	0,0418	0,8378
$S_w SRP$	0,0097	0,8137
$U_{amb} NO_3-N$	0,0366	0,3611
$U_{amb} NH_4-N$	0,0154	0,5885
$U_{amb} SRP$	0,0296	0,3916
$V_{f-amb} NO_3-N$	0,0775	0,3326
$V_{f-amb} NH_4-N$	0,0154	0,8629
$V_{f-amb} SRP$	0,0154	0,9327

As correlações de Spearman entre os parâmetros da retenção de nutrientes e as demais variáveis avaliadas considerando todos os riachos são apresentadas na Tabela 11. Para as métricas do NO_3-N , S_{w-amb} não foi correlacionado significativamente com nenhuma variável, U_{amb} apresentou correlação positiva com DIN:SRP ($r=0,69$) e Q ($r=0,76$), e negativa com pH ($r=-0,82$), CE ($r=-0,85$) e

w ($r=-0,54$), enquanto V_{f-amb} se correlacionou de forma positiva com Q ($r=0,71$) e negativa com pH ($r=-0,83$) e CE ($r=-0,78$). Com relação ao NH_4-N , S_{w-amb} apresentou correlação positiva com SRP ($r=0,52$), U_{amb} foi relacionado de forma positiva com DIN:SRP ($r=0,61$) e Q ($r=0,73$) e negativa com SRP ($r=-0,56$), pH ($r=-0,61$), CE ($r=-0,79$) e w ($r=-0,46$), e V_{f-amb} se relacionou positivamente com SRP ($r=0,51$) e Q ($r=0,66$) e negativamente com pH ($r=-0,75$), CE ($r=-0,80$). Já para as métricas referentes ao SRP, S_{w-amb} se relacionou de forma positiva com SRP ($r=0,52$), pH ($r=0,48$) e v ($r=0,52$) e negativa com DIN:SRP ($r=-0,51$), U_{amb} apresentou correlação negativa com OD ($r=-0,48$), pH ($r=-0,55$), CE ($r=-0,59$), e w ($r=-0,73$) e positiva com Q ($r=0,56$), enquanto V_{f-amb} foi relacionado de forma positiva com DIN:SRP ($r=0,63$) e Q ($r=0,69$) e negativa com SRP ($r=-0,55$), pH ($r=-0,78$) e CE ($r=-0,82$).

Tabela 10 – Resultados do teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis para diferenças espaciais (riachos) e temporais (coletas) entre os parâmetros da retenção de nutrientes para os riachos enriquecidos avaliados durante o período de janeiro a outubro de 2017, com $n=8$ para cada variável. O nível de significância (α) do teste é 95%. Os valores destacados apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p<0,05$).

Variável	p-valor	
	Fator espacial	Fator temporal
$S_w NO_3-N$	0,7237	0,5222
$S_w NH_4-N$	0,3865	0,7610
$S_w SRP$	0,5637	0,2440
$U_{amb} NO_3-N$	0,0209	0,7610
$U_{amb} NH_4-N$	0,0433	0,8810
$U_{amb} SRP$	0,0209	0,9828
$V_{f-amb} NO_3-N$	0,0209	0,7610
$V_{f-amb} NH_4-N$	0,0209	0,9189
$V_{f-amb} SRP$	0,0209	0,9828

A segunda análise de correlação de Spearman entre as métricas da retenção de nutriente e as variáveis monitoradas considerou somente os dados obtidos em riachos não enriquecidos (Tabela 12). Não houve correlação significativa de S_{w-amb} do NO_3-N . S_{w-amb} do NH_4-N foi relacionado de forma negativa com DIN:SRP ($r=-0,67$), U_{amb} apresentou correlação positiva com DIN:SRP ($r=0,83$) e Q ($r=0,69$) e negativa com SRP ($r=-0,84$), enquanto V_{f-amb} foi relacionado de forma positiva com DIN:SRP ($r=0,71$) e Q ($r=0,63$) e negativa com SRP ($r=-0,71$). Com relação as métricas do SRP, S_{w-amb} se relacionou positivamente com SRP ($r=0,68$) e de forma negativa com a razão DIN:SRP ($r=-0,68$), U_{amb} apresentou correlação negativa com OD ($r=-0,59$), w ($r=-0,78$) e v ($r=-0,64$), enquanto V_{f-amb} apresentou correlação positiva com DIN:SRP ($r=0,66$) e Q ($r=0,59$) e negativa com SRP ($r=-0,66$).

A última análise de correlação de Spearman avaliou somente os dados dos riachos enriquecidos (Tabela 13). S_{w-amb} do NO_3-N e SRP não apresentou correlação significativa com nenhuma variável. S_{w-amb} do NH_4-N apresentou correlação negativa com DOC: NO_3 ($r=-0,79$), DOC:DIN ($r=-0,71$), U_{amb} positivamente com NH_4-N ($r=0,87$) e Q ($r=0,76$), enquanto V_{f-amb} se relacionou positivamente com Q ($r=0,76$), e v ($r=0,90$).

Tabela 11 – Coeficientes de correlação de Spearman entre distâncias de retenção (S_{w-amb}), taxas de retenção (U_{amb}), velocidades de retenção (V_{f-amb}), concentrações de nutrientes, razões de nutrientes e variáveis físico-químicas de **todos os riachos analisados** durante o período de janeiro a outubro de 2017, com n=21 para NO_3-N , n=20 para NH_4-N e n=23 para SRP. Todas as razões são ln-transformadas. Os valores destacados apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p<0,05$).

	NO ₃ -N S _{w-amb}	NH ₄ -N S _{w-amb}	SRP S _{w-amb}	NO ₃ -N U _{amb}	NH ₄ -N U _{amb}	SRP U _{amb}	NO ₃ -N V _{f-amb}	NH ₄ -N V _{f-amb}	SRP V _{f-amb}	U _{amb} DIN: U _{amb} SRP	V _{f-amb} NH ₄ -N: V _{f-amb} SRP	V _{f-amb} NO ₃ -N: V _{f-amb} SRP	NO ₃ - N _{amb}	NH ₄ - N _{amb}	SRP amb	DIN	DIN: SRP	DOC	DOC: NO ₃ -N	DOC :DIN	TDC	OD	pH	CE	Q	w	v	T	CV
NO ₃ -N S _{w-amb}	1,00																												
NH ₄ -N S _{w-amb}	0,38	1,00																											
SRP S _{w-amb}	0,52	0,35	1,00																										
NO ₃ -N U _{amb}	-0,40	-0,39	-0,50	1,00																									
NH ₄ -N U _{amb}	-0,10	-0,65	-0,31	0,75	1,00																								
SRP U _{amb}	-0,28	-0,08	-0,44	0,74	0,45	1,00																							
NO ₃ -N V _{f-amb}	-0,57	-0,40	-0,48	0,92	0,65	0,70	1,00																						
NH ₄ -N V _{f-amb}	-0,22	-0,73	-0,42	0,77	0,86	0,52	0,79	1,00																					
SRP V _{f-amb}	-0,40	-0,47	-0,77	0,86	0,75	0,75	0,84	0,84	1,00																				
U _{amb} DIN: U _{amb} SRP	-0,32	-0,62	-0,13	0,64	0,54	0,03	0,55	0,60	0,31	1,00																			
Vf NH ₄ -N: Vf SRP	0,12	-0,60	0,39	-0,01	0,40	-0,25	0,07	0,46	-0,03	0,49	1,00																		
V _{f-amb} NO ₃ -N: V _{f-amb} SRP	-0,64	-0,14	0,16	0,19	-0,07	-0,13	0,36	-0,01	-0,09	0,49	0,26	1,00																	
NO ₃ -N _{amb}	0,35	0,18	0,05	0,43	0,30	0,18	0,09	0,05	0,13	0,12	-0,22	-0,16	1,00																
NH ₄ -N _{amb}	0,13	-0,05	0,10	0,04	0,40	0,09	-0,11	-0,05	0,01	-0,04	-0,07	-0,18	0,39	1,00															
SRP _{amb}	0,16	0,52	0,52	-0,32	-0,56	0,00	-0,38	-0,58	-0,55	-0,38	-0,17	0,10	0,17	0,13	1,00														
DIN	0,33	0,16	0,01	0,46	0,33	0,20	0,12	0,08	0,17	0,14	-0,22	-0,17	0,99	0,43	0,15	1,00													
DIN:SRP	0,04	-0,25	-0,51	0,69	0,61	0,29	0,45	0,51	0,63	0,46	-0,16	-0,20	0,62	0,13	-0,56	0,66	1,00												
DOC	0,28	0,08	0,14	0,27	0,28	0,11	0,04	0,09	0,10	0,12	0,16	-0,05	0,73	0,14	0,17	0,72	0,46	1,00											
DOC:NO ₃ -N	-0,02	-0,15	0,23	-0,39	0,00	-0,23	-0,14	0,09	-0,13	-0,09	0,60	0,08	-0,63	-0,25	-0,12	-0,65	-0,46	-0,05	1,00										
DOC:DIN	0,02	-0,13	0,23	-0,41	-0,03	-0,23	-0,17	0,07	-0,14	-0,11	0,58	0,02	-0,61	-0,28	-0,12	-0,63	-0,44	-0,02	0,99	1,00									
TDC	0,32	0,23	0,20	-0,04	-0,16	0,06	-0,23	-0,16	-0,18	-0,13	0,06	-0,21	0,43	-0,09	0,59	0,41	0,01	0,67	0,03	0,07	1,00								
OD	-0,23	-0,01	0,06	-0,32	-0,27	-0,48	-0,23	-0,27	-0,37	0,23	-0,04	0,38	-0,34	-0,06	-0,13	-0,35	-0,29	-0,60	-0,04	-0,09	-0,45	1,00							
pH	0,29	0,42	0,48	-0,82	-0,61	-0,55	-0,83	-0,75	-0,78	-0,51	-0,14	-0,14	-0,03	0,18	0,57	-0,06	-0,55	0,00	0,14	0,14	0,35	0,23	1,00						
CE	0,11	0,41	0,42	-0,85	-0,79	-0,54	-0,78	-0,80	-0,82	-0,57	-0,16	-0,02	-0,33	-0,08	0,57	-0,38	-0,76	-0,22	0,21	0,21	0,22	0,26	0,83	1,00					
Q	0,00	-0,23	-0,23	0,76	0,73	0,56	0,71	0,66	0,69	0,32	0,04	-0,10	0,35	0,21	-0,55	0,38	0,62	0,21	-0,19	-0,19	-0,32	-0,26	-0,66	-0,83	1,00				
w	-0,11	0,13	-0,01	-0,54	-0,46	-0,73	-0,45	-0,45	-0,43	-0,13	-0,01	0,16	-0,26	-0,32	-0,16	-0,27	-0,17	-0,11	0,23	0,24	-0,01	0,47	0,49	0,47	-0,48	1,00			
v	0,25	0,02	0,52	-0,36	0,09	-0,17	-0,25	-0,08	-0,30	-0,07	0,44	0,11	-0,24	0,40	0,20	-0,25	-0,51	-0,13	0,40	0,35	-0,25	0,10	0,08	0,16	-0,07	-0,31	1,00		
T	0,38	0,06	0,27	-0,01	0,20	-0,32	-0,13	0,04	-0,12	0,13	0,34	-0,12	0,46	0,07	-0,03	0,46	0,34	0,67	0,15	0,19	0,47	-0,29	0,23	-0,12	0,10	0,33	-0,22	1,00	
% CV	0,03	-0,08	-0,26	-0,01	0,07	-0,05	-0,11	-0,05	0,06	-0,07	-0,35	-0,32	0,15	0,24	-0,31	0,18	0,40	-0,14	-0,42	-0,39	-0,15	0,00	-0,03	0,02	0,15	0,11	-0,40	-0,05	1,00

Tabela 12 – Coeficientes de correlação de Spearman entre distâncias de retenção (S_{w-amb}), taxas de retenção (U_{amb}), velocidades de retenção (V_{f-amb}), concentrações de nutrientes, razões de nutrientes e variáveis físico-químicas dos **riachos não enriquecidos** analisados durante o período de janeiro a outubro de 2017, com n=11 para NO_3-N , n=11 para NH_4-N e n=12 para SRP. Todas as razões são ln-transformadas. Os valores destacados apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p<0,05$).

	NO_3-N S_{w-amb}	NH_4-N S_{w-amb}	SRP S_{w-amb}	NO_3-N U_{amb}	NH_4-N U_{amb}	SRP U_{amb}	NO_3-N V_{f-amb}	NH_4-N V_{f-amb}	SRP V_{f-amb}	U_{amb} DIN: U_{amb} SRP	V_{f-amb} NH_4-N : V_{f-amb} SRP	V_{f-amb} NO_3-N : V_{f-amb} SRP	NO_3-N N_{amb}	NH_4-N N_{amb}	SRP N_{amb}	DIN	DIN: SRP	DOC	DOC: NO_3-N	DOC: DIN	TDC	OD	pH	CE	Q	w	v	T	CV
NO_3-N S_{w-amb}	1,00																												
NH_4-N S_{w-amb}	0,18	1,00																											
SRP S_{w-amb}	0,61	0,77	1,00																										
NO_3-N U_{amb}	-0,54	-0,72	-0,80	1,00																									
NH_4-N U_{amb}	-0,13	-0,56	-0,70	0,44	1,00																								
SRP U_{amb}	-0,31	-0,12	-0,55	0,55	0,33	1,00																							
NO_3-N V_{f-amb}	-0,65	-0,54	-0,75	0,96	0,35	0,56	1,00																						
NH_4-N V_{f-amb}	-0,16	-0,72	-0,77	0,77	0,84	0,52	0,71	1,00																					
SRP V_{f-amb}	-0,53	-0,61	-0,88	0,78	0,76	0,63	0,78	0,88	1,00																				
U_{amb} DIN: U_{amb} SRP	-0,34	-0,68	-0,56	0,81	0,33	0,01	0,72	0,52	0,48	1,00																			
V_{f-amb} NH_4-N : V_{f-amb} SRP	0,25	-0,38	0,11	0,15	0,12	-0,55	0,05	0,30	-0,01	0,35	1,00																		
V_{f-amb} NO_3-N : V_{f-amb} SRP	-0,79	0,07	-0,21	0,26	-0,23	-0,17	0,36	-0,17	0,15	0,45	-0,05	1,00																	
NO_3-N N_{amb}	0,34	-0,34	-0,15	0,08	0,38	0,05	-0,07	0,22	0,17	0,27	-0,14	-0,11	1,00																
NH_4-N N_{amb}	0,20	0,13	0,10	-0,39	0,23	-0,13	-0,43	-0,20	-0,16	-0,24	-0,36	-0,25	0,17	1,00															
SRP N_{amb}	0,23	0,53	0,68	-0,45	-0,84	-0,02	-0,43	-0,71	-0,66	-0,51	-0,24	-0,06	-0,20	-0,14	1,00														
DIN	0,27	-0,42	-0,27	0,17	0,53	0,10	-0,01	0,34	0,29	0,33	-0,15	-0,14	0,97	0,27	-0,34	1,00													
DIN:SRP	-0,08	-0,67	-0,68	0,57	0,83	0,20	0,41	0,71	0,66	0,66	0,10	0,02	0,71	0,10	-0,73	0,81	1,00												
DOC	0,25	-0,25	-0,05	0,11	0,36	0,03	-0,04	0,34	0,22	0,19	0,34	-0,07	0,69	-0,28	-0,10	0,65	0,56	1,00											
DOC: NO_3-N	0,05	0,48	0,45	-0,36	-0,25	-0,30	-0,22	-0,20	-0,26	-0,40	0,48	0,03	-0,66	-0,35	0,16	-0,70	-0,55	-0,06	1,00										
DOC:DIN	0,09	0,45	0,44	-0,33	-0,21	-0,24	-0,20	-0,13	-0,21	-0,41	0,49	-0,05	-0,64	-0,37	0,15	-0,66	-0,52	-0,01	0,99	1,00									
TDC	0,32	-0,19	0,08	0,16	-0,02	0,23	0,04	0,22	0,01	0,01	0,30	-0,34	0,21	-0,58	0,36	0,13	0,07	0,68	0,14	0,19	1,00								
OD	-0,24	0,17	0,23	-0,10	-0,45	-0,59	0,00	-0,46	-0,39	0,27	0,08	0,59	-0,33	0,07	-0,06	-0,36	-0,27	-0,55	0,11	0,03	-0,66	1,00							
pH	0,49	0,59	0,91	-0,75	-0,70	-0,46	-0,71	-0,72	-0,80	-0,62	0,14	-0,25	-0,31	0,15	0,73	-0,40	-0,77	-0,17	0,42	0,41	0,05	0,15	1,00						
CE	0,29	0,63	0,78	-0,74	-0,77	-0,41	-0,66	-0,78	-0,82	-0,68	0,05	-0,12	-0,42	-0,03	0,78	-0,56	-0,86	-0,21	0,49	0,45	0,16	0,12	0,85	1,00					
Q	0,05	-0,17	-0,40	0,32	0,69	0,41	0,29	0,63	0,59	0,21	-0,25	-0,19	0,55	0,14	-0,61	0,64	0,66	0,32	-0,36	-0,29	-0,13	-0,29	-0,50	-0,77	1,00				
w	-0,03	0,00	0,38	-0,23	-0,29	-0,78	-0,22	-0,27	-0,33	0,10	0,76	0,35	-0,39	-0,27	-0,01	-0,41	-0,25	0,03	0,64	0,60	-0,04	0,51	0,39	0,34	-0,45	1,00			
v	0,27	0,46	0,51	-0,76	-0,28	-0,64	-0,69	-0,59	-0,67	-0,50	0,05	-0,15	-0,28	0,54	0,09	-0,31	-0,46	-0,44	0,24	0,17	-0,50	0,44	0,53	0,59	-0,38	0,30	1,00		
T	0,45	-0,15	0,36	-0,13	0,12	-0,43	-0,24	0,09	-0,10	0,14	0,75	-0,13	0,27	-0,10	0,01	0,28	0,22	0,62	0,29	0,34	0,45	-0,20	0,27	0,01	0,03	0,50	-0,17	1,00	
% CV	0,29	-0,02	-0,26	0,00	0,53	0,39	-0,06	0,26	0,18	-0,09	-0,50	-0,53	0,48	0,62	-0,25	0,53	0,42	0,09	-0,50	-0,50	-0,06	-0,43	-0,35	-0,32	0,44	-0,77	0,08	-0,21	1,00

Tabela 13 – Coeficientes de correlação de Spearman entre distâncias de retenção (S_{w-amb}), taxas de retenção (U_{amb}), velocidades de retenção (V_{f-amb}), concentrações de nutrientes, razões de nutrientes e variáveis físico-químicas dos **riachos enriquecidos** analisados durante o período de janeiro a outubro de 2017, com n=10 para NO_3-N , n=9 para NH_4-N e n=11 para SRP. Todas as razões são ln-transformadas. Os valores destacados apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p<0,05$).

	NO ₃ -N S _{w-amb}	NH ₄ -N S _{w-amb}	SRP S _{w-amb}	NO ₃ -N U _{amb}	NH ₄ -N U _{amb}	SRP U _{amb}	NO ₃ -N V _{f-amb}	NH ₄ -N V _{f-amb}	SRP V _{f-amb}	U _{amb} DIN: U _{amb} SRP	V _{f-amb} NH ₄ -N: V _{f-amb} SRP	V _{f-amb} NO ₃ -N: V _{f-amb} SRP	NO ₃ - N _{amb}	NH ₄ - N _{amb}	SRP amb	DIN	DIN: SRP	DOC	DOC: NO ₃ -N	DOC :DIN	TDC	OD	pH	CE	Q	w	v	T	CV	
NO ₃ -N S _{w-amb}	1,00																													
NH ₄ -N S _{w-amb}	0,68	1,00																												
SRP S _{w-amb}	0,11	-0,31	1,00																											
NO ₃ -N U _{amb}	-0,07	-0,48	0,33	1,00																										
NH ₄ -N U _{amb}	-0,21	-0,64	0,19	0,88	1,00																									
SRP U _{amb}	-0,04	-0,14	-0,19	0,81	0,74	1,00																								
NO ₃ -N V _{f-amb}	-0,32	-0,60	0,24	0,95	0,86	0,81	1,00																							
NH ₄ -N V _{f-amb}	-0,18	-0,60	0,29	0,76	0,76	0,67	0,86	1,00																						
SRP V _{f-amb}	-0,04	-0,14	-0,19	0,81	0,74	1,00	0,81	0,67	1,00																					
U _{amb} DIN: U _{amb} SRP	-0,07	-0,64	0,76	0,71	0,69	0,19	0,62	0,52	0,19	1,00																				
V _f NH ₄ -N: V _f SRP	-0,18	-0,79	0,74	0,45	0,52	0,02	0,50	0,69	0,02	0,76	1,00																			
V _{f-amb} NO ₃ -N: V _{f-amb} SRP	-0,36	-0,69	0,76	0,50	0,36	0,00	0,57	0,55	0,00	0,76	0,81	1,00																		
NO ₃ -N _{amb}	0,57	0,60	0,05	0,10	0,02	0,14	-0,19	-0,38	0,14	0,05	-0,43	-0,48	1,00																	
NH ₄ -N _{amb}	0,00	-0,38	0,05	0,68	0,87	0,59	0,55	0,41	0,59	0,59	0,24	0,01	0,40	1,00																
SRP _{amb}	0,21	0,60	0,02	-0,17	-0,48	-0,10	-0,26	-0,57	-0,10	-0,31	-0,55	-0,19	0,45	-0,40	1,00															
DIN	0,57	0,60	0,05	0,10	0,02	0,14	-0,19	-0,38	0,14	0,05	-0,43	-0,48	1,00	0,40	0,45	1,00														
DIN:SRP	0,61	0,62	-0,24	-0,05	0,02	0,19	-0,29	-0,33	0,19	-0,19	-0,50	-0,74	0,90	0,42	0,21	0,90	1,00													
DOC	0,61	0,31	0,14	0,19	0,12	0,21	-0,05	-0,21	0,21	0,07	-0,17	-0,33	0,79	0,34	0,48	0,79	0,71	1,00												
DOC:NO ₃ -N	-0,07	-0,79	0,29	0,33	0,43	0,12	0,43	0,60	0,12	0,40	0,76	0,50	-0,55	0,16	-0,55	-0,55	-0,48	-0,05	1,00											
DOC:DIN	0,00	-0,71	0,26	0,24	0,31	0,02	0,31	0,43	0,02	0,33	0,67	0,43	-0,48	0,08	-0,40	-0,48	-0,43	0,07	0,98	1,00										
TDC	0,39	0,40	-0,19	-0,26	-0,19	-0,17	-0,48	-0,67	-0,17	-0,21	-0,48	-0,62	0,74	0,20	0,45	0,74	0,74	0,81	-0,26	-0,10	1,00									
OD	-0,29	0,05	-0,14	-0,43	-0,31	-0,52	-0,38	-0,33	-0,52	-0,05	-0,17	0,00	-0,19	-0,16	-0,29	-0,19	-0,19	-0,69	-0,40	-0,45	-0,26	1,00								
pH	-0,14	0,12	-0,33	-0,67	-0,43	-0,67	-0,71	-0,81	-0,67	-0,29	-0,40	-0,43	0,14	-0,07	0,07	0,14	0,19	0,00	-0,29	-0,17	0,57	0,52	1,00							
CE	-0,46	0,02	-0,24	-0,71	-0,67	-0,76	-0,62	-0,71	-0,76	-0,38	-0,31	-0,07	-0,33	-0,57	0,24	-0,33	-0,38	-0,36	-0,17	-0,05	0,14	0,52	0,76	1,00						
Q	0,04	-0,17	0,31	0,83	0,76	0,81	0,79	0,76	0,81	0,50	0,36	0,29	0,21	0,59	-0,14	0,21	0,17	0,19	0,07	-0,07	-0,31	-0,43	0,79	-0,90	1,00					
w	-0,30	0,29	-0,15	-0,84	-0,65	-0,81	-0,84	-0,81	-0,81	-0,41	-0,36	-0,34	0,05	-0,39	0,23	0,05	0,08	-0,13	-0,46	-0,37	0,37	0,53	0,84	0,76	-0,71	1,00				
v	0,14	-0,60	0,40	0,74	0,67	0,57	0,79	0,90	0,57	0,55	0,74	0,57	-0,31	0,32	-0,43	-0,31	-0,31	0,05	0,79	0,69	-0,45	-0,57	0,79	-0,67	0,62	-0,86	1,00			
T	0,54	0,38	0,14	-0,05	0,02	0,00	-0,29	-0,33	0,00	0,00	-0,17	-0,45	0,81	0,32	0,36	0,81	0,81	0,90	-0,19	-0,10	0,83	-0,48	0,19	-0,29	0,12	0,18	-0,17	1,00		
% CV	-0,32	0,21	0,07	-0,64	-0,57	-0,79	-0,64	-0,69	-0,79	-0,14	-0,24	-0,02	0,00	-0,38	0,24	0,00	-0,12	-0,33	-0,55	-0,50	0,10	0,74	0,69	0,74	-0,57	0,89	-0,81	-0,07	1,00	

Na construção dos modelos de regressão linear múltipla não foram considerados os S_{w-amb} de cada forma de nutriente. Entendeu-se que devido aos resultados dos testes de Spearman, e de Kruskal-Wallis, os resultados não representariam de forma adequada a dinâmica da retenção.

Durante a construção dos modelos para todos os riachos (Tabela 14), observou-se que variabilidade de relações entre métricas e formas de nutrientes. Por exemplo, o modelo que apresentou maior R^2 nesta análise foi do U_{amb} do SRP ($R^2 = 0,812$), cujas variáveis explicativas foram DOC:DIN ($B = 0,68$), w ($B = -7,48$) e v ($B = -3,09$). Estes modelos podem ser interpretados como uma equação em que a força da relação é proporcional a B ($U_{amb} \text{ SRP} = 7,62 + 0,68.DOC:DIN - 7,48.w - 3,09.v$). Neste caso, pode-se afirmar que a variação de U_{amb} do SRP é diretamente proporcional à razão DOC:DIN, enquanto a métrica é inversamente proporcional a v e w , sendo w a variável com maior peso no modelo.

Os demais resultados considerando todos os riachos analisados mostraram melhores relações para U_{amb} do NO_3-N ($R^2 = 0,676$) com as concentrações de SRP ($B = 0,95$) e CE ($B = -2,96$). Já para V_{f-amb} do NO_3-N ($R^2 = 0,655$), observou-se relação da métrica com pH ($B = -10,38$). Para o NH_4-N , U_{amb} ($R^2 = 0,685$) apresentou melhor relação com as concentrações de NH_4-N ($B = 1,13$), além de CE ($B = -1,62$), enquanto que para V_{f-amb} ($R^2 = 0,613$), a relação foi com CE ($B = -1,40$). Já V_{f-amb} do SRP ($R^2 = 0,669$) se relacionou somente com CE ($B = -1,24$).

Tabela 14 – Resultados da aplicação de regressão linear múltipla^a entre as métricas ambientais de retenção e as variáveis físico-químicas de cada trecho analisado. Todos os valores utilizados na análise foram ln-transformados em $\ln(x+1)$.

Variável dependente	Variável independente	B	Erro padrão	p-valor	R ² ajustado
$U_{amb} \text{ NO}_3-N$ ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ min}^{-1}$)	Intercepto	12,60	1,08	6E-09	0,676
	SRP _{amb} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,95	0,44	0,049	
	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	-2,96	0,52	4E-05	
$U_{amb} \text{ NH}_4-N$ ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ min}^{-1}$)	Intercepto	6,00	1,27	2E-04	0,685
	NH_4-N_{amb} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,13	0,33	0,004	
	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	-1,62	0,32	1E-04	
$U_{amb} \text{ SRP}$ ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ min}^{-1}$)	Intercepto	7,62	0,56	8E-10	0,812
	DOC:DIN	0,68	0,31	0,040	
	w (m)	-7,48	0,87	2E-07	
	v (m s^{-1})	-3,09	0,63	1E-04	
$V_{f-amb} \text{ NO}_3-N$ (mm min^{-1})	Intercepto	21,14	3,36	1E-05	0,655
	pH	-10,38	1,79	2E-05	
$V_{f-amb} \text{ NH}_4-N$ (mm min^{-1})	Intercepto	6,00	0,72	2E-07	0,613
	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	-1,40	0,25	4E-05	
$V_{f-amb} \text{ SRP}$ (mm min^{-1})	Intercepto	5,01	0,55	4E-08	0,669
	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	-1,24	0,19	6E-06	

^a para a construção dos modelos, foi utilizada a função “forward stepwise”.

Na construção dos modelos em riachos não enriquecidos (Tabela 15), U_{amb} ($R^2 = 0,788$) e V_{f-amb} ($R^2 = 0,834$) do NO_3-N apresentaram relações com as concentrações de NH_4-N ($B = -3,07$ e $-1,27$, respectivamente) e CE ($B = -3,01$ e $-1,81$, respectivamente). Para o NH_4-N , U_{amb} ($R^2 = 0,872$) relacionou-se com as concentrações de SRP ($B = -2,35$), OD ($B = -9,47$) e T ($B = -6,09$). Para V_{f-amb} ($R^2 = 0,702$) as relações foram com OD ($B = -3,93$) e CE ($B = -1,41$). Por fim, U_{amb} do SRP ($R^2 =$

0,665) apresentou relações com w ($B = -6,51$), enquanto V_{f-amb} ($R^2 = 0,966$), com TDC ($B = -0,78$), OD ($B = -4,19$), pH ($B = -5,90$) e CE ($B = -0,37$).

Tabela 15 – Resultados da aplicação de regressão linear múltipla^a entre as métricas ambientais de retenção e as variáveis físico-químicas para os trechos não enriquecidos. Todos os valores utilizados na análise foram ln-transformados em $\ln(x+1)$.

Variável dependente	Variável independente	B	Erro padrão	p-valor	R ² ajustado
$U_{amb} NO_3-N$ ($\mu g m^{-2} min^{-1}$)	Intercepto	21,03	2,25	6E-06	0,788
	NH_4-N_{amb} ($\mu g L^{-1}$)	-3,07	0,62	8E-04	
	CE ($\mu S cm^{-1}$)	-3,01	0,60	6E-04	
$U_{amb} NH_4-N$ ($\mu g m^{-2} min^{-1}$)	Intercepto	47,27	7,07	1E-04	0,872
	SRP_{amb} ($\mu g L^{-1}$)	-2,35	0,31	6E-05	
	OD ($mg L^{-1}$)	-9,47	1,71	5E-04	
	T ($^{\circ}C$)	-6,09	1,75	0,008	
$U_{amb} SRP$ ($\mu g m^{-2} min^{-1}$)	Intercepto	7,50	0,84	4E-06	0,665
	w (m)	-6,51	1,36	7E-04	
$V_{f-amb} NO_3-N$ (mm min ⁻¹)	Intercepto	9,30	1,02	7E-06	0,834
	NH_4-N_{amb} ($\mu g L^{-1}$)	-1,27	0,28	0,001	
	CE ($\mu S cm^{-1}$)	-1,81	0,27	8E-05	
$V_{f-amb} NH_4-N$ (mm min ⁻¹)	Intercepto	14,17	3,60	0,003	0,702
	OD ($mg L^{-1}$)	-3,93	1,68	0,044	
	CE ($\mu S cm^{-1}$)	-1,41	0,30	0,001	
$V_{f-amb} SRP$ (mm min ⁻¹)	Intercepto	23,67	2,27	1E-05	0,966
	TDC ($mg L^{-1}$)	-0,78	0,26	0,022	
	OD ($mg L^{-1}$)	-4,19	0,51	8E-05	
	pH	-5,90	1,01	6E-04	
	CE ($\mu S cm^{-1}$)	-0,37	0,15	0,046	

^a para a construção dos modelos, foi utilizada a função “forward stepwise”.

A construção do modelo em riachos enriquecidos (Tabela 16) apresentou melhores relações da variável Q para ambos U_{amb} do NO_3-N ($R^2 = 0,785$; $B = 2,44$), U_{amb} do SRP ($R^2 = 0,550$; $B = 1,68$), V_{f-amb} do NO_3-N ($R^2 = 0,502$; $B = 1,41$) e V_{f-amb} do SRP ($R^2 = 0,444$; $B = 1,08$). Por sua vez, a variável w apresentou melhores relações com as métricas do NH_4-N , U_{amb} ($R^2 = 0,562$; $B = -7,06$) e V_{f-amb} ($R^2 = 0,651$, $B = -4,73$).

Tabela 16 – Resultados da aplicação de regressão linear múltipla^a entre as métricas ambientais de retenção e as variáveis físico-químicas para os trechos enriquecidos. Todos os valores utilizados na análise foram ln-transformados em $\ln(x+1)$.

Variável dependente	Variável independente	B	Erro padrão	p-valor	R ² ajustado
$U_{amb} NO_3-N$ ($\mu g m^{-2} min^{-1}$)	Intercepto	2,28	0,95	0,062	0,785
	Q ($L s^{-1}$)	2,44	0,51	0,004	
$U_{amb} NH_4-N$ ($\mu g m^{-2} min^{-1}$)	Intercepto	7,56	1,24	9E-04	0,562
	w (m)	-7,06	2,23	0,019	
$U_{amb} SRP$ ($\mu g m^{-2} min^{-1}$)	Intercepto	0,78	1,00	0,460	0,550
	Q ($L s^{-1}$)	1,68	0,54	0,021	
$V_{f-amb} NO_3-N$ (mm min ⁻¹)	Intercepto	-1,10	0,99	0,316	0,502
	Q ($L s^{-1}$)	1,41	0,53	0,044	
$V_{f-amb} NH_4-N$ (mm min ⁻¹)	Intercepto	4,27	0,70	9E-04	0,651
	w (m)	-4,73	1,26	0,009	
$V_{f-amb} SRP$ (mm min ⁻¹)	Intercepto	-0,71	0,77	0,388	0,444
	Q ($L s^{-1}$)	1,08	0,42	0,042	

^a para a construção dos modelos, foi utilizada a função “forward stepwise”.

A Figura 15 apresenta $U_{\text{tot-dyn}}$ e $V_{\text{f-tot-dyn}}$ em função da média geométrica total das concentrações de nutrientes ($N_{\text{tot-dyn}}$). Na análise desses dados, $U_{\text{tot-dyn}}$ aumentou com o aporte de concentrações, enquanto $V_{\text{f-tot-dyn}}$ diminuiu, sugerindo que a cinética pode seguir os modelos de Michaelis-Menten ou *Efficiency-Loss*.

Figura 15 – Relações entre $U_{\text{tot-dyn}}$ ($\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$), $V_{\text{f-tot-dyn}}$ (mm min^{-1}) e $[N]_{\text{tot-dyn}}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$) para (A) $\text{NO}_3\text{-N}$, (B) $\text{NH}_4\text{-N}$ e (C) SRP nos riachos analisados durante o período de janeiro a outubro de 2017. Os riachos não enriquecidos são representados por Δ e os enriquecidos por $\bullet$. Nota-se a escala logarítmica no eixo y para todos os casos.

O riacho BRO1 apresentou valores elevados de $U_{\text{tot-dyn}}$ e $V_{\text{f-tot-dyn}}$ mesmo em baixas concentrações, indicando eficiência na remoção mesmo com o aumento da disponibilidade de nutrientes. O riacho ESP2 apresentou dispersão entre eixos, sugerindo ocorrência de histereses durante as adições de nutrientes.

O ajuste ao modelo cinético de Michaelis-Menten (Tabela 17) não foi satisfatório em nenhuma análise. A constante K_m esteve dentro do intervalo experimental de concentrações em algumas situações, porém o fraco ajuste observado ($R^2 < 0,200$) sugere que a saturação pode não estar ocorrendo. Por sua vez, a análise individual por riacho apresentou resultados distintos quando considerado o nível de enriquecimento. BRO1 não apresentou R^2 ($<0,200$) satisfatórios para considerar a ocorrência de saturação. No ESP1, os resultados sugerem que a saturação pode estar ocorrendo para $\text{NH}_4\text{-N}$ ($R^2 = 0,657$). No TBM1, a saturação pode estar ocorrendo para $\text{NO}_3\text{-N}$ ($R^2 = 0,375$) e $\text{NH}_4\text{-N}$ ($R^2 = 0,457$). Resultados do ESP2 indicaram bom ajuste para $\text{NH}_4\text{-N}$ ($R^2 = 0,456$) e SRP ($R^2 = 0,553$). Já no CAN1, os resultados indicam a não ocorrência da saturação.

Tabela 17 – Parâmetros estatísticos do modelo cinético de Michaelis-Menten usados para avaliar o ajuste das relações entre taxa de retenção total dinâmica ($U_{\text{tot-dyn}}$) e concentração de $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ e SRP para todos os riachos avaliados durante o período de janeiro a outubro de 2017. Os valores entre parênteses representam os erros padrão para as colunas de K_m ($\mu\text{g L}^{-1}$) e $U_{\text{máx}}$ ($\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$). Para cada caso, é apresentado o p-valor para R^2 .

Riacho	NO3-N			NH4-N			SRP		
	K_m	$U_{\text{máx}}$	R^2 (p-valor)	K_m	$U_{\text{máx}}$	R^2 (p-valor)	K_m	$U_{\text{máx}}$	R^2 (p-valor)
Todos	491,3 ($\pm 329,5$)	15642,6 ($\pm 3279,1$)	0,026 ($p > 0,05$)	103,9 ($\pm 44,1$)	2245,5 ($\pm 241,1$)	0,092 ($p > 0,05$)	1065,4 ($\pm 295,5$)	6234,7 ($\pm 1023,20$)	0,225 ($p < 0,05$)
Não enriquecidos	259,9 ($\pm 302,3$)	16217,8 (± 4726)	0,018 ($p > 0,05$)	38,7 ($\pm 21,49$)	1984,7 ($\pm 209,3$)	0,086 ($p < 0,05$)	90,3 ($\pm 33,1$)	2301,8 ($\pm 246,9$)	0,198 ($p < 0,05$)
Enriquecidos	*	*	*	17792,31 (± 35335)	37067,3 ($\pm 66944,4$)	0,336 ($6\text{E-}14$)	6993,2 ($\pm 4986,1$)	22045,3 ($\pm 12695,0$)	0,456 ($p > 0,05$)
BRO1	1094,7 ($\pm 1238,2$)	62156,4 ($\pm 39038,5$)	0,085 ($p < 0,05$)	52,13 ($\pm 28,56$)	3737,6 ($\pm 488,8$)	0,234 ($p < 0,05$)	1040,6 ($\pm 739,6$)	14983,1 ($\pm 8248,9$)	0,699 ($p > 0,05$)
ESP1	1414,6 ($\pm 736,2$)	9013,1 ($\pm 2766,3$)	0,597 ($p < 0,05$)	420,5 ($\pm 172,1$)	3314,4 ($\pm 722,9$)	0,657 ($p < 0,05$)	618,9 ($\pm 277,6$)	7143,8 ($\pm 2329,8$)	0,796 ($p < 0,05$)
TBM1	2179,3 ($\pm 1570,8$)	5767,9 ($\pm 2575,6$)	0,375 ($p < 0,05$)	285,1 ($\pm 163,5$)	901,6 ($\pm 194,4$)	0,457 ($p < 0,05$)	8704,0 (± 20235)	9687,5 ($\pm 20671,2$)	0,631 ($p < 0,05$)
ESP2	14568,3 ($\pm 8288,1$)	90660 ($\pm 37806,4$)	0,627 ($p < 0,05$)	302,8 ($\pm 173,2$)	5456,4 ($\pm 807,1$)	0,456 ($p < 0,05$)	668,31 ($\pm 291,5$)	8065,0 ($\pm 1296,4$)	0,553 ($p < 0,05$)
CAN1	*	*	*	1517,8 ($\pm 726,8$)	2058,3 ($\pm 642,6$)	0,666 ($p < 0,05$)	6146,4 ($\pm 5576,6$)	8298,2 ($\pm 6712,9$)	0,848 ($p < 0,05$)

* não houve ajuste devido à parametrização dos dados de entrada do modelo

O ajuste dos dados ao modelo *Efficiency-Loss* (Tabela 18) não apresentou correlação significativa para nenhum nutriente na análise que considerou todos os riachos ($R^2 < 0,200$) e os não enriquecidos ($R^2 < 0,280$). Em riachos enriquecidos, o parâmetro b foi maior que 1 para o $\text{NO}_3\text{-N}$, sugerindo que a cinética não segue o modelo. O ajuste das curvas de $\text{NH}_4\text{-N}$ e SRP apresentaram correlações significativas (R^2 de 0,411 e 0,635, respectivamente). É importante observar que o parâmetro b foi superior em riachos enriquecidos nas três formas de nutrientes, o indicando que a eficiência é maior com o aumento da disponibilidade de nutrientes.

No ajuste do modelo para cada riacho, b foi maior que 1 no CAN1 para o $\text{NO}_3\text{-N}$ ($b = 1,16$). Houve ajuste significativo para $\text{NO}_3\text{-N}$ no ESP1 ($R^2 = 0,697$), TBM1 ($R^2 = 0,595$) e ESP2 ($R^2 = 0,711$). Para o $\text{NH}_4\text{-N}$, houve ajuste significativo no BRO ($R^2 = 0,465$), ESP1 ($R^2 = 0,786$), TBM ($R^2 = 0,692$) e CAN1 ($R^2 = 0,696$). Por fim, os melhores ajustes deste modelo foram com as curvas experimentais do SRP. Foram observados R^2 significativos no ESP1 ($R^2 = 0,881$), TBM1 ($R^2 = 0,831$), ESP2 ($R^2 = 0,711$) e CAN1 ($R^2 = 0,854$).

Tabela 18 – Parâmetros estatísticos do modelo cinético *Efficiency-Loss* usados para avaliar o ajuste das relações entre taxa de retenção total dinâmica ($U_{\text{tot-dyn}}$) e concentração de $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ e SRP para todos os riachos avaliados durante o período de janeiro a outubro de 2017. Os valores entre parênteses representam os erros padrão para as colunas de a e b . Para cada caso, é apresentado o p -valor para R^2 . Os dados foram $\ln(x+1)$ transformados.

Riacho	$\text{NO}_3\text{-N}$			$\text{NH}_4\text{-N}$			SRP		
	a	b	R^2	a	b	R^2	a	b	R^2
Todos	2,47 (0,41)	0,62 (0,08)	0,162 ($p < 0,05$)	3,92 (0,28)	0,32 (0,04)	0,186 ($p < 0,05$)	2,77 (0,19)	0,51 (0,04)	0,333 ($p < 0,05$)
Não enriquecidos	2,34 (0,63)	0,67 (0,14)	0,125 ($p < 0,05$)	4,35 (0,38)	0,28 (0,05)	0,158 ($p < 0,05$)	3,11 (0,27)	0,46 (0,05)	0,276 ($p < 0,05$)
Enriquecidos	1,09 (0,22)	1,00 (0,10)	0,476 ($p < 0,05$)	2,39 (0,29)	0,57 (0,06)	0,411 ($p < 0,05$)	1,33 (0,15)	0,89 (0,06)	0,635 ($p < 0,05$)
BRO1	3,20 (1,10)	0,58 (0,18)	0,123 ($p < 0,05$)	5,32 (0,29)	0,23 (0,03)	0,465 ($p < 0,05$)	3,11 (0,17)	0,54 (0,03)	0,787 ($p < 0,05$)
ESP1	2,16 (0,32)	0,68 (0,07)	0,697 ($p < 0,05$)	3,42 (0,17)	0,42 (0,03)	0,786 ($p < 0,05$)	2,50 (0,11)	0,65 (0,03)	0,881 ($p < 0,05$)
TBM1	1,50 (0,24)	0,81 (0,08)	0,595 ($p < 0,05$)	2,18 (0,24)	0,56 (0,06)	0,679 ($p < 0,05$)	1,21 (0,11)	0,89 (0,05)	0,831 ($p < 0,05$)
ESP2	2,11 (0,27)	0,72 (0,06)	0,711 ($p < 0,05$)	3,39 (0,31)	0,44 (0,04)	0,692 ($p < 0,05$)	2,20 (0,27)	0,68 (0,06)	0,711 ($p < 0,05$)
CAN1	0,71 (0,14)	1,16 (0,10)	0,733 ($p < 0,05$)	1,63 (0,18)	0,72 (0,06)	0,696 ($p < 0,05$)	1,05 (0,09)	0,98 (0,05)	0,854 ($p < 0,05$)

O ajuste ao modelo cinético de primeira ordem (Tabela 19) apresentou resultados similares ao modelo anterior. Considerando todos os riachos, o ajuste não foi significativo, com R^2 de 0,160, 0,185 e 0,328 para $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ e SRP, respectivamente. Da mesma forma, R^2 não foi significativo em riachos não enriquecidos. Nos riachos enriquecidos, o ajuste das curvas foi maior, sendo R^2 de 0,476, 0,424 e 0,637 328 para $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ e SRP, respectivamente.

A análise por riacho apresentou R^2 foi significativo no TBM1 ($R^2 = 0,596$), ESP1 ($R^2 = 0,649$), ESP2 ($R^2 = 0,709$) e CAN1 ($R^2 = 0,733$) para o $\text{NO}_3\text{-N}$. Para o $\text{NH}_4\text{-N}$, o modelo mostrou-se significativo no BRO1 ($R^2 = 0,457$), ESP2 ($R^2 = 0,668$), TBM1 ($R^2 = 0,673$), CAN1 ($R^2 = 0,702$) e ESP1 ($R^2 = 0,795$). Os R^2 referentes ao SRP foram significativos no ESP2 ($R^2 = 0,704$), BRO1 ($R^2 = 0,787$), TBM1 ($R^2 = 0,831$), CAN1 ($R^2 = 0,854$) e ESP1 ($R^2 = 0,879$).

Tabela 19 – Parâmetros estatísticos do modelo cinético de primeira ordem usados para avaliar o ajuste das relações entre taxa de retenção total dinâmica ($U_{\text{tot-dyn}}$) e concentração de $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ e SRP para todos os riachos avaliados durante o período de janeiro a outubro de 2017. Os valores entre parênteses representam os erros padrão para as colunas de a e b e p-valor para R^2 . Os dados foram $\ln(x+1)$ transformados.

Riacho	$\text{NO}_3\text{-N}$			$\text{NH}_4\text{-N}$			SRP		
	a	b	R^2	a	b	R^2	a	b	R^2
Todos	3,04 (0,70)	0,75 (0,10)	0,160 ($p<0,05$)	4,43 (0,29)	0,42 (0,05)	0,185 ($p<0,05$)	3,07 (0,27)	0,65 (0,04)	0,328 ($p<0,05$)
Não enriquecidos	2,50 (1,17)	0,87 (0,17)	0,120 ($p<0,05$)	4,81 (0,39)	0,39 (0,07)	0,146 ($p<0,05$)	3,40 (0,36)	0,63 (0,07)	0,259 ($p<0,05$)
Enriquecidos	0,19 (0,80)	1,07 (0,11)	0,476 ($p<0,05$)	2,61 (0,44)	0,65 (0,07)	0,424 ($p<0,05$)	0,71 (0,40)	0,98 (0,06)	0,637 ($p<0,05$)
BRO1	3,94 (1,76)	0,87 (0,26)	0,122 ($p<0,05$)	5,61 (0,30)	0,42 (0,05)	0,457 ($p<0,05$)	3,13 (0,25)	0,86 (0,05)	0,787 ($p<0,05$)
ESP1	2,42 (0,63)	0,83 (0,09)	0,649 ($P<0,05$)	3,72 (0,21)	0,59 (0,03)	0,795 ($p<0,05$)	2,28 (0,20)	0,96 (0,04)	0,879 ($p<0,05$)
TBM1	1,25 (0,57)	0,86 (0,08)	0,596 ($p<0,05$)	2,29 (0,37)	0,62 (0,06)	0,673 ($p<0,05$)	0,56 (0,26)	0,89 (0,04)	0,831 ($p<0,05$)
ESP2	2,40 (0,57)	0,88 (0,07)	0,709 ($p<0,05$)	3,94 (0,40)	0,59 (0,06)	0,668 ($p<0,05$)	2,23 (0,49)	0,85 (0,07)	0,704 ($p<0,05$)
CAN1	-1,15 (0,69)	1,15 (0,09)	0,733 ($p<0,05$)	1,53 (0,34)	0,73 (0,05)	0,702 ($p<0,05$)	0,09 (0,28)	1,01 (0,04)	0,854 ($p<0,05$)

Com relação ao ajuste do melhor modelo cinético de cada trecho, BRO1 apresentou melhor ajuste ao modelo *Efficiency-Loss* para todos os nutrientes (R^2 de 0,123, 0,465 e 0,787 para $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ e SRP, respectivamente). ESP1 apresentou ajuste ao modelo *Efficiency-Loss* para o $\text{NO}_3\text{-N}$ ($R^2 = 0,697$) e SRP (0,881), enquanto que para o $\text{NH}_4\text{-N}$, o melhor ajuste foi para o modelo de primeira ordem ($R^2 = 0,795$). TBM1 apresentou ajuste ao modelo de primeira ordem para $\text{NO}_3\text{-N}$ e SRP ($R^2 = 0,596$ e $R^2 = 0,831$, respectivamente), enquanto que para $\text{NH}_4\text{-N}$, foi significativo o modelo *Efficiency-Loss* ($R^2 = 0,679$). O modelo de primeira ordem foi significativo no CAN1 para $\text{NH}_4\text{-N}$ e SRP ($R^2 = 0,702$ e $R^2 = 0,854$, respectivamente), enquanto que houve melhor ajuste ao modelo *Efficiency-Loss* para $\text{NO}_3\text{-N}$ ($R^2 = 0,733$). No ESP2, o melhor ajuste foi para o modelo *Efficiency-loss* para os três nutrientes ($R^2 = 0,711$, $R^2 = 0,692$ e $R^2 = 0,711$ para $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ e SRP, respectivamente).

6 DISCUSSÃO

6.1 Dinâmica de retenção de nutrientes

6.1.1 Nitrato

A retenção do $\text{NO}_3\text{-N}$ ainda é pouco estudada em zonas tropicais e o presente estudo foi um dos primeiros a avaliá-la em uma ampla faixa de variação de concentrações ambientais ($37,5\text{-}777,5 \mu\text{g L}^{-1}$). As métricas de retenção do $\text{NO}_3\text{-N}$ variaram $7,6\text{-}507,9 \text{ m}$ para $S_{w\text{-amb}}$, $56,4\text{-}46373,4 \mu\text{g m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ para U_{amb} e $0,4\text{-}122,8 \text{ mm min}^{-1}$ para $V_{f\text{-amb}}$. No geral, os resultados mostraram a elevada capacidade retentiva dos riachos em comparação a estudos realizados principalmente em zonas temperadas (Tabela 20).

Tabela 20 – Compilação de resultados de métricas da retenção do $\text{NO}_3\text{-N}$ em diferentes usos do solo e regiões. ENT: ecossistema natural; EMD: ecossistema modificado; urb: áreas urbanas; agr: áreas agrícolas.

Riacho	Localização	Uso do solo	$S_{w\text{-amb}}$ (m)	U_{amb} ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ min}^{-1}$)	$V_{f\text{-amb}}$ (mm min^{-1})	Referência
Beehive	Temperado	ENT	1171	5	2,6	Covino et al (2012)
Pony	Temperado	EMD (urb.)	625	88	22,2	
N S Vrain	Temperado	ENT	810	69	0,41	Day e Hall (2017)
Ouzel	Temperado	ENT	5200	49	0,39	
Dempsters	Temperado	EMD (agr.)	137	936	3,4	Niyogi et al (2004)
S Mountain	Temperado	ENT	117	0,06	0,56	Rodriguez-Cardona et al (2015)
W Hill B	Temperado	EMD (agr.)	314	31,2	0,66	
Catskill M	Temperado	ENT	62-714	544	2,87	Gibson et al (2015)
Q Bisley	Tropical	ENT	1192	16	1,92	Merriam et al (2002)
--	Tropical	ENT	315-8480	--	0,13-0,94	Potter et al (2010)
BRO1	Tropical	ENT	7-418,1	667-2038	2-123	Autor (2018)
ESP1	Tropical	ENT	139-313	714-46373	3-6	
TBM1	Tropical	ENT	94-351	56-519	1-3	
CAN1	Tropical	ENT	131-373	155-328	0,5-2	
ESP2	Tropical	ENT	56-507	626-3689	2-19,8	

Em comparação à outra forma de nitrogênio avaliada no estudo ($\text{NH}_4\text{-N}$), U_{amb} do $\text{NO}_3\text{-N}$ foi superior em até 80 vezes, enquanto $V_{f\text{-amb}}$ foi superior em até 2 vezes. As respectivas concentrações ambientais provavelmente influenciaram tal variação de U_{amb} . Considerando que $\text{NO}_3\text{-N}$ foi a espécie predominante de DIN (>95% da concentração total), elevadas U_{amb} podem ter sido resultado da maior concentração ambiental de $\text{NO}_3\text{-N}$ relativa à de $\text{NH}_4\text{-N}$, apresentando resultados similares aos encontrados por Bernhardt, Hall e Likens (2002). No estudo em riachos preservados localizados em zonas temperadas dos EUA, elevadas concentrações de $\text{NO}_3\text{-N}$ (10-1000 vezes maiores que as de $\text{NH}_4\text{-N}$) reduziram em até três vezes a retenção do $\text{NH}_4\text{-N}$. Adicionalmente, estudos de Newbold et al. (2006) e Ribot et al. (2013) encontraram conclusões similares em riachos temperados, em que elevadas concentrações de $\text{NO}_3\text{-N}$ relativa a de $\text{NH}_4\text{-N}$ levou a elevada retenção de $\text{NO}_3\text{-N}$.

O riacho BRO1 apresentou maior capacidade retentiva (médias geométricas de 58 m para S_{w-amb} , 6555 $\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$ para U_{amb} e 21 mm min^{-1} para V_{f-amb}), seguido do ESP2 (médias geométricas de 168 m para S_{w-amb} , 1952 $\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$ para U_{amb} e 6 mm min^{-1} para V_{f-amb}), enquanto que o CAN1 foi o menos retentivo (médias geométricas de 186 m para S_{w-amb} , 251 $\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$ para U_{amb} e 0,9 mm min^{-1} para V_{f-amb}).

O teste de Spearman indicou correlações entre a retenção de $\text{NO}_3\text{-N}$ e as variáveis hidrológicas. O teste que considerou os dados obtidos em todos os riachos mostrou relações de U_{amb} e V_{f-amb} com Q ($r = 0,76$ e $r = 0,71$, respectivamente). Em riachos não enriquecidos, U_{amb} e V_{f-amb} obtiveram correlações com v ($r = -0,76$ e $r = -0,69$), enquanto que em riachos enriquecidos, as correlações foram com Q ($r = 0,83$ e $r = 0,79$, respectivamente) e v ($r = -0,74$ e $r = -0,79$, respectivamente). Estes resultados sugerem que quanto maiores as vazões e menores as velocidades, maior retenção de $\text{NO}_3\text{-N}$, assim como já observado por Covino, McGlynn e McNamara (2010). O riacho BRO1 parece satisfazer essas relações na medida em que apresentou a segunda maior Q e a menor v .

Os resultados observados, quando comparados com os obtidos por Potter et al. (2010) indicam que riachos tropicais se comportam de maneira similar, em que a variação da retenção de $\text{NO}_3\text{-N}$ é função das características hidrodinâmicas. Os autores observaram que a retenção foi limitada pela forma em que o substrato ($\text{NO}_3\text{-N}$) chega a organismos, especialmente na superfície do banco de sedimentos, zona altamente reativa (TANK; BERNOT; ROSI-MARSHALL, 2007). Estudos de Alexander, Smith e Schwarz (2000) e Niyogi, Simon e Townsend (2004) confirmam tais relações. Os autores sugerem que elevada vazão aumenta o transporte de massa de solutos biodisponíveis, enquanto que as baixas velocidades propiciam maior tempo de contato entre biomassa e nutriente. As correlações de Spearman entre U_{amb} e w ($r = -0,54$) podem complementar essas discussões. Considerando a área transversal do canal como produto da profundidade e largura, riachos mais profundos apresentaram maior retenção de $\text{NO}_3\text{-N}$ (BRO1 e ESP1). Isso pode ser verdadeiro considerando que a maior parcela da desnitrificação ocorre no leito do canal (i.e., maior profundidade, maior área de contato entre substrato e biomassa).

As relações entre U_{amb} e w sugerem ainda que características físicas do canal influenciam a taxa de remoção do $\text{NO}_3\text{-N}$ por meio da forma em que o pulso se desloca pelo canal. Riachos menos largos propiciam maior contato entre o fluxo de nutriente e as extremidades do trecho (i.e., zona ripária e hiporreica), locais relevantes na retenção de nutrientes (MERRIAM et al., 2002).

O modelo de regressão linear mostrou que as concentrações de $\text{NH}_4\text{-N}$ estiveram relacionadas de forma negativa com a retenção do $\text{NO}_3\text{-N}$. Estudos já comprovaram a preferência por $\text{NH}_4\text{-N}$ por diversos organismos autotróficos e heterotróficos em ecossistemas aquáticos (GIBSON et al., 2015; OVIEDO-VARGAS; ROYER; JOHNSON, 2013; PASTOR et al., 2013), o que é geralmente atribuído ao menor requisito energético para a assimilação de $\text{NH}_4\text{-N}$ (DODDS; PRISCU; ELLIS, 1991). Essas

relações podem explicar também a não ocorrência da retenção de $\text{NO}_3\text{-N}$ no ESP1 em março de 2017, na qual as concentrações ambientais de $\text{NH}_4\text{-N}$ foram as maiores ($36,4 \mu\text{g L}^{-1}$).

Correlações positivas entre as $V_{f\text{-amb}}$ das duas formas de nitrogênio podem sugerir que a presença do elemento de menor disponibilidade ($\text{NH}_4\text{-N}$) levou a um estímulo da retenção do $\text{NO}_3\text{-N}$. A demanda por N causada pelo incremento de $\text{NH}_4\text{-N}$ (adição de nutrientes) pode ter levado a maior retenção de $\text{NO}_3\text{-N}$, disponível em maior quantidade, com o objetivo de satisfazer a demanda por N, conforme já observado em estudos de Schade et al. (2011). Esse comportamento pode ser esperado em adições pulsadas em locais com baixas concentrações de nutrientes. De forma complementar, Bracken et al. (2015) argumentam que organismos têm a capacidade de reter ou acumular nutrientes momentaneamente quando a disponibilidade no meio aumenta de forma repentina (i.e., *luxury uptake*).

O riacho CAN1 apresentou menor capacidade retentiva de $\text{NO}_3\text{-N}$. Este riacho apresentou a parcela inorgânica como a predominante das concentrações de carbono dissolvido (média geométrica de 59%). Diversos estudos em ambientes aquáticos demonstraram que elevadas concentrações de carbono orgânico aumentam a demanda por nitrogênio inorgânico, o que pode acarretar em maiores taxas de retenção de $\text{NO}_3\text{-N}$ (HELTON; ARDÓN; BERNHARDT, 2015; RODRÍGUEZ-CARDONA; WYMORE; MCDOWELL, 2016; WYMORE et al., 2016). A presença da forma em que o C está presente neste riacho pode ter sido relevante na retenção do CAN1.

A relação $\text{DOC}:\text{NO}_3\text{-N}$ é amplamente discutida por Wymore et al., (2016) como um dos principais controladores da remoção de $\text{NO}_3\text{-N}$ por meio de mecanismos biológicos. A razão pode descrever o balanço entre a demanda heterotrófica por energia versus a demanda por nutrientes. No entanto, tal relação não foi significativa como o esperado. Nos riachos cuja $\text{DOC}:\text{NO}_3\text{-N}$ foi superior (por exemplo, TBM1 com média de 17,3), $V_{f\text{-amb}}$ foi menor ($1,04\text{-}2,9 \text{ mm min}^{-1}$) em comparação com outros riachos. Isso pode sugerir que a eficiência da retenção de $\text{NO}_3\text{-N}$ pode ser função de outros mecanismos, que não somente os biológicos.

Não foi observado o efeito de variáveis sazonais como temperatura e porcentagem de cobertura vegetal, além de diferenças temporais significativas (i.e., diferenças entre a retenção em regime hidrológico úmido e seco) sobre a retenção de $\text{NO}_3\text{-N}$ em contraste com estudos de Martí e Sabater (1996) e Haggard et al. (2001). A falta de efeitos sazonais pode decorrer da diferença relativamente pequena nas temperaturas entre o verão ($18\text{-}21^\circ\text{C}$) e o inverno ($15\text{-}19^\circ\text{C}$), além da cobertura do dossel. Esse comportamento também foi observado para as três formas de nutrientes neste estudo.

6.1.2 Amônio

As concentrações ambientais de $\text{NH}_4\text{-N}$ oscilaram de 5 a $36 \mu\text{g L}^{-1}$. $S_{w\text{-amb}}$ variou 32-253 m, obtendo a menor média geométrica entre as três formas de nutrientes avaliados. U_{amb} variou de $4\text{-}593 \mu\text{g m}^{-2} \text{ min}^{-1}$, enquanto a variação de $V_{f\text{-amb}}$ foi de $0,7\text{-}68 \text{ mm min}^{-1}$. No presente estudo, observou-se

elevada variação da retenção de $\text{NH}_4\text{-N}$ em comparação a outros estudos, principalmente em riachos localizados em zonas temperadas (Tabela 21).

Tabela 21 – Compilação de resultados de métricas da retenção do $\text{NH}_4\text{-N}$ em diferentes usos do solo e regiões. ENT: ecossistema natural

Riacho	Localização	Uso do solo	$S_{w\text{-amb}}$ (m)	U_{amb} ($\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$)	$V_{f\text{-amb}}$ (mm min^{-1})	Referência
N. S. Vrain	Temperado	ENT	1400-1800	1,1-4,6	1,6-2,7	Day e Hall (2017)
Ouzel	Temperado	ENT	850-1100	4,6-6,2	1,8-2,2	
Glacier	Temperado	ENT	1900	0,6	3	
La Tordera	Temperado	ENT	96	31,1	3,4	Von Schiller et al. (2008)
Catskill Mt.	Temperado	ENT	29-192	14	6,04	Gibson et al. (2015)
Q. Bisley	Tropical	ENT	15-26	33-42	87,3	Merriam et al. (2002)
--	Tropical	ENT	--	1000	--	Gücker et al. (2004)
--	Tropical	ENT	--	--	0,3-8,5	Koenig et al. (2017)
BRO1	Tropical	ENT	32-59	121-593	16-68	Autor (2018)
ESP1	Tropical	ENT	57-152	41-274	8-25	
TBM1	Tropical	ENT	63-172	10-20	1,6-3	
CAN1	Tropical	ENT	35-253	4-76	0,7-6	
ESP2	Tropical	ENT	39-220	53-550	7-29	

Os resultados apresentados na Tabela 21 evidenciaram a variabilidade dos valores da retenção do $\text{NH}_4\text{-N}$ sob uma gradiente de características ambientais. No âmbito do projeto LINX1 (Lotic Intersite Nitrogen eXperiment), por exemplo, em uma comparação interbioma de 11 riachos norte-americanos, a retenção de $\text{NH}_4\text{-N}$ variou pouco entre riachos decorrente, segundo os autores, da baixa variabilidade das características ambientais (WEBSTER et al., 2003). No geral, os riachos do presente estudo mostraram-se ser até 10 vezes mais retentivos que riachos de zonas temperadas. Estudos já evidenciaram o papel de riachos tropicais na retenção do $\text{NH}_4\text{-N}$. Gücker e Boëchat (2004) observaram taxas de retenção de $\text{NH}_4\text{-N}$ ($U_{\text{máx}}$) de até $1000 \mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$ em riachos preservados de Minas Gerais. Merriam et al. (2002) observaram $V_{f\text{-amb}}$ de até 87 mm min^{-1} em riachos localizados em Porto Rico.

O teste de Spearman mostrou relações significativas entre a retenção do $\text{NH}_4\text{-N}$ e a disponibilidade de SRP. Considerando todos os pontos de monitoramento, $S_{w\text{-amb}}$, U_{amb} e $V_{f\text{-amb}}$ se relacionaram com as concentrações de SRP (0,52, -0,56 e -0,58, respectivamente). Já na análise dos pontos não enriquecidos, houve relação entre U_{amb} e $V_{f\text{-amb}}$ com SRP (-0,56 e -0,71, respectivamente). Também foram encontradas relações com a razão DIN:SRP, com correlação de U_{amb} com DIN:SRP ($r = 0,61$) na análise que considerou todos os riachos, enquanto que na análise dos riachos não enriquecidos, $S_{w\text{-amb}}$ se relacionou com DIN:SRP ($r=0,67$). Na construção dos modelos de regressão linear múltipla, concentrações de SRP foram significativas para explicar a variação do $S_{w\text{-amb}}$ ($B = 0,52$) e U_{amb} ($B = -2,35$) na análise conjunta e em riachos não enriquecidos, respectivamente.

Em tese, esses resultados indicam que existe uma potencial diminuição da retenção do $\text{NH}_4\text{-N}$ sob a presença do SRP em riachos não enriquecidos, sendo que estes são os que apresentaram menores concentrações ambientais de SRP. Schanz e Juon (1983) sugeriram que o P é potencialmente um

elemento limitante em razões DIN:SRP acima de 20, enquanto que outros autores observaram transição da limitação de N para P, em sistemas cujas DIN:SRP estão no intervalo de 16-17 (REDFIELD, 1958). Em riachos não enriquecidos, a razão DIN:SRP obteve média de 76, enquanto em riachos enriquecidos a razão foi 19. Estas relações podem sugerir que os riachos não enriquecidos estiveram limitados por P.

No entanto, a razão TN:TP usualmente é empregada para indicar deficiência relativa de nutrientes, com base na observação de Redfield (1958), em que algas possuem razão N:P em massa de 7:1 (16:1 por moles) sob crescimento equilibrado. Dodds (2003) argumenta que, por exemplo, para um intervalo de razões DIN:SRP de 1-100, qualquer valor localizado no meio (por exemplo, 10 em massa), pode apresentar razões TN:TP de 1 a 100 (em um gradiente de forte deficiência de N para forte deficiência de P). Dessa forma, a razão DIN:SRP pode ser um substituto fraco para TN:TP e, portanto, deve ser usado com precaução para indicar a limitação de nutrientes em riachos, mesmo que estudos indiquem que a razão é um bom indicativo da limitação de nutrientes (GIBSON et al., 2015).

A hipótese de co-limitação pode ser verdadeira quando analisados os resultados do ESP2, um riacho enriquecido por P e cujas métricas de retenção são as segundas maiores. Resultados obtidos por Schade et al. (2011) indicaram que o aumento da disponibilidade do elemento limitante resultou em um estímulo à retenção de ambos os elementos. Processo similar pode ter ocorrido, quando observadas as correlações significativas e positivas entre U_{amb} do NH_4-N com U_{amb} ($r=0,74$) e V_{f-amb} ($r=0,74$) do SRP em riachos enriquecidos.

Os coeficientes negativos de correlação de Spearman, principalmente entre velocidade de retenção e pH, significativas em todos os riachos, podem sugerir quais são os mecanismos predominantes na retenção do NH_4-N . Os mecanismos biológicos como a fotossíntese, por exemplo elevam os valores de pH (WETZEL, 1975). Visto que tais relações são negativas, é provável que, dentre os mecanismos biológicos, a assimilação por seres heterotróficos (e.g., bactérias e fungos) pode ser a predominante. No entanto, a nitrificação também pode ser um processo relevante, da mesma forma em que pode acidificar o meio. A decomposição do nitrogênio orgânico, seguido por nitrificação pode levar a um aumento das concentrações de NO_3-N e consequente declínio do pH se não houver a desnitrificação, conforme já observado em estudos em solos (FUJII et al., 2011) e lagos (GALLOWAY et al., 1987).

Na construção do modelo de regressão linear, a importância do OD para U_{amb} ($B = -9,47$) e V_{f-amb} ($B = -3,93$) pode sugerir que o processo de nitrificação é importante em riachos não enriquecidos. A disponibilidade de NH_4-N e a concentração de OD são de particular importância, pois fornecem condições essenciais para que a nitrificação ocorra. Portanto, a variação espacial e temporal de OD e da concentração de NH_4-N poderia influenciar as taxas de nitrificação. Kempes e Dodds (2001) encontraram relação positiva significativa entre as taxas de nitrificação e a concentração de OD. Peterson et al. (2001) relataram que em termos gerais, 70-80% da remoção de NH_4-N deve-se a processos de assimilação, e 20-30% à nitrificação. Infelizmente, os experimentos realizados na

presente pesquisa não permitem determinar os mecanismos e processos específicos que poderiam explicar o padrão observado, mas eles podem fornecer evidências dos mecanismos predominantes em curto prazo.

Gücker et al. (2004) observaram que a morfologia do canal é um dos principais controladores da retenção do $\text{NH}_4\text{-N}$ em riachos tropicais. Os autores observaram que trechos com tempos de residência mais longos, decorrentes da presença de áreas de remanso, bem como de banhados, apresentam maiores taxas de retenção de $\text{NH}_4\text{-N}$ do que rios de maior fluxo e canalizados. Ambientes aquáticos com maiores tempos de residência propiciam um maior número de zonas de armazenamento temporário de nutrientes, responsáveis por 52–85% da retenção do $\text{NH}_4\text{-N}$, segundo Allan e Castillo (2007).

No entanto, no presente estudo, essas relações parecem ser verdadeiras apenas em riachos não enriquecidos, cuja demanda por $\text{NH}_4\text{-N}$ parece ser maior (i.e., maiores $V_{f\text{-}amb}$). Nestes riachos, o coeficiente de correlação de Spearman entre U_{amb} e $V_{f\text{-}amb}$ com v foi de -0,64 e -0,67, portanto espera-se maior retenção em baixas velocidades. O riacho BRO1, cuja capacidade retentiva é a maior, apresentou menores médias de v ($0,160 \text{ m s}^{-1}$). As menores velocidades decorrentes do maior nível de complexidade do canal podem ter favorecido um maior número de zonas de armazenamento temporário, o que pode ter estimulado a retenção do $\text{NH}_4\text{-N}$, corroborando com resultados de outros estudos (DAY; HALL, 2017; MARTÍ; SABATER, 1996).

Em riachos enriquecidos, observou-se correlação positiva entre $V_{f\text{-}amb}$ e v ($r = 0,90$). No caso do riacho ESP2, cujas velocidades são as maiores ($v = 0,827 \text{ m s}^{-1}$) e a complexidade do canal é praticamente inexistente (canal retilíneo e retificado), as taxas de retenção só não foram superiores às obtidas para o BRO1. A explicação para este comportamento pode não estar na ocorrência de ZAT, mas na presença significativa de perifíton, macrófitas e briófitas aderidas ao canal. Riis et al. (2012), em ambientes ricos em plantas aquáticas, observaram taxas de retenção de $\text{NH}_4\text{-N}$ quatro vezes superiores em relação aos habitats em que a atividade autotrófica era devido a outras espécies, que não macrófitas e perifíton.

6.1.3 Fosfato

As métricas de retenção do SRP ($S_{w\text{-}amb}$, U_{amb} e $V_{f\text{-}amb}$) variaram entre 55-559 m , 9-192 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ e 0,5-17 mm min^{-1} , respectivamente, enquanto a variação das concentrações ambientais foi de 1,4-39,8 $\mu\text{g L}^{-1}$. Dentre as formas de nutrientes, a retenção do SRP em termos de remoção de massa e velocidade pareceu ser a menor. No geral, comparando-se a retenção do SRP com estudos realizados em ambientes temperados, houve maior semelhança entre riachos (Tabela 22), fato não observado para as outras formas de nutrientes.

Tabela 22 – Compilação de resultados de métricas da retenção do SRP em diferentes usos do solo e regiões. ENT: ecossistema natural; EMD: ecossistema modificado; urb: áreas urbanas; agr: áreas agrícolas.

Riacho	Localização	Uso do solo	S_{w-amb} (m)	U_{amb} ($\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$)	V_{f-amb} (mm min^{-1})	Referência
Lowery	Temperado	EMD (agr.)	510	230	8	Powers et al (2009)
G. Branch	Temperado	EMD (agr.)	1300	96	4,4	
Dempsters	Temperado	EMD (agr.)	455	20,4	1,02	Niyogi et al (2004)
Skunk	Temperado	ENT	10-19	60-1026	--	Schade et al. (2011)
J.O'Hearts	Temperado	ENT	714-1250	18-72	--	
La Tordera	Temperado	ENT	406	8,5	0,7	Von Schiller et al (2008)
Catskill M.	Temperado	ENT	25-292	32,7	4,74	Gibson et al (2015)
--	Temperado	ENT	38-172	--	1,4-14,9	Martí et al. (2009)
Carapa	Tropical	ENT	--	950-1150	--	Small et al (2015)
BRO1	Tropical	ENT	55-105	10-79	7-17	Autor (2018)
ESP1	Tropical	ENT	72-153	60-149	7-11	
TBM1	Tropical	ENT	156-560	9-15	0,7-1	
CAN1	Tropical	ENT	76-391	10-36	0,5-1,6	
ESP2	Tropical	ENT	85-348	37-192	2-13	

A retenção do SRP em riachos pode ser explicada por uma complexa combinação de fatores físicos, químicos, biológicos, morfológicos, hidrogeológicos, além de características da matéria orgânica e do banco de sedimentos (ANGELO; WEBSTER; BENFIELD, 1991; REDDY et al., 1999; TRISKA et al., 2006). Elevadas concentrações de SRP podem favorecer mecanismos abióticos de retenção (MEYER, 1979), principalmente a adsorção no banco de sedimentos e precipitação química do P, enquanto que menores concentrações favorecem mecanismos bióticos (ANGELO; WEBSTER; BENFIELD, 1991).

Pesquisas em riachos atribuíram repetidamente maior retenção de SRP à adsorção na superfície dos sedimentos em suspensão ou depositados no leito do ambiente aquático (REDDY et al., 1999; DEMARS, 2008; VANNI et al., 2011). As elevadas concentrações atingidas durante os pulsos de nutrientes ($>0,5 \text{ mg L}^{-1}$) podem sugerir que mecanismos abióticos foram relevantes neste estudo. Triska et al. (2006) observaram predominância da adsorção em riachos tropicais e destacaram o papel do *luxury uptake* sobre a retenção do SRP. Small et al. (2016) salientaram a importância da adsorção em zonas tropicais, atribuindo taxas de retenção de $950-1150 \mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$ ao mecanismo.

No presente estudo, fatores abióticos parecem ter sido relevantes quando analisados os coeficientes de correlações de Spearman entre U_{amb} e pH ($r = -0,61$) e OD ($r = -0,48$) e entre V_{f-amb} e pH ($r = -0,75$). O riacho BRO1, o mais retentivo entre todos, apresentou média de pH de 4,7, enquanto que os riachos menos retentivos, TBM e CAN1 apresentaram-se com valores maiores de pH (5,9 e 6,2, respectivamente). Alguns estudos discutiram os mecanismos de adsorção de P em meios ácidos (presença principalmente de Al e Fe) e em meios alcalinos por compostos de Ca e Mg (REDDY et al., 1999), sugerindo que o pH pode controlar a solubilidade do P dissolvido e sua consequente retenção.

A velocidade da água é outro fator que pode influenciar especialmente os mecanismos abióticos de retenção do SRP em riachos. Em baixas velocidades, materiais particulados que podem conter P são depositados na superfície dos sedimentos (DODDS, 2003b). Angelo, Webster e Benfield (1991) observaram que a velocidade e temperatura da água são relevantes, pois controlam o contato

entre nutriente e comunidade bentônica e atividade microbiológica, respectivamente. Triska et al. (2006) observaram que baixas velocidades elevaram a dispersão de nutrientes ao longo do canal, aumentando a retenção do SRP. Correlações negativas entre v e U_{amb} ($r = -0,65$) e V_{f-amb} ($r = -0,67$) encontradas neste estudo, também foram reportadas por Meyer (1979) e Newbold et al. (1983) e sugerem a importância da variável na retenção do SRP. É válido pontuar, que o riacho BRO1 apresentou-se como o segundo mais retentivo e obteve a menor média de velocidades entre os riachos analisados ($v = 0,160 \text{ m s}^{-1}$).

Mecanismos bióticos também podem ser relevantes na retenção do P, por meio da entrada de matéria orgânica (MO) no sistema, como por exemplo, folhas de árvores e galhos. Estudos já relataram o aumento do crescimento da biomassa em riachos em épocas de acúmulo de MO como no outono (i.e., queda de folhas) ou do aumento das vazões (i.e., maior arraste de materiais como galhos e partes de plantas) (MERSEBURGER et al., 2011; REDDY et al., 1999; RUGGIERO; SOLIMINI; CARCHINI, 2006). Nestas condições, comumente observa-se aumento dos índices de respiração e de retenção de nutrientes (GIBSON; O'REILLY, 2012; TANK et al., 2000; VALETT et al., 2002).

Dados de Saltarelli (2017), em um estudo sobre a variação espaço-temporal do metabolismo nos mesmos riachos deste estudo, identificaram que a MO (folhas, galhos e raízes) foi relevante na composição do substrato dos riachos BRO1 (27%) e ESP1 (48%), cujas taxas de retenção de P foram as maiores. Por outro lado, no CAN1 e TBM1, cujas taxas de retenção de SRP foram as menores, não foi identificado MO no substrato (0%), sendo as maiores parcelas referentes a minerais (areia e rochas). Substratos com parcelas significativas de MO aumentam a complexidade do canal e, provavelmente, a diversidade de organismos (GRIMM et al., 2005). Pode-se supor que a composição do substrato, quando mais rica em MO, pode ter levado a um aumento na retenção biótica de SRP. Da mesma forma, correlações positivas entre a retenção do SRP e a vazão sugerem que o arraste de MO provavelmente contribuiu para a retenção de P, principalmente, considerando que as maiores vazões foram obtidas no BRO1, ESP1 e ESP2, os mais retentivos.

As relações encontradas pelo teste de Spearman entre a retenção de SRP e %CV em riachos enriquecidos ($r = -0,79$ para U_{amb} e V_{f-amb}) sugerem que a atividade autotrófica também pode ser significativa. O aumento da quantidade de luz que chega ao riacho fornece condições ideais para seres autotróficos, além de gerar um aumento na temperatura, estimulando a atividade metabólica (REDDY et al., 1999; TRISKA et al., 2006). Neste estudo, não foram encontradas correlações entre a retenção de SRP e temperatura. Von Schiller et al. (2008b) já destacaram a importância da zona ripária na retenção do SRP, como o compartimento que controla a mudança na MO e a disponibilidade de luz no riacho.

Assim, considerando que as maiores taxas de retenção de SRP foram encontradas no ESP2, pode-se dizer que a atividade autotrófica é relevante para esse sistema. No riacho, a presença de perifíton é significativa, decorrente provavelmente dos menores índices de cobertura vegetal (63%) e

das maiores concentrações de nutrientes em comparação aos outros riachos, proporcionando maior desenvolvimento de biofilmes e plantas aquáticas. Essas relações evidenciam a importância de zonas ripárias sobre a retenção do SRP e de formas de N, como observado neste estudo. Sabater et al. (2000) também encontraram relações entre retenção de SRP e zonas ripárias, em que diferenças na eficiência de retenção do nutriente foram até três vezes superiores em riachos cujas %CV foram diminuídas devido à supressão da mata ciliar.

6.2 Análise da retenção em função da concentração de nutrientes

A análise da retenção em função da concentração de nutrientes entre os riachos mostrou a ocorrência de histereses em maior grau no riacho ESP2 (Figura 15). O fenômeno da histereses já foi notado em estudos de Gibson et al. (2015), Rodríguez-Cardona, Wymore, McDowell (2016) e Day e Hall (2017). Este efeito provavelmente foi função do movimento do pulso ao longo do canal, cuja estrutura favorece o rápido transporte do soluto (i.e., elevadas velocidades da água e nula complexidade do canal). A morfologia do trecho pode ter promovido inicialmente maior contato no centro do canal, durante a subida do pulso, enquanto que na descida, por meio da dispersão, o contato se estendeu às bordas, favorecendo a retenção em áreas de maior contato com substratos reativos (bordas), fato também observado por Day e Hall (2017). Esse efeito pode ser normalizado utilizando-se somente a subida ou a descida do pulso na análise da cinética. No entanto, outros estudos que visualizaram histereses em seus dados, aplicaram o ajuste das curvas cinéticas a todos os pontos da curva (COVINO; MCGLYNN; MCNAMARA, 2010; GIBSON et al., 2015).

O ajuste do modelo Michaelis-Menten na análise considerando todos os riachos, bem como quando separados de acordo com o nível de enriquecimento não foi significativo. As incertezas nas estimativas dos parâmetros foram elevadas demais para serem úteis nesta análise. O parâmetro K_m foi algumas vezes superior que as concentrações experimentais de nutrientes, enquanto que nas situações em que K_m pertenceu ao intervalo de concentrações, validando as premissas do modelo, R^2 não foi satisfatório. De forma similar, com relação aos modelos *Efficiency-Loss* e de primeira ordem não foram encontrados bons ajustes no conjunto de dados contendo mais de um riacho, com exceção da retenção de SRP em riachos enriquecidos.

A falta de ajuste a um modelo cinético, em geral, pode ser resultado das diferentes características de cada sistema, conforme relatado por Day e Hall (2017). No estudo, os autores atribuíram a falta de ajuste à cinética de Michaelis-Menten, à existência de comunidades aquáticas com diferentes cinéticas de assimilação presentes em diferentes riachos. Por exemplo, em certos sistemas algumas espécies podem beneficiar-se em pulsos de nutrientes, enquanto outras competem melhor em baixas concentrações. Os autores discutem que o padrão variável da cinética pode ser uma característica do modelo *Efficiency-Loss*. Portanto, o ajuste de um modelo cinético em locais com diferentes características é complexo. A comunidade biológica e o mecanismo de retenção

predominante de cada riacho que irão controlar as respostas da retenção frente ao aumento da concentração de nutrientes.

Na Tabela 23, são apresentados para cada riacho e para cada forma de nutriente, o modelo no qual houve melhor ajuste.

Tabela 23 – Resultados do melhor ajuste dos modelos cinéticos^a aos dados experimentais de $U_{\text{tot-dyn}}$ e $N_{\text{tot-dyn}}$ para os riachos analisados durante o período de janeiro a outubro de 2017. Para cada caso é apresentado o respectivo R^2 . ELS: Efficiency-Loss; PMO: Primeira ordem; M-M: Michaelis-Menten.

Riacho	Modelo cinético (R^2)		
	$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{NH}_4\text{-N}$	SRP
BRO1	ELS (0,123)	ELS (0,465)	ELS (0,787)
ESP1	ELS (0,697)	PMO (0,795)	ELS (0,881)
TBM1	PMO (0,596)	ELS (0,679)	PMO (0,831)
CAN1	ELS (0,733)	PMO (0,702)	PMO (0,854)
ESP2	ELS (0,711)	ELS (0,692)	ELS (0,711)

Considerando que os riachos da área de estudo são relativamente preservados e não recebem aportes crônicos de nutrientes, a não ocorrência da saturação confirma a hipótese inicial. A cinética de Michaelis-Menten sugere que o aumento da disponibilidade reduz a limitação de nutrientes, resultando em saturação das concentrações e consequentemente, diminuição das taxas de retenção (MULHOLLAND et al., 2002; PAYN et al., 2005). Earl et al. (2006) utilizaram-se dessa abordagem para demonstrar que a resposta ao enriquecimento, segundo o modelo de Michaelis-Menten, depende do grau de limitação de nutrientes. De acordo com os autores, em sistemas cujas concentrações são baixas, pode-se dividir a curva referente ao modelo em três estágios: (1) Tipo I, exibindo um aumento constante e linear (inclinação > 0) na retenção, indicando que o sistema está bem abaixo da saturação, (2) Tipo II, a retenção aumentando para um platô assintótico (curvilíneo, inclinação > 0 , porém em declínio), indicando que o sistema está se aproximando da saturação; e (3) Tipo III, não há aumento na retenção em resposta ao aumento da disponibilidade de nutrientes, caracterizando um sistema saturado de nutrientes.

A relação entre a cinética de Michaelis-Menten e o grau de limitação de nutrientes pode ficar evidente quando analisados os dados do TBM1 e CAN1. Para o $\text{NO}_3\text{-N}$, TBM1 possui as menores concentrações do nutriente, bem como menores valores de U_{amb} em comparação a outros riachos. Para o $\text{NH}_4\text{-N}$, o riacho CAN1 possui as menores U_{amb} , enquanto que para o SRP, as menores U_{amb} são para o TBM1 e CAN1. Nesses casos, o melhor ajuste cinético foi para o modelo de primeira ordem (Tabela 23), que descreve uma relação em que as taxas de remoção de nutrientes são diretamente proporcionais e aumentam linearmente com a concentração, o que de fato, não ocorreu nestes riachos. Em cinéticas de primeira ordem, $V_{\text{f-amb}}$ permanece constante com o aumento da concentração, o que tampouco ocorreu, conforme apresentado pela Figura 15. Isso sugere que a saturação pode estar acontecendo nestes riachos, se considerados os estágios da saturação de Michaelis-Menten, apresentado por Earl et al. (2006). No entanto, Koenig et al (2017) também encontraram ajustes

significativos a este modelo, e, por sua vez, sugeriram que no modelo a limitação pode estar mais associada com o transporte de massa no compartimento bentônico que limitações da biota em assimilar ou transformar nutrientes. Assim, para melhor visualização da ocorrência ou não da saturação, um intervalo maior de concentrações atingidas durante o pulso seria necessário, de modo a propiciar a construção completa da curva cinética de Michaelis-Menten.

Observou-se aumento de V_{f-amb} do NO_3-N com o aumento das concentrações no CAN1. O ajuste linear dessa métrica foi a única que apresentou inclinação positiva ($m > 0$). Diemer et al. (2015) descrevem esse padrão como um modelo de bioestimulação, em que a demanda por um nutriente em particular aumenta (ou é estimulada) por uma maior concentração de nutrientes. Os autores atribuem o aumento de V_f à adsorção, ao *luxury uptake* ou ao armazenamento de nutrientes acima do que ocorre durante condições de equilíbrio normal. Rodríguez-Cardona, Wymore e McDowell (2016) também observaram esse padrão em adições de NO_3-N e sugeriram que os mecanismos da bioestimulação foram efeito da adição de grandes concentrações de NO_3-N durante o pulso de nutrientes. Considerando que na área de drenagem do riacho ocorrem atividades agropecuárias, cujos aportes de nutrientes inorgânicos podem ser significativos, o fenômeno da bioestimulação pode ser verdadeiro.

O comportamento de U_{amb} em função da concentração de nutrientes foi mais consistente com o modelo *Efficiency-Loss* em três riachos (BRO1, ESP1, ESP2). Também conforme previsto por este modelo, V_{f-amb} diminuiu ao longo do gradiente de concentrações de nutrientes (O'BRIEN et al., 2007), conforme apresentando na Figura 15. Portanto, os dados deste estudo suportam o conceito do modelo, segundo o qual a eficiência da retenção diminui com o aumento da disponibilidade de nutriente.

Por outro lado, os elevados valores de retenção em riachos com baixas concentrações basais de nutrientes, no caso do BRO1 e ESP1, evidenciam a importância da preservação de riachos de pequeno porte no controle do transporte e exportação de nutrientes, conforme observado em estudos de Alexander, Smith e Schwarz (2000), Peterson et al. (2001) e Bernhardt, Hall e Likens (2002).

6.3 Relações entre a retenção e disponibilidade de outros nutrientes

De forma geral, neste estudo a retenção de uma forma de nutriente pareceu estar significativamente relacionada com a presença, a disponibilidade e com a retenção de outras formas. O teste estatístico de Spearman mostrou correlações entre V_{f-amb} dos nutrientes avaliados. Apenas alguns estudos mostraram uma forte vinculação da retenção de N e P (e.g., Schade et al. 2011, Gibson et al. 2015 e Piper, Cross e McGlynn 2017).

Correlações entre V_{f-amb} de NO_3-N , NH_4-N e SRP podem sugerir co-limitação tanto por DIN, como por SRP, conforme sugerido por Cross et al. (2005). Observou-se significativa eficiência da retenção de NO_3-N em riachos enriquecidos (i.e., maior concentração de SRP), sugerindo que a disponibilidade de P pode aumentar a demanda também por N, especialmente de NH_4-N . No entanto, quando NH_4-N parece não satisfazer a demanda por N, observou-se aumento de U_{amb} do NO_3-N para

satisfazer a demanda por N. A combinação de limitação por P, além da potencial limitação por $\text{NH}_4\text{-N}$, devido a preferencial demanda por $\text{NH}_4\text{-N}$ evidencia as complexas relações existentes entre a retenção de diversos elementos (i.e., $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ e SRP). A relação negativa entre DIN:SRP e $U_{\text{DIN}}:U_{\text{SRP}}$ suporta essa ideia: a concentração de N diminui relativamente à concentração de SRP, a demanda por DIN aumenta relativamente a demanda por SRP. Esses resultados são similares aos encontrados por Gibson et al. (2015), cuja presença do nutriente limitante (neste caso P) aumentou a retenção de formas de N, principalmente de $\text{NO}_3\text{-N}$, presente no sistema relativamente em maior concentração que $\text{NH}_4\text{-N}$.

Observaram-se correlações negativas entre $V_{\text{f-amb}}$ de $\text{NH}_4\text{-N}$ e concentração de SRP na análise considerando todos os riachos ($r = -0,58$), bem como em riachos não enriquecidos ($r = -0,71$). Essa correlação era esperada, considerando que os riachos estudados são aparentemente limitados por P, conforme demonstrado por medidas tradicionais da razão N:P na coluna da água. Por meio das adições, observou-se que a presença do P, diminui a retenção de $\text{NH}_4\text{-N}$ em locais aparentemente limitados por P (riachos não enriquecidos). Na construção dos modelos de regressão linear múltipla foram encontradas relações que suportam a ideia de limitação por P. Na análise considerando todos os riachos, concentrações de SRP explicaram de maneira positiva a variação de U_{amb} do $\text{NO}_3\text{-N}$. Em riachos não enriquecidos, onde ocorreu maior número de correlações, a disponibilidade de SRP se relacionou de forma negativa com U_{amb} do $\text{NH}_4\text{-N}$.

De forma geral, não foram encontradas relações significativas entre as formas de C e a retenção de N, principalmente de $\text{NO}_3\text{-N}$. Estudos de Rodríguez-Cardona; Wymore e McDowell (2016) e Wymore et al. (2016) demonstraram que a razão $\text{DOC:NO}_3\text{-N}$ é um dos principais controladores da desnitrificação em riachos cujo metabolismo predominante é o heterotrófico, assim como os deste estudo, conforme relatado por Saltarelli (2017). Embora este processo possa ser importante em pequenos riachos (BERNOT et al., 2006), pesquisas anteriores em outros sistemas relativamente preservados relataram que a desnitrificação representava menos de 10% da retenção total de $\text{NO}_3\text{-N}$ (MULHOLLAND et al., 2008), o que pode sugerir que a maior parcela de retenção do $\text{NO}_3\text{-N}$ deste estudo provavelmente está associada com o processo de assimilação biológica. No entanto, foram encontradas relações positivas entre as razões DOC:DIN , $\text{DOC:NO}_3\text{-N}$ e $V_{\text{f-amb}} \text{NH}_4\text{-N}:V_{\text{f-amb}} \text{SRP}$ em todos os riachos. Isso pode sugerir que a presença de C relativa às formas de N pode levar a maior demanda por $\text{NH}_4\text{-N}$ nestes riachos.

7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste estudo, a metodologia TASCC demonstrou ser rápida, relativamente fácil e possuir custo-benefício atrativo. O modelo produziu quantidade de dados satisfatória para a modelagem cinética das adições e estimativa das métricas ambientais. A habilidade de elucidar e quantificar quaisquer dependências temporais (e.g., ocorrência de histerese) foi outra vantagem da utilização do TASCC. Entre as desvantagens observadas, destaca-se a não identificação de cada processo de retenção nas métricas obtidas pelo modelo. Para maiores suposições acerca do processo predominante de retenção, foram necessárias metodologias adicionais para investigar variáveis-controle de cada mecanismo. Ainda, as análises da dinâmica da retenção foram realizadas com base em adições em curta escala temporal (i.e., adições em pulso, como o TASCC) e descreveram uma condição particular de concentração e vazão, dificultando uma interpretação da cinética em longo prazo.

Com relação aos resultados obtidos neste estudo, destaca-se a não ocorrência de variação temporal significativa da retenção entre os riachos durante o período de janeiro a outubro de 2017, durante as amostragens no escoamento de base. Esse comportamento pode sugerir que os ambientes são relativamente estáveis em relação à remoção de nutrientes, decorrente de dois possíveis motivos. Primeiro, os riachos não passaram por nenhuma alteração aguda em relação aos impactos a que estão submetidos. Segundo, tal falta de efeitos sazonais pode refletir a diferença relativamente pequena nas temperaturas entre o verão (18-21°C) e o inverno (15-19°C), além da cobertura estável do dossel nos locais de estudo.

Entre os modelos cinéticos avaliados, o modelo *Efficiency-Loss* pareceu ser o mais adequado para explicar a influência da disponibilidade de nutrientes sobre a retenção na maioria dos riachos estudados. Este modelo pressupõe que não há saturação de concentrações ambientais, conforme hipótese inicial deste estudo, e que a eficiência em que ocorre a ciclagem e retenção de nutrientes diminui com o incremento de concentrações. No entanto, nos riachos CAN1 e TBM1 (menos retentivos), o modelo cinético de primeira ordem ajustou-se melhor aos dados. Este modelo pressupõe que as taxas de retenção aumentam linearmente, além da velocidade de retenção permanecer constante com o incremento da disponibilidade de nutrientes. Esse comportamento da velocidade não foi observado nesses riachos. É possível então, que o ajuste ao modelo de primeira ordem esteja representando uma condição inicial de saturação, já que a curva cinética de Michaelis-Menten apresenta comportamento linear nos estágios iniciais. Neste caso, um maior intervalo de concentrações experimentais seria necessário para a composição completa da curva do modelo de saturação.

Os resultados demonstraram relações entre as métricas de retenção do N e P, evidenciando interdependências dos ciclos desses elementos. Examinar a retenção de múltiplos elementos propiciou novas visualizações sobre a limitação de nutrientes que não teriam sido alcançadas em um estudo com apenas um único elemento. Dessa forma, encorajam-se outros estudos a adotar uma abordagem

semelhante para contribuir com a compreensão tanto regional como global da dinâmica da retenção de nutrientes de uma maneira mais integrada.

Por fim, destaca-se a elevada capacidade retentiva dos riachos deste estudo, especialmente entre as formas de N, quando comparados com estudos realizados em zonas temperadas. Estes resultados evidenciam a importância de sistemas tropicais na retenção de nutrientes, assim como feito em estudos anteriores. Fatores ambientais como a influência da temperatura sobre o metabolismo, estrutura da comunidade biológica, limitação de nutrientes, disponibilidade de nutrientes e matéria orgânica entre outros, são comumente reportados como as variáveis que controlam esse processo nestas zonas.

De forma complementar, estudos já destacaram o papel de riachos de cabeceiras sobre a retenção, atribuindo a importância destes na regulação da qualidade da água, às grandes relações de superfície para volume, favorecendo a rápida retenção e processamento de nutrientes. No entanto, riachos de pequeno porte estão em risco porque são os mais vulneráveis a perturbações antrópicas, tais como desvio, canalização e em alguns casos, eliminação tanto em ambientes agrícolas, como urbanos. A restauração e preservação de rios de pequeno porte deveria ser o foco central de estratégias de manejo de forma a garantir o processamento máximo de nutrientes em bacias hidrográficas e assegurar qualidade de água exportada para lagos, estuários e oceanos, onde episódios de eutrofização são cada vez mais recorrentes.

Assim, de forma a ampliar os conhecimentos gerados por este estudo e contribuir principalmente com a geração de dados em ambientes tropicais, sugerem-se quatro pontos para serem considerados em estudos futuros:

i) com relação ao aparato experimental de adição de nutrientes, recomenda-se a simulação de aportes crônicos e não agudos (i.e., pulso de nutrientes), bem como da influência de fontes pontuais de poluição (i.e., ETE), cujos resultados podem ampliar o conhecimento do comportamento da retenção em função da disponibilidade de nutrientes.

ii) a utilização de nutrientes pela biota aquática depende das razões estequiométricas dos nutrientes. Estudos já demonstraram que diferentes razões N:P são capazes de alterar qualitativamente e quantitativamente a assimilação de nutrientes em riachos (PIPER; CROSS; MCGLYNN, 2017; SCHADE et al., 2011). Assim, a manipulação dessa razão na adição de nutrientes pode ser relevante para maior entendimento da importância de mecanismos bióticos da retenção.

iii) a separação da retenção física e biológica foi amplamente discutida em Covino, McGlynn e Baker (2010) e pode elucidar a predominância de cada mecanismo em diferentes riachos. A metodologia é considerada simples e analisa as massas que chegam ao ponto de controle a partir de uma adição em pulso como indicativo da retenção física.

iv) o uso das métricas da retenção e de suas relações com outras variáveis (e.g., análise da retenção no sedimento, interações bióticas, fluxos subterrâneos, influência da temperatura, etc.) podem

servir como subsídio para a implementação de ações buscando a revitalização de riachos impactados, visando maximizar sua capacidade autodepurativa/retentiva. Da mesma forma, essas análises podem servir como base para observar o comportamento da capacidade em cenários futuros de mudanças globais.

REFERÊNCIAS

- ALEXANDER, R. B.; SMITH, R. A.; SCHWARZ, G. E. Effect of stream channel size on the delivery of nitrogen to the Gulf of Mexico. **Nature**, v. 403, n. 17, p. 758–762, 2000.
- ALLAN, J. D.; CASTILLO, M. M. **Stream ecology: structure and function of running waters**. 2a ed. ed. Dordrecht, The Netherlands: Springer International Publishing, 2007.
- ANGELO, A. D. J. D.; WEBSTER, J. R.; BENFIELD, E. F. Mechanisms of Stream Phosphorus Retention: An Experimental Study Mechanisms of stream phosphorus retention: an experimental study. **Journal of the North American Benthological Society**, v. 10, n. 3, p. 225–237, 1991.
- ARCE, M. I.; VON SCHILLER, D.; GÓMEZ, R. Variation in nitrate uptake and denitrification rates across a salinity gradient in Mediterranean semiarid streams. **Aquatic Sciences**, v. 76, n. 2, p. 295–311, 2014.
- ARISTI, I. et al. Mixed effects of effluents from a wastewater treatment plant on river ecosystem metabolism: Subsidy or stress? **Freshwater Biology**, v. 60, n. 7, p. 1398–1410, 2015.
- ARRIGO, K. R. Marine microorganisms and global nutrient cycles. **Nature**, v. 437, n. September, p. 349–355, 2005.
- BENNETT, E. M.; CARPENTER, S. R.; CARACO, N. F. Human Impact on Erovable Phosphorus and Eutrophication: A Global Perspective. **BioScience**, v. 51, n. 3, p. 227, 2001.
- BERNHARDT, E. S.; HALL, R. O.; LIKENS, G. E. Whole-system estimates of nitrification and nitrate uptake in streams of the Hubbard Brook Experimental Forest. **Ecosystems**, v. 5, p. 419–430, 2002.
- BERNOT, M. J. et al. Nutrient uptake in streams draining agricultural catchments of the midwestern United States. **Freshwater Biology**, v. 51, n. 3, p. 499–509, 2006.
- BOUWMAN, A. F. et al. Nutrient dynamics, transfer and retention along the aquatic continuum from land to ocean: Towards integration of ecological and biogeochemical models. **Biogeosciences**, v. 10, n. 1, p. 1–23, 2013.
- BRACKEN, M. E. S. et al. Signatures of nutrient limitation and co-limitation: Responses of autotroph internal nutrient concentrations to nitrogen and phosphorus additions. **Oikos**, v. 124, n. 2, p. 113–121, 2015.
- BRASIL. **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos - 2015**. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/diagnostico-agua-e-esgotos/diagnostico-ae-2015>>. Acesso em: 24 out. 2017.
- CAIN, M. L.; BOWMAN, W. D.; HACKER, S. D. **Ecology**. 2nd. ed. Sunderland, EUA: Sinauer Associates, Inc, 2011.
- CETESB. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo 2015**. São Paulo: [s.n.]. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/>>. Acesso em: 24 out. 2017.
- COPE, V. et al. Mass balance of nutrients during the filling phase of two reservoirs of Sistema Produtor Alto Tietê (SPAT). **Acta Scientiarum. Biological Sciences**, v. 33, n. 1, p. 49–57, 2011.
- COSTANZA, R. et al. The value of the world's ecosystem services and natural capital. **Nature**, v. 387, n. 6630, p. 253–260, 1997.
- COSTANZA, R. et al. Changes in the global value of ecosystem services. **Global Environmental Change**, v. 26, n. 1, p. 152–158, 2014.
- COVINO, T.; MCGLYNN, B.; BAKER, M. Separating physical and biological nutrient retention and quantifying uptake kinetics from ambient to saturation in successive mountain stream reaches.

Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, v. 115, n. 4, p. 1–17, 2010.

COVINO, T.; MCGLYNN, B.; MCNAMARA, R. Land use/land cover and scale influences on in-stream nitrogen uptake kinetics. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 117, n. 2, p. 1–13, 2012.

COVINO, T. P.; MCGLYNN, B. L.; MCNAMARA, R. A. Tracer Additions for Spiraling Curve Characterization (TASCC): Quantifying stream nutrient uptake kinetics from ambient to saturation. **Limnology and Oceanography: Methods**, v. 8, p. 484–498, 2010.

CROSS, W. F. et al. Ecological stoichiometry in freshwater benthic systems: Recent progress and perspectives. **Freshwater Biology**, v. 50, n. 11, p. 1895–1912, 2005.

CUNHA, D. G. F.; CALIJURI, M. C.; DODDS, W. K. Trends in nutrient and sediment retention in Great Plains reservoirs (USA). **Environmental Monitoring Assessment**, v. 186, p. 1143–1155, 2014.

DAVID, M. B. et al. Denitrification and the nitrogen budget of a reservoir in an agricultural landscape. **Ecological Applications**, v. 16, n. 6, p. 2177–2190, 2006.

DAY, N. K.; HALL, R. O. Ammonium uptake kinetics and nitrification in mountain streams. **Freshwater Science**, v. 36, n. January, p. 000–000, 2017.

DEMARS, B. O. L. Whole-stream phosphorus cycling: Testing methods to assess the effect of saturation of sorption capacity on nutrient uptake length measurements. **Water Research**, v. 42, n. 10–11, p. 2507–2516, 2008.

DIEMER, L. A. et al. Nutrient uptake along a fire gradient in boreal streams of Central Siberia. **Freshwater Science**, v. 34, n. 4, p. 000–000, 2015.

DODDS, W. K. et al. N uptake as a function of concentration in streams. **Journal of the North American Benthological Society**, v. 21, n. 2, p. 206–220, 2002.

DODDS, W. K. Misuse of inorganic N and soluble reactive P concentrations to indicate nutrient status of surface waters. **Journal of the North American Benthological Society**, v. 22, n. 2, p. 171–181, 2003.

DODDS, W. K.; PERKIN, J. S.; GERKEN, J. E. Human impact on freshwater ecosystem services: A global perspective. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 16, p. 9061–9068, 2013.

DODDS, W. K.; PRISCU, J. C.; ELLIS, B. K. Seasonal uptake and regeneration of inorganic nitrogen and phosphorus in a large oligotrophic lake: size-fractionation and antibiotic treatment. **Journal of Plankton Research**, v. 13, n. 6, p. 1339–1358, 1991.

DODDS, W. K.; SMITH, V. H. Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in streams. **Inland Waters**, v. 6, n. 2, p. 155–164, 2016.

DODDS, W. K.; SMITH, V. H.; LOHMAN, K. Nitrogen and phosphorus relationships to benthic algal biomass in temperate streams. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 59, p. 865–874, 2002.

DODDS, W.; WHILES, M. Nitrogen, sulfur, phosphorus, and other nutrients. In: DODDS, W. K.; WHILES, M. (Eds.). **Freshwater Ecology**. 2a ed ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Inc., 2010. p. 451.

DOWNING, J. A. et al. The global abundance and size distribution of lakes, ponds, and impoundments. **Limnology and Oceanography**, v. 51, n. 5, p. 2388–2397, 2006.

EARL, S. R.; VALETT, H. M.; WEBSTER, J. R. Nitrogen saturation in stream ecosystems. **Ecology**, v. 87, n. 12, p. 3140–3151, 2006.

ELSAHOLI, M. Nutrient and light limitation of algal biomass in selected streams in Ireland. **Inland Waters**, v. 1, p. 74–80, 2011.

ELSER, J. J. et al. Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems. **Ecology Letters**, v. 10, n. 12, p. 1135–1142, 2007.

- ENSIGN, S. H.; DOYLE, M. W. Nutrient spiraling in streams and river networks. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 111, n. 4, p. 1–13, 2006.
- FELLOWS, C. S. et al. Coupling nutrient uptake and energy flow in headwater streams. **Ecosystems**, v. 9, n. 5, p. 788–804, 2006.
- FONSECA, B. M. et al. Nutrient baselines of Cerrado low-order streams: Comparing natural and impacted sites in Central Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 1, p. 19–33, 2014.
- FUJII, K. et al. Acidification of tropical forest soils derived from serpentine and sedimentary rocks in East Kalimantan, Indonesia. **Geoderma**, v. 160, n. 3–4, p. 311–323, 2011.
- GABRIELE, W.; WELTI, N.; HEIN, T. Limitations of stream restoration for nitrogen retention in agricultural headwater streams. **Ecological Engineering**, v. 60, p. 224–234, 2013.
- GALLOWAY, J. N. et al. Processes and Causes of Lake Acidification during Spring Snowmelt in the West-Central Adirondack Mountains, New York. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 44, n. 9, p. 1595–1602, 1987.
- GALLOWAY, J. N. et al. Nitrogen cycles : past , present , and future. **Biogeochemistry**, v. 70, p. 153–226, 2004.
- GARDNER, K. K.; MCGLYNN, B. L.; MARSHALL, L. A. Quantifying watershed sensitivity to spatially variable N loading and the relative importance of watershed N retention mechanisms. **Water Resources Research**, v. 47, n. 8, p. 1–21, 2011.
- GIBSON, C. A et al. Nutrient uptake across a gradient of nutrient concentration and ratios at the landscape scale. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 120, p. 326–340, 2015.
- GIBSON, C. A.; O'REILLY, C. M. Organic matter stoichiometry influences nitrogen and phosphorus uptake in a headwater stream. **Freshwater Science**, v. 31, n. 2, p. 395–407, 2012.
- GONZÁLEZ-SANCHIS, M. et al. Experimental and numerical analysis of sediment nutrient uptake in a channel flow. **Environmental Hydraulics**, n. June, p. 753–758, 2010.
- GRIMM, N. B. et al. N retention and transformation in urban streams. **Journal of the North American Benthological Society**, v. 24, n. 3, p. 626–642, 2005.
- GRIZZETTI, B. et al. Assessing water ecosystem services for water resource management. **Environmental Science and Policy**, v. 61, p. 194–203, 2016.
- GÜCKER, B. et al. Effects of wastewater treatment plant discharge on ecosystem structure and function of lowland streams. **Journal of the North American Benthological Society**, v. 25, n. 2, p. 313–329, 2006.
- GÜCKER, B.; BOËCHAT, I. Stream morphology controls ammonium retention. **Ecology**, v. 85, n. 10, p. 2818–2827, 2004.
- HAGGARD, B. E. et al. Stream nutrient retention in three northeastern Oklahoma agricultural catchments. **Transactions of the ASAE**, v. 44, n. 3, p. 597–605, 2001.
- HALL, R. J. O.; TANK, J. L. Ecosystem metabolism controls nitrogen uptake in streams in Grand Teton National Park, Wyoming. **Limnology and Oceanography**, v. 48, n. 3, p. 1120–1128, 2003.
- HELTON, A. M.; ARDÓN, M.; BERNHARDT, E. S. Thermodynamic constraints on the utility of ecological stoichiometry for explaining global biogeochemical patterns. **Ecology Letters**, v. 18, n. 10, p. 1049–1056, 2015.
- HOUSE, W. A. Geochemical cycling of phosphorus in rivers. **Applied Geochemistry**, v. 18, n. 5, p. 739–748, 2003.
- HOUSE, W. A.; WARWICK, M. S. Interactions of phosphorus with sediments in the River Swale, Yorkshire, UK. **Hydrological Processes**, v. 13, n. 7, p. 1103–1115, 1999.

- HOUSE, W. H.; DENISON, F. H.; ARMITAGE, P. . Comparison of the uptake of inorganic P to a suspended and stream bed-sediment. **Water Research**, v. 29, p. 767–779, 1995.
- JACKSON, T. R. et al. Defining and measuring the mean residence time of lateral surface transient storage zones in small streams. **Water Resources Research**, v. 48, n. 10, p. 1–20, 2012.
- JOHNSTON, C. A. Sediment and Nutrient Retention by Freshwater Wetlands : Effects on Surface Water Quality *. **Critical Reviews in Environmental Control**, v. 21, n. 5–6, p. 491–565, 1991.
- KEMPES, M. J.; DODDS, W. K. Centimeter-scale patterns in dissolved oxygen and nitrification rates in a prairie stream. **Journal of the North American Benthological Society**, v. 20, n. 3, p. 347–357, 2001.
- KIRCHMAN, D. L. The uptake of inorganic nutrients by heterotrophic bacteria. **Microbial Ecology**, v. 28, n. 0, p. 255–271, 1994.
- KOENIG, L. E. et al. Nitrification increases nitrogen export from a tropical river network. **Freshwater Science**, v. 36, n. 4, p. 698–712, 2017.
- LANCASTER, J.; HILDREW, A. G. Characterizing In-stream Flow Refugia. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 50, n. 8, p. 1663–1675, 1993.
- LEMMON, P. E. A Spherical Densimeter for Estimating Forest Overstory Density. **Forest Science**, v. 2, n. 1, p. 314–320, 1956.
- LEMMON, P. E. A New Instrument for Measuring Forest Overstory Density. **Journal of Forestry**, v. 55, n. 9, p. 667–668, 1957.
- MARTÍ, E.; SABATER, F. High Variability in Temporal and Spatial Nutrient Retention in Mediterranean Streams. **Ecology**, v. 77, n. 3, p. 854–869, 1996.
- MARTINELLI, L.; SILVA, A.; CAMARGO, P. Levantamento das cargas orgânicas lançadas nos rios do Estado de São Paulo. **Biota Neotropica**, v. 2, p. 1–18, 2002.
- MCLAUGHLIN, C. Evaporation as a nutrient retention mechanism at Sycamore Creek, Arizona. **Hydrobiologia**, v. 603, n. 1, p. 241–252, 2008.
- MEA. **Millennium Ecosystem Assessment. Ecosystems and Human Well Being: Synthesis**. Washington, DC: Island Press, 2005.
- MERRIAM, J. L. et al. Characterizing nitrogen dynamics, retention and transport in a tropical rainforest stream using an *in situ*¹⁵N addition. **Freshwater Biology**, v. 47, n. 1, p. 143–160, 2002.
- MERSEBURGER, G. et al. Point-source effects on N and P uptake in a forested and an agricultural Mediterranean streams. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 5, p. 957–967, 2011.
- MEYER, J. L. The Role of Sediments and Bryophytes in Phosphorus Dynamics in a Head Water Stream Ecosystem. **Limnology & Oceanography**, v. 24, n. 2, p. 365–375, 1979.
- MULHOLLAND, P. J. et al. Can uptake length in streams be determined by nutrient addition experiments? Results from an interbiome comparison study. **Journal of the North American Benthological Society**, v. 21, n. 4, p. 544–560, 2002.
- MULHOLLAND, P. J. et al. Stream denitrification across biomes and its response to anthropogenic nitrate loading. **Nature**, v. 452, n. 7184, p. 202–205, 2008.
- NEWBOLD, J. D. et al. Nutrient Spiraling in Streams: Implications for Nutrient Limitation and Invertebrate Activity. **The American Naturalist**, v. 120, n. 5, p. 628–652, 1982.
- NEWBOLD, J. D. et al. Phosphorus Dynamics in a Woodland Stream Ecosystem : A Study of Nutrient Spiralling. **Ecology**, v. 64, n. 5, p. 1249–1265, 1983.
- NEWBOLD, J. D. et al. Uptake of nutrients and organic C in streams in New York City drinking-water-supply watersheds. **Journal of the North American Benthological Society**, v. 25, n. 4, p. 998–1017, 2006.

- NIYOGI, D. K.; SIMON, K. S.; TOWNSEND, C. R. Land use and stream ecosystem functioning : nutrient uptake in streams that contrast in agricultural development. **Archiv für Hydrobiologie**, v. 160, n. 4, p. 471–486, 2004.
- O'BRIEN, J. M. et al. The saturation of N cycling in Central Plains streams: 15N experiments across a broad gradient of nitrate concentrations. **Biogeochemistry**, v. 84, n. 1, p. 31–49, 2007.
- OVIEDO-VARGAS, D.; ROYER, T. V.; JOHNSON, L. T. Dissolved organic carbon manipulation reveals coupled cycling of carbon , nitrogen , and phosphorus in a nitrogen-rich stream. **Limnology and Oceanography**, v. 58, n. 4, p. 1196–1206, 2013.
- PASTOR, A. et al. Nitrogen stable isotopes in primary uptake compartments across streams differing in nutrient availability. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 18, p. 10155–10162, 2013.
- PAYN, R. A. et al. Estimation of stream nutrient uptake from nutrient addition experiments. **Limnology and Oceanography: Methods**, v. 3, p. 174–182, 2005.
- PETERSON, B. J. et al. Control of Nitrogen Export from Watersheds by Headwater Streams. **Science**, v. 292, n. April, p. 86–90, 2001.
- PIPER, L. R.; CROSS, W. F.; MCGLYNN, B. L. Colimitation and the coupling of N and P uptake kinetics in oligotrophic mountain streams. **Biogeochemistry**, v. 132, n. 1–2, p. 165–184, 2017.
- POTTER, J. D. et al. Denitrification and total nitrate uptake in streams of a tropical landscape. **Ecological Applications**, v. 20, n. 8, p. 2104–2115, 2010a.
- POTTER, J. D. et al. Denitrification and total nitrate uptake in streams of a tropical landscape. **Ecological Applications**, v. 20, n. 8, p. 2104–2115, 2010b.
- POWERS, S. M.; STANLEY, E. H.; LOTTIG, N. R. Quantifying phosphorus uptake using pulse and steady-state approaches in streams. **Limnology and Oceanography: Methods**, v. 7, n. August, p. 498–508, 2009.
- RABALAIS, N. N. Nitrogen in Aquatic Ecosystems. **AMBIO: A Journal of the Human Environment**, v. 31, n. 2, p. 102–112, 2002.
- REDDY, K. R. et al. Phosphorus retention in streams and wetlands: a review. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 29, n. 1, p. 83–146, 1999.
- REDFIELD, A. C. the Biological Control of Chemical Factors in the Environment. **Source: American Scientist**, v. 46, n. 3, p. 230–205, 1958.
- RIBOT, M. et al. Influence of nitrate and ammonium availability on uptake kinetics of stream biofilms. **Freshwater Science**, v. 34, n. 4, p. 1155–1167, 2013.
- RICE, S. P.; GREENWOOD, M. T.; JOYCE, C. B. Tributaries, sediment sources and the longitudinal organization of macroinvertebrate fauna along river systems. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 58, n. 4, p. 824–840, 2001.
- RIIS, T. et al. Nitrogen cycling and dynamics in a macrophyte-rich stream as determined by a release. **Freshwater Biology**, v. 57, n. 8, p. 1579–1591, 2012.
- RODRÍGUEZ-CARDONA, B.; WYMORE, A. S.; MCDOWELL, W. H. DOC:NO₃⁻ ratios and NO₃⁻ uptake in forested headwater streams. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 121, n. 1, p. 205–217, 2016.
- ROSEMOND, A. D. et al. Experimental nutrient additions accelerate terrestrial carbon loss from stream ecosystems. **Science**, v. 384, n. 2005, p. 318–321, 2015.
- ROYER, T. V. et al. Assessment of Chlorophyll- as a Criterion for Establishing Nutrient Standards in the Streams and Rivers of Illinois. **Journal of Environment Quality**, v. 37, n. 2, p. 437, 2008.
- RUGGIERO, A. et al. Nitrogen and phosphorus retention in a human altered stream. **Chemistry and Ecology**, v. 22, n. sup1, p. S1–S13, 2006.

RUGGIERO, A.; SOLIMINI, A. G.; CARCHINI, G. Effects of a waste water treatment plant on organic matter dynamics and ecosystem functioning in a Mediterranean stream. **International Journal Of Limnology**, v. 42, n. 2, p. 97–107, 2006.

SABATER, F. et al. Effects of riparian vegetation removal on nutrient retention in a Mediterranean stream. **Journal of the North American Benthological Society**, v. 19, n. 4, p. 609–620, 2000.

SALTARELLI, W. A. **Metabolismo em riachos subtropicais: variação espaço-temporal e influência de gradiente de condições ambientais**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2017.

SCHADE, J. D. et al. The stoichiometry of nitrogen and phosphorus spiralling in heterotrophic and autotrophic streams. **Freshwater Biology**, v. 56, n. 3, p. 424–436, 2011.

SCHANZ, F.; JUON, H. Two different methods of evaluating nutrient limitations of periphyton bioassays, using water from the River Rhine and eight of its tributaries,. **Hydrobiologia**, v. 102, p. 187–195, 1983.

SCHLESINGER, W. H. et al. Introduction to coupled biogeochemical cycles. **Frontiers in Ecology and the Environment**, v. 9, n. 1, p. 5–8, 2011.

SMALL, G. E. et al. Phosphorus retention in a lowland Neotropical stream following an eight-year enrichment experiment. **Freshwater Science**, v. 35, n. March 2016, p. 1–11, 2016.

STREAM SOLUTE WORKSHOP. Concepts and Methods for Assessing Solute Dynamics in Stream Ecosystems. **Journal of the North American Benthological Society**, v. 9, n. 2, p. 95–119, 1990.

TANK, J. L. et al. Analysis of nitrogen cycling in a forest stream during autumn using a ¹⁵N-tracer addition. **Limnology and Oceanography**, v. 45, n. 5, p. 1013–1029, 2000.

TANK, J. L.; BERNOT, M. J.; ROSI-MARSHALL, E. J. Nitrogen Limitation and Uptake. In: **Methods in Stream Ecology**. 2a. ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Inc., 2007. p. 213–238.

TEODORU, C. et al. Nutrient Retention in the Danube's Iron Gate Reservoir. **Eos**, v. 87, n. 38, p. 385–400, 2006.

TRISKA, F. et al. Soluble reactive phosphorus (SRP) transport and retention in tropical, rain forest streams draining a volcanic landscape in Costa Rica: In situ SRP amendment to streams and laboratory studies. **Biogeochemistry**, v. 81, n. 2, p. 145–157, 2006.

VALETT, H. M. et al. Stream Nutrient Uptake, Forest Succession and Biogeochemical Theory. **Ecology**, v. 83, n. 10, p. 2888–2901, 2002.

VANNI, M. J. et al. Nutrient stoichiometry of linked catchment-lake systems along a gradient of land use. **Freshwater Biology**, v. 56, n. 5, p. 791–811, 2011.

VANNOTE, R. L. et al. The River Continuum Concept. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 37, n. 1, p. 130–137, 1980.

VON SCHILLER, D. et al. Inter-annual, annual, and seasonal variation of P and N retention in a perennial and an intermittent stream. **Ecosystems**, v. 11, n. 5, p. 670–687, 2008a.

VON SCHILLER, D. et al. Inter-annual, Annual, and Seasonal Variation of P and N Retention in a Perennial and an Intermittent Stream. **Ecosystems**, v. 11, p. 670–687, 2008b.

WALSH, C. J. Urban impacts on the ecology of receiving waters: a framework for assessment, conservation and restoration. **Hydrobiologia**, v. 431, p. 107–114, 2000.

WARD, J. V.; STANFORD, J. A. The Serial Discontinuity Concept in lotic ecosystems. In: FONTANE, T. D.; BARTHELL, S. M. (Eds.). **Dynamics of lotic ecosystems**. Ann Arbor, MI, EUA: Ann Arbor Science, 1983. p. 494.

WEBSTER, J. R. **Analysis of potassium and calcium dynamics in stream ecosystems on three Southern Appalachian watersheds of contrasting vegetation**. [s.l.] University of Georgia, Athens, 1975.

- WEBSTER, J. R. et al. Factors affecting ammonium uptake in streams—an inter-biome perspective. **Freshwater Biology**, v. 48, n. 8, p. 1329–1352, 2003.
- WETZEL, R. G. **Limnology**. Philadelphia, EUA: Saunders Co., 1975.
- WOLLHEIM, W. M. et al. Influence of stream size on ammonium and suspended particulate nitrogen processing. **Limnology and Oceanography**, v. 46, n. 1, p. 1–13, 2001.
- WYMORE, A. S. et al. Nitrate uptake across biomes and the influence of elemental stoichiometry: A new look at LINX II. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 30, p. 1183–1191, 2016.
- YE, S. et al. Dissolved nutrient retention dynamics in river networks: A modeling investigation of transient flows and scale effects. **Water Resources Research**, v. 48, n. 6, p. 1–18, 2012.