UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

**UM ESTUDO DOS NÍVEIS DE ESPÉCIES SOLÚVEIS DE
FÓSFORO EM CÓRREGOS URBANOS, EM FUNÇÃO
DAS CARACTERÍSTICAS DE OCUPAÇÃO DAS ÁREAS
DRENADAS**

Simone Jaconetti Ydi

Tese de Doutorado

Dr. Sérgio Massaro
Orientador

**SÃO PAULO
2000**

**Um Estudo dos Níveis de Espécies Solúveis de Fósforo em
Córregos Urbanos, em Função das Características de Ocupação
das Áreas Drenadas.**

SIMONE JACONETTI YDI

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção
do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Analítica.

Aprovada por:

Prof. Dr. SÉRGIO MASSARO

IQ - USP

(Orientador e Presidente)

Reprovado por:

Prof. Dra. ELISABETH DE OLIVEIRA

IQ - USP

Aprovada por:

Prof. Dra. MARIA JOSEFA SANTOS YABE

UEL

Aprovada por:

Prof. Dr. KOSHUM IHA

ITA

Aprovada por:

Prof. Dr. JORGE MOREIRA VAZ

IPEN

SÃO PAULO

14 DE FEVEREIRO DE 2000.

Dedico este trabalho à
minha filha Jessica, ao
meu marido Alexandre,
aos meus pais, Décio e
Antonietta, aos meus
irmãos Décio e Rosana (*in
memorian*), aos Mestres,
à Deus.

SUMÁRIO

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iv
I. Introdução	1
1. O Ciclo Natural do Fósforo	1
2. Perturbações do Ciclo do Fósforo	4
2.1 - Urbanização	4
2.2 - Industrialização	5
2.3 - Agropecuária	8
2.4 - Efeitos Ambientais Decorrentes da Atividade Humana	9
3. Métodos de Análise do Fósforo Usados nas Avaliações Ambientais	12
4. Objetivo	15
II. Detalhes Experimentais	16
1. Metodologia	16
1.1 - Coleta das Amostras	16
1.2 - Preparação das Amostras - Método do Persulfato	16
1.3 - Determinação do pH	17
1.4 - Determinação de Fósforo - Método do Azul de Molibdênio	17
1.5 - Determinação do Cloreto - Método Potenciométrico	17
1.6 - Determinação do Ferro, Cálcio e Sódio - Espectroscopia de Emissão (ICP - AES)	17
2. Equipamentos	18
III. Resultados / Comentários / Discussão	19
1. Escolha do Local de Estudo	19
2. Estratégias e Metodologia	28
3. Resultados Obtidos	30
3.1 - Estudo Preliminar em Áreas com Ocupação do Solo Distintas	30
3.2 - Estudo do Ribeirão dos Couros e Córrego Pindorama	35
3.2.1 - Mecanismo de Regulação de Fósforo em Rios	47
3.2.2 - Avaliação dos Resultados Segundo o Modelo de Fox	49
3.3 - Estudo do Fósforo em Relação aos Parâmetros Avaliados	51
3.4 - Outras Considerações	57
3.4.1 - Modelo Radioconcêntrico	57
3.4.2 - Variação Sazonal	58
3.5 - Discussão	69
3.6 - Distribuição do Fósforo na Microbacia em Estudo	71
IV. Conclusão Final	73
V. Perspectivas Futuras	75
VI. Bibliografia	77

VII. Anexo I - Estudo Estatístico - Regressão Linear Múltipla	88
VIII. Anexo II - Estudo Estatístico - Análise dos Componentes Principais	123
IX. Anexo III - Tabelas	144
Curriculum Vitae	157

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sérgio Massaro, pela orientação deste trabalho, pela confiança, pela amizade.

À Profa. Dra. Nina Coichev, pela cessão de seu laboratório, no sentido da realização deste trabalho.

À Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira, pelas análises realizadas e amizade sincera.

Ao Prof. Dr. Claudimir Lúcio do Lago, pela orientação na primeira fase deste trabalho.

Ao Prof. Julio Cezar Foschini Lisboa, o amigo de sempre, o orientador na vida.

Aos amigos Sílvio, Paulo César, Jorge, Adalgisa, Gisele, José Soares, pelo convívio agradável e amizade.

À amiga de todos os momentos, Hilda.

À Karem Soraia G. Marquez, pelo auxílio na utilização do programa estatístico SPSS.

Às secretárias Marlene e Célia, pela paciência e ajuda sempre necessárias.

Ao CNPq, pelo financiamento deste trabalho.

A todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram na realização deste trabalho.

RESUMO

A dissolução de minerais de fósforo constitui fonte natural deste elemento nos corpos d'água, mantendo uma concentração da ordem de μgL^{-1} , suficiente para sustentar o equilíbrio bioquímico nesses sistemas. Uma evidência da influência do homem, é o aumento das concentrações de fósforo no ambiente aquático, contribuindo para o fenômeno da eutroficação.

A área de estudo é um setor da região metropolitana de São Paulo, nos municípios de Diadema e São Bernardo do Campo, bacia do Ribeirão dos Meninos. Os corpos d'água avaliados foram o Córrego da Linha Camargo, Córrego da Av. Juscelino Kubitschek (drenos de área residencial), Córrego Pindorama (dreno de área industrial) e Ribeirão dos Couros (dreno de área mista). Foram determinados nos corpos d'água fósforo total dissolvido, cloreto, sódio, ferro, cálcio e pH.

Os córregos que drenam as áreas com ocupação residencial apresentaram máximos de concentração para fósforo no período da manhã, em 100% dos eventos avaliados. Na área industrial (Córrego Pindorama), os máximos ocorrem no período da tarde (67% de frequência), por vezes estendendo-se para a noite (20%). Para a área de ocupação mista (Ribeirão dos Couros), os resultados são semelhantes ao Córrego Pindorama, sugerindo ser o setor industrial da região, regente quanto à contaminação do rio por estes compostos. Quanto aos outros parâmetros estudados, somente a dinâmica de variação do íon sódio assemelha-se à do fósforo.

Os resultados indicaram que o comportamento dos compostos dissolvidos de fósforo é dependente do padrão de ocupação da área drenada, podendo ser utilizado como parâmetro para definição do tipo de atividade antrópica predominante de uma região.

Para ambientes urbanos, onde a ocupação do solo está relacionada à organização social humana, foi demonstrado pelo estudo de alguns casos que o comportamento dos compostos dissolvidos de fósforo é característico, e dependente da área drenada pelos corpos d'água.

ABSTRACT

Key words: dissolved phosphate, urban soil use, watershed monitoring

The leaching of phosphate from rocks is the natural process that supplies to the water bodies steady state concentrations of phosphorus at the $\mu\text{g.L}^{-1}$ level which supports biochemical processes in these systems. Higher phosphorus contents are an evidence of anthropogenic action that ultimately generates the phenomenon of eutrophication.

The study area was chosen at Diadema and São Bernardo do Campo counties which are included in São Paulo City metropolitan region. Monitoring points were set at the urban creeks: Linha Camargo and Avenida Juscelino Kubstchek (residencial districts), Pindorama (industrial district) and Couros (mixed use district) all of them subsidiaries of the Meninos River (a major component of the Tietê River basin). Total dissolved phosphate, chloride, sodium, calcium and iron ions together with pH were monitored periodically over a whole year. The dissolved phosphate concentration exhibits peaks at the morning in the streams from residential districts, in 100% of the samples taken. In creeks of industrial districts afternoon peaks are more frequent (67%), sometimes extending to the evening (20%). The stream situated in the mixed use district showed figures similar to those of the industrial one, indicating industrial activity as the prevailing discharging agent. Among the other parameters measured only the sodium ion showed behavior correlated to the phosphate.

The collected data lead to the conclusions that the dissolved phosphate concentrations in urban streams are related to the land use patterns of the drained area and that this parameter can be taken as a means of evaluating the dominant anthropogenic activity at an urban district.

At urban places, where the land use pattern is related to the social organization, some case studies conducted in this thesis have shown that the behavior of dissolved phosphate concentrations in streams of water is characterized by human occupation pattern in the drained basins.

I. INTRODUÇÃO

1. O Ciclo Natural do Fósforo⁽¹⁾

Três sub-ciclos compõem o grande e longo ciclo natural do fósforo, sendo dois biológicos, ocorrendo no solo e na água, e um inorgânico. Os sub-ciclos biológicos caracterizam-se por sua rapidez, quando comparados com o inorgânico: no solo, se completa anualmente e, na água, ocorre entre dias ou meses; já o sub-ciclo inorgânico é lento, tendo seu período da ordem de grandeza da idade da Terra, ou seja, bilhões de anos.

O elemento fósforo percorrerá seu ciclo basicamente na forma de fosfato. Aparece na crosta terrestre pelo desgaste de rochas ígneas, indo para o solo, rios e, posteriormente, como sedimento, seja em lagos, reservatórios ou, principalmente, em mares e oceanos. O fosfato tem pouca chance de voltar ao ciclo se formar sedimento em oceano profundo, voltando muito pouco para a terra via correntes oceânicas, peixes e pássaros que se alimentaram dele. Se estiver sedimentado em oceano interior ou próximo da costa, há grande chance de, em menor tempo, retornar ao ciclo como resultado de elevações geológicas.

A água do solo pode ser suprida de fosfato pela formação do solo, ou por sítios situados no próprio solo, formados pelo fosfato orgânico, fosfato precipitado, fosfato adsorvido ou ocluso. Outras fontes menos intensas, mas contabilizáveis em estimativas globais, encontram-se na água da chuva, *spray* marinho, meteorito incandescente, queimadas, vulcões e queima de carvão.

O ambiente terrestre, a superfície dos continentes, é de certa forma pobre em fosfatos e, o ciclo biológico que aí ocorre, tem a velocidade do fluxo de fósforo dependente da razão de distribuição desta espécie entre plantas e animais. Três etapas químicas básicas estão envolvidas no processo de transferência de fosfato do solo para a vegetação: 1) esterificação, quando o

fosfato é absorvido pelas raízes; II) de-esterificação para fosfato inorgânico, quando é transferido ao xilema para subir pelo caule; e III) re-esterificação, para ser absorvido pelas células das folhas.

A fauna e os micróbios do solo também são peças chave do ciclo neste meio. Estas espécies decompositoras de organismos retiram de quatro a cinco vezes mais fosfato do solo do que as próprias plantas. Os organismos decompositores que atuam sobre a excreção animal, uma fonte rica em fosfatos solúveis, servem para converter fósforo, adicionando-o em seu sítio orgânico.

Certos solos continentais, como o da Austrália, poderão ser esgotados de fosfato pela intempérie durante milhões de anos. A apatita inorgânica nestes solos é escassa e os sítios lábeis, secos. Já os solos tropicais reservam seu fosfato no solo superficial, principalmente na parte orgânica. Deste modo, nos solos australianos se faz necessário quantidades excessivas de fertilizantes a base de fosfatos para repor os sítios lábeis, prevenindo que este não seja o fator limitante no desenvolvimento das plantações.

Em muitos lagos e mares, a quantidade de biomassa formada tem como fator determinante, além da óbvia taxa de irradiação solar, o teor de fosfato disponível. Bactérias e algas absorvem rapidamente o fosfato, podendo retirá-lo em maior quantidade do que imediatamente necessitam. Diariamente, perde-se de 1 a 2% de fosfato da fase aquosa para o sedimento (lagos naturais). A reprodução das algas é limitada pela concentração de fosfato: $0,06 \mu\text{g P}$ para 10^6 células. Porém, algas podem absorver $0,4 \mu\text{g P}$ por 10^6 células, sendo suficiente para três divisões celulares sem necessidade do nutriente externo. A reprodução das algas não depende da concentração do fosfato inorgânico, mas do fosfato total do sistema.

As algas podem absorver ou liberar fosfatos rapidamente. Durante o período de um dia, 90% do fosfato inorgânico pode ser liberado das células,

onde nem todo este fosfato será reutilizado. Algumas algas podem utilizar fosfatos orgânicos solúveis, tais como glucose fosfatos e fosfolipídios. Algas e micróbios associados podem também se adaptar para remover fosfatos de várias formas, incluindo polifosfatos, que são quebrados dentro das células através de enzimas.

O fosfato da camada superior do sedimento retorna ao meio aquoso pela ação das enzimas dos organismos decompositores, vermes e organismos bentônicos. Certas formas de fósforo orgânico podem formar complexos estáveis com metais, dos quais o fósforo não é liberado. Um meio redutor e ácido (camada inferior do sedimento) facilita a liberação do fosfato para a fase aquosa

Os rios carregam o fósforo para o mar. Estima-se que atualmente metade desta carga seja proveniente de processos naturais e a outra metade, da atividade do homem. As colheitas mundiais removem cerca de 10^{12} g de fosfato por ano do solo. A reposição se dá pelos fertilizantes à base de fosfato de cálcio, sendo que somente 25% do mesmo é utilizado pelas plantas. O excedente é perdido para a fração oclusa do solo (compostos de fósforo estáveis e pouco solúveis).

2. Perturbações do Ciclo Natural do Fósforo

2.1 - Urbanização

O homem antigo respeitava seus mortos a ponto de dar-lhes o privilégio de um sítio único. Em meio às andanças do homem paleolítico, os mortos foram os primeiros a terem uma morada permanente: uma caverna, uma cova assinalada por um monte de pedras, um túmulo coletivo. Estes marcos constituíam o local de retorno dos vivos para, provavelmente, comungar com os espíritos.

Além da sobrevivência física, o surgimento da colonização temporária se liga a coisas sagradas, ou seja, relaciona-se com uma vida mais valiosa e significativa, que busca uma consciência entre o passado e o futuro: o mistério da geração sexual, o mistério final da morte e do que pode haver depois dela. Também, a própria razão da existência da cidade, inseparável da substância econômica que a torna possível.

Portanto, o primeiro germe da cidade é o ponto de encontro cerimonial, que serve de meta para a peregrinação. O segundo, a necessidade de segurança e facilidades para a fecundidade, nutrição e proteção, atribuições não do macho caçador, ágil, de pés velozes, pronto a matar e impiedoso; mas da fêmea, mais passiva, presa aos filhos, reduzida nos seus movimentos por conta deles, guardando-os e alimentando-os.

Das necessidades primeiras até os nossos dias, há uma infinidade de atributos inseridos na história da humanidade, vislumbrando a nossa concepção atual de cidade ou núcleo urbano. Como o homem não mudou na

sua essência e suas peculiaridades, a convivência social e a necessidade de sobrevivência nos reporta aos impactos ambientais, conseqüências da formação das cidades⁽²⁾.

O habitante urbano típico, o homem, é possuidor de características muito próprias: o alimento de que faz uso precisa conter fósforo, pois este é vital ao seu metabolismo; por conseqüência, suas excretas são ricas neste elemento e, descartando seu esgoto no curso d'água mais próximo, produz um ambiente aquático rico neste nutriente⁽³⁾.

Este processo natural, centralizado pelo aglomerado urbano, é alterado pelas atividades domésticas que também são uma fonte de fósforo: apesar da substituição dos detergentes domésticos com polifosfatos, pelos ambientalmente não agressivos, os sabões em pó contêm fósforo em sua composição⁽⁴⁾.

Desta forma, a centralização conseqüente da sociabilização antrópica é, por si mesma, fonte determinante de fósforo e, portanto, modificadora do ciclo natural deste elemento^(5,6).

2.2 - Industrialização

A qualidade das águas superficiais também é modificada de acordo com os despejos efetuados pelos diversos processos industriais. Aqueles que são geradores dos compostos de fósforo estão descritos a seguir^(7,8):

- Conservas de produtos agrícolas

As características destes despejos variam em função da matéria-prima

utilizada. Neste caso, o fósforo está associado à matéria orgânica. Os valores de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) podem atingir $6 \times 10^4 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, e os despejos podem ser fortemente ácidos ou alcalinos. Estes despejos são formados principalmente por:

- água derivada da produção de vapor para a esterilização e resfriamento do tampão de selagem;
- despejos resultantes da lavagem de matéria-prima, branqueamento, derrames, limpeza de equipamentos e do chão;
- despejos sólidos;
- despejos de produtos especiais ou métodos não usuais de fabricação de conservas.

▪ Conservas de pescados

Os despejos deste tipo de atividade são divididos em quatro categorias:

- a) os provenientes das bombas;
- b) os provenientes das calhas que transportam as vísceras, refugos, caudas e cabeças no circuito interno da fábrica;
- c) despejos da conservação do pescado nos barcos (gelo que se funde e se mistura com o muco dos peixes; e
- d) despejos do processamento do pescado.

Neste processo, o fósforo também está associado à matéria orgânica (fósforo de organismos vivos).

▪ Matadouros e frigoríficos

Os fatores operacionais tornam difícil a caracterização de uma

instalação típica e seus despejos. Estes possuem altos valores de DBO, sólidos em suspensão, material flotável e graxas. Também se apresentam com temperatura elevada e contém sangue, pedaços de carne, gorduras, entranhas e vísceras. A recuperação do sangue, das gorduras e do conteúdo das panças podem reduzir substancialmente as cargas poluidoras.

As águas residuárias de lavagem contém pequenas quantidades de sangue, gorduras, conteúdo intestinal, fragmentos de ossos, tecidos e cerdas de suínos.

Os despejos têm grande carga de sólidos em suspensão, nitrogênio orgânico e uma DBO que oscila entre 800 e $3,2 \times 10^4 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, de acordo com o grau de reaproveitamento e cuidados na operação. O fósforo está associado à matéria orgânica (fósforo orgânico).

Tais despejos são altamente putrescíveis, entrando em decomposição em poucas horas após o seu aparecimento, liberando cheiro característico de matadouros de higiene deficiente. Os sólidos sedimentáveis podem variar de várias dezenas de mg L^{-1} até $1,5 \times 10^4 \text{ mg L}^{-1}$. O aspecto dessas águas é desagradável: cor avermelhada, pelancas e pedaços de gordura em suspensão; são praticamente opacas e, em sua parte coloidal, contam com a presença de organismos patogênicos.

▪ Acabamento de metais

Neste tipo de indústria, os despejos são classificados em quatro categorias, de acordo com o tratamento:

- a) despejos ácidos contendo cromo;
- b) despejos ácidos isentos de cromo, contendo outros metais como cobre,

zinco, cádmio e níquel;

c) despejos alcalinos contendo cianetos;

d) despejos alcalinos isentos de cianetos, contendo outros ânions como sulfetos, hidróxidos, fosfatos e silicatos.

Os despejos ácidos provêm dos resíduos de decapagem ($\text{pH} < 2$), e são constituídos de soluções de ácido sulfúrico, nítrico, clorídrico e fluorídrico, e de seus sais.

Já os despejos alcalinos são formados pelos sais de sódio, zinco e potássio, hidróxidos de sódio e potássio, emulsionantes orgânicos e detergentes sintéticos (pH entre 10 e 11). O teor de cianetos nos resíduos alcalinos está entre 20 e 30 mg L^{-1} .

A concentração de Cr(VI) geralmente está entre 50 e 500 mg L^{-1} , chegando muitas vezes a 1000 ou 2000 mg L^{-1} . Outros metais também estão presentes: Cr(III) de 30 a 60 mg L^{-1} ; Cu de 12 a 300 mg L^{-1} ; Fe de 2 a 20 mg L^{-1} ; Ni de 0 a 25 mg L^{-1} ; Zn de 0 a 80 mg L^{-1} .

Este tipo de processo industrial perfaz a parte mais significativa dos efluentes contendo fósforo^(3,8). As várias etapas do processo, como o pré-tratamento, a fosfatização, entre outros, utilizam compostos contendo este elemento.

▪ Detergentes

O teor de detergentes destinados a lavanderias e fins caseiros oscila entre 10 e 15%. O restante é a chamada "carga", formada pela mistura de polifosfatos, perboratos, silicatos, carbonato de sódio, carboximetilcelulose, etc.

2.3- Agropecuária

Na agricultura, a produção da carga de fósforo está relacionada ao uso de fertilizantes^(3,9). Dependendo do metabolismo do vegetal, ocorrerá maior ou menor absorção do fósforo, em termos de quantidade e velocidade. A garantia de um suprimento adequado deste nutriente em uma plantação, é feita aplicando-se quantidade maior de fertilizante do que realmente necessário.

Esta prática determina um carreamento de fósforo pela drenagem da chuva, bem como um suprimento extra que ficará infiltrado no solo. Outro processo promotor da entrada de fósforo num corpo d'água é a erosão, pois este elemento estará adsorvido nas partículas de solo carregadas.

Além disso, o pasto também é rico em fósforo, principalmente pela nutrição oferecida na descarga das excretas animais. Da mesma forma que um solo tratado com fertilizantes, o fósforo será transportado para um corpo d'água.

2.4- Efeitos Ambientais Decorrentes da Atividade Humana

Enquanto a fonte natural de fósforo gera uma concentração em águas naturais da ordem de $10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$, as atividades humanas empurram esta concentração para mg L^{-1} . O fósforo, na forma de fosfato (PO_4^{3-}), é freqüentemente o elemento limitante para o desenvolvimento da *biota* em águas. Comparativamente, sua concentração na água (índice de suprimento) é baixa em relação à sua concentração em plantas (índice de demanda). O outro elemento mais limitante é o nitrogênio inorgânico, na forma de amônio ou nitrato⁽⁸⁾.

Um sintoma típico da chegada deste excesso de nutrientes é a explosão demográfica das algas (*bloom* de algas), ou seja, o fenômeno da eutroficação^(5,8). Outro fator que também pode afetar a produtividade primária e o aparecimento de algas em algumas situações é a mudança da estrutura trófica de um ecossistema.

Um corpo d'água é classificado como eutrófico quando possui elevada taxa de produtividade, como resultado de um bom suprimento de nutrientes. Águas produtivas hipereutróficas promovem um *bloom* de algas nocivas, produção de substâncias tóxicas por algas e microorganismos, períodos de esgotamento de oxigênio causando a morte de peixes e outros *biota*, evolução de gases nocivos como H₂S. Como consequência, estas características afetam adversamente a água e seus múltiplos usos: beber, pescar, nadar, e o próprio aspecto estético.

Segundo Freedman⁽¹⁰⁾, um ambiente aquático pode ser classificado quanto à concentração de fósforo total: oligotrófico, quando a concentração de fósforo total é menor que $5 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$; oligomesotrófico, entre 5×10^{-3} e $1 \times 10^{-2} \text{ mg L}^{-1}$; meso-eutrófico, entre 1×10^{-2} e $3 \times 10^{-2} \text{ mg L}^{-1}$; eu-politrófico entre 3×10^{-2} e $3 \times 10^{-1} \text{ mg L}^{-1}$; e politrófico acima de $1 \times 10^{-1} \text{ mg L}^{-1}$.

A eutroficação é causada mais freqüentemente pela fertilização da água com nutrientes vindos de esgotos que contenham sabões fosfatados, detritos humanos e de animais e pela retirada de fertilizantes da agricultura. A entrada de fósforo antrópica tem 84% do total de fonte municipal e o restante da zona rural⁽¹⁰⁾.

O tratamento dos efluentes, sejam de qualquer atividade, pode reduzir a

concentração de nutrientes e outros materiais⁽¹¹⁻¹⁵⁾. Porém, somente o tratamento avançado de esgotos é capaz de remover os nutrientes com eficiência de 90% ou mais. Neste processo se faz a floculação ou precipitação do fosfato por Al, Fe, Ca ou outros agentes, ou pelo uso de algas ou macrófitas que o incorporam. Para a retirada do nitrogênio, outro importante nutriente, pode-se usar extratores biológicos, denitrificação, troca iônica, entre outros.

Para aliviar a eutroficação de um corpo d'água, causada pela modificação cultural antrópica, é necessário reduzir a carga de fósforo. Este abrandamento pode ser acompanhado pelo desvio dos efluentes domésticos, pela troca dos sabões fosfatados por aqueles isentos de fósforo, e pela instalação dos processos terciários de tratamento de esgotos para a remoção de nutrientes.

Por outro lado, pode ocorrer a eutroficação natural. Este processo é desencadeado principalmente pela chegada de fósforo de fontes naturais como a deposição úmida e seca da atmosfera, lavagem do solo pela água das margens e, ainda, pelo transporte biológico.

3. Métodos para Determinação de Fósforo Usados nas Avaliações Ambientais

Os métodos analíticos usuais para determinação de fósforo no ambiente, baseiam-se na determinação colorimétrica do produto de redução do heteropoliânion formado pelo fosfato com molibdato.

Dependendo-se do tratamento prévio ao qual uma amostra é submetida, frações diferenciadas de fósforo podem ser analisadas. A fração denominada "fósforo reativo" compõe-se da espécie química fosfato que responde à colorimetria sem hidrólise ou digestão oxidante prévia da amostra. Esta fração ocorre tanto na fase dissolvida quanto na fase suspensa.

A fração denominada "fósforo ácido-hidrolizável" é composta pelo fosfato condensado dissolvido e particulado (geralmente pirofosfatos, tripolifosfatos e espécies de elevada massa molar, como hexametáfosfatos), convertidos em fosfato dissolvido por hidrólise ácida na temperatura de ebulição da água. Quando a conversão para fosfato somente ocorrer pela destruição oxidante da matéria orgânica presente na amostra, a fração em questão é denominada "fósforo orgânico" e, inclui também, o fósforo originalmente da fase dissolvida e suspensa.

O tratamento prévio da amostra dependerá da fração a ser determinada. A literatura sugere três métodos de digestão da amostra. O mais drástico e demorado é o método do ácido perclórico, sendo recomendado somente para amostras complexas como sedimentos. Para a maioria das amostras é recomendado o método que consiste na digestão por mistura dos ácidos nítrico e sulfúrico. Também pode-se utilizar a oxidação por persulfato, técnica mais simples, mas que deve ser comparada com outra digestão mais drástica, no sentido de verificar a recuperação dos resultados analíticos, antes de ser adotada⁽⁹⁾.

Dependendo do tipo de análise ou mesmo do tipo de amostra, deve-se escolher a metodologia de determinação para o fósforo⁽¹⁶⁻³⁹⁾. A literatura clássica⁽⁴⁰⁾ descreve a determinação de fosfato por gravimetria, como molibdofosfato de amônio ou $(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$. No segundo caso, a concentração mínima é de 100 mg de P_2O_5 em 50-100 mL de solução neutra ou ligeiramente ácida.

Também é descrita análise volumétrica ácido-base pela titulação do precipitado de molibdofosfato de quinolina com solução padrão de hidróxido de sódio⁽⁴⁰⁾; volumetria de complexação de retorno com EDTA⁽⁴⁰⁾; determinação colorimétrica, a partir da formação do heteropoliânion entre fosfato e molibdato⁽⁴⁰⁾; determinação nefelométrica pela formação de molibdato de estricnina (turvação branca)⁽⁴⁰⁾; cromatografia de íons⁽⁴⁰⁾, entre outros.

Quando as amostras são ambientais, mais especificamente análise de efluentes industriais e esgotos domésticos, a literatura⁽¹⁶⁾ sugere três metodologias espectrofométricas, de acordo com a faixa de concentração a ser determinada.

O método do ácido vanadomolibdofosfórico é usual para a faixa de 1 a 18 mg L⁻¹. Este método baseia-se na reação de ortofosfato com molibdato de amônio, em meio ácido, formando o ácido molibdofosfórico que, em presença de vanádio, formará o ácido vanadomolibdofosfórico, amarelo. Neste procedimento não é necessário utilizar um agente redutor, pois a quantidade do ácido vanadomolibdofosfórico amarelo formado, permite a determinação em $\lambda = 400 \text{ nm}$ (concentração de P entre 1,0-5,0 mg L⁻¹), $\lambda = 420 \text{ nm}$ (concentração de P entre 2,0-10,0 mg L⁻¹), ou $\lambda = 470 \text{ nm}$ (concentração de P entre 4,0-18,0 mg L⁻¹).

Para determinação de fósforo na faixa entre 0,007 mg L⁻¹ até 2 mg L⁻¹, recomenda-se o método do cloreto estanoso. Neste método, o ácido molibdofosfórico é reduzido pelo cloreto estanoso ao azul de molibdênio, de

estrutura não definida. A determinação é realizada em $\lambda = 690 \text{ nm}$.

O método do ácido ascórbico permite determinar o fósforo na mesma faixa de concentração do método do cloreto estanoso. Porém, o número de reagentes utilizados é maior, bem como o armazenamento das soluções reagentes necessita de cuidados especiais. Este método baseia-se na reação do molibdato de amônio e antimoniltartarato de potássio, em meio ácido, com ortofosfato, para formar o ácido fosfomolibdico, que é reduzido ao azul de molibdênio pelo ácido ascórbico. A determinação é realizada em $\lambda = 880 \text{ nm}$. Há descrição do método do ácido ascórbico realizado por F.I.A. (análise por injeção em fluxo)^(16,39,41,42).

4. Objetivo

Desenvolver um estudo de caso na microbacia do Ribeirão dos Couros, pertencente à bacia do rio Tietê, avaliando o comportamento das espécies solúveis de fósforo em alguns cursos d'água desta região, que representem drenos de áreas com diferentes tipos de ocupação do solo urbano, buscando ampliar a demonstração de que este elemento pode ser utilizado como um traçador da atividade antrópica em ambientes urbanos.

II. DETALHES EXPERIMENTAIS

1. Metodologia

Os procedimentos descritos a seguir, configuram-se como metodologias aplicadas durante a realização deste estudo, sendo descrições fiéis dos roteiros realizados.

1.1 - Coleta das Amostras

As amostras foram coletadas, conforme procedimentos já consagrados⁽¹⁶⁾, de maneira convencional em frasco de vidro para embalagem alimentícia (bebida isotônica) e armazenadas em frascos de vidro âmbar para as determinações de fósforo e cloreto; e em frascos de polietileno para posterior determinação de ferro, cálcio e sódio. Todas as amostras foram preservadas igualmente por adição de HNO_3 conc. até $\text{pH} < 2$, e filtradas em membrana de celulose de $0,45 \mu\text{m}$ ^(16,60,61), FP 030/2, Schleicher & Schuell.

1.2 - Preparação das Amostras - Método do Persulfato⁽¹⁶⁾

Para uma alíquota de 10,00 mL de amostra, adicionar 0,20 mL de H_2SO_4 a 30%, 0,08 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ sólido. Manter em ebulição de forma controlada durante 30 a 40 minutos. Esfriar. Adicionar 1 gota de solução de fenolftaleína. Neutralizar com NaOH 1 mol L^{-1} até cor rósea. Diluir a 50,00 mL em balão volumétrico.

O mesmo tratamento deve ser feito para a alíquota do padrão. Neste caso, parte-se de uma solução padrão $1,613 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de KH_2PO_4 anidro (1,00 mL da solução = $5,00 \times 10^{-2} \text{ mg P- PO}_4^{3-}$).

Neste estudo, foi realizada a digestão com mistura dos ácidos nítrico e sulfúrico para comparação com o método do persulfato. Os resultados obtidos

(9,0 mg L⁻¹ para mistura de ácidos contra 9,1 mg L⁻¹ para o persulfato) favoreceram a utilização da metodologia mais simples, neste caso, a do persulfato.

1.3 - Determinação do pH

Os valores de pH foram obtidos em campo, no momento da coleta, utilizando-se papel indicador universal Merck (escala de 0 a 14 unidades de pH) com quatro campos indicadores.

1.4 - Determinação de fósforo - método do Azul de Molibdênio⁽¹⁶⁾

Para uma alíquota de 10,00 mL de amostra, adicionar 1 gota de H₂SO₄ a 30%, 0,400 mL de solução de molibdato de amônio, (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O, 2,023x10⁻² mol L⁻¹ (preparada em solução de H₂SO₄ a 28%), 1 gota de solução 1,107x10⁻¹ mol L⁻¹ de SnCl₂.2H₂O em glicerol. Após 10 minutos e não mais que 12, fazer a leitura de absorvância em 690 nm, contra solução padrão adequada. Precisão ± 0,5%.

1.5 - Determinação de cloreto - método potenciométrico⁽¹⁶⁾

Para uma alíquota de 5,00 mL, adicionar 0,200 mL de padrão adequado (solução de NaCl 1,410x10⁻² mol L⁻¹) e 1 mL de HNO₃ concentrado. Diluir a 50 mL. Proceder uma titulação potenciométrica, com solução de AgNO₃ 1,410x10⁻² mol L⁻¹ como titulante, utilizando eletrodo de 1^a ordem de Ag/AgCl. Precisão ± 5%.

1.6 - Determinação de ferro, cálcio e sódio - espectroscopia de emissão (ICP-AES)

Nesta técnica, as amostras são aspiradas e excitadas em plasma de

argônio, gerando um espectro de emissão com raias características e de intensidade proporcional à concentração do elemento analisado. Estas análises foram realizadas no laboratório de pesquisa da Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira.

Condições Instrumentais

Potência	Argônio refrigerante	Argônio auxiliar	Argônio nebulizador	Introdução da amostra	Altura de observação
1,2 kw	12 L/min	1,2 L/min	1,0 L/min	1,5 mL/min	12 mm

Elementos	λ (nm)	Faixa de linearidade ($\mu\text{g/mL}$)	Limite de detecção ($\mu\text{g/L}$)
Na	588,999	0,015-600	15
Ca	422,673	0,013-120	13
Fe	216,187	0,010-600	10

Precisão $\pm 1\%$.

2. Equipamentos

Espectrofotômetro Beckman DU-70. Espectrofotômetro HP 8452A Diode Array. Potenciômetro Digital Metrohm, modelo 654. Eletrodo de Ag/AgCl Metrohm. Espectrômetro de Emissão Atômica Acoplado ao Plasma de Argônio Induzido (ICP-AES) Sequencial Modula (Spectro - Kleve, Germany) equipado com corretor de radiação de fundo automático e gerador de rádio-frequência de 27,12 MHz; monocromador com rede de difração em montagem Poschen-Runge e faixa efetiva de comprimento de onda de 165 a 800 nm, sendo dois monocromadores: de 160 nm, para a ótica selada com nitrogênio, e de 235 nm a 780 nm para a segunda ótica.

III. RESULTADOS / COMENTÁRIOS / DISCUSSÕES

1. Escolha do Local de Estudo

Em uma primeira fase do trabalho, no sentido de monitorar a carga de fósforo ao longo de um curso d'água urbano, para elucidar a distribuição dessa espécie no ambiente aquático em questão, iniciamos o desenvolvimento de um amostrador alternativo baseado no princípio da difusão. Este amostrador deveria funcionar trazendo uma média das concentrações de um longo período de trabalho.

O princípio da difusão molecular^(43,44) foi a base de sustentação dessa idéia. Pode ser feita uma analogia entre esses amostradores e os circuitos eletrônicos do tipo resistor-capacitor (RC) em série, onde o capacitor tem um tempo de resposta para tender a uma tensão máxima nele aplicada, funcionando como filtro de sinal elétrico. Um amostrador por difusão⁽⁴⁵⁻⁵¹⁾ deveria, da mesma maneira, ter um tempo de resposta, no sentido de tender a uma concentração máxima externa, também funcionando como filtro de variações bruscas de concentração.

Basicamente, surgiram duas possibilidades: I) um amostrador funcionando como integrador; e II) um amostrador funcionando como filtro. Genericamente, o amostrador seria um frasco de vidro, originalmente cheio de uma solução, com tampa contendo um pequeno orifício no centro (figura 1), exposto por imersão no meio aquático a ser analisado. A difusão do meio externo para dentro do frasco pelo orifício permite coletar o fósforo ambiental.

O amostrador-integrador poderia indicar uma concentração externa da espécie analisada quando exposto por pouco tempo. Já o amostrador-filtro permitiria obter, em longa exposição, um valor "médio" da espécie analisada, desprezando-se os momentâneos valores altos ou baixos, sendo, portanto, representativo de longos períodos.

(a)

(b)

- Figura 1 - Esquema do frasco amostrador (sem escala).

(a) vista lateral

(b) tampa (vista superior)

- **Considerações teóricas para o amostrador por difusão**

Da primeira lei da difusão de Fick, tem-se

$$J = - D \partial C / \partial x$$

onde J = fluxo de difusão $[(1/A)(\partial n / \partial t)]$ ($\text{mol s}^{-1} \text{ m}^2$)

A = área de superfície de referência (m^2)

D = coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)

x = coordenada perpendicular à superfície de referência (m)

C = concentração da substância que está difundindo (mol m^{-3}).

Considerando a área de superfície de referência constante

$$\partial n / \partial t = - A D \partial C / \partial x \quad (1)$$

Admitindo-se a aproximação $\partial C = \Delta C$ e $\partial x = \Delta x$, e considerando-se A , D e Δx constantes para uma determinada geometria do amostrador, pode-se escrever

$$\partial C / \partial t = (1/T) \Delta C \quad (2)$$

onde T é a constante de tempo que equivale a $-(\Delta x/A) D$. A constante de tempo é alta quando o furo é pequeno e a difusão é lenta.

$$\Delta C = C_e - C_i$$

C_e = concentração externa

C_i = concentração interna

Quando o tempo de amostragem (t) é muito menor que T , e a concentração inicial interna é zero, C_i é muito menor que C_e . Como, neste caso, $\Delta C = C_e$,

$$\partial C_i / \partial t = (1/T) C_e \quad (3)$$

Integrando a equação (3), obtém-se a equação para o amostrador operando como integrador:

$$C_i(t) = (1/T) \int_0^t C_e(t) dt \quad (4)$$

Por outro lado, considerando $C_e = \text{constante}$ e $t \gg T$, por integração da equação (2), obtém-se a equação para o amostrador operando como "filtro":

$$C_i(t) = C_e (1 - e^{-t/T}) \quad (5)$$

Admitindo-se $t = 5T$, $C_i \cong 0,9933 C_e$, concluindo-se que o amostrador como filtro condiciona-se a um tempo de amostragem pelo menos 5 vezes superior à T . Este tipo de amostrador tem frequência de corte definida por $f_c = 1/2\pi T$, em analogia com os circuitos do tipo RC em série.

A condição para que o amostrador funcione adequadamente como integrador, é trabalhar com tempo de amostragem menor que 1/10 (um décimo) de T , pois a relação entre as expressões que definem a concentração interna dos frascos mostra um desvio de 5% entre a expressão linear (equação 4) e a expressão exponencial (equação 5), para esta condição de uso.

Pelo rearranjo da equação 5, obtém-se ainda a expressão para o cálculo de T :

$$T = -t / \ln(1 - C_i / C_e).$$

Foram realizadas simulações em laboratório para testar a adequação do amostrador proposto, experimentando variações de temperatura do sistema (rampa crescente e decrescente de temperatura durante o experimento, numa faixa de 25°C a 35°C), variação da força iônica dentro do amostrador e agitação da solução externa ao amostrador, por meio de uma bomba de ar utilizada em aquários domésticos.

Os resultados obtidos⁽⁵³⁾ indicaram que a temperatura e a variação da temperatura durante o tempo de amostragem pouco influenciam os resultados para os amostradores integrador e filtro. A variação da força iônica mostrou que, para uma força iônica interna maior que a externa, ocorre o impedimento

da difusão da espécie a ser analisada para dentro do amostrador. Em força iônica igual ou menor que a externa, o amostrador opera adequadamente como filtro. Para utilizá-lo como amostrador integrador, as forças iônicas interna e externa têm que ser iguais. A agitação da solução externa também foi um fator determinante na obtenção dos resultados: nestas condições o amostrador não é adequado para operar como amostrador-integrador. O estudo voltou-se, portanto, ao amostrador-filtro, agora em trabalhos de campo.

O trabalho de campo foi realizado no lago de uma das nascentes do Ribeirão dos Meninos (figura 2), em São Bernardo do Campo, avaliando-se a concentração de fosfato e sódio. Para fosfato, a amostragem convencional revelou concentração de $0,062 \text{ mg L}^{-1}$ contra $0,054 \text{ mg L}^{-1}$ pelo amostrador. Para sódio, $3,85 \text{ mg L}^{-1}$ por amostragem convencional contra $3,5 \text{ mg L}^{-1}$ pelo amostrador (tempo de amostragem de 72 horas).

Continuando as avaliações de campo para os amostradores, foram coletadas amostras do Ribeirão dos Meninos (figura 2 - ponto de coleta A1), localizado no município de São Bernardo do Campo, bairro Demarchi, sendo receptor de efluentes industriais e dos restaurantes tradicionais da região.

A dinâmica das coletas perfazia a necessidade de cobrir um intervalo de três dias (72 horas), de acordo com o amostrador testado. Neste período, foram feitas coletas⁽⁵⁴⁻⁵⁶⁾ em instantes espaçados mais ou menos regularmente, para posterior comparação com aquela obtida pelo amostrador. Os resultados obtidos (veja uma seqüência típica na tabela 1 - figura 3) mostraram que em dias úteis, a concentração de fósforo apresentava máximos diários no período da tarde, enquanto que na sexta-feira, a concentração de fósforo aumentava à noite.

Estes resultados alertaram para um fato interessante na avaliação do amostrador: a média observada para a concentração de fósforo obtida pelo amostrador foi baixa, de acordo com as médias relativas às amostras do

período das manhãs. Embora ocorram eventos de máximos de concentração no período da tarde, estes devem ser de curta duração, sendo atenuados pelo amostrador. Portanto, se a amostragem convencional fosse realizada somente no período da tarde, teríamos um resultado tendencioso, sugerindo inadequação da técnica de amostragem desenvolvida, ou seja, os amostradores.

- Figura 2 – Mapa da região de estudo, indicando todos os pontos de coleta.

- Principais rios e córregos.
- Principais vias.
- Principais indústrias (farmacêutica, tratamento de metais, tecelagem, química, metalúrgica, entre outras).
- A1 Ponto de coleta do Ribeirão dos Meninos (Bairro Demarchi).
- A2 Ponto de coleta do Córrego da Linha Camargo (Bairro Independência).
- A3 Ponto de coleta do Córrego da Av. Juscelino Kubitschek (Bairro Cooperativa).
- A4 Ponto de coleta do Córrego Pindorama (Bairro Jordanópolis).
- A5 Ponto de coleta do Ribeirão dos Couros (divisa entre os municípios de Diadema e São Bernardo do Campo).
- A6 Ponto de coleta Tamet, no Ribeirão dos Couros (divisa entre os municípios de Diadema e São Bernardo do Campo).
- A7 Ponto de coleta Ford, no Ribeirão dos Couros (Bairro Taboão).

Figura 2 (escala 1:80.000)
(ver legenda à página 24)

- Tabela 1 - Concentração de fosfato (mg.L^{-1}) no Ribeirão dos Meninos (A1), em São Bernardo do Campo. Período de amostragem de 22 a 25 de fevereiro de 1996. M = manhã; T = tarde; N = noite. A = amostrador.

Amostra	PO_4^{3-}
1M	0,7
2T	5,7
3N	3,0
4M	0,6
5T	7,0
6N	6,0
7M	1,5
8T	7,8
9N	4,6
10M	2,0
A1	0,9
A2	1,3
A3	1,0
A4	1,6
A5	1,6

Estas observações mostraram que o teor de fósforo no corpo d'água refletia a atividade humana desenvolvida na área drenada, uma vez que o aumento de concentração na sexta-feira e no sábado a noite (amostras 6N e 9N, respectivamente) comparado com a quinta-feira à noite, evidencia a atividade dos restaurantes da região, sendo de grande movimento nos finais de

semana.

- Figura 3 - Concentração de fosfato (mg.L^{-1}) no Ribeirão dos Meninos (A1), em São Bernardo do Campo. Período de amostragem de 22 a 25 de fevereiro de 1996. M = manhã; T = tarde; N = noite. Amostras 1M, 2T, 3N = 5ª feira; 4M, 5T, 6N = 6ª feira; 7M, 8T, 9N = sábado; 10M = domingo.

No sentido de observar se córregos pequenos com uma área de drenagem mais específica, como o do bairro Demarchi, apresentariam variações diárias para fósforo, procederam-se coletas em outras áreas localizadas no mesmo município, mas pertencentes a micro bacia do Ribeirão dos Meninos.

Deste modo, buscamos encontrar corpos d'água drenos de áreas com ocupação tipicamente residencial ou industrial, no sentido de observar se o fósforo recebido por um corpo d'água seria diferenciado de acordo com o tipo de ocupação do solo, dentro de uma área urbana. Apesar de uma região industrial compreender uma diversidade de atividades, no caso desta bacia,

indústria de tintas, farmacêutica, metalúrgica, de tratamento de metais, tecelagem/confeção, química, entre outras, consideramos a ocupação industrial como um tipo de atividade antrópica, e outro tipo, a atividade doméstica, como ocupação residencial.

Para que fosse possível observar a dinâmica diária de variação da concentração do fósforo, abandonou-se o uso dos amostradores, passando-se à utilização de procedimentos convencionais de coletas.

Foram selecionados os córregos da Linha Camargo e da Av. Juscelino Kubstchek, como drenos de áreas com ocupação residencial e o córrego Pindorama como dreno de área com ocupação industrial. O ribeirão dos Couros foi selecionado com o objetivo de observar o comportamento de um dreno de área mista, já que o mesmo é receptor dos córregos já citados.

2. Estratégias e Metodologia

Além das determinações de fosfato, foram escolhidas outras espécies químicas para auxiliar o entendimento da sua distribuição na microbacia em estudo. Foram avaliadas as concentrações de ferro, cálcio, sódio, cloreto e pH. Os resultados do pH podem indicar os processos químicos responsáveis pela movimentação do fósforo no meio em estudo. Ferro e cálcio são os elementos químicos responsáveis pela retirada do fósforo do meio aquoso, sendo que o mecanismo para ferro ocorre em meio ácido e, para cálcio, em meio alcalino^(57,58). Sódio e cloreto são classificados como elementos conservativos em um corpo d'água, já que não formam compostos pouco solúveis neste meio e, também, por não sofrerem hidrólise, possibilitando compreender as variações sazonais do fósforo, bem como avaliar as variações de sua carga de acordo com a área drenada ou com o córrego avaliado⁽⁵⁹⁾.

As coletas passaram a ser mais sistemáticas, comparando-se com as

anteriores. Nas "campanhas" foram realizadas três coletas por dia, sendo denominadas do período da manhã, as amostras retiradas entre 9h00 e 9h30min, do período da tarde, aquelas retiradas entre 14h00 e 14h30min, e do período da noite, entre 18h00 e 18h30min, por três dias consecutivos.

Esta periodicidade e sistemática foi escolhida arbitrariamente, apenas para dar continuidade aos procedimentos preliminares já descritos. O nome das amostras manhã, tarde e noite, levaram em consideração o período que, no Brasil, é considerado manhã (antes do meio-dia), tarde (até às dezoito horas) e noite (após as dezoito horas).

A determinação de fósforo envolve procedimentos diversos, partindo-se de amostra dissolvida e do material particulado. Tais etapas são adequadas para avaliar as frações do fósforo que se encontram no local amostrado. A fração avaliada neste trabalho foi fósforo total dissolvido, sendo o parâmetro escolhido para diagnosticar a entrada e distribuição do fósforo nos corpos d'água urbanos escolhidos. As análises para todas as frações seriam adequadas no sentido de determinar o mecanismo pelo qual ocorrem as conversões, saída e liberação no meio aquoso para o ciclo do fósforo. Da mesma forma, justifica-se a medição de pH com papel indicador, e também, por fatos operacionais, já que os corpos d'água avaliados servem como calhas de esgoto a céu aberto, sendo ricos em material orgânico e coloidal, podendo danificar o eletrodo por processo de adsorção destes materiais em medições eletroquímicas de campo.

Os métodos utilizados para as análises, foram escolhidos de acordo com metodologia padrão sugerida pela literatura⁽¹⁶⁾. Para ferro, cálcio e sódio, foi empregado a espectroscopia de emissão atômica ICP-AES. Para cloreto, titulação potenciométrica com eletrodo de prata-cloreto de prata. As determinações de fósforo, pelo método espectrofotométrico do azul de molibdênio.

3. Resultados Obtidos

3.1 - Estudo Preliminar em Áreas com Ocupação do Solo Distintas

Seguindo a estratégia de coleta já mencionada, o estudo foi iniciado pela avaliação dos córregos da Linha Camargo e da Av. Juscelino Kubstchek, drenos de áreas residenciais. Analisando as concentrações de fósforo obtidas (figuras 4 e 5), observa-se a tendência de máximos no período matutino, diferentemente do Ribeirão dos Meninos, bairro Demarchi, que mostrou comportamento com máximos de concentração de fósforo à tarde. Também, observa-se uma tendência ao aumento de concentração no período de estiagem (inverno).

Para o córrego Pindorama, dreno de área industrial, os resultados (figura 6) mostraram uma influência marcante das indústrias. A concentração de fósforo (da ordem de 5 mg L^{-1}) observada para o domingo e segunda-feira de manhã, sofreu um salto para, aproximadamente, 15 mg L^{-1} na tarde do mesmo dia. Além disso, a tendência dos máximos de concentração é no período vespertino.

A.

B.

- Figura 4 - Concentração de fósforo total dissolvido (mgL^{-1}) para o córrego da Linha Camargo (A2), em São Bernardo do Campo. Período de amostragem: A. de 9 a 11 de maio de 1996; B. de 23 a 25 de junho de 1996. M = manhã; T = tarde; N = noite.

- Figura 5 - Concentração de fósforo total dissolvido (mgL^{-1}) para o córrego da Av. Juscelino Kubstcheck (A3), em São Bernardo do Campo. Período de amostragem de 9 a 11 de maio de 1996. M = manhã; T = tarde; N = noite.

- Figura 6 - Concentração de fósforo total dissolvido (mgL^{-1}) para o córrego Pindorama (A4), em São Bernardo do Campo. Período de amostragem de 23 a 25 de junho de 1996.

Analisando os resultados obtidos para estes corpos d'água, comprova-se a existência de uma variação diária da concentração de fósforo, que é dependente da atividade antrópica predominante da área drenada. Daí as concentrações serem maiores no período matutino para áreas residenciais e vespertinas para as áreas industriais.

Baseado nestas conclusões preliminares, foi realizado um estudo em um corpo d'água receptor de afluentes drenos de áreas restritas. Este estudo avaliou o comportamento do Ribeirão dos Couros, receptor dos córregos já citados, exceto do Ribeirão dos Meninos, no sentido de conhecer a influência de seus afluentes sobre ele. A hipótese testada foi a de que o Ribeirão dos Couros deveria manter a concentração de fósforo em níveis médios, pois o horário de máximo de uma área drenada compensaria o horário de mínimo de outra.

Os resultados obtidos (figura 7) mostraram picos de concentração de fósforo no período vespertino, mantendo-se no período da noite. As concentrações no período matutino são menores, evidenciando que a área industrial descarta os compostos de fósforo durante seu período de produção. As concentrações observadas são extremamente elevadas, quando comparadas com o máximo permitido pela legislação⁽⁷²⁾, ou seja, 0,025 mg L⁻¹. Neste caso, não devemos considerar este ambiente como hipereutrófico, mas como poluído, isto porque não há florescência de algas, mas sim, um ambiente aquático já inadequado ao desenvolvimento de plantas ou animais.

No sentido de comparar os resultados obtidos para fósforo, foi realizada a determinação para sódio, por ser considerado quimicamente como um íon conservativo para um corpo d'água. Foram utilizadas as mesmas amostras analisadas na determinação de fósforo.

- Figura 7 - Concentração de fósforo total dissolvido (mgL^{-1}) para o Ribeirão dos Couros (A5), no cruzamento com a Av. Castelo Branco, na divisa dos municípios de São Bernardo do Campo e Diadema. Período de amostragem de 29 e 30 de agosto de 1996. M = manhã; T = tarde; N = noite.

- Figura 8 - Concentração de fósforo e sódio (mgL^{-1}) para o Ribeirão dos Couros (A5), no cruzamento com a Av. Castelo Branco, na divisa dos municípios de São Bernardo do Campo e Diadema. Período de amostragem de 29 e 30 de agosto de 1996. M = manhã; T = tarde; N = noite.

Os resultados da figura 8, mostram o comportamento do íon sódio para as amostras referentes à figura 7, observando-se máximos de concentração no período vespertino. A amostra 2T pode sugerir descarga de fonte pontual, porém, pelo próprio caráter conservativo do elemento sódio, este evento poderia ser descartado do conjunto de dados, uma vez que está discrepante da concentração média observada para a série de dados..

3.2 - Estudo do Ribeirão dos Couros e Córrego Pindorama

O resultado desta avaliação preliminar, culminou com a realização de um estudo no ribeirão dos Couros e córrego Pindorama, buscando observar efeitos da variação sazonal, bem como o comportamento de um corpo d'água drenado de área mista. Sendo o ribeirão dos Couros receptor de vários córregos e, portanto, um corpo d'água mais extenso e de maior porte, as coletas foram realizadas em dois pontos distintos: a montante, o ponto Tamet (nome de uma empresa do setor metalúrgico, vizinha do local de coleta); e a jusante, o ponto Ford (a chácara da Ford localiza-se vizinha a este ponto de amostragem). A montante do ponto Tamet, pode-se destacar os seguintes segmentos produtivos: uma granja de grande porte; indústria farmacêutica; químico-farmacêutica; de termoplásticos; de aço inoxidável; de massa plástica, garagem de ônibus; centro empresarial de grupo multi-nacional; cozinha industrial; fábrica de ferramentas; de telhas; de tingimento de plásticos, de colchões; de tratamento de metais; de gelo; e de carros de fibra de vidro. A jusante do ponto Tamet, cabe ressaltar tecelagem; indústrias químicas; várias metalúrgicas fornecedoras das indústrias montadoras de veículos; indústria de plásticos; de fichas telefônicas; montadora de caminhões; montadora de veículos; fabricante de bancos de automóveis; de prensas hidráulicas; de

colchões; de refrigerantes; alimentícias; frigorífico; distribuidora de lubrificantes; fabricante de espelhos; de borrachas; de tintas; e farmacêuticas. A montante do ponto de coleta no córrego Pindorama, foram observadas indústrias de fibras e polímeros sintéticos; de máquinas de costura; alimentícia; de embreagens; de colas; de revestimentos poliméricos; de blocos para construção civil; de acessórios para automóveis; e pequenas metalúrgicas. O período de avaliação compreendeu de dezembro de 1996 a janeiro de 1998 para o córrego Pindorama, e de janeiro de 1997 a janeiro de 1998 para o ribeirão dos Couros. Além da concentração de fósforo, este estudo compreendeu a avaliação de todos os outros parâmetros já mencionados.

Os resultados mostraram que a variação da concentração de fósforo dissolvido para o ribeirão dos Couros (figuras 9 e 10) é semelhante ao córrego Pindorama (figura 11), sugerindo ser o setor industrial da região regente quanto à contaminação do rio por estes compostos. A montante, a concentração de fósforo é mais elevada que a jusante, indicando perda de material durante o curso do rio, ou simplesmente diluição pelo aumento do volume de água inserido por seus afluentes.

Para a avaliação desta suposição, é necessário estimar a carga potencial de fósforo desta região. Sabendo que a população da área drenada⁽⁶²⁾ é 33869 habitantes para o ponto Tamet, e 127852 habitantes para o ponto Ford, tem-se, respectivamente, 42336,3 mg de fósforo e 159815,0 mg de fósforo, como carga potencial gerada, para estes pontos, considerando-se que cada habitante gera 1,25 mg de fósforo/dia⁽³⁾ somente por suas excretas.

Sabendo que a vazão média do Ribeirão dos Couros⁽⁶²⁾, no ponto Tamet, é de $4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, a carga média é de $10,6 \text{ mg L}^{-1}$ de fósforo para este ponto. No ponto Ford, a vazão é de $15 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, obtendo-se uma carga média de $10,7 \text{ mg L}^{-1}$ de fósforo neste ponto. Frente a isso, conclui-se que ocorre descarga pontual nestes pontos. Portanto, a carga doméstica e industrial são um problema

impactante nesta região.

A.

B.

C.

D.

E.

- Figura 9 - Concentração de fósforo total dissolvido, ferro, sódio, cálcio e cloreto para o ribeirão dos Couros, ponto Tamet (A6), divisa dos municípios de São Bernardo do Campo e Diadema. Período de amostragem: A. de 13 a 16 de janeiro de 1997; B. de 10 a 12 de abril de 1997; C. de 24 a 26 de junho de 1997; D. de 16 a 18 de outubro de 1997; E. de 29 a 31 de janeiro de 1998. M = manhã; T = tarde; N = noite.

A.

B.

C.

D.

E.

- Figura 10 - Concentração de fósforo total dissolvido, ferro, sódio, cálcio e cloreto para o ribeirão dos Couros, ponto Ford (A7), em São Bernardo do Campo. Período de amostragem: A. de 13 a 16 de janeiro de 1997; B. de 10 a 12 de abril de 1997; C. de 24 a 26 de junho de 1997; D. de 16 a 18 de outubro de 1997; E. de 29 a 31 de janeiro de 1998. M = manhã; T = tarde; N = noite.

A.

B.

C.

D.

E.

- Figura 11 - Concentração de fósforo total dissolvido, ferro, sódio, cálcio e cloreto para o córrego Pindorama (A4), em São Bernardo do Campo. Período de amostragem: A. de 19 a 21 de dezembro de 1996; B. de 21 a 23 de abril de 1997; C. de 24 a 26 de junho de 1997; D. de 16 a 18 de outubro de 1997; E. de 29 a 31 de janeiro de 1998. M = manhã; T = tarde; N = noite.

De acordo com a avaliação estatística dos "Componentes Principais" (figura 12), a dinâmica da variação do íon sódio assemelha-se à do fósforo, com máximos de concentração predominantemente no período da tarde, para os pontos Tamet e Ford. Como o sódio é considerado um elemento conservativo e, portanto, traçador, a análise da tendências de variação das concentrações de fósforo e sódio são indicativas de perda ou diluição de fósforo. As amostras do período matutino separam-se predominantemente das amostras do período vespertino e noturno através da componente principal 1, mas não pela componente principal 2; estando envolvida na separação a concentração de fósforo e sódio.

No córrego Pindorama, a dinâmica de variação do íon cálcio assemelha-se à do fósforo, com máximos de concentração predominantemente no período da manhã. Os outros parâmetros não evidenciaram correlação com fósforo neste aspecto.

Figura 12 - Análise dos Componentes Principais com descarte de dados.

Legenda para os pontos:

- 1º número = número da amostra
- letra = período da amostragem (M = manhã; T = tarde; N = noite)
- 2º número = época do ano (1 = janeiro/97; 2 = abril/97; 3 = junho/97; 4 = outubro/97; 5 = janeiro/98)
- Exemplo: ponto 8T2 = amostra 8, período da tarde, abril/97.

Comparando-se os resultados obtidos (figuras 9 - 11), observa-se que o fósforo comporta-se de acordo com a área drenada, mostrando máximos de concentração no período vespertino, tipicamente de área com ocupação industrial.

Pode-se notar também que as concentrações médias para cada época do ano se alteraram. No período de dezembro/janeiro, tipicamente verão com chuvas abundantes, as concentrações de fósforo são menores que aquelas observadas em abril, início do outono. Em junho, início do inverno, nota-se novamente a elevação dessas concentrações, mostrando o aumento das concentrações de fósforo dissolvido, no período da estiagem.

Em alguns eventos, a concentração de fósforo cai a níveis muito baixos, quando esperados valores maiores. Comparando com as concentrações das outras espécies químicas analisadas, observou-se aumento das concentrações de ferro, supondo-se que nestes eventos o mecanismo de regulação de fósforo deve ser regido pelo sistema Fe/P.

3.2.1 - Mecanismo de Regulação de Fósforo em Rios

Este mecanismo, segundo Lewis E. Fox^(59,63-67), está baseado no equilíbrio

Pela lei da ação das massas, para esta equação no estado de equilíbrio, tem-se

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2^n} = \frac{f_1}{f_2} \cdot \frac{X_1 K_1}{X_2 K_2}$$

onde α_1 = atividade PO_4^{3-} (forma dissolvida)

α_2 = atividade OH^- (forma dissolvida)

X = fração molar

f = coeficiente de atividade do sólido

K = produto de solubilidade

1 = FePO_4 (forma sólida)

2 = Fe(OH)_n (forma sólida)

Segundo Fox, em soluções não ideais, como as águas naturais, os coeficientes de atividade dos sólidos são uma função da razão molar do sólido, o que justifica a expressão, para o modelo de regulação de fósforo inorgânico,

$$\log \alpha_1 - n \log \alpha_2 = y \log X_1/X_2 + \log K$$

onde y é um fator determinado empiricamente, que relaciona os coeficientes de atividade dos sólidos pela fração molar do sólido. Para a faixa experimental de razões molares utilizada por Fox⁽⁵⁹⁾, $y = 1,8 \pm 0,2$.

Este modelo, aplicado a partir de dados experimentais para rios tropicais e moderadamente temperados⁽⁵⁹⁾, mostra que é necessário um tempo de residência diferenciado para que o equilíbrio proposto se estabeleça: perto de uma semana partindo-se de concentrações de fosfato na faixa de 0 a 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$, e pelo menos 16 dias partindo-se de concentrações de fosfato equivalentes à concentração de saturação⁽⁶⁷⁾.

3.2.2 - Avaliação dos Resultados Segundo o Modelo de Fox

Como os córregos avaliados são pequenos e as concentrações altas, principalmente para fósforo, pode-se inferir que o equilíbrio proposto por Fox não seja atingido. Além disso, o modelo também não é aplicável a rios que tenham altos níveis de cálcio⁽⁵⁹⁾.

Observando as figuras de 9 a 11, nota-se que o ponto Tamet (Ribeirão dos Couros a montante) e o Córrego Pindorama possuem variações semelhantes para fósforo e ferro. No ponto Ford (Ribeirão dos Couros a jusante) há uma tendência inversa entre as concentrações de ferro e fósforo.

Sob esta ótica, à medida que o corpo d'água se encorpa, temos que avaliar dois aspectos importantes, quais sejam o aporte de fósforo recebido por eles, bem como a diluição que ocorre durante o seu percurso. Esta avaliação nos permite desenvolver a idéia de que o comportamento do fósforo pode estar sendo regido pelo modelo de Fox a jusante, mas nas cabeceiras não, uma vez que não existe o tempo mínimo para o estabelecimento do equilíbrio.

A tabela 2 mostra a análise de correlação simples (anexo1) entre fósforo e todos os parâmetros avaliados, exceto o pH, reforçando estas idéias.

- Tabela 2 - Análise de Correlação Simples - Coeficientes de Correlação. A. Ribeirão dos Couros, ponto Tamet. B. Ribeirão dos Couros, ponto Ford. C. Córrego Pindorama.

A.

Variáveis em relação ao fósforo	Coeficientes de Correlação
cloreto	-0,28234
sódio	0,50224
cálcio	-0,07414
ferro	-0,09296

B.

Variáveis em relação ao fósforo	Coeficientes de Correlação
cloreto	0,25616
sódio	0,51861
cálcio	-0,48922
ferro	-0,17517

C.

Variáveis em relação ao fósforo	Coeficientes de Correlação
cloreto	-0,20000
sódio	0,28091
cálcio	0,45461
ferro	0,02381

3.3 - Estudo do Fósforo em Relação aos Parâmetros Avaliados

A análise dos componentes principais sem descarte de amostras (figura 13 - A) mostram alta correlação para os pontos Tamet e Ford em relação à componente 1 (Na, Ca e Cl) para as amostras dos períodos manhã e noite. Como não foi observada correlação com a componente 2 (P e Fe, este com correlação negativa), pode-se inferir que o fósforo não interfere significativamente nos períodos manhã e noite. Este comportamento é esperado em córregos com influência de ocupação predominantemente industrial. Por outro lado, a correlação inversa entre ferro e fósforo é indicativa de interação entre estas espécies.

Com relação à componente 3 (P e Ca, este com correlação negativa)(figura 14), é nítida a influência do fósforo no período da tarde, para o ponto Tamet, confirmando as considerações anteriores. A correlação inversa entre fósforo e cálcio também é indicativa de interação entre essas espécies.

Os resultados da análise estatística com descarte das amostras mostrou modificação nas componentes (figuras 15 e 16). A observação desses dados mostra alta correlação com relação à componente 1 (Cl e Fe) para os pontos Tamet, período da noite e, ponto Ford, período da tarde. Também há alta correlação com a componente 2 (Na e P) no ponto Tamet, período da tarde. Estas considerações também são indicativas da influência do setor industrial, principalmente à tarde, quando a produção está em pleno andamento. A componente 1 pode indicar o descarte de efluentes, já que o tratamento destes resíduos pode ser realizado por processos que utilizem cloreto férrico como reagente.

O fato da componente 2 ser formada por Na e P mostra que ambos têm comportamento semelhante, ou seja, fósforo não está sendo retirado do meio por precipitação pois a variação de sua concentração é semelhante à de um elemento conservativo, o sódio, e ambos devem vir de mesma fonte.

Quanto a componente 3 (Ca e Na), possui alta correlação para o ponto Ford, principalmente nos períodos tarde e noite, novamente indicativo da influência do setor industrial.

É interessante ressaltar que o córrego Pindorama não foi sinalizado na análise dos componentes principais. Isto mostra comportamento diferenciado deste córrego em relação ao ribeirão dos Couros, onde se localizam os pontos de coleta Tamet e Ford.

- Figura 14 - Análise dos Componentes Principais sem descarte de dados, para as componentes 1 e 3.

Legenda para os pontos:

- 1º número: número da amostra.
- 1ª letra: período de amostragem (M = manhã; T = tarde; N = noite)
* correlação negativa
- 2º número: época do ano (1 = janeiro/97; 2 = abril/97; 3 = junho/97; 4 = outubro/97; 5 = janeiro/98)
- 2ª letra: ponto de amostragem (T = Tamet; F = Ford; P = Pindorama)
- Exemplo: ponto 6N3T = amostra 6, período da noite, junho/97, ponto Tamet).

- Figura 15 - Análise dos Componentes Principais com descarte de dados, para as componentes 1 e 2.

Legenda para os pontos:

- 1º número: número da amostra.
- 1ª letra: período de amostragem (M = manhã; T = tarde; N = noite)
- 2º número: época do ano (1 = janeiro/97; 2 = abril/97; 3 = junho/97; 4 = outubro/97; 5 = janeiro/98)
- 2ª letra: ponto de amostragem (T = Tamet; F = Ford; P = Pindorama)
- Exemplo: ponto 6N3T = amostra 6, período da noite, junho/97, ponto Tamet).

- Figura 16 - Análise dos Componentes Principais com descarte de dados, para as componentes 1 e 3.

Legenda para os pontos:

- 1º número: número da amostra.
- 1ª letra: período de amostragem (M = manhã; T = tarde; N = noite)
- 2º número: época do ano (1 = janeiro/97; 2 = abril/97; 3 = junho/97; 4 = outubro/97; 5 = janeiro/98)
- 2ª letra: ponto de amostragem (T = Tamet; F = Ford; P = Pindorama)
- Exemplo: ponto 6N3T = amostra 6, período da noite, junho/97, ponto Tamet).

3.4 - Outras Considerações

A avaliação dos resultados apresentados, também pode ser realizada sob outros aspectos, ou seja, quanto a outros modelos, como por exemplo, o modelo radioconcêntrico para dispersão de poluentes atmosféricos, bem como pela variação das concentrações das espécies químicas analisadas sazonalmente.

3.4.1 - Modelo Radioconcêntrico

O modelo radioconcêntrico, apresentado por Berry e Colls⁽⁶⁸⁾, determina que a dispersão dos poluentes atmosféricos ocorre no sentido do aglomerado urbano para a periferia. Estes autores realizaram seu estudo em uma área urbana e em todo o redor da mesma, sendo que tal área era cercada por uma zona rural. Observaram que o aglomerado urbano é a fonte dos poluentes atmosféricos e, a zona periférica, a receptora desta carga. Porém, à medida que se afastavam do centro urbano, havia uma dispersão dos poluentes, ficando em concentrações cada vez menores.

Isto, portanto, idealizou o referido modelo radioconcêntrico, no qual a dispersão dos poluentes lançados se dá em direção à área periférica do centro poluidor.

Comparando este modelo com os resultados obtidos para a dispersão dos poluentes hídricos, observamos que o sistema aquático mostra-se diverso quanto à dispersão dos poluentes. Enquanto que Berry e Colls mostraram que o poluente atmosférico se concentra na região central da área urbana, diluindo-

se para a região periférica, os cursos d'água referentes a este estudo, concentram seus poluentes nas cabeceiras, diluindo-se com seu encorporamento.

Por outro lado, da mesma forma que o modelo radioconcêntrico, a concentração dos poluentes é maior perto de suas fontes. Física e geograficamente, a distribuição destas cargas poluidoras é diferenciada, enquanto que o impacto da fonte é semelhante.

3.4.2 - Variação Sazonal

A avaliação quanto à sazonalidade é importante sob o aspecto de identificar os tipos de cargas poluidoras: se pontuais ou difusas. As cargas pontuais são aquelas das quais se pode determinar as fontes, podendo-se avaliá-las também quantitativamente. Já as cargas difusas são somadas ao corpo receptor pelas chuvas, deposição seca, e outras fontes não determinadas⁽⁶⁹⁾. As figuras 17, 18 e 19 mostram o comportamento de todas as espécies avaliadas de acordo com as estações do ano.

A.

B.

C.

D.

E.

- Figura 17 – Variação das concentrações das espécies analisadas durante o período de dezembro de 1996 e janeiro de 1998 para o córrego Pindorama. A. Fósforo. B. Cloreto. C. Sódio. D. Cálcio. E. Ferro.

A.

B.

C.

D.

E.

- Figura 18 – Variação das concentrações das espécies analisadas durante o período de janeiro de 1997 e janeiro de 1998 para o ribeirão dos Couros, ponto Tamet. A. Fósforo. B. Cloreto. C. Sódio. D. Cálcio. E. Ferro.

A.

B.

C

D.

E.

- Figura 19 – Variação das concentrações das espécies analisadas durante o período de janeiro de 1997 e janeiro de 1998 para o ribeirão dos Couros, ponto Ford. A. Fósforo. B. Cloreto. C. Sódio. D. Cálcio. E. Ferro.

Pela análise das figuras, pode-se observar que, para os três pontos avaliados, ocorre um aumento da concentração de fósforo no período de abril a outubro (estiagem) quando comparado com o período de chuvas (janeiro). Para o ribeirão dos Couros, pontos Tamet e Ford, a concentração de fósforo no primeiro verão foi maior em relação ao segundo verão. Já para o córrego Pindorama, foi menor no primeiro verão em relação ao segundo verão. Isto se

deve ao fato de que as amostras foram coletadas em dezembro, para este córrego, impedindo uma comparação entre os córregos com referência a este período de coleta.

Com relação à cloreto, observa-se aumento da concentração no período da estiagem em relação aos verões, para os três pontos avaliados. No ribeirão dos Couros, ponto Tamet, e no córrego Pindorama, a concentração de cloreto foi maior no primeiro verão em relação ao segundo verão. Para o ribeirão dos Couros, ponto Ford, foi maior no segundo verão.

Para o íon sódio, as concentrações foram maiores no período da estiagem e no segundo verão para os três pontos avaliados. Este comportamento assemelha-se com aquele observado para fósforo. Como o íon sódio é considerado um elemento conservativo, nestes corpos d'água fósforo está sendo diluído no período das chuvas, concentrando-se no período da estiagem.

Considerando o íon cálcio, as concentrações permaneceram praticamente constantes no ribeirão dos Couros, pontos Tamet e Ford, com apenas dois eventos de máximos no ponto Tamet (amostra 4M – inverno e 8T – outono). Neste corpo d'água, a concentração referente ao segundo verão foi maior em relação ao primeiro. Para o córrego Pindorama, as concentrações de cálcio são maiores no período de seca. Praticamente não há variação de um verão para outro.

Para o íon ferro, as concentrações de outono e inverno se mantiveram ligeiramente maiores em relação às outras épocas do ano, para os três pontos avaliados. Para este íon, observam-se alguns eventos com máximos de concentração nos três pontos avaliados, sugerindo descargas pontuais.

Considerando o conjunto de resultados, pode-se inferir que durante a época das chuvas, além da diluição, tem-se a contribuição maciça das fontes difusas, impedindo uma avaliação mais detalhada da contribuição real de cada fonte. Já no período de seca, observa-se com maior clareza o impacto das fontes pontuais, uma vez que a deposição úmida e as chuvas não interferirão no processo da descarga^(70,71).

3.5- Discussão

Comparando-se os resultados deste estudo com o modelo de Fox⁽⁶³⁻⁶⁷⁾ (regulação de fósforo em rios), pode-se considerar que nos córregos urbanos estudados, não há interação entre ferro e fósforo, uma vez que ambos não se correlacionam, nem mesmo no ponto Ford, que está praticamente na foz do Ribeirão dos Couros.

Neste ponto, deveríamos observar uma correlação inversa entre as concentrações de ferro e fósforo, suposição cabível para a relação ferro/fósforo norteadas pelo modelo de Fox. Portanto, nos córregos avaliados, os resultados encontrados indicam não ser o ferro a espécie química reguladora da concentração de fósforo dissolvido, no período do ano estudado. Esta conclusão também encontra suporte nas observações relativas ao par sódio/fósforo. Outra observação importante é aquela relacionada ao par cálcio e fósforo, que mostra uma correlação direta quando o meio está alcalino (tabelas 8 a 10, anexo III). Neste caso, o cálcio se mostra a espécie química reguladora da concentração de fósforo.

Por outro lado, o modelo de Fox foi verificado para alguns dos maiores rios do mundo, incluindo o rio Amazonas, Sepik, Hudson, entre outros⁽⁵⁹⁾. O rio Hudson, localizado em Nova Iorque, é o que mais se assemelha com os corpos

d'água avaliados, não pela extensão ou volume de água, mas por ser um rio urbano com impacto de efluentes de aproximadamente 30%. Mesmo assim, não podemos deixar de apontar que a carga poluidora é muito diferente dos corpos d'água da Região Metropolitana de São Paulo, que são verdadeiras calhas de esgotos domésticos e efluentes industriais. Isto, sem dúvida, impede uma comparação mais detalhada, pois os rios avaliados por Fox podem ser considerados limpos em relação aos deste estudo. Também, a concentração de cálcio é alta nos córregos avaliados, sendo um fator limitante para a aplicação deste modelo.

Ao analisar o relatório anual da CETESB⁽⁷²⁾ quanto à qualidade das águas do rio Tamanduateí, o rio urbano de maior porte da Região Metropolitana de São Paulo, na bacia do qual estão todos os córregos estudados, observam-se médias de concentração de fósforo total muito menores do que os valores pontuais observados neste estudo para fósforo dissolvido. Esta discrepância pode ser avaliada quando observamos, durante este estudo, que a área drenada por um curso d'água, de certa forma, reflete a atividade antrópica da região. Como a avaliação da CETESB é realizada bimestralmente, em horário único e em pontos mais a jusante do que aqueles referentes a este estudo, pode não refletir adequadamente a carga de fósforo real que está sendo lançada no corpo d'água, já que espera-se observar elevadas cargas de P solúvel perto dos lançamentos, uma vez que o mecanismo de retirada por precipitação ainda não teve tempo ou condições químicas favoráveis de ocorrer.

Provavelmente, uma maneira mais adequada para avaliar o parâmetro fósforo, seria a amostragem composta⁽⁵⁴⁾, na qual um amostrador automático tomasse alíquotas do referido corpo d'água durante todo o dia, para que o resultado final fosse mais fiel à carga de fósforo, já que, comprovadamente, esta é diferenciada nas várias horas do dia.

Quanto ao modelo radioconcêntrico de dispersão de poluentes atmosféricos, poderíamos esperar um comportamento semelhante no ambiente aquático, somente para os contaminantes químicos conservativos, como sódio, por exemplo. Para esta espécie, considera-se o tempo de residência no meio aquoso igual ao da própria água, pois não ocorrerá hidrólise e os compostos de sódio são solúveis. À medida que o sódio entra no curso d'água, não é retirado nem por precipitação, nem por atividade biológica. Em relação ao fósforo, indicativo da presença da atividade humana, observamos comportamento não conservativo, uma vez que pode ser retirado por outras espécies químicas, por precipitação ou adsorção, bem como participar de ciclos biológicos. Portanto, o tempo de residência do fósforo neste meio é diferente daquele da própria água.

O que observamos neste trabalho, foi uma inconformidade com o modelo radioconcêntrico, no que se refere ao aumento da concentração de fósforo da montante a jusante, quando passa pelo aglomerado urbano, mas, ao contrário, observam-se concentrações menores. O aspecto de conformidade com este modelo, é a elevada concentração de fósforo perto das fontes geradoras, ou seja, para este estudo, mais próximo às cabeceiras .

3.6 - Distribuição de Fósforo na Microbacia em Estudo

Analisando todos os aspectos levantados, pode-se observar que a distribuição do fósforo no Ribeirão dos Couros, Região Metropolitana de São Paulo, é determinada por duas fontes principais, quais sejam, doméstica e industrial. A carga doméstica contribui com uma concentração média de 10,6 mgL⁻¹, sendo aumentada pelas descargas industriais em horários definidos por seu período de produção.

As descargas ocorridas nas áreas com ocupação industrial ocorrem nos períodos vespertinos, muitas vezes continuados até o início da noite (neste

estudo, as coletas denominadas noite sempre foram realizadas entre 18h00 e 18h30min), caracterizando-se por eventos de altíssimas concentrações, chegando até 50 mgL^{-1} . Desta forma, além da carga efetiva gerada pela população, vamos ter um impacto adicional, causado pelo lançamento dos efluentes industriais.

Por outro lado, sabe-se que parte deste fósforo é retirado do sistema por mecanismos de precipitação pela reação com ferro, cálcio e alumínio. Segundo Lijcklema⁽⁵⁷⁾, para haver retirada de fósforo por reação com alumínio, o meio deve apresentar-se ligeiramente alcalino, o mesmo observado para a reação de fósforo com cálcio. Sob esta ótica, o sistema em estudo deveria ser regido pelo mecanismo da reação com ferro, já que o pH médio é 6, sendo este tipo de reação o único passível de ocorrer nesta condição. Frente aos dados observados, não confirma-se esta hipótese, o que sugere outro tipo de mecanismo de retirada.

Uma hipótese provável, seria a adsorção do fósforo no material coloidal disperso no sistema aquoso. Os corpos d'água avaliados são ricos em material orgânico advindo de esgotos domésticos, o que possivelmente geraria um sistema favorável para este tipo de mecanismo de retirada⁽⁵⁷⁾.

IV. CONCLUSÃO FINAL

O ciclo natural do fósforo é modificado pelo ambiente urbano, já em sua fase inicial, uma vez que a entrada de fósforo no sistema hídrico, da ordem de μgL^{-1} , passa para mgL^{-1} (amostras do lago da nascente e a jusante, no Ribeirão dos Meninos). Como os rios urbanos da Região Metropolitana de São Paulo são extremamente poluídos por matéria orgânica dos esgotos domésticos, e material inorgânico e/ou orgânico das indústrias, gera-se no ambiente aquático uma elevada DBO e DQO, deixando o meio redutor, o que favorecerá a liberação do fósforo do sedimento, para os compostos precipitados na forma de fosfato ferroso. Como idealiza-se recuperar os rios e reservatórios pela eliminação das fontes de fósforo, pode-se sugerir um eventual problema, que é a liberação do fósforo já depositado nos sedimentos.

Em relação ao modelo de Fox para entendimento do mecanismo de regulação do fósforo em rios, conclui-se que os cursos d'água avaliados não possuem tempo de retenção suficientes para estabelecer os equilíbrios de saturação/insaturação para fósforo. Também, são ambientes muito diferentes daqueles estudados pelo referido autor, uma vez que seu modelo aplica-se a rios caudalosos, sendo comprovado nos maiores rios do mundo, e o ambiente mais próximo do nosso estudo, reporta-se ao Rio Hudson, um rio de maré de Nova Iorque, que só recebe 30% de carga de efluente urbano. Outro fator que impede a aplicação deste modelo é a alta concentração de cálcio existente nos córregos estudados⁽⁶⁶⁾.

Quanto ao modelo radioconcêntrico de dispersão de poluentes nas cidades, que em certas circunstâncias é válido para poluentes atmosféricos, o curso d'água é comparável quanto ao impacto da fonte poluidora, ou seja, as concentrações de fósforo são mais elevadas perto da fonte lançadora, como os

poluentes atmosféricos se concentram mais na região central do aglomerado urbano, sua fonte de descarga. Por outro lado, a carga poluidora de fósforo não aumenta à medida que o curso d'água segue seu trajeto ao longo da cidade, mas diminui, uma vez que tal elemento é retirado para o sedimento, e há uma diluição natural com o encorpamento do rio.

A variação sazonal de fósforo no sistema estudado, mostrou um aumento de concentração no período da estiagem (inverno), comparado com a época das chuvas (verão), delineando uma contribuição efetivamente direta, advinda da atividade antrópica doméstica e industrial. As fontes difusas, nesta região, não parecem ser significativas, uma vez que não mostram corpo no período da chuvas.

A conclusão nítida deste estudo é que o comportamento dos compostos dissolvidos de fósforo é dependente da área drenada, podendo ser utilizado como traçador para definição do tipo de atividade antrópica predominante de uma região.

Quanto ao estudo dos amostradores integrador e filtro, é necessário dar continuidade às avaliações de campo para determinar a potencialidade de seu uso em amostras ambientais, bem como determinar quais espécies químicas são possíveis de serem determinadas por esta técnica de amostragem.

V. PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho demonstrou certa carência de informações do estudo ambiental no que se refere ao impacto ambiental sofrido pelos córregos urbanos, principalmente aqueles relacionados a este estudo, na Região Metropolitana de São Paulo.

De certa forma, cabe aos centros de formação acadêmica buscar soluções e encaminhamentos para assessorar aos municípios e suas populações, quanto à problemática ambiental que assola nossos recursos hídricos, sejam eles superficiais ou de profundidade⁽⁷³⁻⁷⁶⁾.

Portanto, as perspectivas futuras deste trabalho podem ser vistas sob vários aspectos:

1. avaliar com maior rigor a fase suspensa do Ribeirão dos Couros, bem como seu sedimento, apesar das modificações existentes na região de estudo pela construção dos reservatórios de contenção de águas pluviais. Este estudo poderia delinear efetivamente o mecanismo de retirada do fósforo neste sistema e estabelecer um modelo aplicável aos demais rios urbanos da Região Metropolitana de São Paulo;
2. complementar as avaliações de campo para adequar o uso dos amostradores integrador e filtro, desenvolvidos na fase preliminar deste estudo;
3. no sentido de subsidiar os planos diretores das prefeituras da região, pode-se encaminhar projetos de levantamentos sócio-ambientais, empreendendo-se análises diversas, como qualidade da água, monitoramento biológico, levantamento geológico, análise de solo, entre outros, interrelacionando estes aspectos para melhorar a qualidade de vida das populações ribeirinhas;
4. além do exposto, o monitoramento simples da qualidade das águas dos

córregos das regiões abordadas neste estudo, já é de grande interesse no mapeamento desta região, uma vez que os municípios carecem de dados deste tipo e, também, de pessoal treinado para este fim.

VI. BIBLIOGRAFIA

- (1) Hutzinger, O. (editor), *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer-Verlag, Berlim, **1 A**, 147, **1 B**, 61 (1982)
- (2) Mumford, L., tradução de Da Silva, N. R., *A Cidade na História*, Imprensa Brasil, Editora Itatiaia (1965)
- (3) Ciba Foundation Symposia, *Phosphorus in the Environment: its chemistry and biochemistry*, Elsevier/Excerpta Medica/north-Holland, P. O. Box 211 (1978)
- (4) Wiseman, P. ,*Petrochemicals*, Ellis Horwood Limited, Chichester (1986)
- (5) Porto, R. L. (organizador), *Hidrologia Ambiental*, coleção ABRH de Recursos Hídricos, **3**, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo (1991)
- (6) Tucci, C. E. M. (organizador), *Hidrologia: Ciência e Aplicação*, Coleção ABRH de Recursos Hídricos, **4**, Editora da Universidade de São Paulo (1993)
- (7) Braile, P. M. e Cavalcanti, J. E. W. A., *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*, CETESB-Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo, Brasil (1979)
- (8) Sell, N. J., *Industrial Pollution Control - Issues and Techniques*, Van Nostrand Reinhold, New York, 2ª edição (1992)

- (9) Stocchi, E., *Industrial Chemistry*, Ellis Horwood Limited, Chichester, England, Vol. 1 (1990)
- (10) Freedman, B., *Environmental Ecology - The Impacts of Pollution and Other Stresses on Ecosystem Structure and Function*, Academic Press, Inc., San Diego, Califórnia (1989)
- (11) Bayley, R. A., Clarck, H. M., Ferris, J. P., Krause, S. e Strong, R. L., *Chemistry of the Environment*, Academic Press, New York (1978)
- (12) Holmes, G, Singh, B. R. e Theodore, L., *Handbook of Environmental Management & Technology*, A Wiley-Interscience Publication - John Wiley & Sons, Inc., New York (1993)
- (13) Manahan, S. E., *Environmental Chemistry*, Lewis Publishers, Inc., 5ª edição (1991)
- (14) O'Neill, P., *Environmental Chemistry*, Chapman & Hall, 2ª edição (1993)
- (15) Wilson, D. C., *Waste Management - Planning, Evaluation, Technologies*, Oxford Science Publications, Clarendon Press Oxford (1981)
- (16) Clesceri, L. S., Greenburg, A. F. e Eaton, A. D. (editores), *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, A. W. W. A., W. P. C. F., A. P. H. A., 18ª edição (1998)

- (17) Murphy, J. e Riley, J. P., *A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters*, Anal. Chim. Acta, **27**, 31 (1962)
- (18) Kennedy, J. F. e Weetman, D.A., *A modified spectrophotometric method for the simple rapid determination of phosphate*, Anal. Chim. Acta, **55**, 448 (1971)
- (19) Henriksen, A., *An automatic method for determining low-level concentration of phosphates in fresh and saline waters*, Analyst, **90**, 29 (1965)
- (20) Henriksen, A., *An automatic method for determining orthophosphate in sewage and highly polluted waters*, Analyst, **91**, 652 (1966)
- (21) Taguchi, S., Ito-Oka, E., Masuyama, K., Kasahara, I. e Goto, K., *Application of Organic Solvent-Soluble Membrane Filters in the Preconcentration and Determination of Trace Elements: Spectrophotometric determination of Phosphorus as Phosphomolybdenum blue*, Talanta, **32(5)**, 391 (1985)
- (22) Van Loon, J. C. (editor), *Chemical Analysis of Inorganic Constituents of Water*, CRC Press, Inc., Boca-Raton, Flórida (1985)
- (23) Müller, K. R., *Chemical Waste - Handling and Treatment*, Springer-Verlag, Berlim (1986)
- (24) Dickman, S. R. e Bray, R. H., *Colorimetric Determination of Phosphate*, Ind. and Eng. Chem., Anal. Ed., **12(11)**, 665 (1940)

- (25) Pessenda, L. C. R., *Determinação Espectrofotométrica de Baixas Concentrações de Ortofosfato em águas Naturais com Emprego de Resina de Troca Iônica em Sistema de Injeção em Fluxo*, Dissertação de Mestrado - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - USP - Piracicaba (1981)
- (26) Robards, K., Mckelvie, I. D., Benson, R. L., Worsfold, P. J., Blundell, N. J. e Casey, H., *Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters (review)*, Anal. Chim. Acta, **287**, 147 (1994)
- (27) Benson, R. L., Mckalvie, I. D. e Hart, B. T., *Determination of total phosphorus in waters and wastewaters by on-line microwave-induced digestion and flow injection analysis*, Anal. Chim. Acta, **291**, 233 (1994)
- (28) Shida, J., Takahashi, H. e Sakamoto, Y., *Determination of Trace Phosphate Ion in Water by Visual Method After Preconcentration on a Membrane Filter for Field Work*, Talanta, **41(1)**, 143 (1994)
- (29) Johnson, D. L., *Simultaneous determination of arsenate and phosphate in natural waters*, Environ. Sci. Technol., **5(5)**, 411 (1971)
- (30) Ruzicka, J. e Stewart, J. W. B., *F.I.A. Part II. Ultrafast Determination os Phosphorus in Plant Material by Continucus Flow Spectrophotometry*, Anal. Chim. Acta, **79**, 79-91 (1975)
- (31) Burns, D. T., Chimpalee, D., Chimpalee, N. e Iltipornkul, S., *Flow-injection spectrophotometric determination of phosphate using Crystal Violet*, Anal. Chim. Acta, **254**, 197 (1991)

- (32) Harvey, H. W., *The estimation of phosphate and of total phosphorus in sea waters*, J. Marine Biol. Assoc. United Kingdom, **27**, 337 (1948)
- (33) Boltz, D. F. e Mellon, M. G., *Spectrophotometric Determination of Phosphorus as Molybdiphosphoric Acid*, Anal. Chem., **20(8)**, 749 (1948)
- (34) van Schouwenburg, J. C. e Walinga, I., *The rapid determination of phosphorus in presence of arsenic, silicon and germanium*, Anal. Chim. Acta, **37**, 271 (1967)
- (35) Urasa, I. T., Mavura, W. J., Lewis, V. D. e Nam, S. H., *The speciation of iron, manganese, phosphorus and platinum in aqueous solution by using ion chromatography coupled with an element selective detector*, J. of Chromatography, **547**, 211-223 (1991)
- (36) Fogg, A. G., Soleymanloo, S. e Burns, D. T., *The spectrophotometric determination of inorganic phosphate in biological system with crystal violet*, Anal. Chim. Acta, **88**, 197 (1977)
- (37) Fresenius, W., Quentin, K. E. e Schneider, W. (editores), *Water Analysis - A practical guide to physico-chemical and microbiological water examination and quality assurance*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1988)
- (38) Williams, W. J., *Handbook of Anion Determination*, Butterworth & Co. (Publishers) Ltd. (1979)
- (39) Zagatto, E. A. G. et alii, *Manual de Análises de Plantas e Águas*

- Empregando Sistemas de Injeção em Fluxo*, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Seção de Radioquímica e Química Analítica, USP-Piracicaba-SP (1981)
- (40) Jeffery, G. H., Bassett, J., Mendham, Denney, R. C. (revisores), *Vogel - Análise Química Quantitativa*, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 5^a edição (1992)
- (41) Ruzicka, J. e Hansen, E. H., *F.I.A. Part. I. A New Concept of Fast Continuous Flow Analysis*, Anal. Chem. Acta, **78(1)**, 145 (1975)
- (42) Ruzicka, J., Hansen, E. H., Mosback, H. e Krug, F. J., *Exchange of Comments: Pumping Pressure and Reagent Consumption in Flow injection Analysis*, Anal. Chem., **49(12)**, 1858 (1977)
- (43) Jost, W., *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, Academic Press Inc., Publishers, New York (1952)
- (44) Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 4^a edição (1992)
- (45) Carignan, R., St-Pierre, S. e Gachter, R., *Use of diffusion samplers in oligotrophic lake sediments: effects of free oxygen in sampler material*, Limnol. Oceanogr., **39(2)**, 468 (1994)

- (46) Palhares, M. C. S., *Uso de Amostradores com Superfície Modificada para Coleta por Difusão de Traços de Compostos Reativos na Atmosfera*, Tese de Doutorado - IQUSP - São Paulo (1992)
- (47) Karp, K. E., *A diffusive sampler for passive monitoring of volatile organic compounds in groundwater*, *Ground Water*, **31(5)**, 735 (1993)
- (48) Schwedhelm, E., Vollmer, M. e Kersten, M., *Determination of Dissolved heavy metal gradients at the sediment-water interface by use of diffusion-controlled sampler*, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **332**, 756 (1988)
- (49) Simon, N. S., Kennedy, M.M. e Massoni, C. S., *Evaluation and use of a diffusion-controlled sampler for determining chemical and dissolved oxygen gradients at the sediment-water interface*, *Hydrobiologia*, **126**, 135 (1985)
- (50) Jorgensen, S. E. (editor), *Modelling in Environmental Chemistry*, Elsevier (1991)
- (51) Lochmuller, C. H., Dwyer, E. e Spiller, L., *Chemically-modified ion-exchange membranes as sampling devices for gas-phase ammonia*, *Anal. Lett.*, **18(A4)**, 423 (1985)
- (52) Morell, I., Giménez, E. e Estellr, M. V., *Application of principal components analysis to the study of salinization on the Castellon Plain (Spain)*, *The Science of the Total Environment*, **177**, 161 (1996)

- (53) Ydi, S. J., Lago, C. L. e Massaro, S., *Desenvolvimento e Avaliação de Amostrador por Difusão em Fase Líquida*, Livro de Resumos do 8º Encontro Nacional de Química Analítica (1997)
- (54) Keith, L. H. (editor), *Principles of Environmental Sampling*, ACS Professional Reference Book (1988)
- (55) Maker, W. A., Cullen, P. W. e Norris, R. H., *Framework for designing sampling programs*, Environ. Monit. Asses., **30(2)**, 139 (1994)
- (56) Mudroch, A. e Macknight, S. D. (editores), *Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Flórida (1991)
- (57) Lijklema, L., *Interaction of Orthophosphate with Iron (III) and Aluminium Hydroxides*, J. Am. Chem. Soc., **14(5)**, 537 (1980)
- (58) Santos, J. S., *Avaliação de Parâmetros Indicativos de Salinização em Reservatórios Hídricos do Sudoeste da Bahia*, Dissertação de Mestrado - IQUSP - São Paulo (1996)
- (59) Fox, L. E., *The Chemistry Aquatic Phosphate: Inorganic Process in Rivers*, Hydrobiologia, **253**, 1-16 (1993)
- (60) Souza, H. B. e Derisio, J. C., *Guia Técnico de Coleta e Preservação de Amostras de Água*, CETESB - São Paulo (1977)
- (61) Agudo, E. G. (coordenação), *Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água*, CETESB - São Paulo, 1ª edição (1987)

- (62) Prefeitura Municipal de São Bernardo do Campo, *Compêndio Estatístico* (1998)
- (63) Fox, L. E., Sager, S. L. e Wofsy, S. C., *The chemical of soluble phosphorus in the Amazon estuary*, *Geoch. Cosmoch. Acta*, **50**, 783 (1986)
- (64) Fox, L. E., *The solubility of colloidal ferric hydroxide and its relevance to iron concentrations in river water*, *Geoch. Cosmoch. Acta*, **52**, 771 (1988)
- (65) Fox, L.E., *A model for inorganic control of phosphate concentrations in river waters*, *Geoch. Cosmoch. Acta*, **53**, 417 (1989)
- (66) Fox, L. E., *Geochemistry of dissolved phosphate in the Sepik River and Estuary, Papua, New Guinea*, *Geoch. Cosmoch. Acta*, **54**, 1019 (1990)
- (67) Fox, L. E., *Phosphorus chemistry in the tidal Hudson River*, *Geoch. Cosmoch. Acta*, **55**, 1529 (1991)
- (68) Berry, D. D. e Colls, J. J., *Atmospheric Carbon Dioxide and Sulphur Dioxide on an Urban/Rural Transect-II. Measurements Along the Transect*, *Atmospheric Environ.*, **24A(10)**, 2689 (1990)
- (69) Aranha, C. H. (coordenador), *Avaliação da Poluição por Fontes Difusas Afluente ao Reservatório Guarapiranga - Relatório Síntese*, PRIME Engenharia, Secretaria de Estado do Meio Ambiente-SMA, São Paulo (1998)
- (70) Hall, M. J., *Urban Hidrology*, Elsevier, London (1984)

- (71) *Urban Precipitation Chemistry: a Review and Synthesis*, *Atm. Environ.*, **25B(1)**, 1-15 (1991)
- (72) CETESB, *Relatório Anual de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo* (1997)
- (73) Abreu, R. M., *Estratégia para despoluir as águas da Billings*, *Ambiente*, **4(1)**, 36 (1990)
- (74) Faster, S. e Hirata, R.; tradução de Hirata, R., Yoshinaga, S., Hassuda, S. e Iritani, M., *Determinação de Riscos de Contaminação das Águas Subterrâneas - Uma metodologia embasada em dados existentes*, Instituto Geológico, São Paulo (1993)
- (75) Silva, I. S., *Distribuição Vertical e Fracionamento Químico de Fósforo em Sedimentos do Rio Tietê (Região de Pirapora do Bom Jesus, São Paulo)*, Dissertação de Mestrado - IGUSP - São Paulo (1996)
- (76) Valle, M. A., *Diagnóstico da Relação Indústria e Meio Ambiente no Município de Santo André/SP, com Ênfase nos Recursos Hídricos*, Dissertação de Mestrado - IGUSP - São Paulo (1997)
- (77) Atwood, D. e Florence, A. T., *Surfactant Systems - Their Chemistry, Pharmacy and Biology*, Chapman and Hall, London (1983)
- (78) Damaskin, B. e Petri, O., *Fundamentos da electro-química teórica*, Editora Mir, Moscou (1985)

- (79) IUPAC - *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Blackwell Scientific, Oxford, 2ª edição (1993)
- (80) Marquez, K. S. G., *Caracterização dos Componentes Iônicos Solúveis do Aerossol Atmosférico da Serra do Navio - Amapá*, Dissertação de Mestrado - IQUSP - São Paulo (1995)
- (81) Meites, L. (editor), *Handbook of Analytical Chemistry*, McGraw Hill, New York (1963)
- (82) Rudolph, M., *A fast implicit finite difference algorithm for the digital simulation of electrochemical processes*, J. Electroanal. Chem., **314**, 13 (1991)
- (83) Rudolph, M., Reddy, D. P. e Felberg, S. W., *A simulator for Cyclic Voltammetric Responses*, Anal. Chem., **66(10)**, 589A (1994)

ANEXO I

ESTUDO ESTATÍSTICO - REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA

**Relatório Técnico Estatístico da Regressão Linear Múltipla no Estudo
do comportamento do Fósforo em cursos d'água**

Pesquisadora: Msc. Simone Jaconetti Ydi.

Estatístico: Msc. Edwin Marcos Ortega, doutorando do IME-USP, sob orientação do Prof. Dr. Heleno Bolfarine.

Objetivo:

Estudar o efeito do Cloro, Sódio, Cálcio e Ferro na concentração de Fósforo em cursos d'água, drenos de áreas com diferentes tipos de ocupação de solo urbano (Ribeirão dos Couros, ponto Tamet, divisa dos municípios de São Bernardo do Campo e Diadema, Ribeirão dos Couros, ponto Ford, em São Bernardo do Campo e Córrego Pindorama, em São Bernardo do Campo).

VARIÁVEIS ENVOLVIDAS NA PESQUISA

Variável resposta

⇒ Concentração de **FÓSFORO** total dissolvido (Y)

Variáveis explicativas ou regressoras

⇒ **CLORO** (x1)

⇒ **SÓDIO** (x2)

⇒ **CÁLCIO** (x3)

⇒ **FERRO** (x4)

Variáveis classificadoras ou de agrupamento

- ⇒ Tamet
- ⇒ Ford
- ⇒ Pindorama

Roteiro da Análise Estatística

A análise estatística será feita independentemente para cada tipo de ocupação de solo urbano, considerando 5 etapas.

- ➔ Estudo da análise de correlação simples.
- ➔ Estimação do Modelo de Regressão Linear Múltipla considerando todas as variáveis da pesquisa (Modelo saturado).
- ➔ Seleção de variáveis que realmente são significativas para o modelo usando o Método de Stepwise.
- ➔ Análise de Resíduos e Diagnóstico do modelo proposto.
- ➔ Finalmente apresentação final do Modelo escolhido.

1. Ribeirão dos Couros, ponto Tamet, divisa dos municípios de São Bernardo do Campo e Diadema

Apresentamos a tabela de dados a serem analisados:

OBS	FOSFORO	CLORO	SODIO	CALCIO	FERRO
1	7.00	169.9	109.4	32.70	0.204
2	5.10	108.1	47.9	28.80	0.502
3	25.43	177.8	111.6	36.70	2.670
4	36.68	216.2	73.5	31.30	3.490
5	4.45	108.1	69.4	32.60	0.368
6	2.37	154.4	23.8	24.60	0.547
7	3.94	169.9	64.1	34.50	0.340
8	11.08	150.7	70.2	31.49	1.142
9	48.00	177.9	101.2	31.49	1.204
10	45.21	0.0	94.2	32.55	0.942
11	10.02	119.8	60.1	30.88	3.680
12	8.11	177.9	95.5	31.31	1.096
13	10.76	177.9	93.6	37.89	3.264
14	11.89	58.0	64.9	31.11	1.247
15	27.52	116.1	96.4	67.00	1.445
16	13.62	181.6	80.6	26.73	0.951
17	42.28	54.3	97.1	29.53	1.084
18	51.71	116.1	93.0	29.52	1.071
19	13.12	181.6	101.4	51.90	0.843
20	37.61	0.0	95.8	31.04	1.371
21	11.19	610.2	90.2	35.66	241.000
22	7.20	548.5	83.9	32.75	1.186
23	33.22	181.6	103.3	29.47	1.278
24	53.88	239.6	158.4	32.74	0.973
25	6.89	150.7	95.1	33.45	0.616
26	32.95	0.0	114.0	30.78	0.895
27	58.10	0.0	105.3	35.10	2.061
28	5.05	336.0	116.6	38.96	8.930
29	51.43	116.1	91.6	32.49	1.247
30	39.08	116.1	85.8	30.19	0.476
31	8.60	150.7	95.7	28.66	0.424
32	18.91	177.9	101.6	28.10	0.668
33	13.38	177.9	92.20	28.44	0.709
34	2.85	88.9	44.53	41.51	0.307
35	8.85	54.3	92.20	39.99	7.520
36	17.99	116.1	66.30	40.06	1.027
37	3.83	119.8	61.50	37.67	0.491
38	14.95	116.1	79.00	35.80	0.476
39	4.22	119.8	59.30	37.90	0.352
40	47.10	116.1	76.90	37.18	0.456
41	7.64	177.9	72.80	34.87	0.554

Estatísticas simples.

Simple Statistics						
Variable	N	Mean	Std Dev	Sum	Minimum	Maximum
FOSFORO	41	21.0539	17.5092	863.2100	2.3700	58.1000
CLORO	41	154.4049	118.4119	6331	0	610.2000
SODIO	41	86.0959	23.3456	3530	23.8000	158.4000
CALCIO	41	34.2783	7.1461	1405	24.6000	67.0000
FERRO	41	7.2953	37.4528	299.1070	0.2040	241.0000

Análise de Correlação Simples.

Correlation Analysis					
Pearson Correlation Coefficients / Prob > R under Ho: Rho=0 / N = 41					
	FOSFORO	CLORO	SODIO	CALCIO	FERRO
FOSFORO	1.00000 0.0	-0.28234 0.0737	0.50224 0.0008	-0.07414 0.6450	-0.09296 0.5632
CLORO	-0.28234 0.0737	1.00000 0.0	0.11747 0.4645	0.01009 0.9501	0.62182 0.0001
SODIO	0.50224 0.0008	0.11747 0.4645	1.00000 0.0	0.09607 0.5502	0.03891 0.8092
CALCIO	-0.07414 0.6450	0.01009 0.9501	0.09607 0.5502	1.00000 0.0	0.03889 0.8092
FERRO	-0.09296 0.5632	0.62182 0.0001	0.03891 0.8092	0.03889 0.8092	1.00000 0.0

Observamos que a correlação simples entre a variável Fósforo e as variáveis Cloro e Sódio são relativamente altas quando comparadas com as variáveis Cálcio e Ferro. Isto nos dá indícios que existe algum tipo de relação entre a variável Fósforo e as variáveis Cloro e Sódio. Um fato importante é notar que a correlação entre as variáveis Ferro e Cloro é significativamente alta, a qual estaria indicando que, aparentemente, as duas variáveis medem a mesma coisa (Problema de Multicolinearidade).

A seguir ajustamos um modelo de Regressão Linear Múltipla considerando todas as variáveis envolvidas no estudo.

O modelo estatístico proposto

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \varepsilon$$

forneceu os seguintes resultados:

Dependent Variable: FOSFORO					
Analysis of Variance					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	4	4952.42121	1238.10530	6.097	0.0007
Error	36	7310.43076	203.06752		
C Total	40	12262.85198			
Root MSE	14.25018	R-square	0.4039		
Dep Mean	21.05390	Adj R-sq	0.3376		
C.V.	67.68425				
Parameter Estimates					
Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T
INTERCEP	1	5.525165	13.51433626	0.409	0.6851
CLORO	1	-0.067199	0.02448172	-2.745	0.0094
SODIO	1	0.421053	0.09774582	4.308	0.0001
CALCIO	1	-0.319033	0.31710001	-1.006	0.3211
FERRO	1	0.080805	0.07697258	1.050	0.3008

Da tabela da análise de variância percebe-se um bom ajuste do modelo a um nível de significância do 95%. No entanto, as variáveis Cloro e Sódio são variáveis significativas para o modelo, a um nível de significância do 95 %, o que já era esperado (ver tabela das correlações simples). Também percebe-se que o coeficiente de correlação múltipla ajustado (R^2) é razoavelmente alto.

Na continuidade, apresentamos o resultado do Método Stepwise (seleção de variáveis) para ter certeza de quais variáveis realmente são significativos para o modelo, o resultado foi o seguinte:

Stepwise Procedure for Dependent Variable FOSFORO								
Summary of Stepwise Procedure for Dependent Variable FOSFORO								
Step	Variable Entered	Removed	Number In	Partial R**2	Model R**2	C(p)	F	Prob>F
1	SODIO		1	0.2522	0.2522	8.1556	13.1559	0.0008
2	CLORO		2	0.1181	0.3704	3.0212	7.1304	0.011

Podemos perceber claramente, que as variáveis Sódio e Cloro foram escolhidas pelo método Stepwise como as mais significativas para o modelo a um nível de 95% de confiança.

A seguir ajustamos o modelo usando somente as variáveis Sódio e Cloro. O modelo a ser estimado

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \varepsilon$$

forneceu o seguinte resultado:

Dependent Variable: FOSFORO					
Analysis of Variance					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	2	4541.97771	2270.98885	11.177	0.0002
Error	38	7720.87427	203.16090		
C Total	40	12262.85198			
Root MSE	14.25415	R-square	0.3704		
Dep Mean	21.05390	Adj R-sq	0.3372		
C.V.	67.70314				
Parameter Estimates					
Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T
INTERCEP	1	-6.099526	8.82865935	-0.691	0.4938
COLORO	1	-0.051179	0.01916608	-2.670	0.0111
SODIO	1	0.407171	0.09721296	4.188	0.0002

Da tabela da Análise de Variância percebe-se um bom ajuste do modelo a um nível de significância do 95%. As variáveis Cloro e Sódio são significativas para o modelo a um nível de significância do 95 %. Isto indica que as variáveis Cloro e Sódio são as que mais influenciaram no comportamento do Fósforo. Também percebe-se que o coeficiente de correlação múltipla ajustado (R^2) não muda com respeito ao modelo saturado.

A seguir apresentamos a Análise de Resíduos e Diagnóstico do último modelo. Para isto apresentamos as estatísticas:

Obs	Dep Var FOSFORO	Predict Value	Std Err Predict	Residual	Std Err Residual	Student Residual
1	7.0000	29.7496	3.165	-22.7496	13.898	-1.637
2	5.1000	7.8715	4.331	-2.7715	13.580	-0.204
3	25.4300	30.2411	3.323	-4.8111	13.861	-0.347
4	36.6800	12.7626	2.863	23.9174	13.964	1.713
5	4.4500	16.6257	2.835	-12.1757	13.969	-0.872
6	2.3700	-4.3109	6.452	6.6809	12.710	0.526
7	3.9400	11.3048	3.125	-7.3648	13.907	-0.530
8	11.0800	14.7712	2.706	-3.6912	13.995	-0.264
9	48.0000	26.0014	2.676	21.9986	14.001	1.571
10	45.2100	32.2560	3.858	12.9540	13.722	0.944
11	10.0200	12.2402	3.375	-2.2202	13.849	-0.160
12	8.1100	23.6805	2.428	-15.5705	14.046	-1.109
13	10.7600	22.9069	2.369	-12.1469	14.056	-0.864
14	11.8900	17.3575	3.424	-5.4675	13.837	-0.395
15	27.5200	27.2099	2.583	0.3101	14.018	0.022
16	13.6200	17.4243	2.362	-3.8043	14.057	-0.271
17	42.2800	30.6577	3.204	11.6223	13.889	0.837
18	51.7100	25.8255	2.462	25.8845	14.040	1.844
19	13.1200	25.8935	2.694	-12.7735	13.997	-0.913
20	37.6100	32.9074	3.906	4.7026	13.708	0.343
21	11.1900	-0.6021	8.978	11.7921	11.071	1.065
22	7.2000	-0.00957	7.901	7.2096	11.864	0.608
23	33.2200	26.6671	2.796	6.5529	13.977	0.469
24	53.8800	46.1338	7.371	7.7462	12.200	0.635
25	6.8900	24.9097	2.396	-18.0197	14.051	-1.282
26	32.9500	40.3179	4.791	-7.3679	13.425	-0.549
27	58.1000	36.7756	4.301	21.3244	13.590	1.569
28	5.0500	24.1804	4.841	-19.1304	13.407	-1.427
29	51.4300	25.2554	2.423	26.1746	14.047	1.863
30	39.0800	22.8938	2.343	16.1862	14.060	1.151
31	8.6000	25.1540	2.418	-16.5540	14.048	-1.178
32	18.9100	26.1643	2.696	-7.2543	13.997	-0.518
33	13.3800	22.3369	2.334	-8.9569	14.062	-0.637
34	2.8500	7.4820	4.655	-4.6320	13.473	-0.344
35	8.8500	28.6626	3.042	-19.8126	13.926	-1.423
36	17.9900	14.9540	2.978	3.0360	13.940	0.218
37	3.8300	12.8102	3.277	-8.9802	13.872	-0.647
38	14.9500	20.1251	2.419	-5.1751	14.047	-0.368
39	4.2200	11.9145	3.431	-7.6945	13.835	-0.556
40	47.1000	19.2700	2.478	27.8300	14.037	1.983
41	7.6400	14.4378	2.639	-6.7978	14.008	-0.485

Obs	Cook's					D
	-2	-1	0	1	2	
1		***				0.046
2						0.001
3						0.002
4				***		0.041
5		*				0.010
6				*		0.024
7		*				0.005
8						0.001
9				***		0.030
10				*		0.023
11						0.001
12		**				0.012
13		*				0.007
14						0.003
15						0.000
16						0.001
17				*		0.012
18				***		0.035
19		*				0.010
20						0.003
21				**		0.249
22				*		0.055
23						0.003
24				*		0.049
25		*				0.016
26		*				0.013
27				***		0.052
28		**				0.089
29				***		0.034
30				**		0.012
31		**				0.014
32		*				0.003
33		*				0.004
34						0.005
35		**				0.032
36						0.001
37		*				0.008
38						0.001
39		*				0.006
40				***		0.041
41						0.003
Sum of Residuals						0
Sum of Squared Residuals						7720.8743
Predicted Resid SS (Press)						8821.5127

A coluna denominada STUDENT RESIDUAL, lista os valores dos resíduos estudentizados. Eles são calculados dividindo-se os valores da coluna RESIDUAL pela coluna STD ERR RESIDUAL. Olhando a coluna dos resíduos estudentizados podemos perceber que não existe prováveis outliers (Observações influentes), pois prováveis outliers são considerados quando o resíduo estudentizado é maior que 3 em valor absoluto. Entretanto, o gráfico acima, rotulado -2 -1 0 1 2 é um gráfico simples dos resíduos estudentizados. Cada asterisco corresponde a metade de uma unidade. Observações com quatro ou cinco asteriscos tem resíduo padronizado entre 2 e 3 e estão na

região suspeita. Neste caso observamos que não temos nenhuma observação suspeita como influente ou outlier.

Por outro lado o modelo de Regressão Linear Múltipla, tem alguns supostos importantes que verificaremos, usando os seguintes gráficos:

Observando o gráfico, nota-se que não há nenhuma tendência na distribuição dos pontos. Além disso, a forma aleatória dos dados garantem os supostos de homogeneidade e normalidade do modelo.

Deste modo, o modelo final proposto estimado é:

$$\hat{Y} = -6.099526 - 0.051179x_1 + 0.407171x_2$$

2. Ribeirão dos Couros, ponto Ford, em São Bernardo do Campo

Apresentamos a tabela de dados a serem analisados:

OBS	FOSFORO	CLORO	SODIO	CALCIO	FERRO
1	1.76	88.9	56.6	31.40	0.217
2	10.61	54.3	88.8	29.30	0.355
3	9.26	116.1	52.8	31.50	0.286
4	8.79	54.3	111.7	31.80	0.394
5	0.51	119.6	104.5	32.50	0.608
6	6.01	216.2	70.9	33.80	2.980
7	21.29	216.2	118.2	33.10	2.350
8	7.31	108.1	75.0	31.50	1.010
9	0.47	270.4	120.1	36.67	36.730
10	14.88	54.3	111.7	35.45	0.982
11	18.22	177.9	117.5	37.06	0.988
12	7.62	150.7	89.0	33.75	0.834
13	13.87	177.9	129.0	33.71	0.670
14	14.13	116.1	121.9	36.53	1.010
15	7.36	150.7	96.9	38.98	1.241
16	9.25	177.9	115.1	31.92	0.861
17	1.56	150.7	115.0	36.63	0.645
18	16.74	116.1	117.0	37.28	0.895
19	8.93	116.1	117.8	44.18	0.858
20	8.87	150.7	92.5	34.61	0.636
21	16.13	301.4	137.9	31.83	0.621
22	15.49	177.9	144.8	28.84	0.661
23	7.46	119.8	88.4	30.77	1.522
24	11.50	208.7	116.8	33.69	0.846
25	16.06	301.4	128.4	32.48	0.874
26	2.53	54.3	69.7	39.18	0.303
27	7.38	239.6	110.1	54.10	0.163
28	6.98	116.1	109.6	37.27	0.649
29	5.94	119.8	64.4	33.32	0.489
30	8.35	177.9	110.1	33.09	0.519
31	18.99	363.2	116.2	30.39	0.508
32	6.27	181.6	108.0	36.26	0.423
33	6.49	301.4	134.7	31.35	0.367
34	5.78	181.6	114.1	50.80	0.245
35	1.75	58.0	54.0	55.20	0.158
36	4.82	116.1	101.7	45.05	0.394
37	5.41	116.1	103.0	44.14	0.485
38	2.34	181.6	79.1	43.46	0.199
39	5.11	177.9	108.6	51.40	0.305
40	3.85	177.9	108.5	63.70	1.180
41	0.68	88.9	67.7	65.00	0.155
42	0.83	239.6	96.2	78.30	0.125
43	2.21	239.6	103.5	73.30	0.101

Estatísticas simples.

Simple Statistics						
Variable	N	Mean	Std Dev	Sum	Minimum	Maximum
FOSFORO	43	8.1347	5.5739	349.7900	0.4700	21.2900
COLORO	43	163.3395	74.1490	7024	54.3000	363.2000
SODIO	43	102.2674	22.9119	4398	52.8000	144.8000
CALCIO	43	39.8742	11.9049	1715	28.8400	78.3000
FERRO	43	1.5312	5.5238	65.8420	0.1010	36.7300

Análise de Correlação Simples.

Correlation Analysis					
Pearson Correlation Coefficients / Prob > R under Ho: Rho=0 / N = 43					
	FOSFORO	COLORO	SODIO	CALCIO	FERRO
FOSFORO	1.00000 0.0	0.25616 0.0973	0.51861 0.0004	-0.48922 0.0009	-0.17517 0.2612
COLORO	0.25616 0.0973	1.00000 0.0	0.51696 0.0004	0.04898 0.7551	0.23469 0.1298
SODIO	0.51861 0.0004	0.51696 0.0004	1.00000 0.0	-0.15292 0.3276	0.13038 0.4047
CALCIO	-0.48922 0.0009	0.04898 0.7551	-0.15292 0.3276	1.00000 0.0	-0.07516 0.6319
FERRO	-0.17517 0.2612	0.23469 0.1298	0.13038 0.4047	-0.07516 0.6319	1.00000 0.0

Observamos que a correlação simples entre a variável Fósforo e as variáveis Sódio e Cálcio são relativamente altas em relação as variáveis Cloro e Ferro. Isto mostra indícios que existe algum tipo de relação entre a variável Fósforo e as variáveis Cálcio e Sódio. Um fato importante é notar que a correlação entre as variáveis Cloro e Sódio é significativamente alta, a qual estaria indicando que, aparentemente, as duas variáveis medem a mesma coisa (Problema de Multicolinearidade).

A seguir ajustamos um modelo de Regressão Linear Múltipla considerando todas as variáveis envolvidas no estudo. O modelo estatístico proposto

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_4x_4 + \varepsilon$$

mostra os seguintes resultados:

Dependent Variable: FOSFORO					
Analysis of Variance					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	4	684.79765	171.19941	10.492	0.0001
Error	38	620.06562	16.31752		
C Total	42	1304.86327			
Root MSE	4.03949	R-square	0.5248		
Dep Mean	8.13465	Adj R-sq	0.4748		
C.V.	49.65787				
Parameter Estimates					
Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T
INTERCEP	1	4.998480	3.84798695	1.299	0.2018
CLORO	1	0.009787	0.01015758	0.964	0.3414
SODIO	1	0.102265	0.03249566	3.147	0.0032
CALCIO	1	-0.212308	0.05361092	-3.945	0.0003
FERRO	1	-0.297282	0.11655184	-2.551	0.0149

Da tabela da análise de variância percebe-se um bom ajuste do modelo a um nível de significância do 95%. No entanto, as variáveis Sódio, Cálcio e Ferro são variáveis significativas para o modelo a um nível de significância do 95 %, o que era esperado (ver tabela das correlações simples). Também percebe-se que o coeficiente de correlação múltipla ajustado (R^2) é razoavelmente alto.

Continuando, apresentamos o resultado do Método Stepwise (seleção de variáveis) para ter certeza de quais variáveis realmente são significativas para o modelo. O resultado foi o seguinte:

Summary of Stepwise Procedure for Dependent Variable FOSFORO								
Step	Variable Entered	Removed	Number In	Partial R**2	Model R**2	C(p)	F	Prob>F
1	SODIO		1	0.2690	0.2690	19.4595	15.0841	0.0004
2	CALCIO		2	0.1721	0.4410	7.7009	12.3117	0.0011
3	FERRO		3	0.0722	0.5132	3.9284	5.7831	0.021

Podemos perceber claramente, que as variáveis Sódio, Cálcio e Ferro foram escolhidas pelo método Stepwise como as mais significativas para o modelo a um nível de 95% de confiança.

A seguir ajustamos o modelo usando somente as variáveis Sódio, Cálcio e Ferro. O modelo a ser estimado nesta etapa

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_2 + \beta_2 x_3 + \beta_3 x_4 + \varepsilon$$

forneceu os seguintes resultados:

Dependent Variable: FOSFORO					
Analysis of Variance					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	669.64850	223.21617	13.705	0.0001
Error	39	635.21477	16.28756		
C Total	42	1304.86327			
Root MSE	4.03578	R-square	0.5132		
Dep Mean	8.13465	Adj R-sq	0.4757		
C.V.	49.61227				
Parameter Estimates					
Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T
INTERCEP	1	4.548888	3.81608386	1.192	0.2405
SODIO	1	0.118587	0.02770540	4.280	0.0001
CALCIO	1	-0.203702	0.05301580	-3.842	0.0004
FERRO	1	-0.273881	0.11388867	-2.405	0.0210

Da tabela da análise de variância percebe-se um bom ajuste do modelo a um nível de significância do 95%. As variáveis Sódio, Cálcio e Ferro são significativas para o modelo a um nível de significância do 95 %. Isto indica que as variáveis Sódio, Cálcio e Ferro são as que mais influenciaram no comportamento do Fósforo. Também percebe-se que o coeficiente de correlação múltipla ajustado (R^2) não muda com respeito ao modelo saturado.

A seguir apresentamos a Análise de Resíduos e diagnóstico do último modelo. Para isto apresentamos as estatísticas:

Obs	Dep Var FOSFORO	Predict Value	Std Err Predict	Residual	Std Err Residual	Student Residual
1	1.7600	4.8052	1.527	-3.0452	3.736	-0.815
2	10.6100	9.0137	0.952	1.5963	3.922	0.407
3	9.2600	4.3153	1.616	4.9447	3.698	1.337
4	8.7900	11.2094	0.793	-2.4194	3.957	-0.611
5	0.5100	10.1544	0.739	-9.6444	3.968	-2.431
6	6.0100	5.2554	1.172	0.7546	3.862	0.195
7	21.2900	11.1797	0.807	10.1103	3.954	2.557
8	7.3100	6.7497	1.113	0.5603	3.879	0.144
9	0.4700	1.2618	4.018	-0.7918	0.380	-2.081
10	14.8800	10.3049	0.703	4.5751	3.974	1.151
11	18.2200	10.6631	0.756	7.5569	3.964	1.906
12	7.6200	7.9998	0.810	-0.3798	3.954	-0.096
13	13.8700	12.7963	0.997	1.0737	3.911	0.275
14	14.1300	11.2868	0.831	2.8432	3.949	0.720
15	7.3600	7.7598	0.637	-0.3998	3.985	-0.100
16	9.2500	11.4603	0.810	-2.2103	3.954	-0.559
17	1.5600	10.5481	0.732	-8.9881	3.969	-2.265
18	16.7400	10.5844	0.749	6.1556	3.966	1.552
19	8.9300	9.2839	0.810	-0.3539	3.954	-0.090
20	8.8700	8.2939	0.747	0.5761	3.966	0.145
21	16.1300	14.2481	1.206	1.8819	3.851	0.489
22	15.4900	15.6645	1.398	-0.1745	3.786	-0.046
23	7.4600	8.3472	0.902	-0.8872	3.934	-0.226
24	11.5000	11.3054	0.792	0.1946	3.957	0.049
25	16.0600	12.9198	0.998	3.1402	3.910	0.803
26	2.5300	4.7504	1.093	-2.2204	3.885	-0.572
27	7.3800	6.5404	1.030	0.8396	3.902	0.215
28	6.9800	9.7763	0.669	-2.7963	3.980	-0.703
29	5.9400	5.2646	1.302	0.6754	3.820	0.177
30	8.3500	10.7227	0.746	-2.3727	3.966	-0.598
31	18.9900	11.9991	0.869	6.9909	3.941	1.774
32	6.2700	9.8542	0.675	-3.5842	3.979	-0.901
33	6.4900	14.0360	1.151	-7.5460	3.868	-1.951
34	5.7800	7.6645	0.949	-1.8845	3.923	-0.480
35	1.7500	-0.3351	1.572	2.0851	3.717	0.561
36	4.8200	7.3245	0.682	-2.5045	3.978	-0.630
37	5.4100	7.6391	0.666	-2.2291	3.980	-0.560
38	2.3400	5.0217	0.888	-2.6817	3.937	-0.681
39	5.1100	6.8736	0.911	-1.7636	3.932	-0.449
40	3.8500	4.1166	1.437	-0.2666	3.771	-0.071
41	0.6800	-0.7059	1.633	1.3859	3.691	0.375
42	0.8300	-0.0272	2.107	0.8572	3.442	0.249
43	2.2100	1.8636	1.880	0.3464	3.571	0.097

Obs	Cook's					D
	-2	-1	0	1	2	
1		*				0.028
2						0.002
3				**		0.085
4		*				0.004
5		****				0.051
6						0.001
7				*****		0.068
8						0.000
9		****				120.796
10				**		0.010
11				***		0.033
12						0.000
13						0.001
14				*		0.006
15						0.000
16		*				0.003
17		****				0.044
18				***		0.022
19						0.000
20						0.000
21						0.006
22						0.000
23						0.001
24						0.000
25				*		0.011
26		*				0.006
27						0.001
28		*				0.003
29						0.001
30		*				0.003
31				***		0.038
32		*				0.006
33		***				0.084
34						0.003
35				*		0.014
36		*				0.003
37		*				0.002
38		*				0.006
39						0.003
40						0.000
41						0.007
42						0.006
43						0.001

Sum of Residuals 0
Sum of Squared Residuals 635.2148
Predicted Resid SS (Press) 8645.7224

Olhando a coluna dos resíduos estudentizados podemos perceber que existem prováveis outliers (Observações influentes), pois prováveis outliers são considerados quando o resíduo estudentizado é maior que 3 em valor absoluto. Por outro lado o gráfico acima, rotulado -2 -1 0 1 2 é um gráfico simples dos resíduos estudentizados. Cada asterisco corresponde a metade de uma unidade. Observações com quatro ou cinco asteriscos tem resíduo padronizado

entre 2 e 3 e estão na região suspeita. Neste caso observamos que as observações 5, 7, 9 e 17 são possíveis pontos influentes ou outliers.

A seguir ajustamos o modelo sem considerar as observações 5, 7, 9 e 11. O resultado do modelo ajustado foi o seguinte:

Dependent Variable: FOSFORO					
Analysis of Variance					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	625.41417	208.47139	21.190	0.0001
Error	35	344.33307	9.83809		
C Total	38	969.74724			
Root MSE	3.13657	R-square	0.6449		
Dep Mean	8.35795	Adj R-sq	0.6145		
C.V.	37.52802				
Parameter Estimates					
Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T
INTERCEP	1	3.743695	3.23041176	1.159	0.2543
SODIO	1	0.118023	0.02171716	5.435	0.0001
CALCIO	1	-0.194824	0.04392272	-4.436	0.0001
FERRO	1	0.860912	1.03869333	0.829	0.4128

Da tabela da análise de variância percebe-se um bom ajuste do modelo a um nível de significância do 95%. As variáveis Sódio e Cálcio são significativas para o modelo a um nível de significância do 95 %. Isto indica que as variáveis Sódio e Cálcio são as que mais influenciaram no comportamento do Fósforo. Também percebe-se que o coeficiente de correlação múltipla ajustado (R^2) aumenta em relação aos anteriores modelos.

A seguir apresentamos a Análise de Resíduos e diagnóstico do último modelo proposto. Para isto apresentamos as seguintes estatísticas:

Obs	Dep Var FOSFORO	Predict Value	Std Err Predict	Residual	Std Err Residual	Student Residual
1	1.7600	4.4932	1.325	-2.7332	2.843	-0.961
2	10.6100	8.8215	0.666	1.7885	3.008	0.595
3	9.2600	4.0846	1.359	5.1754	2.827	1.831
4	8.7900	11.0707	0.753	-2.2807	3.045	-0.749
5	6.0100	8.0920	2.491	-2.0820	1.906	-1.092
6	7.3100	7.3280	0.908	-0.0180	3.002	-0.006
7	14.8800	10.8658	0.638	4.0142	3.071	1.307
8	18.2200	11.2419	0.689	6.9781	3.060	2.280
9	7.6200	8.3905	0.652	-0.7705	3.068	-0.251
10	13.8700	12.9780	0.812	0.8920	3.030	0.294
11	14.1300	11.8834	0.749	2.2466	3.046	0.738
12	7.3600	8.6543	0.783	-1.2943	3.037	-0.426
13	9.2500	11.8507	0.670	-2.6007	3.064	-0.849
14	16.7400	11.0599	0.647	5.6801	3.069	1.851
15	8.9300	9.7782	0.704	-0.8482	3.057	-0.277
16	8.8700	8.4655	0.605	0.4045	3.078	0.131
17	16.1300	14.3525	0.985	1.7775	2.978	0.597
18	15.4900	15.7838	1.136	-0.2938	2.924	-0.100
19	7.4600	9.4925	1.049	-2.0325	2.956	-0.688
20	11.5000	11.6935	0.657	-0.1935	3.067	-0.063
21	16.0600	13.3225	0.821	2.7375	3.027	0.904
22	2.5300	4.5976	0.933	-2.0676	2.995	-0.690
23	7.3800	6.3384	0.862	1.0416	3.016	0.345
24	6.9800	9.9767	0.548	-2.9967	3.088	-0.970
25	5.9400	5.2739	1.052	0.6661	2.955	0.225
26	8.3500	10.7382	0.654	-2.3882	3.068	-0.779
27	18.9900	11.9747	0.765	7.0153	3.042	2.306
28	6.2700	9.7901	0.623	-3.5201	3.074	-1.145
29	6.4900	13.8497	1.020	-7.3597	2.966	-2.481
30	5.7800	7.5240	0.793	-1.7440	3.035	-0.575
31	1.7500	-0.5013	1.261	2.2513	2.872	0.784
32	4.8200	7.3091	0.576	-2.4891	3.083	-0.807
33	5.4100	7.7181	0.543	-2.3081	3.089	-0.747
34	2.3400	4.7836	0.813	-2.4436	3.029	-0.807
35	5.1100	6.8097	0.742	-1.6997	3.048	-0.558
36	3.8500	5.1548	1.426	-1.3048	2.794	-0.467
37	0.6800	-0.7962	1.282	1.4762	2.863	0.516
38	0.8300	-0.0495	1.641	0.8795	2.673	0.329
39	2.2100	1.7655	1.466	0.4445	2.773	0.160

Obs	Cook's					D
	-2	-1	0	1	2	
1		*				0.050
2			*			0.008
3				***		0.193
4		*				0.009
5		**				0.509
6						0.000
7				**		0.018
8				****		0.066
9						0.001
10						0.002
11				*		0.008
12						0.003
13		*				0.009
14				***		0.038
15						0.001
16						0.000
17				*		0.010
18						0.000
19		*				0.015
20						0.000
21				*		0.015
22		*				0.012
23						0.002
24		*				0.007
25						0.002
26		*				0.007
27				****		0.084
28		**				0.013
29		****				0.182
30		*				0.006
31				*		0.030
32		*				0.006
33		*				0.004
34		*				0.012
35		*				0.005
36						0.014
37				*		0.013
38						0.010
39						0.002

Sum of Residuals 0
Sum of Squared Residuals 344.3331
Predicted Resid SS (Press) 435.2834

Por outro lado o modelo de Regressão Linear Múltipla, tem alguns supostos importantes que verificaremos, usando os seguintes gráficos:

Observamos do gráfico que não apresenta nenhuma tendência, além disso a forma aleatória dos dados garantem os supostos de homogeneidade e normalidade no modelo.

Deste modo, o modelo final proposto é:

$$\hat{Y} = 3.743695 + 0.118023x_2 - 0.194824x_3$$

3. Córrego Pindorama, em São Bernardo do Campo

Apresentamos a tabela de dados a serem analisados:

OBS	FOSFORO	CLORO	SODIO	CALCIO	FERRO
1	5.62	216.2	76.0	25.80	0.792
2	1.34	216.2	42.2	26.10	0.153
3	4.72	92.8	59.5	26.00	1.110
4	4.76	216.2	67.1	25.20	1.140
5	4.50	278.0	63.0	26.40	1.270
6	4.28	154.4	55.0	24.00	1.290
7	6.44	92.8	63.3	24.70	1.670
8	4.45	216.2	56.0	25.30	1.490
9	3.08	119.8	43.7	29.02	1.179
10	9.86	54.3	66.6	25.44	1.633
11	6.25	116.1	56.0	24.67	1.754
12	11.88	88.9	91.7	27.39	0.611
13	17.35	54.3	123.9	19.82	0.679
14	9.26	239.6	76.8	31.08	1.022
15	8.00	58.0	54.0	27.03	1.056
16	32.17	116.1	64.5	39.97	0.735
17	19.130	116.1	63.2	33.69	0.847
18	0.469	270.4	61.7	28.79	0.923
19	14.880	54.3	69.8	29.84	1.149
20	18.220	177.9	72.9	28.68	1.102
21	7.620	150.7	66.5	28.66	0.886
22	13.870	177.9	72.4	25.00	1.649
23	14.130	116.1	63.7	26.35	1.155
24	7.360	150.7	57.0	24.11	1.142
25	9.250	177.9	87.0	32.31	15.060
26	14.160	181.6	104.5	28.18	0.731
27	9.860	177.9	78.0	24.62	1.101
28	9.160	119.8	72.1	24.23	1.676
29	2.850	150.7	113.8	28.48	1.003
30	3.810	239.6	82.7	26.96	0.323
31	9.130	150.7	79.2	25.34	1.570
32	9.580	119.8	72.3	23.74	1.411
33	13.71	116.1	85.6	23.23	1.225
34	9.32	119.8	68.6	22.42	1.295
35	4.03	27.2	68.1	28.14	0.598
36	9.44	0.0	107.0	31.29	0.498
37	2.89	88.9	64.6	25.76	1.106
38	9.96	150.7	102.9	29.71	2.284
39	4.79	116.1	72.9	26.71	0.594
40	2.96	88.9	63.0	22.33	0.119
41	2.97	88.9	69.6	26.52	1.167
42	8.45	177.9	69.6	25.30	1.079
43	2.49	88.9	59.0	24.92	1.321

Estatísticas simples.

Simple Statistics						
Variable	N	Mean	Std Dev	Sum	Minimum	Maximum
FOSFORO	43	8.5686	5.9528	368.4490	0.4690	32.1700
CLORO	43	137.8000	64.0407	5925	0	278.0000
SODIO	43	72.2558	17.4624	3107	42.2000	123.9000
CALCIO	43	26.7728	3.4285	1151	19.8200	39.9700
FERRO	43	1.4093	2.1755	60.5980	0.1190	15.0600

Análise de Correlação Simples.

Correlation Analysis					
Pearson Correlation Coefficients / Prob > R under H0: Rho=0 / N = 43					
	FOSFORO	CLORO	SODIO	CALCIO	FERRO
FOSFORO	1.00000 0.0	-0.20000 0.1985	0.28091 0.0680	0.45461 0.0022	0.02381 0.8795
CLORO	-0.20000 0.1985	1.00000 0.0	-0.12741 0.4155	0.03819 0.8079	0.09911 0.5272
SODIO	0.28091 0.0680	-0.12741 0.4155	1.00000 0.0	0.03638 0.8168	0.11287 0.4711
CALCIO	0.45461 0.0022	0.03819 0.8079	0.03638 0.8168	1.00000 0.0	0.21449 0.1672
FERRO	0.02381 0.8795	0.09911 0.5272	0.11287 0.4711	0.21449 0.1672	1.00000 0.0

Observamos que a correlação simples entre a variável Fósforo e Cálcio é relativamente alta em relação as variáveis Cloro, Ferro e Sódio. Isto mostra indícios que existe algum tipo de relação entre a variável Fósforo e a variável Cálcio.

A seguir ajustamos um modelo de Regressão Linear Múltipla considerando todas as variáveis envolvidas no estudo. O modelo estatístico proposto

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_4x_4 + \varepsilon$$

forneceu os seguintes resultados:

Dependent Variable: FOSFORO					
Analysis of Variance					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	4	473.39675	118.34919	4.431	0.0049
Error	38	1014.91696	26.70834		
C Total	42	1488.31371			
Root MSE	5.16801	R-square	0.3181		
Dep Mean	8.56858	Adj R-sq	0.2463		
C.V.	60.31350				
Parameter Estimates					
Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T
INTERCEP	1	-16.907105	7.37334822	-2.293	0.0275
CLORO	1	-0.016478	0.01264067	-1.304	0.2002
SODIO	1	0.085607	0.04642362	1.844	0.0730
CALCIO	1	0.818003	0.23820109	3.434	0.0015
FERRO	1	-0.240841	0.37973461	-0.634	0.5297

Da tabela da análise de variância percebe-se um bom ajuste do modelo a um nível de significância do 95%. No entanto a variável Cálcio é significativa para o modelo a um nível de significância do 95 %. Por outro lado, a variável Sódio é significativa a um nível de 92%, o que era esperado (ver tabela das correlações simples). Também percebe-se que o coeficiente de correlação múltipla ajustado (R^2) não é razoavelmente alto.

Continuando, apresentamos o resultado do Método Stepwise (seleção de variáveis) para ter certeza de quais variáveis realmente são significativos para o modelo. O resultado foi o seguinte:

Stepwise Procedure for Dependent Variable FOSFORO								
Summary of Stepwise Procedure for Dependent Variable FOSFORO								
Step	Variable Entered	Removed	Number In	Partial R**2	Model R**2	C(p)	F	Prob>F
1	CALCIO		1	0.2067	0.2067	5.2083	10.6806	0.0022
2	SODIO		2	0.0700	0.2767	3.3083	3.8702	0.0561
3		SODIO	1	0.0700	0.2067	5.2083	3.8702	0.056

Podemos perceber claramente, que a variáveis Sódio e Cálcio foram escolhidas pelo método Stepwise como as mais significativas para o modelo a um nível de 95% de confiança.

A seguir ajustamos um modelo usando somente as variáveis Sódio e Cálcio. O modelo a ser estimado nesta etapa

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_2 + \beta_2 x_3 + \varepsilon$$

forneceu os seguintes resultados:

Dependent Variable: FOSFORO					
Analysis of Variance					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	2	411.74679	205.87340	7.649	0.0015
Error	40	1076.56692	26.91417		
C Total	42	1488.31371			
Root MSE	5.18789	R-square	0.2767		
Dep Mean	8.56858	Adj R-sq	0.2405		
C.V.	60.54546				
Parameter Estimates					
Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T
INTERCEP	1	-18.636947	7.01658585	-2.656	0.0113
SODIO	1	0.090244	0.04587227	1.967	0.0561
CALCIO	1	0.772609	0.23364446	3.307	0.0020

Da tabela da análise de variância percebe-se um bom ajuste do modelo a um nível de significancia do 95%. As variáveis Sódio e Cálcio são

significativas para o modelo a um nível de significância do 95 %. Isto indica que as variáveis Sódio e Cálcio são as que mais influenciaram no comportamento do Fósforo. Também percebe-se que o coeficiente de correlação múltipla ajustado (R^2) não muda com respeito ao modelo saturado.

A seguir apresentamos a Análise de Resíduos e diagnóstico do último modelo. Para isto apresentamos as estatísticas:

	Dep Var	Predict	Std Err		Std Err	Student
Obs	FOSFORO	Value	Predict	Residual	Residual	Residual
1	5.6200	8.1549	0.843	-2.5349	5.119	-0.495
2	1.3400	5.3364	1.592	-3.9964	4.937	-0.809
3	4.7200	6.8204	0.997	-2.1004	5.091	-0.413
4	4.7600	6.8881	0.900	-2.1281	5.109	-0.417
5	4.5000	7.4453	0.901	-2.9453	5.109	-0.576
6	4.2800	4.8691	1.279	-0.5891	5.028	-0.117
7	6.4400	6.1589	1.007	0.2811	5.089	0.055
8	4.4500	5.9637	1.132	-1.5137	5.063	-0.299
9	3.0800	7.7278	1.633	-4.6478	4.924	-0.944
10	9.8600	7.0285	0.886	2.8315	5.112	0.554
11	6.2500	5.4770	1.182	0.7730	5.051	0.153
12	11.8800	10.8002	1.197	1.0798	5.048	0.214
13	17.3500	7.8574	3.026	9.4926	4.214	2.253
14	9.2600	12.3065	1.291	-3.0465	5.025	-0.606
15	8.0000	7.1198	1.155	0.8802	5.058	0.174
16	32.1700	18.0649	3.216	14.1051	4.071	3.465
17	19.1300	13.0956	1.860	6.0344	4.843	1.246
18	0.4690	9.1745	1.046	-8.7055	5.081	-1.713
19	14.8800	10.7167	1.076	4.1633	5.075	0.820
20	18.2200	10.1002	0.908	8.1198	5.108	1.590
21	7.6200	7.9620	0.834	-0.3420	5.120	-0.067
22	13.8700	7.2119	0.893	6.6581	5.110	1.303
23	14.1300	7.4698	0.887	6.6602	5.111	1.303
24	7.3600	5.1345	1.213	2.2255	5.044	0.441
25	9.2500	14.1772	1.641	-4.9272	4.921	-1.001
26	14.1600	12.5656	1.699	1.5944	4.902	0.325
27	9.8600	7.4237	0.979	2.4363	5.095	0.478
28	9.1600	6.5899	0.989	2.5701	5.093	0.505
29	2.8500	13.6367	2.088	-10.7867	4.749	-2.271
30	3.8100	9.6557	0.925	-5.8457	5.105	-1.145
31	9.1300	8.0883	0.920	1.0417	5.106	0.204
32	9.5800	6.2294	1.062	3.3506	5.078	0.660
33	13.7100	7.0356	1.312	6.6744	5.019	1.330
34	9.3200	4.8757	1.295	4.4443	5.024	0.885
35	4.0300	9.2499	0.877	-5.2199	5.113	-1.021
36	9.4400	15.1941	2.039	-5.7541	4.770	-1.206
37	2.8900	7.0952	0.894	-4.2052	5.110	-0.823
38	9.9600	13.6033	1.733	-3.6433	4.890	-0.745
39	4.7900	8.5782	0.792	-3.7882	5.127	-0.739
40	2.9600	4.3008	1.361	-1.3408	5.006	-0.268
41	2.9700	8.1336	0.802	-5.1636	5.125	-1.007
42	8.4500	7.1910	0.870	1.2590	5.114	0.246
43	2.4900	5.9408	1.079	-3.4508	5.074	-0.680

Obs	Cook's					D
	-2	-1	0	1	2	
1						0.002
2		*				0.023
3						0.002
4						0.002
5		*				0.003
6						0.000
7						0.000
8						0.001
9		*				0.033
10			*			0.003
11						0.000
12						0.001
13			****			0.872
14		*				0.008
15						0.001
16			*****			2.496
17			**			0.076
18		***				0.042
19			*			0.010
20			***			0.027
21						0.000
22			**			0.017
23			**			0.017
24						0.004
25		**				0.037
26						0.004
27						0.003
28			*			0.003
29		****				0.333
30		**				0.014
31						0.000
32			*			0.006
33			**			0.040
34			*			0.017
35		**				0.010
36		**				0.089
37		*				0.007
38		*				0.023
39		*				0.004
40						0.002
41		**				0.008
42						0.001
43		*				0.007
Sum of Residuals						0
Sum of Squared Residuals						1076.5669
Predicted Resid SS (Press)						1653.4956

Olhando a coluna dos resíduos estudentizados podemos perceber que as observações 13 e 16 são prováveis outliers (ou observações influentes), pois prováveis outliers são considerados quando o resíduo estudentizado é maior que 3 em valor absoluto. Por outro lado o gráfico acima, rotulado -2 -1 0 1 2 é um gráfico simples dos resíduos estudentizados. Cada asterisco corresponde a metade de uma unidade. Observações com quatro ou cinco

asteriscos tem resíduo padronizado entre 2 e 3 e estão na região suspeita. Neste caso observamos que as observações 13, 16 e 29 são possíveis pontos influentes ou outliers.

A seguir ajustamos um novo modelo sem considerar as observações 13, 16 e 29, o resultado do modelo ajustado foi o seguinte:

Dependent Variable: FOSFORO					
Analysis of Variance					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	2	184.10433	92.05217	5.497	0.0081
Error	37	619.59237	16.74574		
C Total	39	803.69670			
Root MSE	4.09216	R-square	0.2291		
Dep Mean	7.90198	Adj R-sq	0.1874		
C.V.	51.78649				
Parameter Estimates					
Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T
INTERCEP	1	-9.282494	6.78596753	-1.368	0.1796
SODIO	1	0.120369	0.04769688	2.524	0.0160
CALCIO	1	0.329051	0.26402833	1.246	0.2205

Da tabela da análise de variância percebe-se um bom ajuste do modelo a um nível de significância do 95%. A variável Sódio é significativa para o modelo a um nível de significância do 95 %. Isto indica que a variável Sódio é a que mais influencia no comportamento do Fósforo. Também percebe-se que o coeficiente de correlação múltipla ajustado (R^2) diminui em relação aos anteriores modelos.

A seguir apresentamos a Análise de Resíduos e diagnóstico do último modelo proposto. Para isto apresentamos as seguintes estatísticas:

Obs	Dep Var FOSFORO	Predict Value	Std Err Predict	Residual	Std Err Residual	Student Residual
1	5.6200	8.3551	0.758	-2.7351	4.021	-0.680
2	1.3400	4.3853	1.450	-3.0453	3.827	-0.796
3	4.7200	6.4348	0.806	-1.7148	4.012	-0.427
4	4.7600	7.0863	0.734	-2.3263	4.026	-0.578
5	4.5000	6.9877	0.725	-2.4877	4.027	-0.618
6	4.2800	5.2350	1.045	-0.9550	3.957	-0.241
7	6.4400	6.4644	0.817	-0.0244	4.010	-0.006
8	4.4500	5.7832	0.918	-1.3332	3.988	-0.334
9	3.0800	5.5267	1.714	-2.4467	3.716	-0.658
10	9.8600	7.1051	0.710	2.7549	4.030	0.684
11	6.2500	5.5759	0.955	0.6741	3.979	0.169
12	11.8800	10.7680	1.177	1.1120	3.919	0.284
13	9.2600	10.1887	1.303	-0.9287	3.879	-0.239
14	8.0000	6.1117	1.040	1.8883	3.958	0.477
15	19.1300	9.4105	2.109	9.7195	3.507	2.772
16	0.4690	7.6176	1.035	-7.1486	3.959	-1.806
17	14.8800	8.9381	1.082	5.9419	3.947	1.506
18	18.2200	8.9296	0.836	9.2904	4.006	2.319
19	7.6200	7.4945	0.672	0.1255	4.037	0.031
20	13.8700	7.6585	0.795	6.2115	4.014	1.547
21	14.1300	7.0555	0.710	7.0745	4.030	1.755
22	7.3600	5.5120	0.988	1.8480	3.971	0.465
23	9.2500	11.8212	1.610	-2.5712	3.762	-0.683
24	14.1600	12.5687	1.688	1.5913	3.728	0.427
25	9.8600	8.2075	0.974	1.6525	3.975	0.416
26	9.1600	7.3690	0.921	1.7910	3.987	0.449
27	3.8100	9.5432	0.866	-5.7332	3.999	-1.434
28	9.1300	8.5889	0.895	0.5411	3.993	0.136
29	9.5800	7.2318	1.019	2.3482	3.963	0.592
30	13.7100	8.6649	1.468	5.0451	3.820	1.321
31	9.3200	6.3521	1.256	2.9679	3.895	0.762
32	4.0300	8.1741	0.790	-4.1441	4.015	-1.032
33	9.4400	13.8930	1.919	-4.4530	3.614	-1.232
34	2.8900	6.9697	0.706	-4.0797	4.031	-1.012
35	9.9600	12.8796	1.653	-2.9196	3.743	-0.780
36	4.7900	8.2814	0.659	-3.4914	4.039	-0.864
37	2.9600	5.6485	1.245	-2.6885	3.898	-0.690
38	2.9700	7.8216	0.647	-4.8516	4.041	-1.201
39	8.4500	7.4202	0.726	1.0298	4.027	0.256
40	2.4900	6.0192	0.863	-3.5292	4.000	-0.882

Obs	Cook's					D
	-2	-1	0	1	2	
1		*				0.005
2		*				0.030
3						0.002
4		*				0.004
5		*				0.004
6						0.001
7						0.000
8						0.002
9		*				0.031
10				*		0.005
11						0.001
12						0.002
13						0.002
14						0.005
15				*****		0.926
16		***				0.074
17				***		0.057
18				****		0.078
19						0.000
20				***		0.031
21				***		0.032
22						0.004
23		*				0.029
24						0.012
25						0.003
26						0.004
27		**				0.032
28						0.000
29				*		0.008
30				**		0.086
31				*		0.020
32		**				0.014
33		**				0.143
34		**				0.010
35		*				0.040
36		*				0.007
37		*				0.016
38		**				0.012
39						0.001
40		*				0.012
Sum of Residuals						0
Sum of Squared Residuals						619.5924
Predicted Resid SS (Press)						778.3183

Observamos que as observações 17 e 20 (na tabela original de dados) ainda apresenta-se como pontos influentes, além disso a variável Calcio não é significativo para o modelo, então decidimos tirar as observações e a variável Cálcio do modelo e fazer um novo ajuste. O modelo a estimar agora

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_2 \varepsilon.$$

forneceu os seguintes resultados:

Model: MODEL1
 Dependent Variable: FOSFORO

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	1	173.89893	173.89893	16.259	0.0003
Error	36	385.05095	10.69586		
C Total	37	558.94988			
Root MSE	3.27045	R-square	0.3111		
Dep Mean	7.33497	Adj R-sq	0.2920		
C.V.	44.58711				

Parameter Estimates

Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T
INTERCEP	1	-2.945343	2.60417847	-1.131	0.2655
SODIO	1	0.146383	0.03630360	4.032	0.0003

A seguir apresentamos a análise de resíduos e diagnóstico:

Obs	Dep Var FOSFORO	Predict Value	Std Err Predict	Residual	Std Err Residual	Student Residual
1	5.6200	8.1798	0.570	-2.5598	3.220	-0.795
2	1.3400	3.2320	1.148	-1.8920	3.063	-0.618
3	4.7200	5.7644	0.658	-1.0444	3.204	-0.326
4	4.7600	6.8769	0.543	-2.1169	3.225	-0.656
5	4.5000	6.2768	0.592	-1.7768	3.216	-0.552
6	4.2800	5.1057	0.766	-0.8257	3.179	-0.260
7	6.4400	6.3207	0.587	0.1193	3.217	0.037
8	4.4500	5.2521	0.740	-0.8021	3.186	-0.252
9	3.0800	3.4516	1.100	-0.3716	3.080	-0.121
10	9.8600	6.8038	0.547	3.0562	3.224	0.948
11	6.2500	5.2521	0.740	0.9979	3.186	0.313
12	11.8800	10.4780	0.943	1.4020	3.132	0.448
13	9.2600	8.2969	0.582	0.9631	3.218	0.299
14	8.0000	4.9593	0.793	3.0407	3.173	0.958
15	0.4690	6.0865	0.614	-5.6175	3.212	-1.749
16	14.8800	7.2722	0.531	7.6078	3.227	2.357
17	7.6200	6.7891	0.548	0.8309	3.224	0.258
18	13.8700	7.6528	0.536	6.2172	3.226	1.927
19	14.1300	6.3792	0.581	7.7508	3.218	2.408
20	7.3600	5.3985	0.716	1.9615	3.191	0.615
21	9.2500	9.7900	0.808	-0.5400	3.169	-0.170
22	14.1600	12.3517	1.353	1.8083	2.978	0.607
23	9.8600	8.4725	0.601	1.3875	3.215	0.432
24	9.1600	7.6089	0.535	1.5511	3.226	0.481
25	3.8100	9.1605	0.697	-5.3505	3.195	-1.675
26	9.1300	8.6482	0.623	0.4818	3.211	0.150
27	9.5800	7.6381	0.536	1.9419	3.226	0.602
28	13.7100	9.5850	0.770	4.1250	3.179	1.298
29	9.3200	7.0965	0.534	2.2235	3.227	0.689
30	4.0300	7.0233	0.536	-2.9933	3.226	-0.928
31	9.4400	12.7176	1.436	-3.2776	2.938	-1.116
32	2.8900	6.5110	0.569	-3.6210	3.221	-1.124
33	9.9600	12.1175	1.299	-2.1575	3.001	-0.719
34	4.7900	7.7260	0.539	-2.9360	3.226	-0.910
35	2.9600	6.2768	0.592	-3.3168	3.216	-1.031
36	2.9700	7.2429	0.531	-4.2729	3.227	-1.324
37	8.4500	7.2429	0.531	1.2071	3.227	0.374
38	2.4900	5.6912	0.669	-3.2012	3.201	-1.000

Obs	Cook's				D
	-2	-1	0	1	2
1		*			0.010
2		*			0.027
3					0.002
4		*			0.006
5		*			0.005
6					0.002
7					0.000
8					0.002
9					0.001
10				*	0.013
11					0.003
12					0.009
13					0.001
14				*	0.029
15		***			0.056
16				****	0.075
17					0.001
18				***	0.051
19				****	0.095
20				*	0.009
21					0.001
22				*	0.038
23					0.003
24					0.003
25		***			0.067
26					0.000
27				*	0.005
28				**	0.049
29				*	0.006
30		*			0.012
31		**			0.149
32		**			0.020
33		*			0.048
34		*			0.012
35		**			0.018
36		**			0.024
37					0.002
38		*			0.022
Sum of Residuals					0
Sum of Squared Residuals					385.0510
Predicted Resid SS (Press)					421.0754

Por outro lado o modelo de Regressão Linear Múltipla, tem alguns supostos importantes que verificaremos, usando os seguintes gráficos:

Observamos do primeiro gráfico que não apresenta nenhuma tendência. Por outro lado, o segundo gráfico apresenta uma tendência quadrática negativa. Mesmo assim, apresenta o comportamento aleatório dos dados e parâmetros do modelo ajustados, o que garante os supostos de homogeneidade e normalidade no modelo.

Desta maneira, o modelo final proposto estimado é:

$$\hat{Y} = -2.945343 + 0.146383x^2$$

BIBLIOGRAFIA

- DRAPER, N. R. & SMITH, H. (1981). Applied regression analysis. 2ed. New York: John Wiley.
- SAS Institute (1985). SAS User's Guide: Statistics, version 5 edition. Cary, NC: SAS Institute Inc.
- Montgomery, C. D. (1991). Diseño y Análisis de Experimentos. Grupo Editorial Iberoamérica, S.A. de C.V.

ANEXO II

ESTUDO ESTATÍSTICO - ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS

Foi realizada "análise dos componentes principais", com o auxílio da Msc. Karem Soraia G. Marquez, utilizando o programa SPSS para Word/Windows versão 6.0. Os resultados obtidos foram:

1º CASO

Número de observações válidas (listagem) = 45,00

Variável	Média	Desv. Pad.	Variância	Validade	
				Mínimo	Máximo
CAFOR	3,81	1,43	2,04	,00	7,83
CAPIN	2,62	,52	,27	,00	4,00
CATAM	3,25	1,00	,99	,00	6,70
CLFOR	15,61	8,00	64,07	,00	36,32
CLPIN	13,17	6,88	47,35	,00	27,80
CLTAM	15,12	12,53	156,94	,00	61,02
FEFOR	8,47	15,05	226,36	,00	100,00
FEPIN	13,74	21,28	452,77	,00	1 50,06
FETAM	18,40	38,09	1450,84	,00	241,00
NAFOR	9,77	3,09	9,55	,00	14,48
NAPIN	7,04	2,02	4,09	,00	12,39
NATAM	8,48	3,96	15,71	,00	24,54
PFOR	7,82	5,65	31,93	,00	21,29
PPIN	8,19	6,08	37,01	,00	32,17
PTAM	20,36	18,29	334,66	,00	58,10

----- ANÁLISE DOS FATORES -----

Análise número 1

Matriz de correlação:

	ZCAFOR	ZCAPIN	ZCATAM	ZCLFOR	ZCLPIN	ZCLTAM	ZFEFOR
ZCAFOR	1,00000						
ZCAPIN	-,08605	1,00000					
ZCATAM	,35468	,15859	1,00000				
ZCLFOR	,28330	-,03290	,17484	1,00000			
ZCLPIN	-,18575	,23947	-,19088	-,06784	1,00000		
ZCLTAM	,05119	-,12114	,18823	,10960	-,02825	1,00000	
ZFEFOR	-,08268	,09426	-,01556	,27131	-,02256	,07760	1,00000

ZFEPIN	-,03198	,21265	-,05918	,17505	,12118	,03209	,03188
ZFETAM	-,10307	,10652	,15266	-,00761	-,03529	,56443	-,02057
ZNAFOR	,31075	,04351	,22573	,63211	-,00258	,26051	,18735
ZNAPIN	,11378	,42502	,06056	,09441	,07948	-,01513	-,22971
ZNATAM	,35407	-,19065	,37804	,39669	-,23230	,40438	-,02390
ZPFOR	-,23001	,05326	-,02231	,33581	-,11900	,11254	-,01396
ZPPIN	-,17933	,43190	,15465	,03278	-,05113	-,09459	-,10612
ZPTAM	,07916	,07459	,08946	,35678	,04286	-,12894	,01292

ZFEPIN ZFETAM ZNAFOR ZNAPIN ZNATAM ZPFOR ZPPIN

ZFEPIN	1,00000						
ZFETAM	-,02349	1,00000					
ZNAFOR	,16306	,24568	1,00000				
ZNAPIN	,14761	,16510	,21355	1,00000			
ZNATAM	,05638	,09770	,55256	,09747	1,00000		
ZPFOR	,17404	,18614	,54419	,13641	,25060	1,00000	
ZPPIN	,04534	,13194	,19918	,35120	-,02391	,24429	1,00000
ZPTAM	,18180	-,07211	,52738	,00346	,34524	,52204	,14636

ZPTAM

ZPTAM 1,00000

Extração 1 para análise 1, Análise os Componentes Principais (PC)

Estatística Inicial:

Variável	Comunalidade	Fator	Auto Valor	Pct da Var	Pct Acumulada
ZCAFOR	1,00000	1	3,27746	21,8	21,8
ZCAPIN	1,00000	2	2,10714	14,0	35,9
ZCATAM	1,00000	3	1,69038	11,3	47,2
ZCLFOR	1,00000	4	1,51021	10,1	57,2
ZCLPIN	1,00000	5	1,23113	8,2	65,4
ZCLTAM	1,00000	6	1,09161	7,3	72,7
ZFEFOR	1,00000	7	,84508	5,6	78,4
ZFEPIN	1,00000	8	,78452	5,2	83,6
ZFETAM	1,00000	9	,53802	3,6	87,2
ZNAFOR	1,00000	10	,49370	3,3	90,5
ZNAPIN	1,00000	11	,44590	3,0	93,4
ZNATAM	1,00000	12	,32622	2,2	95,6
ZPFOR	1,00000	13	,30365	2,0	97,6
ZPPIN	1,00000	14	,22735	1,5	99,1
ZPTAM	1,00000	15	,12764	,9	100,0

PC extraiu 6 fatores.

Matriz dos fatores:

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Fator 6
ZCAFOR	,33423	-,45271	,06541	-,63513	,22012	,16376
ZCAPIN	,10372	,73290	,19354	-,22103	,34872	-,21269
ZCATAM	,41857	-,18693	,38581	-,41941	,08668	-,29470
ZCLFOR	,69579	-,12398	-,31744	-,02411	,24051	-,07926
ZCLPIN	-,15988	,38270	-,10990	,14846	,47233	,44228
ZCLTAM	,36561	-,30471	,57600	,48221	,16727	,15625
ZFEFOR	,11164	-,11531	-,25833	,32280	,58234	-,59958
ZFEPIN	,24187	,32449	-,21011	,07588	,31711	,36569
ZFETAM	,29787	,07705	,68169	,46773	-,00097	,00718
ZNAFOR	,88929	,01193	-,11564	,07328	,07905	,02402
ZNAPIN	,28470	,53092	,33315	-,34144	,02195	,24945
ZNATAM	,71563	-,38794	,08456	-,09267	-,09875	,15101
ZPFOR	,60843	,29158	-,22714	,37575	-,41703	-,01593
ZPPIN	,25492	,63672	,20687	-,16210	-,26674	-,35199
ZPTAM	,59795	,16720	-,50369	-,01285	-,20834	,05807

Estatística Final:

Variável	Comunalidade	Fator	Auto Valor	Pct da Var	Pct Acumulada
ZCAFOR	,79960	1	3,27746	21,8	21,8
ZCAPIN	,80105	2	2,10714	14,0	35,9
ZCATAM	,62926	3	1,69038	11,3	47,2
ZCLFOR	,66498	4	1,51021	10,1	57,2
ZCLPIN	,62485	5	1,23113	8,2	65,4
ZCLTAM	,84322	6	1,09161	7,3	72,7
ZFEFOR	,89531				
ZFEPIN	,44799				
ZFETAM	,77819				
ZNAFOR	,81655				
ZNAPIN	,65321				
ZNATAM	,71092				
ZPFOR	,82215				
ZPPIN	,73451				
ZPTAM	,68614				

Rotação VARIMAX 1 para extração 1 na análise 1 - Normalização Kaiser.

Conversão VARIMAX em 8 interações.

Matriz de Fatores Rodada:

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Fator 6
ZCAFOR	,03380	-,11219	,87656	-,10348	-,00450	-,08238
ZCAPIN	-,07503	,82213	,00536	-,03450	,29677	,17389
ZCATAM	,04165	,30654	,62207	,18347	-,32241	,09475
ZCLFOR	,62899	-,02729	,37434	,00815	,11785	,33841
ZCLPIN	-,13188	,05211	-,15694	-,00622	,76150	,01358
ZCLTAM	,05622	-,17178	,14745	,88571	,03359	,05650
ZFEFOR	,06832	-,03391	-,03151	,03109	,02290	,94181
ZFEPIN	,26532	,09335	,00659	-,00594	,60726	,00561
ZFETAM	,02845	,20133	-,09109	,85167	-,04756	-,03078
ZNAFOR	,77671	,11420	,32392	,25268	,10623	,14205
ZNAPIN	,07913	,61415	,21324	,10568	,27401	-,37154
ZNATAM	,52956	-,16276	,53293	,29971	-,13188	-,11296
ZPFOR	,81341	,13815	-,31867	,16281	-,07444	-,08846
ZPPIN	,21002	,78481	-,14879	-,00276	-,21133	-,08761
ZPTAM	,79340	,05044	,01936	-,21881	,06988	-,03120

2º CASO

Número de observações válidas (listagem) = 270,00

Variável	Média	Desv. Pad.	Variância	Validade	
				Mínimo	Máximo
CA	3,23	1,15	1,32	,00	7,83
CL	14,63	9,43	88,91	,00	61,02
FE	13,54	26,71	713,31	,00	241,00
NA	8,43	3,29	10,85	,00	24,54
P	12,12	12,89	166,11	,00	58,10

----- ANÁLISE DOS FATORES -----

Análise número 1.

Matriz de Correlação:

	ZCA	ZCL	ZFE	ZNA	ZP
ZCA	1,00000				
ZCL	,24018	1,00000			

ZFE	,03533	,41151	1,00000		
ZNA	,43033	,42414	,08475	1,00000	
ZP	,02598	-,02915	,01604	,29988	1,00000

Extração 1 para análise 1, Análise dos Componentes Principais (PC)

Estatística Inicial:

Variável	Comunalidade	Fator	Auto Valor	Pct da Var	Pct Acumulada
ZCA	1,00000	1	1,88499	37,7	37,7
ZCL	1,00000	2	1,18425	23,7	61,4
ZFE	1,00000	3	,97156	19,4	80,8
ZNA	1,00000	4	,59118	11,8	92,6
ZP	1,00000	5	,36801	7,4	100,0

PC extraiu 2 fatores.

Matriz de Fatores:

	Fator 1	Fator 2
ZCA	,62124	,25482
ZCL	,75668	-,41375
ZFE	,45832	-,65701
ZNA	,80116	,35630
ZP	,27309	,62411

Estatística Final:

Variável	Comunalidade	Fator	Auto Valor	Pct da Var	Pct Acumulada
ZCA	,45087	1	1,88499	37,7	37,7
ZCL	,74376	2	1,18425	23,7	61,4
ZFE	,64172				
ZNA	,76880				
ZP	,46409				

Rotação VARIMAX 1 para extração 1 na análise 1 - Normalização Kaiser.

Conversão VARIMAX em 3 interações.

Matriz dos Fatores Rodada:

	Fator 1	Fator 2
ZCA	,64138	,19876
ZCL	,32041	,80068
ZFE	-,06455	,79847
ZNA	,84474	,23497
ZP	,60782	-,30765

3º CASO

Número de observações válidas (listagem) = 135,00

Variável	Média	Desv. Pad.	Variância	Validade	
				Mínimo	Máximo
CA	3,23	1,15	1,32	,00	7,83
CL	14,63	9,45	89,24	,00	61,02
FE	13,54	26,76	715,97	,00	241,00
NA	8,43	3,30	10,89	,00	24,54
P	12,12	12,91	166,73	,00	58,10

Análise número 1.

Matriz de Correlação:

	ZCA	ZCL	ZFE	ZNA	ZP
ZCA	1,00000				
ZCL	,24018	1,00000			
ZFE	,03533	,41151	1,00000		
ZNA	,43033	,42414	,08475	1,00000	
ZP	,02598	-,02915	,01604	,29988	1,00000

Extração 1 para análise 1, Análise dos Componentes Principais (PC)

Estatística Inicial:

Variável	Comunalidade	Fator	Auto Valor	Pct da Var	Pct Acumulada
ZCA	1,00000	1	1,88499	37,7	37,7
ZCL	1,00000	2	1,18425	23,7	61,4
ZFE	1,00000	3	,97156	19,4	80,8
ZNA	1,00000	4	,59118	11,8	92,6
ZP	1,00000	5	,36801	7,4	100,0

PC extraiu 2 fatores.

Matriz dos Fatores:

	Fator 1	Fator 2
ZCA	,62124	,25482
ZCL	,75668	-,41375
ZFE	,45832	-,65701
ZNA	,80116	,35630

ZP ,27309 ,62411

Estatística Final:

Variável	Comunalidade	Fator	Auto Valor	Pct da Var	Pct Acumulada
ZCA	,45087	1	1,88499	37,7	37,7
ZCL	,74376	2	1,18425	23,7	61,4
ZFE	,64172				
ZNA	,76880				
ZP	,46409				

Rotação VARIMAX 1 para extração 1 na análise - Normalização Kaiser.

Conversão VARIMAX em 3 interações.

Matriz dos Fatores Rodados:

	Fator 1	Fator 2
ZCA	,64138	,19876
ZCL	,32041	,80068
ZFE	-,06455	,79847
ZNA	,84474	,23497
ZP	,60782	-,30765

4º CASO

Número de observações válidas (listagem) = 135,00

Variável	Média	Desv. Pad.	Variância	Validade	
				Mínimo	Máximo
CA	3,23	1,15	1,32	,00	7,83
CL	14,63	9,45	89,24	,00	61,02
FE	13,54	26,76	715,97	,00	241,00
NA	8,43	3,30	10,89	,00	24,54
P	12,12	12,91	166,73	,00	58,10

Análise número 1.

Matriz de Correlação:

	ZCA	ZCL	ZFE	ZNA	ZP
ZCA	1,00000				
ZCL	,24018	1,00000			
ZFE	,03533	,41151	1,00000		
ZNA	,43033	,42414	,08475	1,00000	
ZP	,02598	-,02915	,01604	,29988	1,00000

Extração 1 para análise 1, Análise dos Componentes Principais (PC)

Estatística Inicial:

Variável	Comunalidade	Fator	Auto Valor	Pct da Var	Pct Acumulada
ZCA	1,00000	1	1,88499	37,7	37,7
ZCL	1,00000	2	1,18425	23,7	61,4
ZFE	1,00000	3	,97156	19,4	80,8
ZNA	1,00000	4	,59118	11,8	92,6
ZP	1,00000	5	,36801	7,4	100,0

PC extraiu 2 fatores.

Matriz dos Fatores:

	Fator 1	Fator 2
ZCA	,62124	,25482
ZCL	,75668	-,41375
ZFE	,45832	-,65701
ZNA	,80116	,35630
ZP	,27309	,62411

Estatística Final:

Variável	Comunalidade	Fator	Auto Valor	Pct da Var	Pct Acumulada
ZCA	,45087	1	1,88499	37,7	37,7
ZCL	,74376	2	1,18425	23,7	61,4
ZFE	,64172				
ZNA	,76880				
ZP	,46409				

Rotação VARIMAX 1 para extração 1 na análise 1 - Normalização Kaiser.

Conversão VARIMAX em 3 interações.

Matriz dos Fatores Rodados:

	Fator 1	Fator 2
ZCA	,64138	,19876
ZCL	,32041	,80068
ZFE	-,06455	,79847
ZNA	,84474	,23497
ZP	,60782	-,30765

----- ANÁLISE DOS FATORES -----

Análise número 1.

Matriz de Correlação:

	ZCA	ZCL	ZFE	ZNA	ZP
ZCA	1,00000				
ZCL	,24018	1,00000			
ZFE	,03533	,41151	1,00000		
ZNA	,43033	,42414	,08475	1,00000	
ZP	,02598	-,02915	,01604	,29988	1,00000

Extração 1 para análise 1, Análise dos Componentes Principais (PC)

Estatística Inicial:

Variável	Comunalidade	Fator	Auto Valor	Pct da Var	Pct Acumulada
ZCA	1,00000	1	1,88499	37,7	37,7
ZCL	1,00000	2	1,18425	23,7	61,4
ZFE	1,00000	3	,97156	19,4	80,8
ZNA	1,00000	4	,59118	11,8	92,6
ZP	1,00000	5	,36801	7,4	100,0

PC extraiu 3 fatores.

Matriz dos Fatores:

	Fator 1	Fator 2	Fator 3
ZCA	,62124	,25482	-,56253
ZCL	,75668	-,41375	,00053
ZFE	,45832	-,65701	,41773
ZNA	,80116	,35630	-,03920
ZP	,27309	,62411	,69216

Estatística Final:

Variável	Comunalidade	Fator	Auto Valor	Pct da Var	Pct Acumulada
ZCA	,76732	1	1,88499	37,7	37,7
ZCL	,74376	2	1,18425	23,7	61,4
ZFE	,81622	3	,97156	19,4	80,8
ZNA	,77034				
ZP	,94317				

Rotação VARIMAX 1 para extração 1 na análise 1 - Normalização Kaiser.

Conversão VARIMAX em 4 iterações.

Matriz dos Fatores Rodados:

	Fator 1	Fator 2	Fator 3
ZCA	,86984	-,01974	-,10150
ZCL	,42977	,74591	-,05173
ZFE	-,11106	,89597	,03338
ZNA	,75324	,20876	,39924
ZP	,04283	-,02608	,96988

5º CASO

Número de observações válidas (listagem) = 128,00

Variável	Média	Desv. Pad.	Variância	Validade	
				Mínimo	Máximo
CA	3,36	,98	,97	1,98	7,83
CL	15,43	9,04	81,72	,00	61,02
FE	14,18	27,32	746,36	1,01	241,00
NA	8,84	2,81	7,92	2,38	24,54
P	12,77	12,95	167,74	,47	58,10

----- ANÁLISE DOS FATORES -----

Análise número 1.

Matriz de Correlação:

	ZCA	ZCL	ZFE	ZNA	ZP
ZCA	1,00000				
ZCL	,07831	1,00000			
ZFE	-,02591	,40406	1,00000		
ZNA	,20504	,29622	,02892	1,00000	
ZP	-,09790	-,11808	-,00620	,22779	1,00000

Extração 1 para análise 1, Análise dos Componentes Principais (PC)

Estatística Inicial:

Variável	Comunalidade	Fator	Auto Valor	Pct da Var	Pct Acumulada
ZCA	1,00000	1	1,54865	31,0	31,0
ZCL	1,00000	2	1,20893	24,2	55,2
ZFE	1,00000	3	1,09481	21,9	77,0
ZNA	1,00000	4	,70675	14,1	91,2
ZP	1,00000	5	,44086	8,8	100,0

PC extraiu 3 fatores.

Matriz dos Fatores:

	Fator 1	Fator 2	Fator 3
ZCA	,31267	,24576	-,78888
ZCL	,83168	-,23673	,05175
ZFE	,62940	-,42232	,37903
ZNA	,60248	,63060	-,06579
ZP	,00825	,71866	,56728

Estatística Final:

Variável	Comunalidade	Fator	Auto Valor	Pct da Var	Pct Acumulada
ZCA	,78048	1	1,54865	31,0	31,0
ZCL	,75040	2	1,20893	24,2	55,2
ZFE	,71817	3	1,09481	21,9	77,0
ZNA	,76497				
ZP	,83836				

Rotação VARIMAX 1 para extração 1 na análise 1 - Normalização Kaiser.

Conversão VARIMAX em 5 iterações.

Matriz dos Fatores Rodados:

	Fator 1	Fator 2	Fator 3
ZCA	-,04851	-,11880	,87408
ZCL	,83454	,01077	,23201
ZFE	,82466	-,02602	-,19346
ZNA	,25593	,62847	,55181
ZP	-,11827	,88721	-,19295

6º CASO

Número de observações válidas (listagem) = 45,00

Variável	Média	Desv. Pad.	Variância	Validade	
				Mínimo	Máximo
CAFOR	3,81	1,43	2,04	,00	7,83
CAPIN	2,62	,52	,27	,00	4,00
CATAM	3,25	1,00	,99	,00	6,70
CLFOR	15,61	8,00	64,07	,00	36,32
CLPIN	13,17	6,88	47,35	,00	27,80
CLTAM	15,12	12,53	156,94	,00	61,02
FEFOR	8,47	15,05	226,36	,00	100,00
FEPIN	13,74	21,28	452,77	,00	50,06
FETAM	18,40	38,09	1450,84	,00	241,00
NAFOR	9,77	3,09	9,55	,00	14,48
NAPIN	7,04	2,02	4,09	,00	12,39
NATAM	8,48	3,96	15,71	,00	24,54
PFOR	7,82	5,65	31,93	,00	21,29
PPIN	8,19	6,08	37,01	,00	32,17
PTAM	20,36	18,29	334,66	,00	58,10

Análise número 1.

Matriz de Correlação:

	ZCAFOR	ZCAPIN	ZCATAM	ZCLFOR	ZCLPIN	ZCLTAM	ZFEFOR
ZCAFOR	1,00000						
ZCAPIN	-,08605	1,00000					
ZCATAM	,35468	,15859	1,00000				
ZCLFOR	,28330	-,03290	,17484	1,00000			
ZCLPIN	-,18575	,23947	-,19088	-,06784	1,00000		
ZCLTAM	,05119	-,12114	,18823	,10960	-,02825	1,00000	
ZFEFOR	-,08268	,09426	-,01556	,27131	-,02256	,07760	1,00000
ZFEPIN	-,03198	,21265	-,05918	,17505	,12118	,03209	,03188
ZFETAM	-,10307	,10652	,15266	-,00761	-,03529	,56443	-,02057
ZNAFOR	,31075	,04351	,22573	,63211	-,00258	,26051	,18735
ZNAPIN	,11378	,42502	,06056	,09441	,07948	-,01513	-,22971
ZNATAM	,35407	-,19065	,37804	,39669	-,23230	,40438	-,02390
ZPFOR	-,23001	,05326	-,02231	,33581	-,11900	,11254	-,01396
ZPPIN	-,17933	,43190	,15465	,03278	-,05113	-,09459	-,10612
ZPTAM	,07916	,07459	,08946	,35678	,04286	-,12894	,01292

	ZFEPIN	ZFETAM	ZNAFOR	ZNAPIN	ZNATAM	ZPFOR	ZPPIN
ZFEPIN	1,00000						
ZFETAM	-,02349	1,00000					
ZNAFOR	,16306	,24568	1,00000				
ZNAPIN	,14761	,16510	,21355	1,00000			
ZNATAM	,05638	,09770	,55256	,09747	1,00000		
ZPFOR	,17404	,18614	,54419	,13641	,25060	1,00000	
ZPPIN	,04534	,13194	,19918	,35120	-,02391	,24429	1,00000
ZPTAM	,18180	-,07211	,52738	,00346	,34524	,52204	,14636

ZPTAM

ZPTAM 1,00000

Extração 1 para análise 1, Análise dos Componentes Principais (PC)

Estatística Inicial:

Variável	Comunalidade	Fator	Auto Valor	Pct da Var	Pct Acumulada
ZCAFOR	1,00000	1	3,27746	21,8	21,8
ZCAPIN	1,00000	2	2,10714	14,0	35,9
ZCATAM	1,00000	3	1,69038	11,3	47,2
ZCLFOR	1,00000	4	1,51021	10,1	57,2
ZCLPIN	1,00000	5	1,23113	8,2	65,4
ZCLTAM	1,00000	6	1,09161	7,3	72,7
ZFEFOR	1,00000	7	,84508	5,6	78,4
ZFEPIN	1,00000	8	,78452	5,2	83,6
ZFETAM	1,00000	9	,53802	3,6	87,2
ZNAFOR	1,00000	10	,49370	3,3	90,5
ZNAPIN	1,00000	11	,44590	3,0	93,4
ZNATAM	1,00000	12	,32622	2,2	95,6
ZPFOR	1,00000	13	,30365	2,0	97,6
ZPPIN	1,00000	14	,22735	1,5	99,1
ZPTAM	1,00000	15	,12764	,9	100,0

PC extraiu 6 fatores.

Matriz dos Fatores:

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Fator 6
ZCAFOR	,33423	-,45271	,06541	-,63513	,22012	,16376
ZCAPIN	,10372	,73290	,19354	-,22103	,34872	-,21269
ZCATAM	,41857	-,18693	,38581	-,41941	,08668	-,29470
ZCLFOR	,69579	-,12398	-,31744	-,02411	,24051	-,07926
ZCLPIN	-,15988	,38270	-,10990	,14846	,47233	,44228
ZCLTAM	,36561	-,30471	,57600	,48221	,16727	,15625
ZFEFOR	,11164	-,11531	-,25833	,32280	,58234	-,59958
ZFEPIN	,24187	,32449	-,21011	,07588	,31711	,36569
ZFETAM	,29787	,07705	,68169	,46773	-,00097	,00718
ZNAFOR	,88929	,01193	-,11564	,07328	,07905	,02402
ZNAPIN	,28470	,53092	,33315	-,34144	,02195	,24945
ZNATAM	,71563	-,38794	,08456	-,09267	-,09875	,15101
ZPFOR	,60843	,29158	-,22714	,37575	-,41703	-,01593
ZPPIN	,25492	,63672	,20687	-,16210	-,26674	-,35199
ZPTAM	,59795	,16720	-,50369	-,01285	-,20834	,05807

Estatística Final:

Variável	Comunalidade	Fator	Auto Valor	Pct da Var	Pct Acumulada
ZCAFOR	,79960	1	3,27746	21,8	21,8
ZCAPIN	,80105	2	2,10714	14,0	35,9
ZCATAM	,62926	3	1,69038	11,3	47,2
ZCLFOR	,66498	4	1,51021	10,1	57,2
ZCLPIN	,62485	5	1,23113	8,2	65,4
ZCLTAM	,84322	6	1,09161	7,3	72,7
ZFEFOR	,89531				
ZFEPIN	,44799				
ZFETAM	,77819				
ZNAFOR	,81655				
ZNAPIN	,65321				
ZNATAM	,71092				
ZPFOR	,82215				
ZPPIN	,73451				
ZPTAM	,68614				

Rotação VARIMAX 1 para extração 1 na análise 1 - Normalização Kaiser.

Conversão VARIMAX em 8 iterações.

Matriz dos fatores Rodados:

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Fator 6
ZCAFOR	,03380	-,11219	,87656	-,10348	-,00450	-,08238
ZCAPIN	-,07503	,82213	,00536	-,03450	,29677	,17389
ZCATAM	,04165	,30654	,62207	,18347	-,32241	,09475
ZCLFOR	,62899	-,02729	,37434	,00815	,11785	,33841
ZCLPIN	-,13188	,05211	-,15694	-,00622	,76150	,01358
ZCLTAM	,05622	-,17178	,14745	,88571	,03359	,05650
ZFEFOR	,06832	-,03391	-,03151	,03109	,02290	,94181
ZFEPIN	,26532	,09335	,00659	-,00594	,60726	,00561
ZFETAM	,02845	,20133	-,09109	,85167	-,04756	-,03078
ZNAFOR	,77671	,11420	,32392	,25268	,10623	,14205
ZNAPIN	,07913	,61415	,21324	,10568	,27401	-,37154
ZNATAM	,52956	-,16276	,53293	,29971	-,13188	-,11296
ZPFOR	,81341	,13815	-,31867	,16281	-,07444	-,08846
ZPPIN	,21002	,78481	-,14879	-,00276	-,21133	-,08761
ZPTAM	,79340	,05044	,01936	-,21881	,06988	-,03120

7º CASO

Número de observações válidas (listagem) = 41,00

Variável	Média	Desv. Pad.	Variância	Validade	
				Mínimo	Máximo
CAFOR	4,03	1,20	1,44	2,88	7,83
CAPIN	2,67	,33	,11	1,98	4,00
CATAM	3,41	,73	,53	2,46	6,70
CLFOR	16,78	7,29	53,17	5,43	36,32
CLPIN	13,11	6,64	44,14	,00	27,80
CLTAM	16,18	12,42	154,26	,00	61,02
FEFOR	9,16	15,60	243,33	1,01	100,00
FEPIN	14,64	22,07	487,30	1,19	150,06
FETAM	20,14	39,51	1560,72	3,07	241,00
NAFOR	10,37	2,22	4,92	5,28	14,48
NAPIN	7,29	1,72	2,97	4,37	12,39
NATAM	9,04	3,38	11,42	2,38	24,54
PFOR	8,23	5,61	31,44	,47	21,29
PPIN	8,35	5,89	34,68	,00	32,17
PTAM	22,17	18,14	329,21	2,37	58,10

Análise número 1.

Matriz de Correlação:

	ZCAFOR	ZCAPIN	ZCATAM	ZCLFOR	ZCLPIN	ZCLTAM	ZFEFOR
ZCAFOR	1,00000						
ZCAPIN	-,13882	1,00000					
ZCATAM	,11665	,58271	1,00000				
ZCLFOR	-,00152	-,15161	-,16892	1,00000			
ZCLPIN	-,17281	,05637	-,16230	-,02949	1,00000		
ZCLTAM	-,16207	-,12890	-,02103	-,04984	,04583	1,00000	
ZFEFOR	-,21051	,09995	-,13479	,23031	-,02038	,03809	1,00000
ZFEPIN	-,12361	,23606	-,15615	,13177	,12718	,00135	,01182
ZFETAM	-,22691	,11346	,10157	-,09178	-,03209	,55898	-,04353
ZNAFOR	-,21676	-,05536	-,17930	,49064	,03302	,10579	,12326
ZNAPIN	-,06663	,05777	,04559	-,08259	-,05580	-,06941	-,35869
ZNATAM	,07854	-,13352	,03700	,19535	-,12846	,28006	-,11771
ZPFOR	-,51758	-,05136	-,16289	,25829	-,18025	,06431	-,05837
ZPPIN	-,22025	,38395	,37819	,02631	-,06722	-,09770	-,12559
ZPTAM	-,12351	,02931	-,15106	,24167	,07822	-,25263	-,03743

	ZFEPIN	ZFETAM	ZNAFOR	ZNAPIN	ZNATAM	ZPFOR	ZPPIN
ZFEPIN	1,00000						
ZFETAM	-,04445	1,00000					
ZNAFOR	,11222	,22430	1,00000				
ZNAPIN	,09111	,13639	-,06800	1,00000			
ZNATAM	,00912	,03397	,40349	,08911	1,00000		
ZPFOR	,14696	,16178	,50596	-,00526	,21110	1,00000	
ZPPIN	,01845	,13193	,31540	,29729	,00504	,27984	1,00000
ZPTAM	,14945	-,12845	,49461	-,13384	,23447	,50147	,14655

	ZPTAM
ZPTAM	1,00000

Extração 1 para análise 1, Análise dos Componentes Principais (PC)

Estatística Inicial:

Variável	Comunalidade	Fator	Auto Valor	Pct da Var	Pct Acumulada
ZCAFOR	1,00000	1	2,79806	18,7	18,7
ZCAPIN	1,00000	2	2,14028	14,3	32,9
ZCATAM	1,00000	3	1,76440	11,8	44,7
ZCLFOR	1,00000	4	1,55490	10,4	55,1
ZCLPIN	1,00000	5	1,33315	8,9	63,9
ZCLTAM	1,00000	6	1,08483	7,2	71,2
ZFEFOR	1,00000	7	,95475	6,4	77,5
ZFEPIN	1,00000	8	,85849	5,7	83,3
ZFETAM	1,00000	9	,66481	4,4	87,7
ZNAFOR	1,00000	10	,53022	3,5	91,2
ZNAPIN	1,00000	11	,46059	3,1	94,3
ZNATAM	1,00000	12	,28771	1,9	96,2
ZPFOR	1,00000	13	,21461	1,4	97,6
ZPPIN	1,00000	14	,18455	1,2	98,9
ZPTAM	1,00000	15	,16866	1,1	100,0

PC extrai 6 fatores.

Matriz dos Fatores:

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Fator 6
ZCAFOR	-,48258	-,23341	-,15910	,53399	,25821	,35129
ZCAPIN	-,04412	,70948	-,31914	-,36287	,20746	,26727
ZCATAM	-,24937	,71692	-,13360	,10286	,45432	,13257
ZCLFOR	,53162	-,31930	-,16751	,06587	,26858	,18265
ZCLPIN	-,00304	-,10414	-,02516	-,44033	-,42827	,44148
ZCLTAM	,13965	,06932	,86983	-,08683	,09431	,22640
ZFEFOR	,11173	-,26984	-,01354	-,61671	,50661	-,06814
ZFEPIN	,26034	,04772	-,19953	-,26790	-,35797	,52516
ZFETAM	,21357	,40464	,70575	-,11460	,02346	-,00100
ZNAFOR	,84675	-,03158	,01967	,08115	,15935	,12760
ZNAPIN	-,01923	,43475	,03977	,37195	-,53884	-,01240
ZNATAM	,42373	-,04044	,22306	,54349	,19361	,38522
ZPFOR	,80228	,09775	-,00474	,03258	-,10593	-,35937
ZPPIN	,33243	,70600	-,23600	,07479	,02643	-,13275
ZPTAM	,64959	-,11142	-,43425	,09756	-,04579	,02932

Estatística Final:

Variável	Comunalidade	Fator	Auto Valor	Pct da Var	Pct Acumulada
ZCAFOR	,78791	1	2,79806	18,7	18,7
ZCAPIN	,85330	2	2,14028	14,3	32,9
ZCATAM	,82857	3	1,76440	11,8	44,7
ZCLFOR	,52247	4	1,55490	10,4	55,1
ZCLPIN	,58370	5	1,33315	8,9	63,9
ZCLTAM	,84859	6	1,08483	7,2	71,2
ZFEFOR	,72711				
ZFEPIN	,58557				
ZFETAM	,72112				
ZNAFOR	,76663				
ZNAPIN	,61980				
ZNATAM	,71220				
ZPFOR	,79466				
ZPPIN	,68855				
ZPTAM	,63543				

Rotação VARIMAX 1 para extração 1 na análise 1 - Normalização Kaiser.

Conversão VARIMAX em 9 interações.

Matriz dos Fatores Rodados:

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Fator 6
ZCAFOR	-,00816	-,03420	-,19159	-,84332	,09266	-,17376
ZCAPIN	-,10143	,87084	-,03532	,07512	-,09326	,26281
ZCATAM	-,11940	,83662	,07982	-,22581	,05706	-,23186
ZCLFOR	,65485	-,09925	-,09449	-,03490	-,26797	,04279
ZCLPIN	-,11730	-,10301	,03101	,03084	-,04164	,74544
ZCLTAM	,03461	-,11719	,90979	-,02240	-,06167	,04046
ZFEFOR	,02397	,03031	,02672	,14575	-,83848	,02456
ZFEPIN	,20577	,09386	-,04950	,04984	,07692	,72358
ZFETAM	-,01715	,14434	,78561	,26896	,08969	-,04915
ZNAFOR	,81481	,02429	,15855	,26378	-,07245	,04640
ZNAPIN	-,08849	,10000	,04204	,11103	,76463	,05679
ZNATAM	,66800	-,02767	,32120	-,32557	,21718	-,09421
ZPFOR	,55089	-,05008	,02521	,67702	,11182	-,13103
ZPPIN	,20484	,63253	-,05029	,37954	,29730	-,10736
ZPTAM	,65729	-,00066	-,35326	,25059	,02704	,12280

ANEXO III

TABELAS

- Tabela 3 - Concentração de fósforo total dissolvido (mgL^{-1}) para o córrego da Linha Camargo (A2), em São Bernardo do Campo. Período de amostragem: A. de 9 a 11 de maio de 1996; B. de 23 a 25 de junho de 1996. M = manhã; T = tarde; N = noite.

A.

AMOSTRA	P- PO_4^{3-} (mgL^{-1})
1M	11,7
2T	2,2
3M	9,4
4T	8,6
5N	6,4
6M	13,2
7N	7,7

B.

AMOSTRA	P- PO_4^{3-} (mgL^{-1})
1M	13,5
2N	12,1
3M	18,7
4T	13,3
5N	13,3
6M	14,6
7T	13,6
8N	10,8

- Tabela 4 - Concentração de fósforo total dissolvido (mgL^{-1}) para o córrego da Av. Juscelino Kubstcheck (A3), em São Bernardo do Campo. Período de amostragem de 9 a 11 de maio de 1996. M = manhã; T = tarde; N = noite.

AMOSTRA	P- PO_4^{3-} (mgL^{-1})
1M	9,9
2T	3,6
3M	8,5
4T	5,9
5N	6,2
6N	6,4

- Tabela 5 - Concentração de fósforo total dissolvido (mgL^{-1}) para o córrego Pindorama (A4), em São Bernardo do Campo. Período de amostragem de 23 a 25 de junho de 1996.

AMOSTRA	P- PO_4^{3-} (mgL^{-1})
1M	5,1
2N	4,1
3M	5,2
4T	14,7
5N	14,6
6M	9,3
7T	9,4
8N	5,7

- Tabela 6 - Concentração de fósforo total dissolvido (mgL^{-1}) para o Ribeirão dos Couros (A5), no cruzamento com a Av. Castelo Branco, na divisa dos municípios de São Bernardo do Campo e Diadema. Período de amostragem de 29 e 30 de agosto de 1996. M = manhã; T = tarde; N = noite.

AMOSTRA	P- PO_4^{3-} (mgL^{-1})
1M	3,4
2T	30,5
3N	38,0
4M	9,7
5T	39,0
6N	38,6

- Tabela 7 - Concentração de sódio (mgL^{-1}) para o Ribeirão dos Couros (A5), no cruzamento com a Av. Castelo Branco, na divisa dos municípios de São Bernardo do Campo e Diadema. Período de amostragem de 29 e 30 de agosto de 1996. M = manhã; T = tarde; N = noite.

AMOSTRA	Na (mgL^{-1})
1M	179,8
2T	485,4
3N	179,8
4M	129,4
5T	136,8
6N	102,7

- Tabela 8 - Concentração de fósforo total dissolvido, ferro, sódio, cálcio e cloreto para o ribeirão dos Couros, ponto Tamet (A6), divisa dos municípios de São Bernardo do Campo e Diadema. Período de amostragem: A. de 13 a 16 de janeiro de 1997; B. de 10 a 12 de abril de 1997; C. de 24 a 26 de junho de 1997; D. de 16 a 18 de outubro de 1997; E. de 29 a 31 de janeiro de 1998. M = manhã; T = tarde; N = noite.

A.	CONCENTRAÇÃO (mgL ⁻¹)					
AMOSTRA	P-PO ₄ ³⁻	Cl	Na	Ca	Fe	pH
1M	7,00	169,9	109,4	32,7	0,204	6
2T	-	-	-	-	-	-
3N	-	-	-	-	-	-
4M	5,10	108,1	47,9	28,8	0,502	6
5T	25,43	177,8	111,6	36,7	2,67	6
6N	36,68	216,2	73,5	31,3	3,49	6
7M	4,45	108,1	69,4	32,6	0,368	6
8T	54,31	278,0	102,9	29,4	0,613	6
9N	2,37	154,4	23,8	24,6	0,547	6
10M	3,94	169,9	64,1	34,5	0,340	6

B.	CONCENTRAÇÃO (mgL ⁻¹)					
AMOSTRA	P-PO ₄ ³⁻	Cl	Na	Ca	Fe	pH
1M	11,08	150,7	70,2	31,49	1,142	6
2T	48,00	177,9	101,2	31,49	1,204	6
3N	45,21	0	94,2	32,55	0,942	6
4M	10,02	119,8	60,1	30,88	3,680	6
5T	8,11	177,9	95,5	31,31	1,096	6
6N	10,76	177,9	93,6	37,89	3,264	5
7M	11,89	58,0	64,9	31,11	1,247	6
8T	27,52	116,1	96,4	67,0	1,445	6

C.	CONCENTRAÇÃO (mgL ⁻¹)					
AMOSTRA	P-PO ₄ ³⁻	Cl	Na	Ca	Fe	pH
1M	13,62	181,6	80,6	26,73	0,951	6
2T	42,28	54,3	97,1	29,53	1,084	6
3N	51,71	116,1	93,0	29,52	1,071	6
4M	13,12	181,6	101,4	51,9	0,843	6
5T	37,61	0	95,8	31,04	1,371	6
6N	11,19	610,2	90,2	35,66	>241,0	6
7M	7,20	548,5	83,9	32,75	1,186	6
8T	33,22	181,6	103,3	29,47	1,278	6
9N	53,88	239,6	158,4	32,74	0,973	7

D.	CONCENTRAÇÃO (mgL ⁻¹)					
AMOSTRA	P-PO ₄ ³⁻	Cl	Na	Ca	Fe	pH
1M	6,89	150,7	95,1	33,45	0,616	6
2T	32,95	0	114,0	30,78	0,895	6
3N	58,10	0	105,3	35,10	2,061	5
4M	5,05	336,0	116,6	38,96	8,93	5
5T	51,43	116,1	91,6	32,49	1,247	5
6N	39,08	116,1	85,8	30,19	0,476	6
7M	8,60	150,7	95,7	28,66	0,424	6
8T	18,91	177,9	101,6	28,10	0,668	6
9N	13,38	177,9	92,2	28,44	0,709	7

E.	CONCENTRAÇÃO (mgL ⁻¹)					
AMOSTRA	P-PO ₄ ³⁻	Cl	Na	Ca	Fe	pH
1M	2,85	88,9	44,53	41,51	0,307	7
2T	8,85	54,3	92,2	39,99	7,520	6
3N	17,99	116,1	66,3	40,06	1,027	6
4M	3,83	119,8	61,5	37,67	0,491	7
5T	14,95	116,1	79,0	35,80	0,476	6
6N	3,53	363,2	245,4	35,66	0,3135	6
7M	4,22	119,8	59,3	37,90	0,352	6
8T	47,10	116,1	76,9	37,18	0,456	6
9N	7,64	177,9	72,8	34,87	0,554	7

- Tabela 9 - Concentração de fósforo total dissolvido, ferro, sódio, cálcio e cloreto para o ribeirão dos Couros, ponto Ford, em São Bernardo do Campo. Período de amostragem: A. de 13 a 16 de janeiro de 1997; B. de 10 a 12 de abril de 1997; C. de 24 a 26 de junho de 1997; D. de 16 a 18 de outubro de 1997; E. de 29 a 31 de janeiro de 1998. M = manhã; T = tarde; N = noite.

A.		CONCENTRAÇÃO (mgL ⁻¹)				
AMOSTRA	P-PO ₄ ³⁻	Cl	Na	Ca	Fe	pH
1M	1,76	88,9	56,6	31,4	0,217	6
2T	10,61	54,3	88,8	29,3	0,355	6
3N	1,94	0	-	-	-	6
4M	9,26	116,1	52,8	31,5	0,286	7
5T	8,79	54,3	111,7	31,8	0,394	6
6N	0,51	119,6	104,5	32,5	0,608	6
7M	6,01	216,2	70,9	33,8	2,98	7
8T	21,29	216,2	118,2	33,1	2,35	6
9N	7,31	108,1	75,0	31,5	1,01	7
10M	-	-	76,0	33,2	0,175	-

B.	CONCENTRAÇÃO (mgL ⁻¹)					
AMOSTRA	P-PO ₄ ³⁻	Cl	Na	Ca	Fe	pH
1M	0,47	270,4	120,1	36,67	36,73	6
2T	14,88	54,3	111,7	35,45	0,982	6
3N	18,22	177,9	117,5	37,06	0,988	7
4M	7,62	150,7	89,0	33,75	0,834	6
5T	13,87	177,9	129,0	33,71	0,670	6
6N	14,13	116,1	121,9	36,53	1,010	6
7M	7,36	150,7	96,9	38,98	1,241	6
8T	9,25	177,9	115,1	31,92	0,861	7
9N	-	-	-	-	-	-

C.	CONCENTRAÇÃO (mgL ⁻¹)					
AMOSTRA	P-PO ₄ ³⁻	Cl	Na	Ca	Fe	pH
1M	1,56	150,7	115,0	36,63	0,645	6
2T	16,74	116,1	117,0	37,28	0,895	7
3N	8,93	116,1	117,8	44,18	0,858	7
4M	8,87	150,7	92,5	34,61	0,636	7
5T	16,13	301,4	137,9	31,83	0,621	6
6N	15,49	177,9	144,8	28,84	0,661	7
7M	7,46	119,8	88,4	30,77	1,522	6
8T	11,50	208,7	116,8	33,69	0,846	6
9N	16,06	301,4	128,4	32,48	0,874	7

D.	CONCENTRAÇÃO (mgL ⁻¹)					
AMOSTRA	P-PO ₄ ³⁻	Cl	Na	Ca	Fe	pH
1M	2,53	54,3	69,7	39,18	0,303	7
2T	7,38	239,6	110,1	54,1	0,163	8
3N	6,98	116,1	109,6	37,27	0,649	8
4M	5,94	119,8	64,4	33,32	0,489	6
5T	8,35	177,9	110,1	33,09	0,519	7
6N	18,99	363,2	116,2	30,39	0,508	8
7M	6,27	181,6	108,0	36,26	0,423	7
8T	6,49	301,4	134,7	31,35	0,367	6
9N	5,78	181,6	114,1	50,80	0,245	7

E.	CONCENTRAÇÃO (mgL ⁻¹)					
AMOSTRA	P-PO ₄ ³⁻	Cl	Na	Ca	Fe	pH
1M	1,75	58,0	54,0	55,2	0,158	8
2T	4,82	116,1	101,7	45,05	0,394	7
3N	5,41	116,1	103,0	44,14	0,485	6
4M	2,34	181,6	79,1	43,46	0,199	7
5T	5,11	177,9	108,6	51,4	0,305	8
6N	3,85	177,9	108,5	63,7	0,180	7
7M	0,68	88,9	67,7	65,0	0,155	10
8T	0,83	239,6	96,2	78,3	0,125	10
9N	2,21	239,6	103,5	73,3	0,101	8

- Tabela 10 - Concentração de fósforo total dissolvido, ferro, sódio, cálcio e cloreto para o córrego Pindorama, em São Bernardo do Campo. Período de amostragem: A. de 19 a 21 de dezembro de 1996; B. de 21 a 23 de abril de 1997; C. de 24 a 26 de junho de 1997; D. de 16 a 18 de outubro de 1997; E. de 29 a 31 de janeiro de 1998. M = manhã; T = tarde; N = noite.

A.		CONCENTRAÇÃO (mgL ⁻¹)				
AMOSTRA	P-PO ₄ ³⁻	Cl	Na	Ca	Fe	pH
1M	-	-	-	-	-	-
2T	5,62	216,2	76,0	25,8	0,792	7
3N	1,34	216,2	42,2	26,1	0,153	6
4M	4,72	92,8	59,5	26,0	1,110	6
5T	4,76	216,2	67,1	25,2	1,140	6
6N	4,50	278,0	63,0	26,4	1,270	6
7M	4,28	154,4	55,0	24,0	1,290	6
8T	6,44	92,8	63,3	24,7	1,670	6
9N	4,45	216,2	56,0	25,3	1,490	6
10M	-	-	-	-	-	

B.	CONCENTRAÇÃO (mgL ⁻¹)					
AMOSTRA	P-PO ₄ ³⁻	Cl	Na	Ca	Fe	pH
1M	3,08	119,8	43,70	29,02	1,179	6
2T	9,86	54,3	66,6	25,44	1,633	6
3N	6,25	116,1	56,0	24,67	1,754	6
4M	11,88	88,9	91,7	27,39	0,611	7
5T	17,35	54,3	123,9	19,82	0,679	8
6N	9,26	239,6	76,8	31,08	1,022	7
7M	8,00	58,0	54,0	27,03	1,056	6
8T	32,17	116,1	64,5	39,97	0,735	6
9N	19,13	116,1	63,2	33,69	0,874	7

C.	CONCENTRAÇÃO (mgL ⁻¹)					
AMOSTRA	P-PO ₄ ³⁻	Cl	Na	Ca	Fe	pH
1M	0,469	270,4	61,7	28,79	0,923	6
2T	14,88	54,3	69,8	29,84	1,149	6
3N	18,22	177,9	72,9	28,68	1,102	7
4M	7,62	150,7	66,5	26,66	0,886	6
5T	13,87	177,9	72,4	25,00	1,649	6
6N	14,13	116,1	63,7	26,35	1,155	6
7M	7,36	150,7	57,0	24,11	1,142	6
8T	9,25	177,9	87,0	32,31	15,06	6
9N	-	-	62,2	27,52	1,275	7

D.	CONCENTRAÇÃO (mgL ⁻¹)					
AMOSTRA	P-PO ₄ ³⁻	Cl	Na	Ca	Fe	pH
1M	14,16	181,6	104,5	28,18	0,731	7
2T	9,86	177,9	78,0	24,62	1,101	6
3N	9,16	119,8	72,1	24,23	1,676	5
4M	2,85	150,7	113,8	28,48	1,003	6
5T	3,81	239,6	82,7	26,96	0,323	6
6N	9,13	150,7	79,2	25,34	1,570	7
7M	9,58	119,8	72,3	23,74	1,411	6
8T	13,71	116,1	85,6	23,23	1,225	6
9N	9,32	119,8	68,6	22,42	1,295	7

E.	CONCENTRAÇÃO (mgL ⁻¹)					
AMOSTRA	P-PO ₄ ³⁻	Cl	Na	Ca	Fe	pH
1M	4,03	27,2	68,1	28,14	0,598	7
2T	9,44	0	107,0	31,29	0,498	7
3N	2,89	88,9	64,6	25,76	1,106	6
4M	9,96	150,7	102,9	29,71	2,284	7
5T	4,79	116,1	72,9	26,71	0,594	6
6N	2,96	88,9	63,0	22,33	0,119	6
7M	2,97	88,9	69,6	26,52	1,167	6
8T	8,45	177,9	69,6	25,30	1,079	6
9N	2,49	88,9	59,0	24,92	1,321	7

CURRICULUM VITAE

Nome: Simone Jaconetti Ydi

Nascimento: 27/12/1964, em São Paulo - SP.

EDUCAÇÃO

Escola de 1º e 2º Graus Salete, Santo André, 1982.

Auxiliar de Laboratório de Análises Químicas.

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Santo André - Fundação Santo André, Santo André, 1986.

Licenciatura em Ciências/Habilitação em Química.

Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

Mestre em Ciências, área de Química Analítica.

OCUPAÇÃO

Professora Adjunta, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Santo André - Fundação Santo André, de 1987 até o momento.

Chefe do Departamento de Ciências Físicas e Naturais, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Santo André - Fundação Santo André, de março de 1999 até o momento.

PUBLICAÇÕES

- Ydi, S. J. e Tokoro, R., "Método Espectrofotométrico para Determinação de Cobalto", *Química Nova (suplemento)*, **14(4)**, 46 (1991)
- Tokoro, R., Fungaro, D., e Ydi, S. J., Estabilidade de Boroidreto de Sódio em Solução de N,N'-Dimetilformamida", *Livro de Resumos do 7º Encontro Nacional de Química Analítica*, 217 (1993)
- Ydi, S. J. e Tokoro, R., "Identificação do Gás Hidrogênio, Gerado em Laboratório de Maneira Segura, Usando a Reação de Combustão", *Noticias Pan-Americanas de Educação Química*, **5(4)**, 9 (1993)

- Ydi, S. J., Lago, C. L. e Massaro, S., "Desenvolvimento e Avaliação de Amostrador por Difusão em Fase Líquida", *Livro de Resumos do 8º Encontro Nacional de Química Analítica*, 287 (1995)
- Ydi, S. J. e Massaro, S., "Avaliação de Fósforo Total Dissolvido em Corpos D'Água Urbanos de Acordo com o Tipo de Ocupação do Solo", *Livro de Resumos do 9º Encontro Nacional de Química Analítica*, 287 (1997)
- Lima, E. C. C., Faria, L. I., Rocha, R. T. B. ^a, Figueiredo, L. A. e Ydi, S. J., "Efeito da Variação de Concentrações Iônicas em Soluções Preparadas com Água Mineral para o 'Allium Test'", *trabalho apresentado na 51ª Reunião Anual da SBPC* (1999)