JOSÉ AUGUSTO FRAGALE BAIO

**Avaliação da contaminação nos principais corpos d'água
do município de São Carlos/SP**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Ciências

Área de Concentração:
Química Analítica

Orientador:
Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo

São Carlos
2009

Dedico esta dissertação aos meus pais (Augusto e Dulcinéa), à minha irmã Taís, às minhas madrinhas Rachel e Dirlei e ao meu padrinho Germano (in memorian). A minha esposa Eliana pelo incentivo, amor e companheirismo. Ao Prof. Eduardo pela orientação e pela amizade que construímos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as graças que recebi em minha vida. Pelos bons frutos plantados ao longo de minha existência e pelos exemplos de vida vivenciados.

À toda minha família, pois sempre me proporcionou excelentes momentos de alegria, especialmente aos meus pais — Augusto e Dulcinéa — modelos de vida pra mim, fortalecendo-me sempre na superação dos obstáculos. À minha irmã Taís pelo apoio sempre presente, dando-me forças para lutar e ir adiante, apesar das dificuldades encontradas.

Às minhas madrinhas Rachel e Dirlei pela oração, carinho e incentivo que me deram no decorrer da vida. Ao meu padrinho Germano (*in memoriam*), por ter sido meu segundo pai que, com certeza está sempre a meu lado.

À minha esposa Eliana pela compreensão, companheirismo, amor, amizade — servindo de modelo de vida para mim. Existe um ditado que diz que sempre atrás de um grande homem existe uma grande mulher! A todos os familiares ganhos após o meu casamento!

Aos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado em momentos tristes, difíceis e também nos alegres. São tantos os amigos conquistados desde o ensino fundamental, médio, cursinho, faculdade, pós-graduação, trabalho, lazer — a vocês, ofereço esta vitória.

Ao Prof. Eduardo por ter aceitado me orientar: com certeza as idéias coesas e palpites serviram muito para enriquecer este trabalho, inclusive me incentivando a romper as barreiras com a quimiometria.

Agradeço a todos os docentes do IQSC, em especial as Profas. Eny, Teca e Ana, pois, além do auxílio na pesquisa, são amigas conquistadas. A todos os funcionários do IQSC, pois sem eles a instituição também não funcionaria corretamente (em especial ao pessoal da CG, CPG, Biblioteca, Laboratórios).

Ao pessoal do Instituto Internacional de Ecologia por permitirem que eu realizasse a parte prática do meu trabalho em suas dependências. Agradeço ao geógrafo Paulo pela colaboração no mapa.

RESUMO

BAIO, J. A. F. **Avaliação da Contaminação nos principais corpos d'água do município de São Carlos/SP.** 2009. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

Os corpos d'água do município de São Carlos/SP recebem esgotos domésticos, efluentes industriais e agrícolas, de tal forma que se propôs neste trabalho a identificação de possíveis correlações entre a contaminação antropogênica dos cursos d'água com as fontes poluidoras. Escolheram-se 27 pontos de amostragem — localizados de maneira estratégica — para analisarem-se os parâmetros: pH, condutividade, oxigênio dissolvido, temperatura e sólidos totais dissolvidos, na água; nutrientes (nitrogênio total Kjeldahl, fósforo total e carbono orgânico) e metais (Cr, Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Pb, Zn e Al) na água e nos sedimentos; além de ânions (F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-}) e cátions (Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}) na água. A partir do conjunto de dados obtidos das análises, propôs-se o cálculo de um índice de qualidade (IQA_{SC}), de modo que pudesse ser feita a quantificação da qualidade da água destes cursos d'água nos períodos das chuvas (verão) e das secas (inverno). Observou-se através dos valores dos índices que a sazonalidade é muito importante na qualidade dos cursos d'água do município, de modo que no período das chuvas a qualidade da água é melhor do que no período das secas na maioria dos pontos de coleta. Utilizou-se a correlação de Spearman para distinguir se nutrientes, íons e metais poderiam vir da mesma fonte de poluição ou se os mesmos são devidos a contribuições naturais dos solos. Fizeram-se análises quimiométricas (HCA e PCA) com intenção de uma melhor interpretação dos resultados, pois o grande conjunto de dados dificultava a visualização dos mesmos. O método do “refolding” da matriz aumentada foi importante para, a partir dos parâmetros analisados, separarem-se os escores geográficos dos temporais. Através da HCA, obteve-se a separação da maioria dos grupos segundo as campanhas de amostragem, de tal forma que apenas em um ou dois dos grupos, no máximo, ocorreu à mistura de pontos de diferentes épocas de coleta. Na PCA, diferenciaram-se alguns grupos de amostras, a partir dos quais se pôde descobrir quais dos parâmetros analisados eram devidos a contaminação antropogênica ou contribuição natural dos solos. Através da análise dos resultados, pôde-se concluir que os pontos do Córrego do Gregório dentro do perímetro urbano, do Córrego do Tijuco Preto próximos da nascente, do Córrego Água Quente após receber o esgoto do bairro Cidade Araci e alguns pontos do Rio Monjolinho estão impactados pela presença de esgoto doméstico.

Palavras-Chave: Contaminação antropogênica. Corpos d'água. IQA_{SC} . HCA. PCA.

ABSTRACT

BAIO, J. A. F. **Assessment of the contamination of the main water bodies in São Carlos/SP.** 2009. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

The water bodies of São Carlos/SP receive domestic sewage besides industrial and agricultural wastewaters, so that it was proposed in this work the identification of possible correlations between the waterways anthropogenic contamination and the pollution sources. Twenty-seven sampling points were chosen — strategically located — in order to analyze the following parameters: pH, conductivity, dissolved oxygen, temperature, and total dissolved solids in the water; nutrients (total Kjeldahl nitrogen, total phosphorus, and organic carbon) and metals (Cr, Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Pb, Zn, and Al) in the water and sediments; anions (F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-}) and cations (Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+}) in the water. From the set of data obtained in the analyses, it has been proposed the calculation of a quality index (IQA_{SC}), so that the quantification of the water quality could be performed, during the summer (rainy weather) and the winter (dry weather). It was observed through the values of the indices that the seasonality is very important for the quality of watercourses in the city, so that during the rainy season the water quality is better than in the dry one in the majority of the sampling points. The Spearman correlation was used in order to distinguish if nutrients, ions, and metals could come from the same source of pollution or if the contributions are of naturally origin. Chemometric analyses (HCA and PCA) were also performed for better interpreting the results, due to the large amount of data. The method of refolding the augmented matrix was important for, through the analyzed data, separating geographical and temporal scores. Through the HCA, the separation of the majority of the groups according to the sampling campaigns was achieved. In one or two groups only the mixture of sampling campaigns were observed. The PCA differentiated some groups of samples, allowing the association of the parameters to anthropogenic or natural sources. By analyzing the obtained results, it could be concluded that the Gregório Stream (inside the urban perimeter), the Tijuco Preto Stream (near its spring), the Água Quente Stream after receiving the sewage of Cidade Araci Suburb, and some points of Monjolinho River are impacted by the presence of domestic sewage.

Keywords: Anthropogenic contamination. Water bodies. IQA_{SC} . HCA. PCA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa dos pontos de coleta, empresas e indústrias.....	23
Figura 2. Aplicação de PCA de matriz aumentada, onde i é o número de pontos, j são as variáveis, N são os números de componentes principais utilizadas.	38
Figura 3. Concentrações de OD (água) nas duas campanhas de amostragem: 1ª) Verão, período chuvoso; 2ª) Inverno, período seco.	41
Figura 4. Concentrações de fósforo total (água) nas duas campanhas de amostragem: 1ª) Verão, período chuvoso; 2ª) Inverno, período seco.....	43
Figura 5. Concentrações de NTK (água) nas duas campanhas de amostragem: 1ª) Verão, período chuvoso; 2ª) Inverno, período seco.	45
Figura 6. Concentrações dos metais Cu, Co, Ni, Fe, Mn e Cd (água) nas duas campanhas de amostragem: 1ª) Verão, período chuvoso; 2ª) Inverno, período seco.	48
Figura 7. Concentrações dos metais Pb, Zn e Al (água) nas duas campanhas de amostragem: 1ª) Verão, período chuvoso; 2ª) Inverno, período seco.	49
Figura 8. Concentrações de PT (sedimentos) nas duas campanhas de amostragem: 1ª) Verão, período chuvoso; 2ª) Inverno, período seco.	51
Figura 9. Concentrações dos metais Cr, Cu, Ni e Zn (sedimentos) nas duas campanhas de amostragem: 1ª) Verão, período chuvoso; 2ª) Inverno, período seco.	53
Figura 10. Balanço de íons na estação das chuvas (a) e das secas (b).....	56
Figura 11. IQA_{SC} em cada ponto de amostragem no período das chuvas.....	58
Figura 12. IQA_{SC} em cada ponto de amostragem no período de seca.....	62
Figura 13. Dendograma (Água).....	69
Figura 14. Dendograma (Água + Íons).....	71
Figura 15. Dendograma (Água + Sedimentos).....	73
Figura 16. Gráfico de Scree (Água).....	74
Figura 17. Gráficos de PCA para água: (a1 a a3) pesos dos parâmetros; (b1 a b3) escores da variação geográfica; (c1 a c3) escores da variação sazonal.....	76
Figura 18. Gráfico de escores $PC1 \times PC2$ (Água).....	77
Figura 19. Gráfico de escores $PC1 \times PC3$ (Água).....	78
Figura 20. Gráfico de escores $PC2 \times PC3$ (Água).....	79
Figura 21. Gráfico de Scree (Água + Íons).	80
Figura 22. Gráficos de PCA para Água + Íons: (a1 a a3) pesos dos parâmetros; (b1 a b3) escores da variação geográfica; (c1 a c3) escores da variação sazonal.	82
Figura 23. Gráfico de escores $PC1 \times PC2$ (Água + Íons).	83
Figura 24. Gráfico de escores $PC1 \times PC3$ (Água + Íons).	84
Figura 25. Gráfico de escores $PC2 \times PC3$ (Água + Íons).	85
Figura 26. Gráfico de Scree (Água e Sedimentos).	86
Figura 27. Gráficos de PCA para Água + Sedimentos: (a1 a a4) pesos dos parâmetros; (b1 a b4) escores da variação geográfica; (c1 a c4) escores da variação sazonal.....	87
Figura 28. Gráfico de escores $PC1 \times PC2$ (Água + Sedimentos).....	88
Figura 29. Gráfico de escores $PC1 \times PC3$ (Água + Sedimentos).....	89
Figura 30. Gráfico de escores $PC1 \times PC4$ (Água + Sedimentos).....	90
Figura 31. Gráfico de escores $PC2 \times PC3$ (Água + Sedimentos).....	91
Figura 32. Gráfico de escores $PC2 \times PC4$ (Água + Sedimentos).....	93
Figura 33. Gráfico de escores $PC3 \times PC4$ (Água + Sedimentos).....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Impactos ambientais ocasionados por alterações nos parâmetros de qualidade das águas.	22
Tabela 2. Valores máximos permitidos para os parâmetros determinados na água superficial (CONAMA 357/05).	23
Tabela 3. Valores máximos permitidos para os parâmetros determinados nos sedimentos (CONAMA 344/04).	23
Tabela 4. Localização e coordenadas geográficas dos pontos de amostragem.	31
Tabela 5. Parâmetros utilizados no cálculo do IQA _{SC} em função das classes do CONAMA 357/05 e os respectivos valores de corte.	35
Tabela 6. Correlação de Spearman (Água).....	64
Tabela 7. Correlação de Spearman (Água + Íons).	55
Tabela 8. Correlação de Spearman (Água + Sedimentos).....	67

LISTA DE ABREVIATURAS

APASC – Associação para Proteção Ambiental de São Carlos

APHA – American Public Health Association

CBH-MG – Comitê de Bacia Hidrográfica de Minas Gerais

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CNRH – Conselho Nacional de Recursos Hídricos

CO – Carbono Orgânico

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

COMDEMA – Conselho Municipal de Defesa do Meio Ambiente

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

ETA – Estação de Tratamento de Água

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

HCA – Análise Hierárquica de Agrupamentos

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

IQA – Índice de Qualidade de Água

IQA_{sc} – Índice de Qualidade de Água de São Carlos

NTK – Nitrogênio Total Kjeldahl

OD – Oxigênio Dissolvido

PCA – Análise de Componentes Principais

PERH – Plano Estadual de Recursos Hídricos

PT – Fósforo Total

SAAE – Serviço Autônomo de Água e Esgoto

SISNAMA – Sistema Nacional do Meio Ambiente

STD – Sólidos totais dissolvidos

UGRHI – Unidade de Gestão de Recursos Hídricos

UHE – Usina Hidrelétrica

SUMÁRIO

1 – Introdução	10
2 – Revisão Bibliográfica	13
2.1 Legislação Ambiental	13
2.2 Hidrografia	15
2.3 Impactos Ambientais	18
2.4 Parâmetros avaliados versus problemas ocasionados.....	21
2.5 Índice de Qualidade da Água.....	21
2.6 Quimiometria.....	24
2.6.1 <i>Análise de Componentes Principais (PCA)</i>	25
2.6.2 <i>Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA)</i>	26
3 – Objetivo	28
3.1 Objetivos Específicos	28
4 – Metodologia.....	29
4.1 Coletas e Pontos de Coleta	29
4.2 Água Superficial	29
4.3 Sedimentos	33
4.4 Cálculo do IQA.....	34
4.5 Correlação de Spearman.....	36
4.6 Análises Quimiométricas.....	36
5 – Resultados e Discussões	39
5.1 Avaliação dos Parâmetros Analisados.....	39
5.1.1 <i>Água Superficial</i>	39
5.1.2 <i>Sedimentos</i>	49
5.1.3 <i>Balanço Iônico</i>	55
5.2 Índice de Qualidade de Água de São Carlos/SP (IQA _{SC}).....	56
5.3 Correlação de Spearman.....	61
5.3.1 <i>Água</i>	63
5.3.2 <i>Água e Íons</i>	64
5.3.3 <i>Sedimentos</i>	66
5.4 HCA.....	68
5.4.1 <i>Água</i>	68
5.4.2 <i>Água e Íons</i>	70
5.4.3 <i>Sedimentos</i>	72
5.5 PCA	74
5.5.1 <i>Água</i>	74
5.5.2 <i>Água e Íons</i>	80
5.5.3 <i>Água e Sedimentos</i>	85
6 – Conclusões.....	95
7 – Perspectivas Futuras	97
Referências Bibliográficas.....	98
ANEXOS	105

1 – Introdução

A água é um componente essencial para a vida na Terra e é utilizada para inúmeros fins, tais como: uso doméstico, irrigação agrícola, uso industrial, pesca, geração de energia elétrica, turismo etc. O uso inadequado deste bem para os seus diversos fins pode causar problemas relacionados com a qualidade e a quantidade disponível de água.

Prevê-se um aumento populacional dos atuais 6,725 bilhões para 9 bilhões de habitantes até o ano 2042. Esse aumento afetará drasticamente os recursos hídricos, devendo-se então adotar medidas para a diminuição do consumo e evitar o desperdício da água para garantir esse recurso às futuras gerações (ANA, 2007).

O Brasil detém cerca de 8% do total da água doce da superfície da Terra, sendo 80% desta quantidade encontrada na Região Amazônica, o que ressalta a importância do gerenciamento dos recursos hídricos para uma boa distribuição e manutenção das fontes d'água (ANA, 2007).

A descoberta de fontes alternativas para o consumo humano — os aquíferos — possibilita novas perspectivas para solucionar a situação crítica. No Brasil, encontram-se 840.000 km² do maior aquífero do mundo, o aquífero do Guarani, que tem uma área total de 1,2 milhões de km² (ANA, 2007). Estima-se que as reservas exploráveis desse aquífero no território paulista atinjam um valor de aproximadamente 150 m³ s⁻¹ (PERH, 2006).

Em nosso país, o abastecimento urbano e industrial é feito por meio do aproveitamento das águas superficiais (rios, lagos, represas etc.), ao contrário de outros países onde a principal fonte de abastecimento é a água subterrânea, o que elimina o problema do tratamento caro e permite um fácil abastecimento local.

De modo geral, todos os aquíferos do Estado de São Paulo estão sujeitos à contaminação, devido à ocupação urbana, à expansão industrial e ao crescimento da atividade agrícola. Apesar dos esforços dos órgãos públicos federais, estaduais e municipais, a má utilização do meio ambiente, principalmente na área urbana, reflete-se diretamente nos recursos hídricos subterrâneos.

A Bacia do Tietê-Jacaré, onde está localizada a área urbana do município de São Carlos, apresenta alguns fatores que influenciam diretamente a qualidade dos recursos hídricos, tais como: baixos níveis de tratamento de esgotos domésticos, demandas de água para abastecimento que estão num nível crítico, inundações, superexploração das águas subterrâneas, disposição inadequada de resíduos sólidos e recuperação de antigos lixões.

As diversas e intensas atividades antropogênicas que são desenvolvidas na área em que a Bacia Hidrográfica do Tietê-Jacaré está inserida, associadas ao aumento populacional, geram poluentes que acabam atingindo os corpos d'água e os sedimentos, promovendo modificações na estruturação dos ecossistemas que podem desencadear processos de desequilíbrio.

O município de São Carlos possui uma rica rede hídrica e a cidade se assenta nas cabeceiras de muitos córregos. Os principais cursos d'água que cortam a cidade são: Córrego do Gregório e Rio Monjolinho, o qual, em seu percurso, recebe os afluentes Córrego do Espriado, do Tijuco Preto e Santa Maria Madalena. O Ribeirão do Feijão, o principal manancial que abastece a cidade de São Carlos, encontra-se aproximadamente a 13 km do centro urbano da cidade (estação de captação). Outra estação de captação é a estação do Espriado no Rio Monjolinho, próxima ao Parque Ecológico Municipal “Dr. Antônio Teixeira Vianna”.

Neste trabalho avaliou-se a qualidade da água dos córregos urbanos da cidade de São Carlos, que se encontram na sub-bacia do Monjolinho e nos rios de abastecimento da sub-bacia do Ribeirão do Feijão. Analisaram-se as características físicas, químicas e biológicas da água, tais como pH, condutividade, oxigênio dissolvido, temperatura, sólidos totais dissolvidos, nitrogênio total Kjeldahl, fósforo total, íons majoritários e metais traço na água e nos sedimentos dos leitos dos rios e córregos mencionados.

Na avaliação da qualidade da água e dos sedimentos devem-se observar os critérios estabelecidos nas normas determinadas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que estabelecem os padrões de qualidade da água para os diferentes tipos de uso. As principais resoluções são: a 357/05, que estabelece padrões para água superficial; a 396/08, que estabelece padrões para água subterrânea; e a 344/04, que estabelece padrões para os sedimentos. Outra legislação importante é a portaria 518/04, do Ministério da Saúde, que estabelece a qualidade da água para consumo humano.

Desenvolveu-se um Índice de Qualidade de Água para cada ponto dos corpos d'água do município de São Carlos/SP e utilizaram-se ferramentas estatísticas para melhor visualização e explicação dos resultados, de modo que, além de estudos de correlação, realizou-se também uma análise quimiométrica.

2 – Revisão Bibliográfica

2.1 Legislação Ambiental

Um marco importante para o meio ambiente foi a promulgação da lei 6938/81 que estabeleceu as diretrizes da Política Nacional do Meio Ambiente. Os objetivos desta lei são a preservação e a recuperação do meio ambiente, propiciando condições socioeconômicas e interesses de segurança que garantam proteção à vida humana.

A lei determinou o significado de alguns termos fundamentais, tais como: meio ambiente, degradação da qualidade ambiental, poluição, poluidor e recursos ambientais. Estabelece diretrizes para o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e para o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais (IBAMA). Estes órgãos compõem o Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA) que fica responsável pela proteção e melhoria da qualidade ambiental.

O Estado de São Paulo foi pioneiro na implantação de uma Política Estadual de Recursos Hídricos e do Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos por meio da lei 7663/91.

A Política Estadual define a água como sendo essencial à vida, importante para o desenvolvimento econômico e social e que é imprescindível sua preservação para as futuras gerações. O Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos busca executar adequadamente a Política Estadual de Recursos Hídricos unindo os órgãos estaduais (Conselho Estadual de Recursos Hídricos e Comitê de Bacias Hidrográficas), municipais e a sociedade civil (Lei 7663/91).

Seguindo os moldes da Política Estadual do estado de São Paulo, a lei 9433/97 institui a Política Nacional de Recursos Hídricos e cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos.

A Política Nacional inclui a bacia hidrográfica como importante fator para implementar a Política Nacional e o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Além disso, estabelece uma classificação para os corpos d'água.

O enquadramento dos corpos d'água superficiais está descrito na resolução 357/05 do CONAMA, em que se classifica a água como doce, salobra ou salina. Importante ressaltar que os corpos d'água devem ser avaliados para garantir seus níveis de qualidade — através dos valores estabelecidos na resolução — para assegurar os seus usos preponderantes. Considera-se a importância de avaliar a qualidade da água — enquadrando-a nas devidas classes — para especificar as condições e padrões de qualidade requeridos.

A resolução 357/05 define alguns termos importantes para meio ambiente, tais como: ambiente lântico, ambiente lótico, classificação, controle de qualidade da água, efeito tóxico, efeito crônico etc. Nesta resolução também são estabelecidas as condições e padrões para o lançamento de efluentes (CONAMA, 2005).

Na resolução 396/08, o CONAMA apresenta a classificação e as diretrizes ambientais para a prevenção, o enquadramento e o controle da poluição das águas subterrâneas. Esta resolução descreve que os aquíferos podem ultrapassar os limites das bacias hidrográficas e possuem diferentes contextos hidrogeológicos. Apresenta alguns termos importantes, como, por exemplo, águas subterrâneas, aquífero, Limite de Detecção do Método, Limite de Quantificação Praticável, Limite de Quantificação da Amostra, padrão de qualidade etc. (CONAMA, 2008).

O Ministério da Saúde lançou em 2004 a portaria 518 que se refere ao padrão de potabilidade da qualidade de água para consumo humano. O Ministério estabelece que é de responsabilidade da União, dos Estados, dos Municípios e do Distrito Federal o uso das medidas adequadas para o cumprimento desta portaria. A portaria utiliza importantes definições, tais como: água potável, coliformes totais, coliformes termotolerantes e controle da qualidade da água para consumo humano (Ministério da Saúde, 2004).

A resolução 344/04 do CONAMA determina os procedimentos para dragagem adequada dos sedimentos e avaliação da qualidade do mesmo. Utiliza algumas definições importantes como, por exemplo, material dragado, órgão ambiental competente, águas jurisdicionais brasileiras e eutrofização (CONAMA, 2004).

No município de São Carlos existe o Conselho Municipal de Defesa do Meio Ambiente de São Carlos (COMDEMA – SC) que é responsável pelas diretrizes da Política Municipal de Meio Ambiente e de Educação Ambiental. Além disso, o órgão deve estabelecer quais serão as normas, parâmetros e métodos para utilização dos recursos ambientais do município (Decreto 65/04).

2.2 Hidrografia

Bacia hidrográfica é uma região que recebe naturalmente a precipitação e direciona-a para apenas um ponto de saída. Na bacia existem componentes e uma rede hídrica que são responsáveis por drenar a água de modo a convertê-la em um leito para um ponto exutório — ponto de um corpo d'água que recebe todo o escoamento superficial gerado no interior da bacia hidrográfica banhada por este curso. Portanto, a realização do balanço hídrico ilustra a interligação entre as bacias, permitindo classificar novas bacias e sub-bacias (TUCCI, 1997).

O Conselho Nacional de Recursos Hídricos, por meio da resolução 32/03, dividiu o Brasil em 12 regiões hidrográficas devido, primeiramente, à disposição da hidrografia do país. A classificação baseou-se também em fatores que influenciam diretamente no ecossistema, tais como: a economia, a sociedade e a cultura.

Os estados fizeram divisões utilizando diferentes critérios para o gerenciamento dos recursos hídricos, como, por exemplo, o Estado de Minas Gerais está dividido em 36 unidades de gestão hidrográfica, o Estado do Paraná possui 15 unidades etc (CNRH, 2003).

O Plano Estadual de Recursos Hídricos 2004/2007 indica que o Estado de São Paulo está dividido atualmente em 22 unidades de gestão de recursos hídricos (UGRHIs). O município de São Carlos pertence à UGRHI 13, denominada, Bacia Tietê/Jacaré, cuja área é de aproximadamente 12.000 km² e nela estão inseridos 34 municípios (PERH, 2006).

A bacia do Tietê/Jacaré encontra-se no centro do estado — 49°32' a 47°30' de longitude e 21°37' a 22°51' de latitude — sendo composta por três rios principais: Rio Tietê, Rio Jacaré-Guaçu e Rio Jacaré-Pepira. Nesta UGRHI existem três grandes reservatórios: Bariri, Ibitinga e UHE Carlos Botelho (Lobo – Broa).

O clima característico desta UGRHI é tropical úmido no período das chuvas (de outubro a março) e inverno seco no período das secas (de abril a setembro).

A cidade de São Carlos encontra-se na maior altitude dessa unidade, 800 m acima do nível do mar, e na cidade e região encontram-se inúmeras nascentes que alimentam a bacia, tais como: Rio Monjolinho (fonte de abastecimento de água da cidade), Córrego do Gregório, Córrego do Tijuco Preto, Santa Maria Madalena, dentre outras.

O relevo desta UGRHI encontra-se em uma Depressão Periférica, sendo em sua maioria composta de areias profundas a moderadas e, em uma quantidade menor, por latossolo roxo eutrófico.

A bacia do Tietê/Jacaré está subdividida em 5 sub-bacias principais: bacia do rio Bauru, do rio Tietê, do rio Jaú, do Rio Jacaré-Pepira e do Rio Jacaré-Guaçu. O município de São Carlos está situado na sub-bacia do Rio Jacaré-Guaçu (TUNDISI et al., 2008).

A área do município é de 1.132 km² e a população total é de aproximadamente 219 mil habitantes, dos quais 93,6% são de assentamento urbano (SEADE, 2008).

O município de São Carlos foi subdividido em 10 sub-bacias hidrográficas: Monjolinho, Jacaré-Guaçu, Feijão, Quilombo, Araras, Cabaceiras, Chibarro, Pântano, Mogi 1 e Mogi 2 (Guabirobas). A cidade está localizada quase em sua totalidade na sub-bacia do Monjolinho, uma parte na região Sudeste está situada na sub-bacia do Pântano e apenas o distrito de Santa Eudóxia situa-se na sub-bacia do Quilombo (MONTAÑO, 2002).

A sub-bacia do Monjolinho contém, em sua maioria, solos do tipo latossolo, algumas areias quartzozas e pequenas áreas de terra roxa. Os solos podem ser transportados pelos corpos d'água ou pelos ventos.

O rio Monjolinho tem uma extensão de 43,25 km, nascendo na região leste do município e percorrendo o sentido leste-oeste. Na área urbana, o rio é canalizado e recebe diversos afluentes, como, por exemplo, o córrego Santa Maria Madalena, Tijuco Preto e Gregório. Após percorrer o centro urbano da cidade de São Carlos, o rio Monjolinho retorna ao seu leito

natural, adquirindo um aspecto de rio encachoeirado e desembocando no rio Jacaré-Guaçu (ESPÍNDOLA et al., 2000).

O córrego do Gregório nasce a leste da cidade de São Carlos na fazenda Recanto Feliz, localizado nas coordenadas 47°46'03" de longitude e 22°01'49" de latitude. O córrego corre no sentido oeste em uma extensão aproximada de 7 quilômetros até desembocar no rio Monjolinho.

O córrego do Gregório está enquadrado na classe 4 da resolução 357/05 do CONAMA desde sua entrada no perímetro urbano até a confluência com o rio Monjolinho. Este se enquadra na classe 4 desde sua confluência com o Gregório até desembocar no Ribeirão Jacaré-Guaçu (IPT, 1999).

A nascente do córrego Tijuco Preto encontra-se dentro da cidade de São Carlos a aproximadamente 30 metros para o leste da Rua Monteiro Lobato na Vila Nery, localizado nas coordenadas 47°52'30" de longitude e 22°00'35,1" de latitude.

A nascente do córrego Santa Maria Madalena ou Santa Maria do Leme encontra-se próxima do perímetro urbano da cidade de São Carlos, na fazenda Salsalito, localizada nas coordenadas 47°65'11" de longitude e 21°58'05" de latitude.

O córrego do Espraiado nasce em uma região de serra, próxima ao *campus* da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e um grande trecho deste córrego percorre o parque ecológico "Dr. Antônio Teixeira Vianna".

O Ribeirão do Feijão nasce na serra do Cuscuzeiro e é a principal fonte de abastecimento de água da cidade de São Carlos e se encontra em uma Área de Proteção Ambiental (PELÁEZ RODRIGUES, 2001).

A Estação de Tratamento de Água (ETA) do Serviço Autônomo de Água e Esgoto capta aproximadamente 2,3 milhões de litros por mês na estação do Espraiado e na do Feijão, tratando aproximadamente 540 L s^{-1} . Esse volume corresponde a 50% do necessário para o abastecimento da cidade. O restante é captado em 22 poços profundos — planejadamente distribuídos no município, os quais recebem o tratamento *in situ* (SAAE, 2008).

As metas de padrão de qualidade estabelecidas pela própria ETA estão acima do exigido pela legislação, o que proporciona a população são-carlense uma água que se encontra dentre as melhores do Estado (SAAE, 2008).

2.3 Impactos Ambientais

A vegetação natural da Bacia do Tietê/Jacaré encontra-se preservada em pequenas regiões às margens dos principais cursos d'água. Estas regiões estão localizadas próximas à cidade de Bauru, nos limites do município com São Carlos, Brotas e Ribeirão Bonito, além de municípios menores como Bocaina e Boa Esperança do Sul (IPT, 1999).

No Estado de São Paulo, as principais fontes de poluição das águas superficiais são os esgotos domésticos, efluentes industriais e escoamentos superficiais dos meios urbano e rural. A existência de altas concentrações de nutrientes na UGRHI 13 alerta os municípios sobre a importância no tratamento dos esgotos domésticos gerados nas sub-bacias do Jacaré-Guaçu e Jacaré-Pepira.

Uma fonte alternativa para abastecimento são aquíferos do Estado de São Paulo, sendo que a maioria destes pode ser utilizada como fontes exploráveis de água (PERH, 2006).

A história da formação das cidades aponta os corpos d'água como pontos centrais, a partir dos quais as cidades foram se expandindo, devido aos vários usos dados à água pelos seres humanos. A cidade de São Carlos seguiu esta mesma vertente, onde as pessoas ocuparam de maneira inadequada o espaço e propiciaram impactos ambientais na sub-bacia do rio Monjolinho (CÔRTEZ et al., 2000).

Na área urbana do município de São Carlos, o rio Monjolinho recebe cargas de esgoto doméstico lançadas *in situ* e esgotos lançados nos seus afluentes (córrego Santa Maria Madalena, Tijuco Preto e Gregório), além dos prováveis despejos industriais, tais como: curtumes, papel, tintas, metalurgia, alimentos, dentre outras (GONÇALVES, 1986).

A atividade industrial no município de São Carlos no início do século XX era baseada no café, destacando-se: a fabricação de máquinas para uso na produção de café, a fabricação

das sacas de café e a produção de bens de consumo como, por exemplo, móveis, tecidos, lápis, vestuário, fundições de peças para ferrovia, dentre outros. Após a crise do café, em 1929, as pequenas indústrias não suportaram e fecharam suas portas; as maiores buscaram novas alternativas, ampliando e alterando suas atividades (CÔRTEZ et al., 2000).

A implantação das indústrias de fabricação de equipamentos mecânicos e metalúrgicos, nas décadas de 50 e 60, fez com que a população migrasse do setor primário para o setor secundário. Além disso, a população urbana praticamente triplicou. Na cidade de São Carlos destaca-se a atuação dos setores têxtil, de materiais elétricos e de fabricação de lápis. A modernização da cidade culminou no aumento de hospitais e escolas de nível superior (CBH-MG, 1999; CÔRTEZ et al., 2000).

A preocupação com o meio ambiente não acompanhou o aumento do setor industrial, fato este que ocorreu por todo estado de São Paulo. As indústrias começaram a se preocupar com meio ambiente após a década de 70. Foi criada em 1977, no município de São Carlos, a Associação para Proteção Ambiental de São Carlos (APASC) exercendo a função de avaliar e discutir as consequências das indústrias para a população e para o meio ambiente (CÔRTEZ et al., 2000).

Atualmente, as principais atividades do setor primário da UGRHI 13 são laranja e cana-de-açúcar, com uma forte ocorrência do plantio de cana de açúcar entre São Carlos e Nova Europa próxima ao rio Jacaré Iguaçu. As agroindústrias (usinas de álcool e açúcar) estão presentes na UGRHI e destacam-se as atividades industriais de alto grau tecnológico na cidade de São Carlos (IPT, 1999; PERH, 2006).

As características dos rios variam não apenas de acordo com a bacia na qual se encontram inseridos, mas também conforme a sazonalidade. Estas características são consequência da geologia que forma sua bacia de drenagem, do declive, da cobertura vegetal, das características da água da chuva, dos diversos tipos de ações antrópicas, mas também variam ao longo do tempo e do espaço.

Este fato justifica que as avaliações da qualidade de corpos d'água sejam feitas no ciclo de um ano envolvendo períodos de seca e precipitação. Dessa forma, a análise das variáveis sobre a qualidade da água, associada ao uso de indicadores químicos, bacteriológicos e

de organismos, de forma integrada, fornecem subsídios relevantes para a caracterização espacial de corpos d'água em bacias hidrográficas (GOLDMAN; HORNE, 1983; PEDROSO et al., 1988).

Os poluentes no sistema aquático podem gerar efeitos tóxicos simplesmente por sua presença ou por meio de processos de degradação, os quais liberam compostos que, assimilados pelos organismos, poderão interferir em seus processos fisiológicos, influenciando os aspectos reprodutivos, sobrevivência e, conseqüentemente, alterando a estrutura da população (BOUDOU e RIBEYRE, 1989).

Além disso, as substâncias tóxicas persistem e se acumulam no meio, comprometendo a fauna e a flora, e, por meio da transferência de contaminantes na cadeia trófica ou água de abastecimento, a espécie humana também será afetada (OECD, 1994).

As espécies metálicas contidas nas águas naturais exercem um importante papel na função biológica de muitos organismos. Alguns tipos de metais — dependendo da forma como estão presentes na água — podem apresentar um elevado grau de toxicidade para as várias formas de vida, enquanto que outros são considerados essenciais como, por exemplo, Fe, Al e Zn. Porém, em altas concentrações, podem ser tóxicos (TEMPLETON et al., 2000). Os metais são cumulativos no organismo e podem causar sérios problemas ao indivíduo que os ingere, tais como surgimento de câncer, mutação genética, dentre outros (CHAPMAN, 1992).

Na região de São Carlos, alguns trabalhos foram realizados avaliando-se as condições ambientais dos rios da bacia do Monjolinho, como Tolentino (1967), Rios (1993), Santos (1993) e Teixeira (1993). Mais especificamente na bacia do rio Monjolinho, estudos foram realizados sobre diversos aspectos, entre os quais aqueles desenvolvidos por Povinelli (1972), Gomes (1981), Santos (1990), Sé (1992), Salami (1996) e Barreto (1999).

O trabalho do Pelaez-Rodriguez (2001) utilizou análises físico-químicas, de metais e de pesticidas para caracterizar a bacia hidrográfica do Jacaré-Guaçu. O autor aplicou índices de macroinvertebrados bentônicos para avaliar o nível de poluição e concluiu que alguns pontos apresentavam contaminação por metais e pesticidas. A concentração de nutrientes é elevada devido à descarga *in natura* do esgoto doméstico nos córregos da cidade.

Peres (2002) avaliou a qualidade do rio Monjolinho com análises físico-químicas e biológicas, além de macroalgas bioindicadoras, e concluiu que a eutrofização deste rio é de origem orgânica.

O trabalho de Campagna (2005) enfatizou as análises de cobre, aldrin e heptacloro na água e nos sedimentos. Aplicou testes de ecotoxicidade utilizando peixes e verificou que o córrego Gregório, Tijuco Preto e Água Quente estão impactados por metais e pesticidas.

A bacia do Monjolinho vem sofrendo, ao longo dos anos, impactos provocados pela falta do tratamento de esgotos domésticos, esgotos industriais e aumento da agricultura.

2.4 Parâmetros avaliados versus problemas ocasionados

Para explicitar a importância da escolha de cada parâmetro deste trabalho, reuniram-se informações (BAIRD, 2002; PHILIPPI JÚNIOR. et al., 2004) na Tabela 1 sobre os impactos que a alteração de um parâmetro no corpo d'água pode causar aos organismos vivos.

Na Tabela 2 encontram-se os valores máximos permitidos para os parâmetros determinados segundo o CONAMA 357/05 para a água superficial e, na Tabela 3, os relativos ao CONAMA 344/04 para os sedimentos.

2.5 Índice de Qualidade da Água

O Índice de Qualidade de Água (IQA) ilustra de uma maneira simplificada para a população compreender como encontra-se a qualidade da água do corpo d'água. No índice consideram-se os parâmetros mais importantes para avaliação da água levando-se em conta principalmente a contaminação por esgotos domésticos. O IQA fornece uma avaliação integrada de alguns parâmetros do corpo d'água, mas não substitui a avaliação individual de cada parâmetro determinado para o corpo d'água (CETESB, 2007).

Tabela 1. Impactos ambientais ocasionados por alterações nos parâmetros de qualidade das águas.

Parâmetros	Impactos Ambientais
pH	Alterações bruscas do pH da água podem provocar o desaparecimento de alguns seres vivos presentes.
Condutividade	Altos valores desse parâmetro implicam que a água pode adquirir características corrosivas.
OD	A quantidade de oxigênio dissolvido na água está diretamente ligada à capacidade do corpo d'água de manter a vida aquática. Os peixes necessitam de 5,0 mg L ⁻¹ de oxigênio dissolvido para sobreviverem. Esse parâmetro é um bom indicador para avaliar a eficiência do tratamento de esgoto.
Temperatura	O aumento da temperatura da água de um rio pode ser devido ao despejo de efluentes industriais e às indústrias termoeletricas.
STD	Os sólidos totais dissolvidos representam uma somatória dos minerais presentes na água.
PT	Quando este nutriente encontra-se em altas concentrações favorece uma superfertilização das plantas e contribui para ocorrência do fenômeno da eutrofização, onde há um aumento excessivo das algas e de outras plantas aquáticas. O despejo de esgoto doméstico, efluentes industriais e agrícolas pode favorecer a eutrofização com aumento da quantidade dos nutrientes na água.
NTK	A concentração de Nitrogênio Total Kjeldahl mostra a contribuição orgânica e amoniacal deste nutriente na água e altos teores estão relacionados com o processo de eutrofização que ocorrem no corpo d'água.
COD	O carbono orgânico dissolvido serve para caracterizar a quantidade de matéria orgânica dissolvida na água.
Cádmio	Metal tóxico e não-natural, após a ingestão pode provocar disfunção renal, hipertensão, inibição de crescimento e câncer.
Chumbo	Tóxico, provoca o saturnismo, problemas no sistema nervoso central e inflamação gastrointestinal.
Cobre	Após a ingestão de elevadas concentrações causa problemas hepáticos, renais, irritações no sistema nervoso central e nas mucosas.
Cromo	Cancerígeno na forma hexavalente.
Níquel	Altas concentrações deste metal, quando ingerido, provocam dermatites além de afetar os nervos cardíacos e respiratórios.
Zinco	Metal necessário para o metabolismo do homem. A ausência desse metal provoca problemas no crescimento, cansaço, depressão etc. O excesso desse metal causa alterações na função do ferro no organismo, diminui a função imunológica.
Ferro	Essencial para o ser humano, porém altas concentrações provocam sabor e cor desagradáveis na água, além do aumento da dureza da mesma.
Manganês	Altas concentrações também influenciam nas propriedades organolépticas (cor e sabor) da água, além de manchar as roupas quando são lavadas por água com excesso desse metal.
Sódio	Altas concentrações deste íon na água têm provocado um aumento na pressão arterial da população e, conseqüentemente, doenças cardiovasculares.
Nitrato	O nitrato estimula o desenvolvimento de plantas e organismos aquáticos. Quando ingerido em grandes quantidades pode provocar metemoglobinemia (Síndrome do Bebê Azul), deficiência enzimática (devido à conversão para nitrito) e pode levar ao câncer de estômago.
Nitrito	Aumento desse íon indica que os processos biológicos estão sendo influenciados por poluição orgânica. Altas quantidades são tóxicas para o ser humano podendo causar câncer de estômago.
Cloreto	Elevadas concentrações de cloreto na água indicam poluição por esgoto e alteram o sabor da água.
Fluoreto	Concentrações elevadas podem provocar manchas nos dentes, além de ser venenoso e, talvez, carcinogênico. Por isso existem controvérsias na aplicação deste íon no tratamento de água.
Sulfato	Concentrações elevadíssimas (acima de 500 mg L ⁻¹) podem provocar um efeito laxante na população.

Tabela 2. Valores máximos permitidos para os parâmetros determinados na água superficial (CONAMA 357/05).

Parâmetro (mg L⁻¹)	Classe 1	Classe 2	Classe 3
pH	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0
OD	> 6,0	> 5,0 e < 6,0	> 4,0 e < 5,0
STD	500	500	500
PT (ambiente lótico)	0,10	0,10	0,15
NTK	3,7	3,7	13,3
Alumínio	0,10	0,10	0,20
Cádmio total	0,0010	0,0010	0,010
Chumbo total	0,010	0,010	0,033
Cloreto total	250	250	250
Cobalto total	0,050	0,050	0,20
Cobre dissolvido	0,009	0,009	0,013
Cromo total	0,05	0,05	0,05
Ferro dissolvido	0,30	0,30	5,0
Manganês total	0,10	0,10	0,50
Níquel total	0,025	0,025	0,025
Nitrato	10,0	10,0	10,0
Nitrito	1,0	1,0	1,0
Sulfato total	250	250	250
Zinco total	0,18	0,18	5,0

Tabela 3. Valores máximos permitidos para os parâmetros determinados nos sedimentos (CONAMA 344/04).

Parâmetro (mg kg⁻¹)	Nível Alerta	Nível 1	Nível 2
PT	2.000	—	—
NTK	4.800	—	—
CO (%)	10	—	—
Cádmio	—	0,6	3,5
Chumbo	—	35,0	91,3
Cobre	—	35,7	197
Cromo	—	37,3	90,0
Níquel	—	18,0	35,9
Zinco	—	123	315

Segundo a CETESB (2007), o IQA foi criado com base num estudo realizado em 1970 pela “National Sanitation Foundation” dos Estados Unidos e, a partir desta avaliação, a CETESB considerou os seguintes parâmetros como essenciais para o índice: pH, temperatura, Oxigênio Dissolvido, Demanda Bioquímica de Oxigênio, coliformes termotolerantes, turbidez, nitrogênio total, fósforo total e resíduo total.

Segundo Landwehr e Deininger (1976) existem inúmeros tipos de índices de qualidade da água e a maioria destes tem buscado equações matemáticas adequadas de modo que diminuam o efeito eclipse. Este efeito ocorre quando apenas uma das variáveis determinadas encontra-se em níveis elevados e atenua o valor do índice negativamente, mesmo quando os demais parâmetros encontram-se com concentrações menores.

O índice de qualidade das águas para proteção da vida aquática (IQA_{PVA}), desenvolvido para o Rio Atibaia, contém os valores normalizados para a concentração da amônia total (NH₃ e NH₄⁺) e a concentração do Oxigênio Dissolvido. Este índice mostrou-se eficaz para demonstrar a presença poluidora do esgoto doméstico naquela Bacia Hidrográfica quando comparado com os índices utilizados pela CETESB (SILVA; JARDIM, 2006).

2.6 Quimiometria

A quimiometria é uma aplicação dos métodos estatísticos e matemáticos para Química, de tal forma que permita definir as melhores condições para medidas e possibilite extrair o máximo de informações contidas nos dados através da análise dos mesmos. Um importante fator da análise quimiométrica é a transformação dos dados em informações para a tomada de decisão (BEEB; PELL; SEASHOLTZ, 1998).

O pré-processamento dos dados é muito importante antes do início de qualquer tipo de análise exploratória, pois, através deste, podem-se remover fontes de variação indesejáveis que não são removidas naturalmente durante a análise de dados. Os métodos comumente aplicados às variáveis são: centragem dos dados na média, escalonamento pela variância, auto-escalonamento e escalonamento pela amplitude. Todos esses métodos são sensíveis à presença de amostras anômalas (outliers), ou seja, os métodos são sensíveis a qualquer amostra que tenha um comportamento diferente das demais amostras do conjunto (BEEB; PELL; SEASHOLTZ, 1998).

A avaliação da presença de correlações é importante, pois através dela podem-se buscar explicações para o nível de associação entre duas variáveis. Existem diferentes técnicas de correlação — as mais utilizadas são as correlações de Pearson e de Spearman.

As análises exploratórias de dados têm por objetivo extrair o máximo de informações possíveis dos resultados. As mais utilizadas são: Análise de Componentes Principais (PCA), Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA) e Análise de Fatores (FA).

2.6.1 Análise de Componentes Principais (PCA)

A Análise de Componentes Principais (PCA) é um método que reduz a dimensionalidade dos dados obtidos e, como resultado, as informações mais importantes contidas nos dados ficam mais óbvias. É uma Análise Exploratória de dados muito poderosa para estudar um conjunto de dados multidimensionais (BEEB; PELL; SEASHOLTZ, 1998).

A PCA está fundamentada na correlação entre as diferentes variáveis do sistema, pois, ao realizar-se esta análise, são criados gráficos que ajudam no entendimento dos dados. É muito importante na busca de agrupamentos que estejam previstos ou não — incluindo os “outliers” — no conjunto dos dados.

O gráfico de autovalores versus número de autovalores ilustra o número de componentes principais (PCs) que devem ser utilizadas para o bom entendimento dos dados. É importante ressaltar que as novas variáveis são ortogonais entre si — são independentes — e são construídas em ordem decrescente da quantidade de variância que descrevem (BRUNS; FAIGLE, 1985).

Segundo Moita Neto e Moita (1998) ocorre a diminuição da informação estatística conforme se aumenta a componente principal (PC), ou seja, a PC1 contém mais informações estatísticas que a PC2, a PC2 por sua vez, possui mais informações que a PC3, e assim por diante. O gráfico de uma PC *versus* outra PC é uma representação estatística privilegiada para descrição dos pontos no espaço n-dimensional.

O número de PCs utilizadas devem conter uma boa descrição do conjunto de dados, então se consideram todas as PCs necessárias para descrever a maioria das informações originais e desprezam-se as PCs com autovalores menores. A matriz obtida para as PCs é decomposta em duas matrizes, uma de escores e uma de pesos (BEEB; PELL; SEASHOLTZ, 1998).

Na matriz de escores, as amostras estão coordenadas no novo sistema de eixos e o gráfico expressa as relações existentes entre elas para cada um dos novos eixos — em cada eixo encontra-se uma componente principal (PC) diferente (BRUNS; FAIGLE, 1985).

A matriz dos pesos (“loadings”) informa o peso que cada variável original tem na formação dos novos eixos. Os pesos no gráfico são os valores do cosseno do ângulo entre o eixo da variável original e o eixo da PC e, portanto, isso mostra a variação de -1 a $+1$ que corresponde à variação do cosseno. Esta variação mostra que quanto mais próximo o parâmetro estiver de zero, menor será a contribuição da variável na PC (FERREIRA et al., 1999).

As variáveis originais com maior peso nas primeiras PCs são as mais importantes do ponto de vista estatístico e estão representadas no gráfico dos pesos (FERREIRA et al., 1999).

2.6.2 Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA)

A Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA) é uma técnica que busca agrupar os dados segundo a similaridade dos mesmos; representa os dados multidimensionais num gráfico bidimensional chamado de dendograma que não depende do número de variáveis do conjunto de dados (BEEB; PELL; SEASHOLTZ, 1998).

O dendograma apresenta a relação de similaridade com a distância dos dados, ou seja, quanto maior for a distância, menor a similaridade e vice-versa. Esse gráfico é muito útil para observar as semelhanças entre amostras quando se tem mais de 3 dimensões (MOITA NETO; MOITA, 1998).

Existem inúmeras formas para se calcular a distância entre as amostras, dentre as quais podem-se citar: Euclidiana, Euclidiana Quadrática, Manhattan, Chebychev, Pearson e Quadrática de Pearson. Na HCA, além da escolha da forma do cálculo da distância, deve-se determinar qual será o modo de ligação entre os grupos, dentre os quais existem: ligação simples (vizinho próximo), ligação completa (vizinho mais distante), método de Ward, ligação centróide, ligação de MacQuitty e ligação média (BRERETON, 2005).

A HCA é um método aglomerativo, pois considera cada objeto como um grupo unitário e os vai agrupando por ordem de similaridade; inclui os agrupamentos que eram considerados inesperados, adotando os “outliers” no conjunto dos pontos (ARROIO, 2004).

Na HCA, ao contrário da PCA, não é necessário calcular-se a matriz de dados. Esse fato é útil, pois quando se tem uma dimensionalidade maior que três fica difícil ilustrar através de gráficos. A vantagem da utilização do dendograma e da PCA em conjunto é que ambos fornecem informações similares importantes de maneiras diferentes (BRUNS; FAIGLE, 1985).

3 – Objetivo

Analisar os impactos dos poluentes orgânicos e inorgânicos causados pelo lançamento de esgotos domiciliares e efluentes industriais nas sub-bacias do Rio Monjolinho e na Bacia do Ribeirão do Feijão.

3.1 Objetivos Específicos

- Avaliar o impacto antrópico na água e nos sedimentos de São Carlos/SP, diagnosticando e prevenindo atuais e futuros impactos relacionados com a água e sedimentos;
- Efetuar análises de pH, condutividade, oxigênio dissolvido, temperatura, nutrientes, metais e íons para propor um diagnóstico mais abrangente para os corpos d'água de São Carlos/SP;
- Analisar a correlação existente entre as indústrias (possíveis fontes de poluição) e esgotos industriais despejados nos principais corpos d'água da sub-bacia do Monjolinho;
- Instituir um Índice de Qualidade de Água para os principais corpos d'água do município a fim de ilustrar de maneira clara as reais condições dos corpos hídricos do município;
- Aplicar análises exploratórias de dados (PCA e HCA) para auxiliar no tratamento dos dados e facilitar a visualização da contaminação geográfica e temporalmente.

4 – Metodologia

4.1 Coletas e Pontos de Coleta

As coletas de campo foram divididas em duas campanhas a fim de abranger duas estações climáticas definidas e observar uma possível variação sazonal dos pontos de amostragem. Os pontos de amostragem foram escolhidos de maneira estratégica para se observar a degradação do corpo d'água ao longo do seu curso natural.

A primeira campanha foi realizada nos meses de Março e Abril de 2008 correspondendo à estação chuvosa (verão) e a segunda campanha foi realizada no mês de Setembro de 2008, época de seca (inverno).

A Tabela 4 contém os pontos de coleta de água superficial e dos sedimentos nos principais corpos d'água da cidade de São Carlos/SP.

O mapa dos pontos de coleta encontra-se na Figura 1 e neste se encontram também algumas indústrias e empresas localizadas próximas dos corpos d'água estudados.

4.2 Água Superficial

As amostras de água superficial foram coletadas em galões de polietileno de 1 L e conservadas ao abrigo do Sol e do calor em caixas de isopor com gelo para as análises laboratoriais.

Filtrou-se água coletada em filtro de fibra de vidro Whatman GF/C com porosidade de 1,2 μm . O filtrado foi usado para a determinação dos íons majoritários dissolvidos (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}), do carbono orgânico dissolvido e dos metais dissolvidos (Al, Cd, Pb, Zn, Cr, Co, Cu, Fe, Mn e Ni).

As amostras para análise de nutrientes foram congeladas *in natura* em frascos de polietileno. As amostras para análise de metais dissolvidos foram preservadas em frascos de polietileno de 150 mL com 2 mL de HNO_3 e em seguida congeladas.

A medição dos parâmetros físico-químicos *in situ* foi feita com a utilização de uma sonda multiparamétrica da marca HORIBA, modelo U22, contendo um “data-logger” com uma memória para armazenamento dos dados medidos em cada ponto de coleta, onde mediram-se o pH, a condutividade, a temperatura, o oxigênio dissolvido e os sólidos totais dissolvidos.

A determinação da concentração de nitrogênio total Kjeldahl foi feita através do método da nesslerização, digestão com ácido sulfúrico concentrado e sulfato de cobre como catalisador num bloco digestor da marca Tecnal, modelo TE – 015/50. Após a digestão adicionou-se hidróxido de sódio e fez-se a destilação prévia, com auxílio de um destilador da marca Tecnal, modelo TE – 036/1, utilizando ácido bórico para fixar o nitrogênio; posteriormente titulou-se com ácido sulfúrico segundo a metodologia descrita pela APHA (2005).

A concentração do fósforo total foi determinada pelo método Valderrama (1981), onde inicialmente adicionou-se reagente de oxidação na amostra — persulfato de potássio e ácido bórico dissolvidos em hidróxido de sódio — e leva-se à autoclave. Após retirar as amostras da autoclave, adicionou-se o reagente misto — ácido ascórbico, molibdato de amônio, tartarato de amônio e ácido sulfúrico — ocorrendo a reação do ácido ascórbico e do molibdato de amônio com o fosfato, produzindo uma coloração azul. Finalmente, as amostras foram lidas a 880 nm em um espectrofotômetro da marca Varian, modelo Cary – 50 (APHA, 2005).

Na determinação da concentração dos metais utilizou-se o método 3111 da APHA (2005). Utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica da marca Varian, modelo AAS240FS, no modo de absorção, para a determinação dos metais.

A determinação dos íons foi feita segundo a metodologia 4500 do APHA (2005), por meio de cromatografia líquida de troca-iônica, com um cromatógrafo da marca Dionex, modelo DX-80.

Tabela 4. Localização e coordenadas geográficas dos pontos de amostragem.

Curso d'água	Ponto	Localização	Coordenadas Geográficas
Rio Monjolinho	P1	Próximo à Nascente do Rio Monjolinho	21°59'29''S 47°51'14''O
	P2	Confluência do Rio Monjolinho com o Córrego do Espraiado — após a Captação para Abastecimento urbano	21°59'10''S 47°52'37''O
	P5	Rio Monjolinho dentro do perímetro urbano	21°59'59''S 47°53'57''O
	P6	Rio Monjolinho próximo à confluência do Córrego Santa Maria Madalena	21°59'54''S 47°53'49''O
Córrego do Espraiado	P3	Córrego do Espraiado dentro do Parque Ecológico Municipal	21°58'58''S 47°52'27''O
	P4	Córrego do Espraiado dentro do Parque Ecológico Municipal	21°59'03''S 47°52'29''O
Córrego Santa Maria Madalena	P7	Nascente do Córrego Santa Maria Madalena — Fazenda Salsalito	21°58'05''S 47°55'11''O
	P8	Córrego Santa Maria Madalena dentro do perímetro urbano	21°59'39''S 47°54'13''O
Córrego do Tijuco Preto	P9	Nascente do Córrego do Tijuco Preto, localizada dentro do perímetro urbano	22°00'35''S 47°52'30''O
	P10	Córrego do Tijuco Preto, antes de uma indústria de tapetes	22°00'24''S 47°52'43''O
	P11	Córrego do Tijuco Preto, após uma indústria de tapetes	22°00'20''S 47°52'56''O
	P12	Córrego do Tijuco Preto próximo à Rodoviária do município	22°00'14''S 47°53'07''O
Córrego do Gregório	P13	Nascente do Córrego do Gregório na Fazenda Recanto Feliz	22°01'49''S 47°46'03''O
	P14	Córrego do Gregório debaixo da Rodovia Washington Luís — no limite do perímetro urbano	22°01'58''S 47°51'40''O
	P15	Córrego do Gregório dentro do perímetro urbano	22°01'36''S 47°52'19''O
	P16	Córrego do Gregório após passar pelo centro da cidade de São Carlos	22°00'60''S 47°53'50''O
	P17	Córrego do Gregório próximo à confluência com o Rio Monjolinho	22°00'59''S 47°54'22''O
Rio Monjolinho	P18	Rio Monjolinho, após a confluência com os Córregos do Tijuco Preto e Santa Maria Madalena	22°00'37''S 47°54'22''O
	P19	Confluência do Rio Monjolinho com o Córrego do Gregório	22°01'03''S 47°54'45''O
	P20	Rio Monjolinho, antes das Cachoeiras	22°01'24''S 47°54'53''O
	P21	Após as Cachoeiras do Rio Monjolinho	22°01'21''S 47°55'26''O
	P22	Rio Monjolinho, após a Estação de Tratamento de Esgoto do Município	22°02'05''S 47°57'26''O
Córrego Água Quente	P23	Próximo à Nascente do Córrego Água Quente	22°03'31''S 47°53'24''O
	P24	Córrego Água Quente em frente ao Aterro Municipal localizado no bairro Cidade Araci	22°03'16''S 47°53'46''O
	P25	Córrego Água Quente, antes da confluência com o Rio Monjolinho	22°01'52''S 47°55'48''O
Córrego Laranja Azeda	P26	Córrego Laranja Azeda, antes da confluência com o Ribeirão do Feijão	22°08'23''S 47°51'13''O
Ribeirão do Feijão	P27	Ribeirão do Feijão, antes da Captação para abastecimento urbano	22°09'14''S 47°52'60''O

Figura 1. Mapa dos pontos de coleta, empresas e indústrias

O método para medir a quantidade de carbono orgânico dissolvido foi o 5310 do APHA (2005), através de um analisador de carbono orgânico total (TOC) da marca Shimadzu, modelo TOC-5000.

Deve-se ressaltar que em todas as análises os brancos foram tratados da mesma maneira que as amostras, ou seja, receberam os reagentes e foram lidos em duplicata ou triplicata.

4.3 Sedimentos

As amostras dos sedimentos superficiais (profundidade máxima de 15 cm) foram coletadas com auxílio de uma draga Ekman-Birge (225 cm²) nas regiões de maior deposição de material, para análise de metais, nitrogênio e fósforo total. No procedimento de coleta, tomaram-se quantidades de sedimentos tais que pudesse realizar as análises em triplicata. As amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno e conservadas em gelo até a chegada ao laboratório e foram homogeneizadas e preparadas para as análises dos diferentes parâmetros.

O nitrogênio total presente nos sedimentos foi determinado pelo método da nesslerização com destilação prévia (Kjeldahl), segundo APHA (2005).

A concentração de fósforo total foi determinada pelo método de Andersen (1976) onde, inicialmente, colocaram-se os sedimentos na mufla com carbonato de sódio para remoção de matéria orgânica e, posteriormente, adicionou-se ácido clorídrico e reduziu-se o volume em chapa aquecedora. Após retirar as amostras do aquecimento, as mesmas foram filtradas e avolumadas. Em seguida, colocou-se uma alíquota em um tubo de ensaio e adicionou-se o reagente misto, ocorrendo a reação do ácido ascórbico e do molibdato de amônio com o fosfato produzindo uma coloração azul. As amostras foram lidas a 880 nm em um espectrofotômetro da marca Varian, modelo Cary – 50.

Na análise de metais em sedimentos utilizou-se a extração por meio do método EPA 3050B que consiste numa digestão ácida (mistura de ácido nítrico e clorídrico) e remoção de matéria orgânica com peróxido de hidrogênio. Posteriormente, determinou-se a concentração dos metais (Al, Cd, Pb, Zn, Cr, Co, Cu, Fe, Mn e Ni) com auxílio de um espectrômetro de

absorção atômica da marca Varian, modelo AAS240FS. Utilizou-se um material de referência da Ultra Scientific – Catálogo IRM-008 e lote J408 – para comparar se a metodologia utilizada era adequada para determinação dos metais nos sedimentos, e fizeram-se cinco extrações dos sedimentos sintéticos, comprovando-se a eficácia do método.

A concentração de carbono orgânico total é o método do APHA (2005), através de Módulo de Amostra Sólida acoplado ao analisador TOC, da marca Shimadzu, modelo SSM – 5000A.

Novamente ressalta-se que em todas as análises os brancos foram extraídos e tratados da mesma maneira que as amostras, ou seja, receberam os reagentes e foram lidos em duplicata ou triplicata.

O cálculo do limite de detecção quando são realizadas medidas em amostras com baixos níveis do analito e é importante saber qual o menor valor de concentração do analito que pode ser detectado pelo método. Os limites de detecção foram calculados multiplicando-se o desvio-padrão médio do branco por três (INMETRO, 2009).

4.4 Cálculo do IQA

Condensando a idéia da descentralização proposta pelo Plano Estadual de Recursos Hídricos criou-se um novo IQA para os principais corpos d'água do município de São Carlos/SP, considerando-se apenas os principais parâmetros analisados que se relacionam com os impactos presentes na área de estudo. Os parâmetros considerados para o cálculo do índice foram: Oxigênio Dissolvido, pH, fósforo total e somatória das concentrações de metais dissolvidos.

As concentrações detectadas para os parâmetros utilizados no índice foram divididas pelos valores máximos permitidos pelo CONAMA 357/2005 para se estabelecer a que classe cada ponto de amostragem será enquadrado, com exceção do pH, para o qual adotou-se o valor médio da faixa permitida. Em seguida, as razões calculadas das concentrações foram multiplicadas por dez, de forma que esses parâmetros tivessem o mesmo do pH, que está na escala logarítmica de base 10. Assim, minimiza-se o efeito eclipse (HOUSE; ELLIS, 1987).

O expoente que contém o parâmetro pH foi concebido de forma que fossem computados no cálculo do índice os desvios em relação à média da faixa de pH permitida pela resolução CONAMA 357/05.

Por fim, a concentração de oxigênio dissolvido foi colocada no numerador por ser diretamente proporcional à qualidade da água. Semelhantemente, a concentração de fósforo total, de metais e os desvios de pH foram colocados no denominador por serem inversamente proporcionais. O IQA_{sc} é calculado, então, pela Equação 1.

$$IQA_{sc} = \frac{\frac{[OD]}{6} \times 10}{\left(\frac{[PT]}{0,15} + \frac{\sum [metais]}{11,031} \right) \times 10 + 10^{\left(\frac{|\text{pH} - 7,5| + 7,5}{7,5} \right)}} \quad (1)$$

A Tabela 5 apresenta os valores de corte calculados para o IQA_{sc} em cada classe do CONAMA 357/05. Os pontos dos cursos d'água que apresentarem valores do índice calculados maiores que 0,574, são enquadrados na Classe 1 da CONAMA 357/05; os pontos que estiverem entre 0,479 a 0,574 são classificados como pertencentes à Classe 2; os pontos entre 0,222 a 0,479 são enquadrados na Classe 3; e, por exclusão, os valores calculados que sejam menores que 0,222 classificam o ponto na Classe 4.

Tabela 5. Parâmetros utilizados no cálculo do IQA_{sc} em função das classes do CONAMA 357/05 e os respectivos valores de corte.

Parâmetros	Classe 1	Classe 2	Classe 3
PT, mg L ⁻¹	0,10	0,10	0,15
∑metais, mg L ⁻¹	0,825	0,825	11,031
OD, mg L ⁻¹	6,0	5,0	4,0
pH	7,50	7,50	7,50
IQA_{sc}	0,574	0,479	0,222

4.5 Correlação de Spearman

A aplicação de correlação tem o propósito de comparar duas variáveis e avaliar qual é o nível de associação entre elas. Neste estudo aplicou-se a correlação de Spearman por se tratar de uma correlação não-paramétrica, onde a população independe de uma distribuição normal, ou seja, podem-se ordenar as variáveis de modo que não exista restrição na distribuição dos valores.

A correlação de Spearman baseia-se na ordenação de duas variáveis sem qualquer restrição quanto à distribuição de valores. O primeiro passo é a ordenação de uma variável e o segundo, a transformação dos valores absolutos em valores ordenados. As diferenças entre dois postos, d_i , são calculadas, n é o número de eventos e o coeficiente de correlação, R , é determinado utilizando a Equação 2 (NUNES, et al. 2005).

$$R = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n d_i^2}{n(n^2 - 1)} \quad (2)$$

Utilizou-se o Software Statistica 7.0 para fazer as análises de correlação não paramétricas de Spearman para a água e os sedimentos e usou-se um nível de confiança de 95%.

4.6 Análises Quimiométricas

Inicialmente fez-se o pré-processamento dos dados para eliminar eventuais fontes de variações indesejáveis e, neste caso, como as variáveis têm diferentes unidades optou-se pelo auto-escalamento. Utilizou-se uma planilha para se calcular a média e o desvio-padrão de cada parâmetro para o auto-escalamento de cada valor, como descrito pela Equação 3, onde i corresponde ao ponto de amostragem, j corresponde ao parâmetro analisado, x'_{ij} corresponde ao valor escalonado, x_{ij} é o valor original medido, $\bar{x}_j$ é a média e s_j é o desvio-padrão.

$$x'_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j} \quad (3)$$

Na HCA construiu-se o gráfico bidimensional (dendograma) com a finalidade da detecção de agrupamentos, onde no eixo x estão os valores das distâncias e no eixo y estão os parâmetros analisados. Utilizou-se a distância Euclidiana – onde esta calcula a distância geométrica em um espaço multidimensional – para calcular as distâncias entre os grupos, neste trabalho. O modo de ligação escolhido foi a Ligação Simples (vizinho próximo), onde determinou-se a distância entre dois objetos próximos de grupos diferentes.

A PCA é uma técnica exploratória usada para análises bidimensionais, como por exemplo, ponto de amostragem e parâmetros analisados; no entanto, como foram realizadas duas campanhas de amostragem, usou-se o método de PCA com matriz aumentada (SMILDE et al., 2004).

A partir da tabela dos dados auto-escalados, dispôs-se a tabela da 1ª campanha sobre a tabela da 2ª campanha, utilizando-se em seguida o Software Statistica 7.0 para fazer a PCA da água e dos sedimentos das duas campanhas de amostragem. Foi utilizado um nível de confiança de 95%.

Em seguida determinou-se o número de componentes principais necessárias para cada tipo de amostra, de forma que no mínimo 60% da variância fosse explicada.

A partir da matriz de componentes principais selecionadas, foram separadas as colunas correspondentes a cada componente. Cada coluna foi então dividida em função das campanhas de amostragem, ou seja, uma coluna contendo os pontos da 1ª campanha e outra da 2ª. Calcularam-se então as médias das linhas e das colunas e, através destas, foram construídos gráficos de escores para as duas médias calculadas. A média de linhas está relacionada com a distribuição temporal (sazonalidade) e a média das colunas está relacionada com a distribuição geográfica dos pontos de amostragem (FELIPE-SOTELO et al., 2007).

A Figura 2 representa o esquema feito para utilização do método de PCA de matriz aumentada.

Figura 2. Aplicação de PCA de matriz aumentada, onde i é o número de pontos, j são as variáveis, N são os números de componentes principais utilizadas.

5 – Resultados e Discussões

5.1 Avaliação dos Parâmetros Analisados

A partir dos resultados das análises físico-químicas da água e dos sedimentos fez-se uma breve discussão sobre cada parâmetro para avaliar a qualidade do corpo d'água. Separaram-se os parâmetros da água e dos sedimentos em tópicos de modo que possam ser comparadas as diferenças entre cada período de amostragem a fim de avaliar a sazonalidade de cada parâmetro.

5.1.1 Água Superficial

Segundo Del Grande et. al. (2003), a variação das concentrações dos poluentes na água ocorre devido aos lançamentos de esgotos domésticos, efluentes industriais e agrícolas serem feitos de maneira descontínua, e, portanto, a concentração de um composto na água pode variar ao longo de um dia ou em função da sazonalidade. O aumento da precipitação em função da mudança sazonal é muito importante para a “diluição” e o “transporte” dos poluentes.

A qualidade da água dos principais corpos d'água do município de São Carlos/SP foi avaliada segundo os parâmetros dispostos nos subitens a seguir.

5.1.1.1 Parâmetros determinados *in situ*

Os resultados de pH, obtidos *in situ* durante a primeira e a segunda campanhas, variaram na faixa de 6,09 a 7,74, ou seja, nas duas campanhas de amostragem os valores deste parâmetro enquadraram-se dentro dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05 cuja faixa ideal de pH varia de 6,0 a 9,0. Os resultados dos parâmetros físico-químicos da água das duas campanhas encontram-se na Tabela 4 do Anexo.

No trabalho de Pelaez-Rodrigues (2001), os valores de pH — no período de chuvas — em três pontos do Rio Monjolinho e em um ponto do Ribeirão do Feijão (equivalentes aos pontos P1, P2, P22 e P27), apresentaram-se abaixo da faixa estabelecida pelo CONAMA 357/05. Já no período das secas, o pH destes pontos encontraram-se enquadrados na referida faixa estabelecida.

Os valores de condutividade medidos *in situ* nos corpos d'água, antes de entrarem no perímetro urbano, apresentaram uma pequena variação de modo geral, estando mais baixos que os valores medidos nos corpos d'água dentro do município.

As altas condutividades para os pontos localizados dentro do perímetro urbano devem-se ao elevado despejo do esgoto doméstico ao longo dos corpos d'água que percorrem o município. A maior condutividade encontrada foi para o ponto P21 – localizado no Rio Monjolinho, após receber a maioria dos seus afluentes (Córrego do Espraiado, Córrego Santa Maria Madalena, Córrego do Tijuco Preto e Córrego do Gregório) – na estação da seca, onde a variação do período chuvoso para o seco foi de aproximadamente $0,600 \text{ mS cm}^{-1}$.

A temperatura no período de chuvas variou de 22,0 a 32,2°C e no período de seca encontra-se na faixa de 17,0 a 25,5°C e, portanto, apresentaram uma coerência sazonal, pois a chuva corresponde ao verão e a seca corresponde ao inverno.

O oxigênio dissolvido medido na estação de chuva teve uma variação dentro da faixa de 7,20 a 9,65 mg L^{-1} , sendo considerado ótimo para a manutenção da vida aquática desses corpos d'água durante o verão.

No inverno, a concentração de OD no trecho que compreende os pontos desde próximo à nascente do Rio Monjolinho até os pontos no perímetro urbano, encontra-se muito baixa, situação preocupante devido à qualidade da vida aquática no local. As concentrações de OD medidas nos dois pontos do Córrego Santa Maria Madalena estiveram abaixo dos 5 mg L^{-1} ; já a nascente do Córrego do Tijuco Preto apresenta um valor baixíssimo para a concentração de OD, fato provavelmente decorrente da grande quantidade de vegetação presente na nascente que consome o oxigênio.

No trecho final do Rio Monjolinho, dentro do perímetro urbano, os baixos valores de OD são devidos à elevada quantidade de esgotos despejada no rio e em alguns dos córregos (Gregório e Água Quente). O OD medido no Ponto P22 apresenta um valor alto, esse fato da melhora na oxigenação da água é devido a este ponto estar localizado após as cachoeiras do Rio Monjolinho.

A Figura 3 ilustra os valores de OD para as duas campanhas de amostragem e, através desta, podem-se observar as variações que ocorreram do período chuvoso para o seco.

O último parâmetro medido *in situ* foi a concentração de Sólidos Totais Dissolvidos (STD), onde os pontos medidos fora da cidade apresentaram os menores valores e os pontos dentro do perímetro urbano continham uma quantidade maior de STD. Em todos os pontos, as concentrações de STD medidas estavam abaixo do valor máximo permitido – 500 mg L^{-1} – pela legislação CONAMA 357/05.

Figura 3. Concentrações de OD (água) nas duas campanhas de amostragem:
1ª) Verão, período chuvoso; 2ª) Inverno, período seco.

Os valores de oxigênio dissolvidos determinados por Pelaez-Rodrigues (2001) foram próximos a $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ — concentração ótima para manutenção da vida aquática. No presente trabalho observou-se que nos três pontos do Rio Monjolinho (P1, P2 e P22), similares aos pontos coletados pelo trabalho anterior, houve um decréscimo significativo da quantidade de oxigênio dissolvido no período de secas, provavelmente devido ao aumento do volume de despejos sanitários decorrente do aumento populacional.

5.1.1.2 Fósforo Total

Na coleta que corresponde ao período das chuvas, as concentrações de Fósforo Total (PT) encontraram-se acima da Classe 3 do CONAMA 357/05 nos pontos P15, P16 e P17 do Córrego do Gregório, P24 e P25 Córrego Água Quente, e P20, P21 e P22 no Rio Monjolinho; esses trechos recebem grandes quantidades de esgoto doméstico, ficando então evidente o motivo do alto aporte deste nutriente. Os demais pontos, incluindo as nascentes, os pontos próximos a elas e alguns pontos localizados dentro do perímetro urbano, apresentaram baixas concentrações deste nutriente e, portanto, ficaram abaixo dos valores de concentração permitidos para a Classe 1 do CONAMA 357/05.

No período da seca, novamente observam-se altas concentrações de fósforo nos mesmos pontos do Córrego do Gregório, do Córrego Água Quente e do Rio Monjolinho onde haviam sido detectadas as concentrações mais elevadas deste nutriente na campanha da chuva.

Além desses pontos, a nascente do Córrego do Tijuco Preto (P9) e em mais dois pontos deste córrego (P10 e P11), altas concentrações deste nutriente foram encontradas, ilustrando que no período das secas quando a vazão do corpo d'água diminui, esse nutriente permanece por mais tempo no ambiente antes que seja “diluído” no corpo d'água.

Um fator preocupante é o aumento significativo das concentrações deste nutriente nos pontos P24 e P25 do Córrego Água Quente, pois essas concentrações aumentaram substancialmente deixando o córrego em situação preocupante quanto à contaminação por esgoto nessa região. O corpo d'água recebe a maioria do esgoto do bairro Cidade Araci e uma possível contaminação vinda de um Aterro Sanitário, localizado próximo à margem dele.

O ponto P20 — localizado no Rio Monjolinho — após receber influência da maioria dos córregos, foi o que apresentou a maior concentração de fósforo na água; esse fato é coerente, pois com o aumento do esgoto despejado nos Córregos do Gregório, do Tijuco Preto e Santa Maria Madalena, além do despejado no próprio rio, este ponto concentra este nutriente em baixa vazão até a cachoeira.

No restante dos pontos detectaram-se baixas concentrações de fósforo na água e, portanto, essas concentrações estão abaixo da concentração máxima permitida para a Classe 1 do CONAMA 357/05 ($0,10 \text{ mg L}^{-1}$), sendo todos os pontos estão representados na Figura 4.

Figura 4. Concentrações de fósforo total (água) nas duas campanhas de amostragem: 1ª) Verão, período chuvoso; 2ª) Inverno, período seco.

As concentrações de fósforo total determinadas por Pelaez-Rodrigues (2001) em pontos equivalentes aos P1 e P2 foram diferentes das determinadas neste trabalho. No período da seca, as concentrações de PT na água ultrapassaram os limites estabelecidos pelo CONAMA 357/05 no período das secas, o que não ocorreu no presente trabalho. Já, a concentração de PT determinada por Pelaez-Rodrigues (2001) no ponto P22 foi semelhante, estando ambas

próximas a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, acima do valor da Classe 3 do CONAMA 357/05. O ponto P27 (Ribeirão do Feijão) encontra-se atualmente em condições um pouco melhores, estando enquadrado como de Classe 1 para CONAMA 357/05 (anteriormente seria enquadrado como de Classe 3).

5.1.1.3 Nitrogênio Total Kjeldahl

Os valores das concentrações de Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) encontram-se abaixo dos valores máximos permitidos para Classe 1 do CONAMA 357/05 na maioria dos pontos das duas campanhas de amostragem.

Entretanto, no período de chuva, os pontos P24 e P25 do Córrego Água Quente e o ponto P21 do Rio Monjolinho, apresentaram altas concentrações deste nutriente devido ao grande aporte de esgoto doméstico. Essas concentrações elevadas estão correlacionadas com a quantidade de PT presente na água, já que estes pontos apresentaram altas concentrações para ambos os nutrientes.

No período da seca, o ponto P21 apresentou baixa concentração de NTK, mas o ponto P20 apresentou a maior concentração de NTK medida — muito acima do valor máximo permitido para Classe 3 do CONAMA 357/05. Novamente, os pontos P24 e P25 apresentaram altas concentrações, acima dos valores para Classe 3.

Nos pontos P22 e P16 — último ponto do Córrego do Gregório — as concentrações estão acima das permitidas para a Classe 1 do CONAMA 357/05. A Figura 5 ilustra os valores de NTK para as duas campanhas de amostragem e, através desta, podem-se observar as variações que ocorreram do período chuvoso para o seco, inclusive para os demais pontos que não ultrapassaram os valores estabelecidos para Classe 1 da legislação.

No trabalho de Pelaez-Rodrigues (2001) a concentração de NTK no ponto localizado no Ribeirão do Feijão concorda com a do ponto P27 deste trabalho, sugerindo assim que o corpo d'água encontra-se com um menor nível de degradação. Já a concentração atual de NTK do ponto P22 aumentou significativamente, ultrapassando o limite estabelecido para as Classe 1 e 2 do CONAMA 357/05.

Figura 5. Concentrações de NTK (água) nas duas campanhas de amostragem: 1ª) Verão, período chuvoso; 2ª) Inverno, período seco.

5.1.1.4 Carbono Orgânico Dissolvido

A concentração de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) apresentou-se baixa na maioria dos pontos de amostragem nas duas campanhas. No entanto, no ponto P14 — Córrego Gregório localizado abaixo da rodovia Washington Luís — observa-se que existe uma elevada quantidade de matéria orgânica presente na água, nos dois períodos coletados. Uma possível fonte desse material são as atividades agrícolas dos sítios localizados próximos deste ponto.

A água coletada no ponto P24 — lançamento de esgoto no Córrego Água Quente — apresenta uma quantidade elevada de COD, nas duas campanhas, que provém do esgoto doméstico.

Elevadas concentrações de COD foram encontradas nos pontos P15 e P13 no período da seca. No ponto P13, observa-se que a concentração dos nutrientes também está alterada, o que indica uma relação da matéria orgânica existente com o grande aporte dos nutrientes desse ponto.

5.1.1.5 Íons Dissolvidos

Na análise dos íons dissolvidos nas duas campanhas de amostragem, todos os cátions e ânions determinados encontram-se abaixo dos valores máximos permitidos pelo CONAMA 357/05. A concentração de nitrato esteve mais alta nos pontos P16 e P17 no período da seca, e de fato estas concentrações estão coerentes com as concentrações de NTK determinadas nesses pontos nesta estação.

5.1.1.6 Metais

No período de chuva, as determinações de metais na água mostraram que cobre e níquel encontram-se acima dos valores permitidos pela Classe 3 do CONAMA 357/05 nos pontos P20, P21 e P22 do Rio Monjolinho, após a confluência com a maioria dos corpos d'água; nos pontos P23, P24 e P25 do Córrego Água Quente; e nos pontos P26 (Córrego Laranja Azeda) e P27 (Ribeirão do Feijão). Encontraram-se concentrações dos metais ferro, cobalto, cádmio e chumbo acima das permitidas para Classe 1 nesses mesmos pontos. Os altos teores de ferro provavelmente vêm da formação geológica do local.

Nas proximidades do Córrego Água Quente existe uma indústria de artigos de couro e um aterro sanitário, que podem ser fontes poluidoras do local, mas não é possível relacionar o curtume com a contaminação, pois as concentrações de cromo detectadas são menores que as máximas permitidas pela legislação. A contaminação por níquel e cádmio pode ser devida ao descarte de pilhas usadas e a contaminação por chumbo pode vir de baterias descartadas.

Os pontos do Rio Monjolinho onde foram encontrados os níveis alterados de metais correspondem à parte final do rio no perímetro urbano, após receber a contribuição de seus afluentes — Córregos do Gregório, Santa Maria Madalena, do Tijuco Preto e Água Quente. É possível que as fontes deste tipo de contaminação possam ser o grande número de indústrias presentes nessa região, tais como: concreto, curtume e pavimentação asfáltica, produtos agropecuários, indústrias de papelão e tintas.

Nos demais pontos de coleta, na estação das chuvas, não se encontraram concentrações de metais acima dos valores máximos permitidos para Classe 1 do CONAMA 357/05.

Na estação da seca, as análises de metais mostraram que a concentração do cobre está acima da permitida pela Classe 3 no ponto P20 e os metais chumbo e zinco estão acima dos valores permitidos para a Classe 1. Novamente, encontrou-se uma elevada concentração de níquel no ponto P22, último ponto do Rio Monjolinho. No ponto P18, Rio Monjolinho antes da confluência com o Córrego do Gregório, encontrou-se uma elevada concentração de alumínio, estando acima da Classe 3.

Nos pontos do Córrego Água Quente foram detectadas elevadas concentrações de alumínio e cádmio, que podem estar relacionadas com o aterro sanitário localizado próximo aos dois pontos de coleta.

No ponto P17 do Córrego do Gregório, localizado no perímetro urbano, encontraram-se concentrações de chumbo e cobre acima das permitidas pela Classe 3, além de zinco e alumínio acima dos valores permitidos para a Classe 1. Neste mesmo córrego, no ponto P16, detectou-se que a concentração de cobre estava acima do valor máximo permitido para a Classe 3. Existem indústrias de materiais de construção localizadas próximas do Córrego no perímetro rural, além de indústrias de estruturas metálicas, fundição, tingimento e zincagem. Portanto, as elevadas concentrações de chumbo podem estar relacionadas aos efluentes industriais.

As concentrações elevadas de manganês e ferro determinadas em alguns pontos podem ocorrer devido à formação geológica do solo dos locais coletados. As Figuras 6 e 7 ilustram os valores das concentrações de alguns metais que ultrapassaram os valores permitidos pela legislação do CONAMA 357/05.

As concentrações de metais determinadas por Pelaez-Rodrigues (2001) apresentaram diferenças quando comparadas com as do presente trabalho.

As concentrações de cobre determinadas atualmente foram menores. Já as concentrações de chumbo e cobalto foram próximas. Nos pontos P1 e P2, as maiores concentrações de ferro foram determinadas no período da seca, ao contrário do que ocorreu no trabalho de Pelaez-Rodrigues (2001). As concentrações detectadas deste metal nos pontos P22 e P27 são inferiores às determinadas anteriormente. As concentrações de manganês encontradas foram próximas, com exceção do ponto P1, no qual a concentração no período de seca foi cerca de

três vezes maior que à detectada por este autor. As concentrações de zinco determinadas foram menores, com exceção do ponto P22, cujas concentrações foram muito próximas.

Figura 6. Concentrações dos metais Cu, Co, Ni, Fe, Mn e Cd (água) nas duas campanhas de amostragem: 1ª) Verão, período chuvoso; 2ª) Inverno, período seco.

Figura 7. Concentrações dos metais Pb, Zn e Al (água) nas duas campanhas de amostragem: 1ª) Verão, período chuvoso; 2ª) Inverno, período seco.

5.1.2 Sedimentos

Segundo Del Grande et al. (2003) são os sedimentos que mostram o aporte das substâncias químicas no meio aquático. Nos rios, ambientes lóticos, a taxa de sedimentação é menor do que nos lagos ou represas, ambiente lênticos, pois o fluxo de água contribui para a “lavagem” dos sedimentos. A interferência no processo de sedimentação dos poluentes ocorre devido à variação sazonal (alteração no fluxo de água) e às características geológicas.

Na avaliação da qualidade dos sedimentos, separaram-se igualmente parâmetros em tópicos de modo a discuti-los de uma maneira mais clara, da mesma forma que se fez para água. A coleta dos sedimentos nos ponto P9 não ocorreu devido a esse ponto não conter sedimentos na estação de secas, pois se trata de um local em formato de vala com muitas pedras e, mesmo com o auxílio da draga, não se conseguiu coletar os sedimentos deste ponto.

5.1.2.1 Fósforo Total

As concentrações de fósforo total no sedimento, na estação da chuva, apresentaram valores acima do valor alerta (2.000 mg kg^{-1}) descrito pelo CONAMA 344/04 para P1 e P6 no Rio Monjolinho. O fato do ponto P1 estar localizado próximo à nascente do corpo d'água e antes da captação para abastecimento urbano é preocupante, pois, segundo a legislação, nas concentrações acima do valor alerta existe uma grande possibilidade de impacto no local.

Os pontos P9 e P11, Córrego do Tijuco Preto, contêm quantidades de fósforo acima do valor de alerta da legislação. Este córrego recebe quantidades de esgoto doméstico desde próximo à sua nascente e também existem animais e pessoas que circulam pelo corpo d'água nos quatro pontos de coleta.

Nos pontos P20 e P21, Rio Monjolinho, observa-se uma relação da quantidade de fósforo no sedimento com o contido na água; portanto, o acúmulo é devido ao despejo de esgoto doméstico que converge para esses pontos localizados após a confluência da maioria dos corpos d'água, com exceção do Córrego Água Quente.

Nos demais pontos de amostragem da estação de chuva, as concentrações de fósforo estavam abaixo do valor alerta do CONAMA 344/04.

Na campanha na época da seca, em todos os pontos amostrados, a concentração deste nutriente no sedimento encontra-se abaixo do valor alerta do CONAMA 344/04. Os valores das concentrações deste nutriente, para o período de chuva e seca, encontram-se na Figura 8.

Figura 8. Concentrações de PT (sedimentos) nas duas campanhas de amostragem: 1ª) Verão, período chuvoso; 2ª) Inverno, período seco.

5.1.2.2 Nitrogênio Total Kjeldahl

Em todos os pontos de coleta da primeira campanha, os valores das concentrações de NTK para os sedimentos encontram-se muito abaixo do valor alerta (4.800 mg kg^{-1}) estabelecido pelo CONAMA 344/04.

Na segunda campanha, apenas o ponto P4, Córrego do Espriado, apresentou elevada concentração deste nutriente. A provável causa desse fato é que este ponto localiza-se dentro do Parque Ecológico Municipal e, portanto, as excreções de alguns animais elevaram o nível de nitrogênio desse ponto. Os demais pontos de amostragem dessa segunda campanha apresentaram concentrações muito baixas de NTK, se comparados com a legislação em questão.

5.1.2.3 Carbono Orgânico

O Carbono Orgânico nos sedimentos encontra-se, na maioria dos pontos de amostragem, em baixas concentrações. Na primeira coleta, algumas concentrações um pouco elevadas de matéria orgânica foram detectadas nos pontos: P1, próximo da nascente do Rio Monjolinho; P9, nascente do Córrego do Tijuco Preto; P19, confluência do Córrego do Gregório com Rio Monjolinho; e P2, confluência do Córrego do Espraiado com Rio Monjolinho.

Nos pontos P1 e P9, a concentração de PT nos sedimentos também encontravam-se mais altas, podendo-se atribuir esse elevado grau de matéria orgânica à contaminação de esgotos. Esse fato é preocupante, pois esses corpos d'água estão sendo impactados por atividades antropogênicas até mesmo próximo às suas nascentes, locais que, teoricamente, deveriam estar protegidos.

No ponto P2, o Córrego do Espraiado recebe a matéria orgânica proveniente dos dejetos dos animais do Parque Ecológico Municipal e também da decomposição de alguns deles, além do relevo favorecer a lixiviação destes nutrientes para o corpo d'água. O ponto P19 está localizado em uma região crítica, pois todo o esgoto despejado pelo centro da cidade e outros bairros confluem com o Rio Monjolinho. Portanto, o aporte de matéria orgânica proveniente desses despejos segue no leito do Córrego do Gregório até confluir com o Rio Monjolinho.

Na segunda coleta, apenas os pontos P4, Córrego do Espraiado, e P20, Rio Monjolinho antes das cachoeiras, apresentaram concentrações mais elevadas de carbono orgânico nos sedimentos.

O ponto P4 está localizado dentro do Parque Ecológico Municipal e, além do carbono orgânico nos sedimentos, apresentou elevadíssima concentração de NTK e a maior concentração de PT nos sedimentos da segunda campanha (essa concentração de PT não estava acima do valor alerta permitido pelo CONAMA 344/04). Os dejetos dos animais são fontes de matéria orgânica e nos mesmos se concentra grande quantidade de nutrientes.

No ponto P20 não é uma surpresa encontrar maior quantidade de matéria orgânica, já que esse ponto recebe água de praticamente todos os corpos d'água, com exceção do Córrego Água Quente.

5.1.2.4 Metais

A Figura 9 apresenta os valores das concentrações de cromo, cobre, níquel e zinco encontrados nas campanhas de amostragem no período de chuva e de seca.

Figura 9. Concentrações dos metais Cr, Cu, Ni e Zn (sedimentos) nas duas campanhas de amostragem: 1ª) Verão, período chuvoso; 2ª) Inverno, período seco.

Na campanha da chuva, a concentração de níquel no sedimento está acima do Nível 2 da CONAMA 344/04 no ponto P19, confluência do Córrego do Gregório com o Rio Monjolinho, causando impacto ambiental. A concentração de cobre está acima do Nível 1 no ponto P1, próximo à nascente do rio Monjolinho, e no ponto P18, localizado após a confluência do Rio Monjolinho com os Córregos do Tijuco Preto e Santa Maria Madalena. Também foram observadas elevadas concentrações deste metal para os pontos P10 e P11, pontos intermediários do Córrego do Tijuco Preto.

Encontraram-se concentrações de cromo acima do Nível 1 no ponto P19 e no ponto P6, no Rio Monjolinho antes da confluência com Córrego Santa Maria Madalena. No ponto P19 não há evidências de fontes poluidoras pontuais que estejam despejando o níquel, mas a contaminação de cromo pode estar relacionada aos curtumes localizados próximos da confluência do Córrego Tijuco Preto com o Rio Monjolinho.

Nos pontos P10 e P11 pode existir uma relação da contaminação de cobre com uma indústria localizada próxima a esses pontos devido à utilização de corantes usados no tingimento que contenham o metal encontrado. No ponto P1 a alta concentração de cobre pode ser devida à utilização de fertilizantes que contém esse metal.

Na campanha da seca, detectou-se novamente uma elevada concentração de cobre no ponto P10, acima da permitida pelo Nível 2, e também no ponto P12, acima da permitida pelo Nível 1. Os elevados níveis deste metal provavelmente são devidos à utilização de fertilizantes e, talvez, ao despejo industrial da indústria de tapetes citada.

Detectaram-se elevadas concentrações de cobre e níquel acima do Nível 1 nos pontos P16, P17 e P8. No ponto P8, localizado no Córrego Santa Maria Madalena, as elevadas concentrações de cobre podem estar relacionadas ao uso de fertilizantes que contenham esse metal; já para o níquel, não existe uma relação desta elevada concentração com as indústrias localizadas próximas a este corpo d'água.

O Córrego do Gregório recebe todo o esgoto doméstico do centro da cidade. Este esgoto pode conter, eventualmente, pilhas de níquel-cádmio que foram descartadas indevidamente ou essa elevada concentração de níquel pode ser do descarte indevido de uma indústria de materiais pré-moldados, localizada próxima ao corpo d'água, logo no início do trecho urbano.

Nos pontos P1, P3 e P4 observaram-se elevadas concentrações de cromo, cobre e níquel, acima do Nível 1. Mas, como não existem indústrias próximas a esses pontos, não se pode relacionar o aparecimento desses metais a elas. No ponto P1 existia uma elevada quantidade de lixo descartado às margens do rio, e, desse modo, pode ter contribuído para as elevadas concentrações desses metais. Nos pontos P3 e P4, localizados dentro do Parque Ecológico Municipal, não se observou relação das elevadas concentrações desses metais com qual-

quer tipo de atividade industrial, mas, o uso de fertilizantes no local pode estar contribuindo para o acúmulo de algum desses metais.

O ponto P21 apresentou elevadas concentrações de cromo, cobre, níquel e zinco, acima das concentrações permitidas pelo Nível 1. Esses metais, provavelmente, podem ter sido originados de contaminação difusa, pois o Rio Monjolinho recebe água de praticamente todos os seus principais afluentes, exceto o Córrego Água Quente. Outro fator que contribui para o acúmulo desses metais é o fluxo lento que este corpo d'água apresenta, após as cachoeiras; portanto, a taxa de sedimentação dos metais é mais efetiva neste ponto.

Pelaez-Rodrigues (2001) determinou as concentrações de chumbo, cobre, cobalto e níquel. No ponto P27, as concentrações foram superiores as determinadas no presente trabalho, o contrário acontecendo nos pontos P1, P2 e P22. O inverso ocorreu para as concentrações de ferro. No caso do zinco, todas as concentrações determinadas foram menores que as atuais. No caso do manganês, as concentrações determinadas foram superiores às apresentadas por Pelaez-Rodrigues (2001) nos pontos P1 e P22; o contrário ocorreu nos pontos P2 (seca) e P27.

5.1.3 Balanço Iônico

Neste estudo fez-se o cálculo do balanço iônico através da multiplicação da concentração do íon (mmol L^{-1}) pela carga do mesmo. Em seguida, fez-se a somatória das cargas, de acordo com as Equações 4 e 5. Analisando-se todas as espécies majoritárias, a soma das cargas positivas tem de ser igual a das negativas.

$$\Sigma \text{ cargas } \oplus = [\text{H}^+] + [\text{Li}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{K}^+] + 2 \cdot [\text{Mg}^{2+}] + 2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] \quad (4)$$

$$\Sigma \text{ cargas } \ominus = [\text{OH}^-] + [\text{F}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_2^-] + [\text{NO}_3^-] + 3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}] + 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \quad (5)$$

Na Figura 10 encontram-se os gráficos dos balanços de íons para a estação das chuvas (a) e para as secas (b).

Figura 10. Balanço de íons na estação das chuvas (a) e das secas (b).

Calcularam-se as somatórias das concentrações dos cátions e dos ânions para as duas campanhas de amostragem. No período das chuvas, o somatório cargas positivas foi igual a $0,0070 \text{ mmol L}^{-1}$ e o somatório das cargas negativas foi de $0,0045 \text{ mmol L}^{-1}$. Esses valores mostram que alguns íons importantes não foram medidos, de tal forma que o balanço iônico no período das chuvas apresentou um déficit de $0,0025 \text{ mmol L}^{-1}$. No período da seca, os somatórios de cargas positivas e negativas foram $0,0064$ e $0,0068 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente, havendo um déficit muito menor neste período de amostragem. A não-determinação dos íons acetato (CH_3COO^-), carboxilato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) e formiato (HCOO^-) pode ser o motivo do não fechamento do balanço dos íons.

5.2 Índice de Qualidade de Água de São Carlos/SP (IQA_{SC})

Calculou-se o IQA_{SC} para cada ponto das duas campanhas de amostragem. Portanto, pode-se fazer uma comparação da contaminação do ponto de coleta em função da sazonalidade.

No período de chuva, o Rio Monjolinho encontra-se enquadrado dentro da classe 1 do índice desde o ponto P1 até o ponto P20, ou seja, os parâmetros considerados nos cálculos do índice, de um modo geral, estão abaixo do limite para classe 1 segundo o CONAMA 357/05. Todos os pontos dos Córregos do Espirado, do Tijuco Preto e Santa Maria Madalena, encontram-se enquadrados na classe 1.

A nascente do Córrego do Gregório está enquadrada na classe 1, mas, quando o curso d'água entra no perímetro urbano, recebe um grande aporte de esgoto doméstico e isso contribui para que a qualidade da água do córrego diminua, sendo classificado como classe 2 em três pontos e como classe 3 em um ponto. As elevadas concentrações de fósforo detectadas ao longo deste córrego, provocadas pelo despejo de esgotos domésticos no curso d'água, contribuíram para degradação da qualidade da água.

Quando o Córrego do Gregório conflui com Rio Monjolinho, a inferior qualidade da água do mesmo é diluída pelo Rio Monjolinho, mas, no ponto P21 — localizado após as cachoeiras do Rio Monjolinho — o fluxo de água diminui e o processo de sedimentação dos nutrientes e metais aumenta, de modo que os poluentes ficam por mais tempo depositados neste ponto.

O Córrego Água Quente está enquadrado na classe 1 no ponto P23 e no ponto P24, apesar de o ponto P24 desse córrego receber certa carga de esgoto doméstico. Embora na estação de chuvas o fluxo de água seja maior, a quantidade de poluentes desse ponto recebe um processo de “lavagem”, ou seja, os poluentes são levados pelo curso d'água e se acumulam em um ponto onde o fluxo é menor.

No ponto P25 — antes da confluência do Córrego Água Quente com o Rio Monjolinho — todo o esgoto do bairro que este corpo d'água percorre já foi despejado; portanto, nesse ponto, a grande quantidade de poluentes fica bem detectada e não ocorre o processo de “lavagem”. As elevadas concentrações de fósforo e de alguns metais foram responsáveis pela diminuição da qualidade da água deste córrego.

No ponto P22, Rio Monjolinho após a ETE do Município, o curso d'água recebe todos os poluentes contidos em seus pontos e nos pontos dos córregos; então, este se enquadra na classe 3 e, apesar do fluxo de água ser maior do que o do ponto anterior, este contém grande quantidade de poluentes, sendo que as altas concentrações de fósforo total e de alguns metais contribuíram para a degradação da qualidade do corpo d'água neste local.

Os pontos P26 (Córrego Laranja Azeda) e P27 (Ribeirão do Feijão) encontram-se enquadrados na classe 1 do índice e estão fora do perímetro urbano do município; consequen-

temente, recebem uma menor quantidade de poluentes. A Figura 11 ilustra o mapa do IQA_{SC} para cada ponto de amostragem no período de chuva.

Figura 11. IQA_{SC} em cada ponto de amostragem no período das chuvas

No período de seca, os pontos P1 e P2 encontram-se enquadrados dentro da classe 3. Isto ocorre devido à baixa concentração de OD medida em ambos os pontos, sendo que esta concentração é menor que a permitida pela classe 3 do CONAMA 357. Os pontos P5 e P6 foram enquadrados na classe 4, pois apresentaram baixíssimas concentrações de OD, de modo que essas concentrações prejudicam muito a vida aquática nesses locais.

Os pontos localizados no Córrego do Espraiado — P3 e P4 — apresentaram algumas diferenças entre eles, pois o ponto P3 está enquadrado na classe 1 enquanto que o ponto P4 encontra-se na classe 3. Ambos os pontos apresentaram baixas concentrações de OD: no ponto P3 esta concentração está próxima à permitida pela classe 2 do CONAMA 357/05 e no ponto P4 a concentração está abaixo da permitida pela Classe 3 da Resolução. A diminuição da qualidade do P4 em relação ao P3 deve-se principalmente à concentração de fósforo determinada neste ponto, que se encontra acima do valor permitido pela classe 1 e 2 do CONAMA 357/05 ($0,10 \text{ mg L}^{-1}$).

Nos pontos do Córrego do Tijuco Preto — P9, P10, P11 e P12 — observou-se que a concentração de OD aumenta à medida que o curso d'água percorre o seu trajeto. O ponto P9 encontra-se enquadrado na classe 4 principalmente devido à baixa concentração de OD e elevada concentração de fósforo, acima do valor permitido pela classe 3 do CONAMA 357/05. Durante a coleta, observou-se que a vegetação presente nesse ponto encobria a nascente do córrego e, conseqüentemente, consumia grande quantidade do OD presente na água.

O ponto P10 apresentou elevada concentração de fósforo — acima da permitida pela classe 3 da legislação — mas, como a quantidade de OD aumentou muito em relação à nascente, a qualidade desse ponto é melhor que a do ponto P9.

Os pontos P11 e P12 seguem a tendência confirmada, ou seja, à medida que o córrego percorre o seu trajeto natural, ocorre uma melhora na qualidade do mesmo. Isso é resultado do aumento da quantidade de OD presente na água e da diminuição da concentração de fósforo ao longo do leito do corpo d'água.

No Córrego Santa Maria Madalena, o ponto P7 enquadrou-se na classe 1 e o ponto P8 na classe 2. Neste córrego, ocorreu uma pequena diminuição da concentração de OD e uma

ligeira elevação da quantidade de metais detectados, o que contribuiu para uma menor qualidade da água do ponto P8.

Na nascente do Córrego do Gregório e no primeiro ponto localizado abaixo da rodovia Washington Luis (P13 e P14), a qualidade da água está muito boa, enquadrando esses pontos na classe 1. Conforme este corpo d'água percorre seu trajeto natural, observou-se que ocorreu uma degradação da qualidade da água, principalmente, devido à quantidade de fósforo detectada — acima do valor máximo permitido pela classe 3 da legislação.

As concentrações de OD menores nos pontos P15 e P17 contribuíram para degradação do corpo d'água, especialmente porque estão abaixo do valor permitido para classe 2 do CONAMA 357/05. No ponto P17 detectou-se que a concentração de alguns metais estavam acima dos valores máximos permitidos pelas classes 2 e 3 do CONAMA 357/05 e, por isso, a degradação deste corpo d'água aumentou.

No ponto P18, Rio Monjolinho antes da confluência com Córrego do Gregório, a melhora na qualidade da água nesse local deve-se, provavelmente, aos seus afluentes (Córregos do Tijuco Preto e Santa Maria Madalena) se encontrarem em melhores condições, contribuindo para o aumento da oxigenação da água do rio.

O ponto P19 enquadrou-se na classe 3 devido à baixa concentração de OD, abaixo da permitida para classe 3 do CONAMA 357/05, e à alta concentração de fósforo, acima do valor máximo permitido para classe 3 do CONAMA 357/05.

No ponto P20, Rio Monjolinho antes das cachoeiras, a elevada concentração de fósforo, alta concentração de alguns metais e a baixa concentração de OD contribuíram para que esse ponto fosse enquadrado na classe 4. Deve-se observar que nesse ponto o curso d'água recebeu influência de praticamente todos os seus afluentes, exceto o Córrego Santa Maria Madalena.

A drástica melhora da qualidade da água do ponto P21 em relação ao ponto P20 ocorre devido ao processo de oxigenação da água, efeito das cachoeiras presentes no rio; inclusive, as concentrações de fósforo e metais neste ponto são menores do que no ponto anterior. Por este motivo, este ponto enquadra-se na classe 1.

O ponto P23, próximo da nascente do Córrego Água Quente, está enquadrado na classe 1 do índice e, portanto, encontra-se preservado de uma maneira geral. No ponto P24, o corpo d'água já recebeu certa quantidade de esgoto doméstico, o que justifica a elevada concentração de fósforo e o fato de alguns metais estarem acima dos valores máximos permitidos para a classe 1 e 2. Da mesma forma, o ponto P25, próximo da confluência com Rio Monjolinho, recebe uma grande carga de esgoto doméstico do bairro que o curso d'água percorre; então, tem-se uma grande concentração de fósforo, baixa concentração de OD e as concentrações de alguns metais ultrapassaram os valores máximos permitidos para as classes 1 e 2. Assim, os pontos P24 e P25 encontram-se enquadrados na classe 4 deste índice, podendo-se afirmar que a péssima condição ambiental dos mesmos é preocupante.

No ponto do Rio Monjolinho após a ETE do Município (P22), o impacto ambiental é preocupante, pois este ponto recebe influência de todos os demais pontos deste estudo. A baixíssima concentração de OD, a alta concentração de fósforo e a presença de alguns metais aumentam a degradação ambiental do local e, portanto, esse ponto enquadra-se na classe 4. Deve-se ressaltar que durante a realização deste estudo a ETE do município de São Carlos/SP ainda não se encontrava em funcionamento, sendo inaugurada no final do ano de 2008.

Novamente, os pontos P26 (Córrego Laranja Azeda) e P27 (Ribeirão do Feijão) foram enquadrados na classe 1 do índice por se encontrarem mais preservados, situados fora do perímetro urbano do município. A Figura 12 ilustra o mapa do IQA_{SC} para cada ponto de amostragem no período de seca.

5.3 Correlação de Spearman

Na análise de correlação de Spearman (estatística não-paramétrica) observaram-se as relações existentes entre os parâmetros analisados na água e nos sedimentos. A importância desta análise é a visualização das possíveis relações entre os parâmetros, de modo que se possam tirar algumas conclusões sobre essas relações.

Nesta análise, assim como na HCA e na PCA, utilizaram-se todos os dados autoescalonados (média zero e variância igual a 1), uma vez que existe uma grande variação das respostas das diversas variáveis, ou seja, aparecem com diferentes ordens de grandeza.

Figura 12. IQA_{SC} em cada ponto de amostragem no período de seca.

No caso das variáveis cujos valores encontram-se abaixo dos limites de detecção, utilizou-se o valor do limite de detecção dividido por 2 para não se atribuir o valor zero (TER-RADO et al., 2007).

Excluíram-se os outliers nas correlações da água, da água com íons e dos sedimentos. O critério utilizado para a exclusão de pontos foi a seleção daqueles com cinco ou mais parâmetros com valor absoluto maior que 2 (dois) na matriz autoescalada.

Desta forma, fizeram-se os estudos de correlações sobre a matriz de dados composta de: 18 parâmetros e 52 amostras para água; 31 parâmetros e 30 amostras para a água + íons; e 31 parâmetros e 44 amostras para a água + sedimentos. Nas análises de HCA e PCA adotaram-se as mesmas tabelas para os três conjuntos de dados determinados.

5.3.1 Água

Dentre os parâmetros analisados *in situ*, o pH, o OD e a temperatura não apresentaram correlações significativas, mas houve uma alta correlação entre a condutividade e os STD ($R = 0,95$). Esta elevada relação existente entre condutividade elétrica e STD é comum, sendo inclusive utilizada para se obter o valor aproximado de STD (mg L^{-1}) através da multiplicação da condutividade ($\mu\text{mho cm}^{-1}$) por um fator empírico que varia de 0,55 a 0,90, dependendo das substâncias que estão solúveis na água e da temperatura medida (APHA, 2005).

Os STD e a condutividade correlacionaram com PT ($R = 0,79$ e $R = 0,80$, respectivamente) e, este nutriente, por sua vez, correlacionou-se com NTK ($R = 0,73$), indicando que, possivelmente, esses nutrientes provêm de uma mesma fonte antropogênica (esgotos domésticos).

As correlações existentes do Cr com Cu e Ni ($R = 0,81$ e $R = 0,80$, respectivamente), do Cu com Ni ($R = 0,77$) e do Ni com Co ($R = 0,83$) mostram que estes podem ter vindo de uma mesma fonte de contaminação. Durante as análises detectaram-se algumas concentrações de Cu e Ni acima dos valores permitidos pelo CONAMA 357/05 em alguns pontos; elas podem não estar associadas às atividades industriais e sim ao despejo de esgoto doméstico e de fertilizantes (Cu). Da mesma forma que para os outros metais, não se conseguiu relacionar o despejo deste com as atividades industriais.

Os demais parâmetros não mencionados nesta discussão possuem baixas correlações e, portanto, não apresentaram contribuições efetivas para o estudo de correlação. A Tabela 6 mostra os resultados das correlações entre os parâmetros analisados na água.

Tabela 6. Correlação de Spearman (Água).

	pH	Cond.	OD	Temp.	STD	NTK,a	PT,a	COD	Cr,a	Cu,a	Mn,a	Fe,a	Co,a	Ni,a	Cd,a	Pb,a	Zn,a	Al,a
pH	1,00																	
Cond.	0,58	1,00																
OD	-0,12	-0,14	1,00															
Temp.	-0,12	0,11	0,32	1,00														
STD	0,59	0,95	-0,12	0,14	1,00													
NTK,a	0,36	0,58	-0,37	0,01	0,59	1,00												
PT,a	0,47	0,80	-0,24	0,15	0,79	0,73	1,00											
COD	0,16	0,46	-0,15	0,32	0,51	0,39	0,46	1,00										
Cr,a	0,10	0,51	0,11	0,14	0,50	0,44	0,56	0,27	1,00									
Cu,a	0,21	0,54	0,06	0,16	0,56	0,42	0,53	0,43	0,81	1,00								
Mn,a	0,21	0,51	-0,49	-0,41	0,48	0,50	0,45	0,20	0,31	0,20	1,00							
Fe,a	0,18	0,20	-0,36	-0,37	0,14	0,39	0,26	0,23	0,31	0,24	0,60	1,00						
Co,a	0,15	0,27	-0,12	-0,37	0,24	0,27	0,29	0,04	0,61	0,62	0,50	0,63	1,00					
Ni,a	-0,01	0,30	0,06	-0,07	0,28	0,24	0,34	0,22	0,80	0,77	0,39	0,48	0,83	1,00				
Cd,a	-0,12	0,16	0,42	0,43	0,18	0,01	0,13	0,32	0,53	0,53	-0,14	0,08	0,35	0,51	1,00			
Pb,a	0,26	0,21	0,21	0,03	0,16	0,09	0,20	0,13	0,25	0,41	0,01	0,22	0,52	0,38	0,45	1,00		
Zn,a	0,14	0,37	-0,40	-0,20	0,31	0,49	0,45	0,15	0,38	0,44	0,61	0,57	0,61	0,48	0,05	0,28	1,00	
Al,a	0,33	0,08	-0,56	-0,69	0,04	0,30	0,14	-0,17	-0,10	-0,16	0,54	0,36	0,26	0,01	-0,53	-0,13	0,35	1,00

5.3.2 Água e Íons

Na Tabela 7 encontram-se os valores das correlações de Spearman para os parâmetros medidos *in situ* na água, nutrientes, metais e íons.

As correlações existentes de STD e condutividade com os íons (SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) encontram-se na faixa de 0,82 a 0,91; o íon NH_4^+ correlacionou-se com os STD ($R = 0,71$). A alta correlação existente entre Mg^{2+} e Ca^{2+} ($R = 0,93$) pode estar relacionada à formação geológica do local, e estes cátions provavelmente foram dissolvidos a partir dos solos.

O PT correlacionou-se com os íons (SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) na faixa de 0,74 a 0,81; o ânion SO_4^{2-} correlacionou-se fortemente com K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ($R = 0,81$ a $0,87$) e um pouco com Na^+ ($R = 0,70$). O cátion Na^+ correlacionou-se com ânion Cl^- ($R = 0,73$) e com os cátions K^+ , Ca^{2+} ($R = 0,72$ para ambos); o cátion K^+ correlacionou-se com Mg^{2+} , Ca^{2+} ($R = 0,78$). Apesar das baixas concentrações detectadas para os íons — todas abaixo dos valores máximos permitidos pelo CONAMA 357 — a fonte poluidora destes é provavelmente a mesma, a saber, os esgotos domésticos, pois a maioria dos íons correlaciona-se ao PT.

Tabela 7. Correlação de Spearman (Água + Íons).

	pH	Cond.	OD	Temp.	STD	NTK,a	PT,a	COD	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cr,a	Cu,a	Mn,a	Fe,a	Co,a	Ni,a	Cd,a	Pb,a	Zn,a	Al,a
pH	1,00																														
Cond.	0,58	1,00																													
OD	-0,12	-0,14	1,00																												
Temp.	-0,12	0,11	0,32	1,00																											
STD	0,59	0,95	-0,12	0,14	1,00																										
NTK,a	0,36	0,58	-0,37	0,01	0,59	1,00																									
PT,a	0,47	0,80	-0,24	0,15	0,79	0,73	1,00																								
COD	0,16	0,46	-0,15	0,32	0,51	0,39	0,46	1,00																							
F ⁻	0,31	0,52	-0,47	0,02	0,52	0,54	0,57	0,29	1,00																						
Cl ⁻	0,26	0,34	-0,66	-0,24	0,35	0,65	0,51	0,27	0,55	1,00																					
NO ₂ ⁻	0,02	0,36	-0,19	0,03	0,38	0,12	0,28	0,15	-0,07	-0,01	1,00																				
Br ⁻	0,13	0,06	0,39	0,25	0,09	-0,34	-0,15	0,09	-0,38	-0,47	0,25	1,00																			
NO ₃ ⁻	0,13	0,53	-0,30	-0,05	0,52	0,24	0,32	0,27	0,15	0,13	0,40	-0,02	1,00																		
PO ₄ ³⁻	0,47	0,28	-0,29	-0,38	0,28	0,60	0,43	0,21	0,43	0,54	-0,06	-0,35	0,00	1,00																	
SO ₄ ²⁻	0,60	0,83	-0,42	0,22	0,82	0,59	0,74	0,69	0,52	0,49	0,19	-0,08	0,42	0,39	1,00																
Li ⁺	0,06	0,10	0,55	0,39	0,09	-0,17	-0,06	0,34	-0,27	-0,33	0,05	0,41	0,09	0,01	0,14	1,00															
Na ⁺	0,29	0,68	-0,54	0,09	0,69	0,64	0,77	0,34	0,36	0,73	0,31	-0,27	0,23	0,43	0,70	-0,14	1,00														
NH ₄ ⁺	0,51	0,71	-0,09	0,17	0,68	0,46	0,62	0,51	0,46	0,23	-0,13	0,00	0,34	0,37	0,64	0,18	0,38	1,00													
K ⁺	0,51	0,85	-0,37	0,16	0,86	0,50	0,81	0,61	0,32	0,41	0,35	0,09	0,46	0,36	0,81	0,22	0,72	0,59	1,00												
Mg ²⁺	0,56	0,85	-0,42	0,16	0,84	0,46	0,75	0,54	0,53	0,49	0,30	-0,01	0,55	0,35	0,86	0,08	0,68	0,56	0,78	1,00											
Ca ²⁺	0,60	0,91	-0,38	0,31	0,90	0,48	0,80	0,52	0,57	0,46	0,32	-0,06	0,47	0,30	0,87	0,00	0,72	0,60	0,77	0,93	1,00										
Cr,a	0,10	0,51	0,11	0,14	0,50	0,44	0,56	0,27	-0,12	0,12	0,20	0,12	0,13	-0,02	0,03	0,35	0,22	0,24	0,28	0,02	-0,01	1,00									
Cu,a	0,21	0,54	0,06	0,16	0,56	0,42	0,53	0,43	0,06	0,09	0,23	0,10	0,24	0,12	0,29	0,29	0,29	0,47	0,53	0,23	0,21	0,81	1,00								
Mn,a	0,21	0,51	-0,49	-0,41	0,48	0,50	0,45	0,20	0,41	0,66	0,11	-0,43	0,37	0,53	0,33	-0,29	0,56	0,27	0,33	0,38	0,32	0,31	0,20	1,00							
Fe,a	0,18	0,20	-0,36	-0,37	0,14	0,39	0,26	0,23	0,19	0,57	-0,24	-0,17	-0,01	0,49	0,15	-0,11	0,22	0,27	0,24	0,09	0,02	0,31	0,24	0,60	1,00						
Co,a	0,15	0,27	-0,12	-0,37	0,24	0,27	0,29	0,04	-0,08	0,30	0,03	-0,01	0,02	0,27	-0,07	0,09	0,16	0,07	0,24	-0,01	-0,11	0,61	0,62	0,50	0,63	1,00					
Ni,a	-0,01	0,30	0,06	-0,07	0,28	0,24	0,34	0,22	-0,22	0,14	0,06	0,10	-0,02	0,04	-0,12	0,29	0,10	0,09	0,17	-0,11	-0,19	0,80	0,77	0,39	0,48	0,83	1,00				
Cd,a	-0,12	0,16	0,42	0,43	0,18	0,01	0,13	0,32	-0,32	-0,34	-0,10	0,32	-0,08	-0,29	0,01	0,59	-0,12	0,18	0,12	-0,17	-0,10	0,53	0,53	-0,14	0,08	0,35	0,51	1,00			
Pb,a	0,26	0,21	0,21	0,03	0,16	0,09	0,20	0,13	-0,05	-0,08	-0,21	0,17	0,00	0,11	0,25	0,34	0,03	0,35	0,36	0,15	0,19	0,25	0,41	0,01	0,22	0,52	0,38	0,45	1,00		
Zn,a	0,14	0,37	-0,40	-0,20	0,31	0,49	0,45	0,15	0,25	0,50	0,04	-0,25	0,21	0,34	0,22	-0,24	0,57	0,35	0,42	0,22	0,23	0,38	0,44	0,61	0,57	0,61	0,48	0,05	0,28	1,00	
Al,a	0,33	0,08	-0,56	-0,69	0,04	0,30	0,14	-0,17	0,33	0,56	0,08	-0,42	0,16	0,43	0,06	-0,63	0,23	-0,17	-0,09	0,10	0,02	-0,10	-0,16	0,54	0,36	0,26	0,01	-0,53	-0,13	0,35	1,00

5.3.3 Sedimentos

Na Tabela 8 encontram-se os valores das correlações de Spearman entre a água e os sedimentos encontram-se na Tabela 8.

A correlação da temperatura com o PT nos sedimentos apresentou um coeficiente de 0,72, sendo este próximo do coeficiente encontrado para o fosfato total particulado na água por Eschrique (2007) que foi de 0,68. A possível justificativa para esta correlação baseia-se numa maior taxa metabólica dos organismos fitoplanctônicos, pois estes liberam fósforo para a coluna d'água na fração particulada devido à elevação da temperatura, e, portanto, os organismos podem estar relacionados com a eutrofização nos corpos d'água.

O NTK nos sedimentos apresentou um coeficiente de correlação de 0,84 com o CO nos sedimentos; essa correlação serve como justificativa para afirmar que a quantidade de nitrogênio orgânico é maior que a de nitrogênio inorgânico. Neste trabalho detectou-se uma maior quantidade de nitrogênio orgânico do que nitrito ou nitrato.

A correlação negativa de $-0,82$ entre PT nos sedimentos com Al na água é interessante, pois o Al presente nos solos serve para fixar o nutriente em questão e, neste caso, aparentemente a fração de Al dissolvido desfavorece a deposição de PT nos sedimentos.

O CO dos sedimentos correlaciona-se fortemente com o Al dos sedimentos ($R = 0,84$) e esta correlação é coerente, pois o depósito de matéria orgânica é favorecido pelo Al presente nos solos, especialmente nas argilas.

A correlação existente entre Al da água com Fe dos sedimentos ($R = 0,75$) serve para ilustrar um mecanismo de adsorção do Al no solo, já que o Fe é um dos constituintes de vários tipos de solo.

O Pb nos sedimentos apresentou uma correlação negativa de $-0,71$ com o Fe da água, mas não ficou claro o porquê deste fato.

Tabela 8. Correlação de Spearman (Água + Sedimentos).

	pH	Cond.	OD	Temp.	STD	NTK,a	NTK,s	PT,a	PT,s	COD	CO,s	Cr,a	Cu,a	Mn,a	Fe,a	Co,a	Ni,a	Cd,a	Pb,a	Zn,a	Al,a	Cr,s	Cu,s	Mn,s	Fe,s	Co,s	Ni,s	Cd,s	Pb,s	Zn,s	Al,s
pH	1,00																														
Cond.	0,58	1,00																													
OD	-0,12	-0,14	1,00																												
Temp.	-0,12	0,11	0,32	1,00																											
STD	0,59	0,95	-0,12	0,14	1,00																										
NTK,a	0,36	0,58	-0,37	0,01	0,59	1,00																									
NTK,s	-0,17	-0,26	-0,15	0,07	-0,30	-0,09	1,00																								
PT,a	0,47	0,80	-0,24	0,15	0,79	0,73	-0,27	1,00																							
PT,s	-0,21	0,07	0,43	0,72	0,11	-0,16	0,26	0,03	1,00																						
COD	0,16	0,46	-0,15	0,32	0,51	0,39	-0,18	0,46	0,09	1,00																					
CO,s	-0,22	-0,36	-0,15	0,10	-0,41	-0,28	0,84	-0,40	0,24	-0,31	1,00																				
Cr,a	0,10	0,51	0,11	0,14	0,50	0,44	-0,36	0,56	0,16	0,27	-0,46	1,00																			
Cu,a	0,21	0,54	0,06	0,16	0,56	0,42	-0,23	0,53	0,13	0,43	-0,39	0,81	1,00																		
Mn,a	0,21	0,51	-0,49	-0,41	0,48	0,50	-0,01	0,45	-0,41	0,20	-0,08	0,31	0,20	1,00																	
Fe,a	0,18	0,20	-0,36	-0,37	0,14	0,39	-0,02	0,26	-0,35	0,23	-0,24	0,31	0,24	0,60	1,00																
Co,a	0,15	0,27	-0,12	-0,37	0,24	0,27	0,01	0,29	-0,27	0,04	-0,18	0,61	0,62	0,50	0,63	1,00															
Ni,a	-0,01	0,30	0,06	-0,07	0,28	0,24	-0,11	0,34	-0,04	0,22	-0,29	0,80	0,77	0,39	0,48	0,83	1,00														
Cd,a	-0,12	0,16	0,42	0,43	0,18	0,01	-0,08	0,13	0,38	0,32	-0,35	0,53	0,53	-0,14	0,08	0,35	0,51	1,00													
Pb,a	0,26	0,21	0,21	0,03	0,16	0,09	-0,06	0,20	-0,01	0,13	-0,24	0,25	0,41	0,01	0,22	0,52	0,38	0,45	1,00												
Zn,a	0,14	0,37	-0,40	-0,20	0,31	0,49	0,03	0,45	-0,37	0,15	-0,12	0,38	0,44	0,61	0,57	0,61	0,48	0,05	0,28	1,00											
Al,a	0,33	0,08	-0,56	-0,69	0,04	0,30	0,05	0,14	-0,82	-0,17	0,06	-0,10	-0,16	0,54	0,36	0,26	0,01	-0,53	-0,13	0,35	1,00										
Cr,s	0,06	-0,06	-0,04	0,01	-0,05	-0,24	0,36	-0,18	0,21	-0,13	0,60	-0,34	-0,38	0,10	-0,29	-0,30	-0,36	-0,41	-0,34	-0,14	0,02	1,00									
Cu,s	0,39	0,32	-0,02	-0,03	0,32	-0,02	0,20	0,10	0,28	-0,17	0,41	-0,15	-0,10	0,15	-0,30	-0,16	-0,25	-0,39	-0,15	-0,10	-0,01	0,78	1,00								
Mn,s	0,06	-0,08	0,14	-0,23	-0,13	-0,13	0,44	-0,18	0,15	-0,34	0,47	-0,23	-0,28	0,06	-0,04	0,01	-0,15	-0,29	0,02	-0,05	0,08	0,53	0,54	1,00							
Fe,s	0,21	-0,05	-0,40	-0,68	-0,14	0,13	0,35	-0,05	-0,52	-0,30	0,44	-0,32	-0,35	0,51	0,27	0,17	-0,12	-0,66	-0,12	0,33	0,75	0,48	0,39	0,56	1,00						
Co,s	0,33	-0,07	-0,32	-0,26	-0,05	-0,08	0,48	-0,16	-0,14	-0,31	0,59	-0,38	-0,22	0,02	-0,33	-0,16	-0,32	-0,57	-0,19	-0,03	0,39	0,54	0,59	0,51	0,58	1,00					
Ni,s	0,20	-0,09	-0,12	0,00	-0,08	-0,14	0,44	-0,15	0,14	-0,25	0,68	-0,39	-0,32	-0,07	-0,43	-0,36	-0,45	-0,54	-0,31	-0,21	0,09	0,82	0,74	0,53	0,48	0,77	1,00				
Cd,s	0,13	-0,01	-0,44	-0,39	-0,07	-0,04	0,32	-0,14	-0,40	-0,15	0,38	-0,37	-0,18	0,14	-0,15	-0,07	-0,19	-0,43	-0,21	0,05	0,49	0,28	0,35	0,29	0,50	0,68	0,46	1,00			
Pb,s	0,01	-0,08	0,11	0,23	-0,02	-0,30	0,33	-0,22	0,39	-0,20	0,57	-0,33	-0,19	-0,37	-0,71	-0,44	-0,44	-0,30	-0,26	-0,41	-0,20	0,62	0,66	0,38	0,10	0,61	0,69	0,35	1,00		
Zn,s	0,38	0,42	-0,03	0,06	0,41	0,08	0,10	0,33	0,29	0,06	0,32	-0,03	0,06	0,13	-0,21	-0,09	-0,20	-0,31	0,04	0,01	-0,06	0,61	0,83	0,44	0,30	0,41	0,58	0,20	0,61	1,00	
Al,s	-0,04	-0,16	-0,01	-0,01	-0,20	-0,18	0,67	-0,27	0,27	-0,30	0,84	-0,37	-0,33	0,00	-0,29	-0,19	-0,28	-0,42	-0,22	-0,11	0,06	0,77	0,68	0,69	0,55	0,67	0,80	0,39	0,66	0,57	1,00

O Cr dos sedimentos apresentou correlações com outros metais dos sedimentos (Cu, Al, Ni e Zn) com coeficiente de correlação variando na faixa de 0,77 a 0,83. Então, provavelmente, estes metais estão associados no ambiente e podem advir da mesma fonte de contaminação. O Cu correlacionou-se com Ni ($R = 0,74$) e o Ni apresentou correlações com Co ($R = 0,77$) e Al ($R = 0,80$).

Observa-se que, próximo a alguns pontos de amostragens, existem algumas indústrias. Porém, a concentração dos metais nestes pontos não evidencia fortemente a contaminação antropogênica relacionada a tais indústrias.

5.4 HCA

Nesta análise exploratória, dividiu-se a discussão em três partes, como feito para as análises de correlação. Através da HCA pôde-se agrupar as amostras segundo suas similaridades em dendogramas.

No trabalho de Nonato et al. (2007), as amostras mais afastadas nos dendogramas são as que apresentam as maiores contaminações antropogênicas e, por isso, os autores comparam a HCA com o IQA de modo a demonstrar mais claramente a contaminação. No presente trabalho observou-se que a separação dos grupos foi devido ao IQA e observou-se uma menor similaridade entre os pontos que se encontravam mais contaminados.

5.4.1 Água

Avaliando-se o dendograma apresentado na Figura 13 podem-se separar os pontos de coleta em alguns grupos.

O primeiro grupo envolve desde P1A até P15A (da direita para esquerda). A similaridade destas amostras pode ser confirmada pelo IQA_{SC} , pois do ponto P1A até P7A as amostras apresentaram uma Classe 1 e os pontos P16A e P17A estão na Classe 2 para o índice proposto no período de chuva. Dentro deste grupo, pode-se dizer que as amostras que estão mais

próximas apresentam índices de similaridade maiores entre elas, por exemplo, o P5A e P6A são pontos no mesmo córrego e muito próximos, justificando a similaridade.

Figura 13. Dendrograma (Água).

O próximo grupo engloba desde o P2B até P7B. Todas as amostras deste grupo foram coletadas no período de secas, e, além da maior similaridade entre algumas que estão próximas geograficamente, também observa-se que o IQA_{SC} destas amostras é praticamente igual. Os pontos P5B e P6B estão próximos geograficamente e pertencem à Classe 4 segundo o IQA_{SC} . O P18B enquadrou-se na Classe 2 do índice, enquanto que o P19B foi classificado como de Classe 3, fato esse coerente, pois o P19B localiza-se na confluência do Córrego do Gregório com o Rio Monjolinho e o grande aporte de esgoto doméstico que o Gregório recebe durante o seu curso na área urbana não recebe o processo de “lavagem”.

Um terceiro grupo contém amostras coletadas nas duas campanhas, de modo que o nível de similaridade é menor entre as amostras. No entanto, existem algumas amostras que são similares, como no caso dos pontos P11B e P12B que localizados no mesmo corpo d’água

e pertencem à mesma classe do IQA_{SC} e dos pontos P10A e P11A, muito próximos e da mesma classe. Os pontos P16B e P23B apresentam uma similaridade menor que os outros pontos citados deste grupo. No entanto, os índices são diferentes, o que interfere na similaridade, apesar da proximidade destes pontos.

O próximo grupo contém pontos apenas da campanha das chuvas e, apesar da maioria deles possuírem uma similaridade menor que nos grupos 1 e 2, esta ocorre porque os pontos P22A a P25A estão localizados numa região de grande quantidade de esgoto, com exceção do ponto P23A que está num local um pouco menos degradado. A diminuição da similaridade entre eles é refletida pelo IQA_{SC} , pois dois pontos foram classificados como de Classe 1 e três pontos como de Classe 3. Os pontos P26A e P27A (com alta similaridade) foram enquadrados na Classe 1 e estão próximos geograficamente. Apesar de não serem pontos do mesmo corpo d'água encontram-se pouco degradados, sendo que esta água é utilizada para abastecimento urbano.

No quinto grupo todos os pontos apresentam uma similaridade baixíssima, pois existe uma distância considerável entre eles; a única ligação entre esses pontos deve-se ao fato de que o IQA_{SC} dos mesmos é de Classe 3 ou Classe 4 para o período da seca.

5.4.2 Água e Íons

A Figura 14 apresenta o dendograma dos pontos para os quais foram analisados parâmetros da água com íons.

No primeiro grupo, todos os pontos encontram-se com IQA_{SC} de Classe 1 e a similaridade dessas amostras, quando se adicionam os íons, continuou alta — da mesma maneira que para a HCA da água. Todos os pontos deste grupo foram coletados no período da chuva.

O segundo grupo é uma junção dos grupos 2 e 3 da água sem íons, ou seja, apesar dos íons provocarem uma diminuição da similaridade em relação à HCA da água sozinha, pode-se observar que alguns pontos que possuem o IQA_{SC} próximo ou iguais mantiveram a similaridade. Os pontos P26B e P27B, enquadrados na Classe 1, apresentam uma similaridade pró-

xima quando comparados com a maioria dos demais pontos e, também são similares com o ponto P8B – enquadrado na Classe 2.

No terceiro grupo têm-se amostras coletadas nas duas campanhas. A alta similaridade entre os pontos P26A e P27A pode ser explicada devido a ambos estarem classificados como de Classe 1 e, também, pela localização geográfica. O ponto P23A aparentemente apresenta uma pequena similaridade com estes pontos por estar classificado na Classe 1. Observar-se também que estes três pontos, que possuem as maiores similaridades deste grupo, foram coletados na estação das chuvas.

O grupo 4 apresenta um grau de similaridade muito baixa. Observa-se que neste grupo existem pontos que foram coletados nas duas estações e apresentam três classificações de IQA_{SC} (Classes 1, 3 e 4).

Figura 14. Dendrograma (Água + Íons).

5.4.3 Sedimentos

Na Figura 15 observa-se o dendograma dos pontos para os quais foram analisados parâmetros da água com os sedimentos.

No primeiro grupo, os pontos foram coletados na campanha das chuvas e os pontos P16A e P17A apresentam a maior similaridade deste grupo, de tal forma que estes pontos possuem um mesmo IQA_{SC} — Classe 2. Nesses dois pontos a contaminação, mesmo no período de chuvas onde ocorre o processo de “lavagem” dos sedimentos, é evidente, além da localização geográfica que aumenta a similaridade entre eles. Os pontos P6A, P5A e P3A apresentaram similaridade próxima e os três foram classificados segundo a Classe 1 do índice.

Os pontos P16A e P17A são bastante similares e tal fato se traduz na mesma classificação pelo índice (ambos de Classe 2), sendo também devido à proximidade geográfica. Os demais pontos deste grupo possuem alguma similaridade, pois estão enquadrados na classe 1, com exceção do ponto P15A enquadrado na Classe 3, o que explica sua menor similaridade com os demais pontos.

Todos os pontos pertencentes ao grupo 2 foram coletados no período de seca. A maior similaridade deste grupo existe entre os pontos P5B e P6B, sendo ambos enquadrados como Classe 4. Da mesma forma, os pontos P15B e P19B apresentam uma baixa qualidade ambiental, pois ambos foram enquadrados na Classe 3. Enquanto que os pontos P11B e P12B são os que possuem o melhor IQA_{SC} deste grupo e, portanto, o ambiente apresenta uma melhor qualidade já que estão enquadrados na Classe 1. Vale ressaltar que cada um desses pares de pontos são próximos geograficamente. Os demais pontos pertencentes a este grupo não possuem alta similaridade.

No terceiro grupo existem pontos das duas campanhas de amostragem e, devido a esse fato, as similaridades são menores ainda que a dos outros grupos discutidos. Os pontos P3B e P26B apresentam a maior similaridade deste grupo, estando ambos enquadrados na Classe 1 do índice, apesar da distância geográfica e de pertencerem a sub-bacias diferentes. Outra similaridade observada neste grupo é entre os pontos P10A e P11A, ambos enquadrados na Classe 1 do índice e muito próximos geograficamente.

No grupo 4 desta HCA pode-se observar que existem apenas os pontos coletados na estação da chuva. Os pontos P22A e P25A possuem a melhor similaridade deste grupo, estando localizados razoavelmente próximos e não apresentam boa qualidade ambiental, sendo enquadrados na Classe 3. A provável explicação para a pequena ligação existente entre os demais pontos é a maioria deles está enquadrada na Classe 1 do IQA_{SC} no período de chuva.

No grupo 5, a similaridade é muito baixa, apesar de todos os pontos terem sido coletados na campanha das secas e, portanto, nesse grupo não se pode estabelecer comparações com o IQA_{SC} e com a localização geográfica dos pontos de amostragem.

Figura 15. Dendrograma (Água + Sedimentos).

5.5 PCA

5.5.1 Água

Geraram-se 18 componentes principais e escolheram-se as 3 primeiras, pois as mesmas descrevem 65,19% da variância total dos dados. Na Figura 16, observa-se o gráfico de Scree correspondente.

Figura 16. Gráfico de Scree (Água).

A primeira componente principal (PC1) explica 34,62% da variância total dos dados. Através da Figura 17a1 pode-se observar que os maiores pesos positivos para PC1 são Cr, Cu, Co, Ni, Cd e Pb, de tal forma que essa PC está relacionada com a atividade antropogênica nos pontos – provavelmente devido à atividade industrial.

A PC2 explica 19,47% da variância total dos dados e observa-se na figura 17a2 que os maiores pesos positivos são pH, Condutividade, STD, NTK, PT, Mn e Al, o que sugere que

alguns desses parâmetros da PC2 provavelmente estão relacionados com a contribuição de nutrientes provenientes de fontes antrópicas para o corpo d'água – inclusive devido aos esgotos domésticos.

A PC3 explica 11,10% da variância total dos dados e a Figura 17a3 possui pesos positivos para todas as variáveis, excetuando-se, praticamente os metais.

Os gráficos de escores b1, b2 e b3 da Figura 17 ilustram a variação geográfica dos pontos onde se fez a PCA de matriz aumentada, enquanto que os gráficos c1, c2 e c3 representam a variação temporal para PCA de matriz aumentada.

Os pontos P21, P22, P23, P24 e P25 apresentaram contaminações antropogênicas devido à detecção de alguns metais tóxicos. Isso explica porque, no gráfico da PC1, esses pontos têm um comportamento diferente dos demais, pois somente esses pontos apresentaram valores positivos para esta PC.

A PC2 separou os pontos dos Córregos do Tijuco Preto (P9 a P12) e do Gregório, após percorrer o centro do município (P16 e P17), do Córrego Água Quente (P24 e P25) e do Rio Monjolinho (P19 e P22), os quais apresentaram uma maior concentração de PT.

Já a PC3 foi de difícil interpretação. Por fim, os gráficos da variação sazonal mostraram que a qualidade das águas nas épocas de chuva e de estiagem é nitidamente diferente.

Figura 17. Gráficos de PCA para água: (a1 a a3) pesos dos parâmetros; (b1 a b3) escores da variação geográfica; (c1 a c3) escores da variação sazonal.

A Figura 18 mostra o gráfico dos escores da PC1 versus PC2 explicando 54,09% da variância total dos dados. Os pontos P21A, P22A, P23A, P24A e P25A — além do “outlier” P20 — apresentaram as maiores concentrações para os metais Cr, Cu, Co, Ni, Cd, Pb e Zn no período das chuvas, o que ilustra que estes vieram de fontes antropogênicas; estes pontos estão localizados no lado direito do gráfico, pois os pesos dos parâmetros da PC1 influenciaram diretamente na formação deste grupo. As demais amostras estão localizadas mais à esquerda do gráfico, pois estes metais não influenciaram na separação de grupos entre estes pontos.

Figura 18. Gráfico de escores PC1 × PC2 (Água).

Os pontos P26A e P27A apresentaram concentrações elevadas para alguns metais, mas os nutrientes encontravam-se baixos, fato esse que justifica esses pontos estarem negativos para a PC2.

Nos pontos P17B, P22B, P24B e P25B ocorreram algumas concentrações de metais acima dos valores permitidos pelo CONAMA 357/05, mas o que mais influenciou a separação deste grupo é a quantidade do PT na água, para estes 4 pontos o PT influencia positivamente no peso para a PC2.

Os demais pontos formaram um grande aglomerado (grupo) próximos da origem das PCs, indicando que nem os metais nem os nutrientes influenciaram significativamente os resultados.

O gráfico de escore da PC1 vs. PC3 encontra-se na Figura 19 e, por meio dele, pode-se explicar 45,72% da variância total dos dados, além de confirmar o que se havia predito sobre estas PCs. A ocorrência de um grupo contendo os pontos P23A, P22A, P25A, P21A e P24A ilustra que os metais — especialmente na campanha da chuva — são os contaminantes antropogênicos nestes pontos para a PC1, de tal forma que estão localizados na parte mais positiva desta PC.

Figura 19. Gráfico de escores PC1 × PC3 (Água).

Os pontos P26A, P27A, P7B, P22B, e P25B formam outro grupo por possuírem alguns metais com concentrações acima dos valores permitidos pela legislação.

O ponto P1B não está relacionado à contaminação antropogênica por metais, pois está negativo para PC1, sendo influenciado mais fortemente pelos nutrientes devido ao lixo do-

méstico descartado de forma inadequada no local. Para a PC3, o fato de o ponto encontrar-se muito negativo, está relacionado com a contaminação natural de Fe e Mn e o que foi demonstrado pelos resultados das detecções destes metais.

O restante dos pontos mostrou pouca influência dos metais da PC1, pois estão localizados à esquerda do gráfico e, em alguns pontos deste grupo, ocorre a contribuição natural do Fe e Mn através do solo, pois estão localizados na parte inferior deste grupo (abaixo da abscissa).

Por fim, fez-se o gráfico de escore da PC2 vs. PC3, mostrado na Figura 20. Ele explica 30,57% da variância total dos dados. O grupo formado pelos pontos P24B e P25B ilustra que nestes pontos a principal fonte de contaminação são os nutrientes vindos dos esgotos domésticos, fato esse coerente, pois ambas as amostras contêm quantidades altíssimas de PT na água.

Figura 20. Gráfico de escores PC2 × PC3 (Água).

O ponto P1B recebe contaminação através do despejo do esgoto doméstico (positivo para a PC2) e contaminação natural de Fe e Mn (peso muito negativo para a PC3)

O restante dos pontos formou novamente um aglomerado na origem dos eixos, indicando que não recebem contribuição significativa de nenhuma das duas PCs.

PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cr, Cu, Co, Ni, Cd, Pb e Zn, onde estes estão ligados à contaminação antropogênica presente nos pontos, embora as concentrações dos íons detectados encontrem-se abaixo dos limites da resolução CONAMA 357/05.

A PC2 explica 17,76% da variância total dos dados e observa-se na Figura 22a2 que os maiores pesos positivos são para os metais Cr, Cu, Co, Ni, Cd e Pb.

Mais uma vez, a PC3 não foi de fácil interpretação e a variação sazonal ficou marcadamente demonstrada.

No gráfico de escore da PC1 *versus* PC2, mostrado na Figura 23, a explicação da variância total dos dados é de 50,39% e nota-se que as amostras P21 e P22 apresentaram as maiores contaminações antropogênicas, pois se detectaram algumas concentrações de metais tóxicos e isto explica o motivo da separação destes pontos em relação aos demais.

A PC1 é importante para ilustrar a contaminação antropogênica dos nutrientes, íons e metais, uma vez que somente essas duas amostras apresentaram valores muito negativos em relação aos demais.

O ponto P22 está situado na zona rural e neste local o Rio Monjolinho recebeu contaminantes direta e indiretamente — através de seus tributários — ao longo do seu curso.

A PC2 está relacionada com a contaminação antropogênica de metais no sentido positivo e com a mobilidade iônica de alguns íons no sentido negativo. Nos pontos P23A, P26A e P27A o gráfico da variação geográfica está coerente com a variação sazonal, uma vez que se detectaram os metais com maiores concentrações nestes pontos na primeira campanha, tendo em vista que se excluíram os demais pontos onde não se fez a análise de íons.

Os demais pontos não apresentaram uma diferenciação significativa neste gráfico de escore.

Figura 22. Gráficos de PCA para Água + Íons: (a1 a a3) pesos dos parâmetros; (b1 a b3) escores da variação geográfica; (c1 a c3) escores da variação sazonal.

Figura 23. Gráfico de escores PC1 × PC2 (Água + Íons).

No gráfico da PC1 vs. PC3, mostrado na Figura 24, tem-se uma explicação de 44,82% da variância total dos dados. A separação dos pontos P21A, P22A e P22B que se observou na Figura 22 se repetiu, pois se consegue afirmar que não somente os metais contribuem para eventuais contaminações nestes pontos, mas também os íons e nutrientes. Esse fato justifica esses pontos desmembrarem-se dos demais. No ponto P22B a contribuição natural dos metais dos sedimentos — Fe e Mn — justifica o caso do mesmo estar localizado abaixo da ordenada do gráfico.

O ponto P10A separou-se devido alguns íons presentes neste ponto serem devidos a contribuição natural dos solos (K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}).

O restante dos pontos formou um grupo ao redor da origem e não se conseguiu distingui-los através deste gráfico de escores.

O gráfico de escore da PC2 *vs.* PC3 encontra-se na Figura 25 e através do mesmo explicou-se 29,95% da variância total dos dados e também se confirmou o que se havia previsto para a PC2. O grupo dos pontos P21A, P22A, P26A, P27A e P23A mostra que contaminação antropogênica dos metais nestes pontos é positiva para PC2 e, portanto, confirma que o sentido positivo desta PC realmente condiz com a sugerido nesta discussão.

Os demais pontos encontraram-se num grupo localizado próximo da origem e não se conseguiu distingui-los através do gráfico dos escores.

Figura 25. Gráfico de escores PC2 × PC3 (Água + Íons).

5.5.3 Água e Sedimentos

Na matriz água e sedimentos obtiveram-se 32 componentes principais e tomaram-se as 4 primeiras devido a estas descreverem 64,38% da variância total dos dados. Na Figura 26 observa-se o gráfico de Scree que mostra onde estão representadas as PCs. A PC1 explica 27,89%, a PC2 explica 14,81%, a PC3 explica 12,29% e a PC4 explica 9,39% da variância total dos dados.

Na PC1 os maiores pesos positivos não alcançaram o valor de 0,50 – valor esse admitido nas discussões anteriores para dizer se o peso do parâmetro é pertinente para a PC. Na figura 27a1 nota-se que em apenas alguns metais na água (Cr, Cu, Co, Ni, Cd e Pb) têm-se os pesos maiores, mas, mesmo assim, estes não chegam sequer a 0,10. No lado negativo, são os metais (Cr, Co, Ni e Al) e a matéria orgânica (CO) dos sedimentos que possuem os maiores pesos, mas assim como os das águas, não atingem o valor de 0,10.

Figura 26. Gráfico de Scree (Água e Sedimentos).

Na PC2 os maiores pesos positivos são atribuídos para STD, NTK, PT, Mn e Zn na água e, para Fe nos sedimentos, como se observa na figura 27a2, porém nenhum dos parâmetros ultrapassa o valor de 0,16.

A PC3, conforme a Figura 27a3, contém NTK, PT, CO, Ni, Pb, Zn e Al nos sedimentos e Cd e Pb na água com os maiores pesos positivos, que não chegam nem a 0,17.

Na PC4 apenas Condutividade e STD têm valores significativos negativamente – menores que – 0,50. Na parte positiva, os pesos das variáveis não alcançaram 0,5, mas os maiores são NTK, CO, Fe, Mn e Al nos sedimentos e, Fe, Co, Ni, Cd e Pb na água.

Na Figura 27 encontram-se os gráficos de escores b1, b2, b3 e b4 para a variação geográfica dos pontos e c1, c2, c3 e c4 para a variação temporal, ambos para PCA de matriz aumentada.

Figura 27. Gráficos de PCA para Água + Sedimentos: (a1 a a4) pesos dos parâmetros; (b1 a b4) escores da variação geográfica; (c1 a c4) escores da variação sazonal.

No gráfico b4 nota-se que existem alguns pontos do Córrego do Tijuco preto que estão muito negativos e a condutividade pesa diretamente nestes pontos – como mostrada na discussão de água com íons – e existem alguns íons neste córrego que vieram de contaminações antrópicas mais fortemente para o período das chuvas.

No gráfico de escore para PC1 vs. PC2, mostrado na Figura 28, tem-se uma explicação de 42,70% da variância dos dados e observa-se que as amostras P21A, P22A, P25A e P24A formam um grupo onde os metais Cr, Cu, Co, Ni, Cd e Pb na água indicam que a contaminação neste ponto é devido à ação antropogênica, confirmando os resultados analíticos obtidos. As amostras P23A e P26A formaram outro grupo com as mesmas características deste grupo, com exceção de que estão negativas em relação à PC2.

Figura 28. Gráfico de escores PC1 × PC2 (Água + Sedimentos).

O grupo dos pontos P22B, P24B e P25B revela que existem contaminações antrópicas por metais na água nestes pontos para PC1, mas no caso da PC2, a contribuição de alguns metais adsorvidos aos sedimentos, metais na água e nutrientes na água justifica o fato destes estarem na parte de cima do gráfico. O ponto P17B encontra-se isolado do grupo anterior

devido à contaminação antropogênica por metais não ser tão significativa para o período da seca e apenas pelo motivo do excesso de nutrientes neste ponto.

No ponto P21B os metais adsorvidos aos sedimentos são os que influenciam esse ponto localizar-se à extrema esquerda do gráfico.

O restante dos pontos formou um grande grupo ao redor da origem dos eixos e não se podem distinguir os mesmos neste gráfico de escore.

O gráfico de escores formado a partir da PC1 vs. PC3 se encontra na Figura 29, explicando 40,18% da variância total dos dados. Novamente nota-se que as amostras P26A, P25A, P23A, P22A e P24A formam um grupo onde os metais na água indicam que a contaminação, confirmando o que se discutiu para o gráfico da PC1 vs. PC2. A amostra P21A separou-se deste grupo por possuir uma quantidade maior de PT nos sedimentos.

Figura 29. Gráfico de escores PC1 × PC3 (Água + Sedimentos).

O ponto P21B encontra-se separado dos demais; uma grande quantidade de metais vem dos sedimentos devido a este ponto localizar-se muito negativamente para PC1 e, no caso da PC3, este ponto contém uma grande quantidade de NTK e PT nos sedimentos. Portanto, esse fato justifica que a PC3 está relacionada à contaminação antrópica pelos nutrientes. Os outros pontos uniram-se num grande grupo localizado próximo à origem dos eixos.

O gráfico da PC1 vs. PC4 apresenta uma explicação de 37,28% da variância total dos dados e pode ser observado na Figura 30. Outra vez os pontos P26A, P23A, P22A, P21A, P25A e P24A ocorreram num mesmo grupo localizado à direita para PC1 (positivamente) e, portanto, estes pontos receberam de fato altas concentrações de metais provenientes do lançamento de esgotos domésticos *in natura* nos corpos d'água.

Figura 30. Gráfico de escores PC1 × PC4 (Água + Sedimentos).

O ponto P24B encontra-se isolado, sendo representado como outro grupo, pois apresenta alguns metais com concentrações acima do permitido pelo CONANAM 357/05 e também apresenta altas condutividades e altas concentrações em comparação com os demais pontos.

O ponto P21B possui altas concentrações de Cr e Zn nos sedimentos — ultrapassando o Nível 1 do CONAMA 344/04 — o que confirma a peso negativo atribuído ao ponto na PC1. Na PC4 o peso do ponto P21B deve-se à alta concentração de NTK nos sedimentos, favorecendo que este ponto possua peso positivo. Os demais dos pontos estão num grupo que se encontra relativamente próximo à origem dos eixos.

A PCA plot showing the separation of two groups, P1 and P2, based on the first two principal components. The x-axis is PC 2: 14.81% and the y-axis is PC 3: 12.29%. A vertical dashed red line is drawn at PC 2 = 0, and a horizontal dashed red line is drawn at PC 3 = 0. The P1 group (labeled P1A, P1B, etc.) is clustered on the left side (negative PC 2 values), while the P2 group (labeled P2A, P2B, etc.) is clustered on the right side (positive PC 2 values). The labels for each point are placed near the corresponding data point.

No grupo formado pelos pontos P25B, P24B, P1B, P22B e P10B observa-se que a PC2 tem uma boa influência positiva o que permite concluir que esses pontos estão ligados

com a contaminação por nutrientes e alguns metais na água. O fato de encontrarem-se negativos para a PC3 mostra que existem alguns metais que são contribuições dos solos – Mn, Fe e Al.

Outro grupo é composto pelos pontos P16B e P21B, que apresentam contribuições positivas para as duas PCs. A contaminação por nutrientes e metais na água é efetiva nestes pontos, sendo ainda observada (através da PC3) a contaminação por nutrientes e metais nos sedimentos no ponto P21B, deslocando-o mais positivamente para a PC3. O ponto P17B encontra-se classificado à parte, pois o peso da PC2 é maior em relação aos pontos P16B e P21B, mostrando assim que a contaminação através de nutrientes e metais na água tem maior peso neste ponto.

Os pontos P21A e P11A compõem outro grupo onde a PC3 tem uma influência direta positivamente e, portanto, a quantidade de nutrientes e metais nos sedimentos diferencia esses pontos em relação aos pontos P16B e P21B — que fazem parte de outro grupo.

Os demais pontos foram agrupados num grande grupo e a única exceção é o ponto P14A que recebe metais através da contribuição dos solos por encontrar-se negativo para a PC3.

O gráfico dos escores da PC2 vs. PC4 explica-se 24,20% da variância total dos dados e o gráfico encontra-se na Figura 32. O grupo formado pelos pontos P24B, P10B, P10A e P11A apresenta valores negativos para a PC4 onde a condutividade e os STD têm um grande peso nestes pontos para essa PC, de tal forma que — como mencionado anteriormente — esses pontos contêm íons que vieram de fontes antropogênicas e algumas contribuições dos solos.

O segundo grupo é formado pelos pontos P25B, P17B, P22B, P16B e P21B e analisa-se que para a PC2 os pontos recebem influência positiva, estando os mesmos ligados com a contaminação por nutrientes e alguns metais na água. O fato de a maioria deles encontrarem-se positivos para a PC4 mostra que alguns metais na água, e NTK e CO nos sedimentos, enfatizam que a contaminação antrópica nesses locais está acentuada especialmente no período das secas. O ponto P1B está classificado separadamente deste grupo, pois possui uma maior quantidade de metais na água, vindos provavelmente de fontes naturais, neste caso o Fe e Mn.

Os outros pontos estão num grupo em que se concentra, principalmente, ao redor do eixo das origens das duas PCs.

Figura 32. Gráfico de escores PC2 × PC4 (Água + Sedimentos).

O gráfico dos escores da PC3 vs. PC4 explica 21,68% da variância total dos dados e este se encontra na Figura 33. Os pontos P21B e P21A formam um grupo que apresenta elevado valor para PC3. Por serem amostras de um mesmo ponto em períodos diferentes, a contribuição positiva dos nutrientes e metais na água indicam uma contaminação antropogênica nesse local do corpo d'água. O fato do grupo ser positivo para a PC4 indica que o NTK e CO nos sedimentos têm peso sobre esse ponto, fato confirmado pelas altas concentrações detectadas.

Os pontos P11A e P10A apresentam-se negativamente para a PC4, e este fato confirma a contaminação antrópica pelos íons, uma vez que a condutividade e os STD têm peso negativo efetivo para esta PC. Esse grupo encontra-se positivo para a PC3 e ilustra a presença de alguns metais e nutrientes nos sedimentos que advêm da contaminação antrópica.

Figura 33. Gráfico de escores PC3 × PC4 (Água + Sedimentos).

O grupo formado pelos pontos P10B e P24B apresenta valores negativos para ambas as PCs. Na PC3, o ponto P24B recebe peso negativo para alguns metais que geralmente aparecem devido à contribuição do solo (Mn, Fe e Al). Com relação à PC4, novamente os valores de condutividade e STD têm efetivas contribuições negativas para esta PC e pode-se afirmar que ocorre uma contaminação antrópica por íons. O restante dos pontos se encontra num grande grupo localizado ao redor da origem dos eixos das PCs e não se conseguiu classificá-los segundo essas PCs.

6 – Conclusões

O IQA_{SC} facilitou a visualização da contaminação de alguns pontos nos corpos d'água conforme a variação sazonal. No período de chuva onde há uma maior vazão de água, observou-se o fenômeno da “lavagem” dos sedimentos, contribuindo para uma menor deposição dos poluentes nos locais avaliados. Já no período de seca, que possui uma menor vazão de água, este fenômeno é menor, e, portanto, a atenuação da contaminação da maioria dos principais corpos d'água do município é mais explícita.

Através da HCA relacionaram-se os grupos formados com a sazonalidade, pois, na maioria dos grupos, têm-se amostras coletadas numa mesma campanha e também a localização geográfica influenciou na similaridade em algumas amostras. Os grupos também foram relacionados com o IQA_{SC}, de modo que na água e nos sedimentos, os pontos apresentaram similaridades provocadas por esses pontos serem classificados numa mesma classe ou em classes subsequentes. Portanto, pode-se dizer que a HCA uniu três fatores importantes deste estudo para chegar à formação dos grupos.

O uso da PCA foi fundamental, pois, através desta, decidiu-se qual parâmetro ou conjunto deles tinha influência significativa num determinado ponto. Também se pôde observar a variação temporal (sazonalidade) e geográfica de cada ponto de amostragem. Através da PCA pôde-se chegar a discussões importantes sobre a origem dos metais identificados, por exemplo, se existia contaminação antropogênica ou contribuição natural do solo.

Alguns córregos de São Carlos, tais como os Córregos do Gregório, do Tijuco Preto e da Água Quente, recebem esgoto *in natura* e acredita-se que o melhoramento na rede de esgoto proporcione um menor impacto a estes corpos d'água. O Córrego do Gregório, por estar localizado num ponto baixo da cidade, recebe o esgoto de grande parte do Centro, encontrando-se em um péssimo estado de qualidade ao longo do seu curso dentro do perímetro urbano; da mesma forma, o Córrego Água Quente encontra-se em um ponto muito baixo e, com isso, a tendência natural é que o escoamento do esgoto também atinja esse corpo d'água.

O Rio Monjolinho, além da contaminação antropogênica por esgoto, recebe também a contaminação destes córregos e, por isso, após a confluência com estes corpos d'água, tem a sua qualidade ainda mais piorada. Já o Ribeirão do Feijão apresenta-se com a melhor qualidade. Com isso, a captação de água neste encontra-se menos afetada do ponto de vista ambiental.

Cabe aos órgãos responsáveis pelo meio ambiente do município implantarem um sistema de gestão de recursos hídricos que modernize a captação dos esgotos domésticos e fiscalize os mesmo para que o aporte de poluente diminua. A implementação de política públicas de saneamento iniciaram-se em 2006 com o início da construção da ETE mas, se os munícipes não se conscientizarem de que dentro do perímetro urbano temos córregos que são patrimônio e responsabilidade de todos, a qualidade de vida dos cidadãos tenderá a ficar cada vez mais comprometida, como reflexo da qualidade destes corpos d'água.

7 – Perspectivas Futuras

A qualidade dos principais corpos d'água do município de São Carlos/SP é um importante fator na qualidade de vida da população, uma vez que um corpo d'água contaminado pode trazer sérios problemas aos indivíduos que residem próximos dele.

Segundo as políticas ambientais citadas pelas leis, o gerenciamento dos recursos hídricos deve ocorrer de maneira descentralizada, então este trabalho e outros que virem podem ajudar nas tomadas de decisões dos órgãos responsáveis pelo meio ambiente do município. Os trabalhos serviriam de alerta aos órgãos responsáveis pelo relatório das águas a programarem pontos de amostragem que contemplem o município de São Carlos/SP.

Durante a realização deste trabalho, encontrava-se em construção a Estação de Tratamento de Esgoto do município e, a partir dos dados do ponto P22 deste trabalho, os trabalhos futuros podem avaliar o funcionamento da ETE, através das análises ambientais corretas.

O IQA_{SC} proposto por esse trabalho pode ser utilizado por outros autores a fim de comparação do estado que se encontrava o corpo d'água no ano de 2008 até anos futuros. Novos trabalhos podem agregar mais parâmetros ao índice, mas devem observar se não ocorre o efeito eclipse (atenuação negativa causada por um único parâmetro) para servirem de atualização do mesmo.

As análises exploratórias (PCA e HCA) apresentaram um importante papel na interpretação dos resultados analíticos, de tal forma que os trabalhos futuros poderão ser enriquecidos através do uso dessas análises, propondo novos IQAs para os diversos corpos d'água e relacionando-os com a HCA e, por outro lado, utilizando a PCA para explicitar a contaminação antrópica ou contribuições naturais dos solos nos pontos de amostragem.

Referências Bibliográficas

ACID digestion of sediment, sludge, and soils. Method 3050B-1. In: ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Test methods for evaluating solid waste: Physical / Chemical Methods**, Update II. SW-846. Washington: EPA, 1996.

AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS. GEO Brasil Recursos Hídricos. Brasília: ANA, 2007. (Relatório Técnico)

ANDERSEN, J. M. An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments. **Water Research**, v. 10, p. 329-331, 1976.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA). WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington: American Public Health Association, 2005. 874 p.

ARROIO, A. **Um estudo teórico da atividade analgésica de compostos da planta *Cannabis sativa***. 2004. 142f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

BARRETO, A.S. **Estudo da distribuição de metais em ambiente lótico, com ênfase na assimilação pelas comunidades biológicas e a sua quantificação no sedimento e água**. 1999, 274f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

BEEB, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. **Chemometrics: a practical guide**. New York: John Wiley, 1998. 348 p.

BOUDOU, A.; RIBEYRE, F. (Eds.). Fundamental concepts in aquatic ecotoxicology. In: BOUDOU, A. **Aquatic ecotoxicology, fundamental concepts and methodologies**. Boca Raton : CRC Press, 1989. v. 2, p. 35-75.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS. Resolução nº 32, de 15 de outubro de 2003. Anexo I. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF: Ministério do Meio Ambiente, 2003, Seção I.

BRASIL. DEPARTAMENTO DE ÁGUA E ENERGIA ELÉTRICA. **Plano Estadual de Recursos Hídricos: 2004 / 2007 – Resumo**. São Paulo: DAEE e Conselho Estadual de Recursos Hídricos. 2006. 92 p. (Relatório Técnico)

BRASIL. Decreto nº 65 de 16 de abril de 2004. **Regimento interno do Conselho Municipal de Defesa do Meio Ambiente – COMDEMA**. São Carlos: Prefeitura Municipal de São Carlos, 2004. p.11.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº518 de 25 de março de 2004. Qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Ministério da Saúde. Disponível em: <http://dtr2004.saude.gov.br/dab/docs/legislacao/portaria518_25_03_04.pdf>. Acesso em: 18 abr. 2008.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. CONAMA. Resolução n.º 344 de 25 de março de 2004. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=445>>. Acesso em: 10 set. 2008.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. CONAMA. Resolução n.º 357 de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2008.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. CONAMA. Resolução n.º 396 de 03 de abril de 2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=563>>. Acesso em: 10 set. 2008.

BRASIL. Lei nº 6938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras. Presidência da República. Disponível em: <<http://www.planalto.gov.br/CCIVIL/LEIS/L6938.HTM>>. Acesso em: 4 jun. 2008.

BRASIL. Lei nº 7663, de 30 de dezembro de 1991. Da Política Estadual de Recursos Hídricos. Governo do Estado de São Paulo. Disponível em: <<http://www.ceivap.org.br/downloads/leispn7663-91.pdf>>. Acesso em: 4 jun. 2008.

BRASIL. Lei nº 9433, de 08 de janeiro de 1997. Da Política Nacional de Recursos Hídricos. Presidência da República. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9433.htm>. Acesso em: 4 de jun. de 2008.

BRERETON, R. G. **Chemometrics**: data analysis for the laboratory and chemical plant. New York: John Wiley, 2005. 504 p.

BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. **Química Nova**, v. 8, n. 2, p. 84-99, 1985.

CAMPAGNA, A.F. **Toxicidade dos sedimentos da bacia hidrográfica do rio Monjolinho (São Carlos – SP): ênfase nas substâncias cobre, aldrin e heptacloro**. 2005. 268f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2005.

CHAPMAN, D. (Ed.); **Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring**. Cambridge: Chapman & Hall, 1992. 585 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL.

Relatório de qualidade das águas interiores no estado de São Paulo 2007. São Paulo: CETESB, 2008. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/publicacoes.asp>>. Acesso em: 20 jan. 2009.

CÔRTEZ, M.R.; RIGHETTO, G.M.; LEONELLI, G.C.V.; FERNANDES, A.C.A. Uso e ocupação da terra na área urbana. In: ESPÍNDOLA, E.L.G., SILVA, J.S.V., MARINELLI, C.E.; ABDON, M.M. (Eds.) **A bacia hidrográfica do rio Monjolinho: uso e ocupação na área urbana**. São Carlos: Editora Rima, 2000. p. 114-132.

DEL GRANDE, M.; REZENDE, M. O. O. ; ROCHA, O. Distribuição de compostos organoclorados nas águas e sedimentos da bacia do rio Piracicaba/SP – Brasil. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 678-686, 2003.

COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA MOGI-GUAÇU

Diagnóstico da bacia hidrográfica do rio Mogi-Guaçu: “Relatório Zero”. São Paulo: CBH-MG e CREUPI, 1999. 252 p. (Relatório Técnico).

ESCHRIQUE, S. A. **Hidrogeoquímica do fósforo no estuário do Jaguaribe (CE)**. 2007. 100f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2007.

ESPÍNDOLA, E.L.G. O Rio Monjolinho: um estudo de caso. In: ESPÍNDOLA, E.L.G.; SILVA, J.S.V.; MARINELLI, C.E.; ABDON, M.M. (Eds.) **A bacia hidrográfica do rio Monjolinho**. São Carlos: Editora Rima, 2000. p. 36-39.

FELIPE-SOTELO, M.; ANDRADE, J. M.; CARLOSENA, A.; TAULER, R. Temporal characterisation of river Waters in urban and semi-urban areas using physico-chemical parameters and chemometric methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 583, n. 1, p. 128-137, 2007.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria: Calibração Multivariada, um Tutorial. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.

GOLDMAN, C. R.; HORNE, A.J. **Limnology**. New York: McGraw-Hill, 1983. 464p.

GOMES, L.A. **Aspectos qualitativos das águas pluviais urbanas**. 1981. 105f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1981.

GONÇALVES, A.R.L. **Geologia ambiental da área de São Carlos, São Paulo**. 1986. 138f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1986.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE IN
Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. Disponível em:
<http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_02.pdf>. Acesso em 16 jul. 2009.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO
Diagnóstico da situação atual dos recursos hídricos e estabelecimento de diretrizes técnicas para a elaboração do plano de bacia hidrográfica do Tietê/Jacaré. São Paulo: Comitê da Bacia Hidrográfica do Tietê/Jacaré – CBH-TJ e IPT, 1999. (Relatório técnico, nº40.674)

HOUSE, M. A.; ELLIS, J. B. Development of Water Quality Indices for Operational Management. **Water Science. Technology**, v. 19, n. 9, p. 145-154, 1987

LANDWHR, J. M.; DEININGER, R. A. A comparison of several water quality indexes. **Journal WPCF**, v. 48, n. 5, p. 954-958, 1976.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução a Análise Exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 467-469, 1998.

MONTAÑO, M. **Os recursos hídricos e o zoneamento ambiental: o caso do município de São Carlos (SP)**. 2002. 129f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2002.

NONATO, E. A.; VIOLA, Z. G. G.; ALMEIDA, K. C. B.; SCHOR, H. H. R. Tratamentos estatísticos dos parâmetros da qualidade das águas da Bacia do Alto Curso do Rio das Velhas. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 797-804, 2007.

NUNES, M. J.; CAMÕES, M. F.; MCGOVERN, F.; SANTOS, S.; RAES, F. Comparação de duas metodologias de amostragem atmosférica com ferramenta estatística não-paramétrica. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 179-182, 2005.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Environmental indicators**. Paris: OECD Core Set, 1994. 159 p.

PEDROSO, F.; BONETTO, C. A.; ZALOCAR, Y. A comparative study on phosphorus and nitrogen transport in the Parana, Paraguay and Bermejo rivers. In: TUNDISI, J. G. (Ed.). **Limnologia e manejo de represas**. São Carlos: Monografias em Limnologia. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1988. v.1, p. 91-117.

PELÁEZ RODRÍGUEZ, M. **Avaliação da qualidade da água da bacia do Alto Jacaré-Guaçu/SP (Ribeirão do Feijão e Rio Monjolinho) através das variáveis físicas, químicas e biológicas**. 2001. 147f. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2001.

PERES, A.C. **Uso de macroalgas e variáveis físicas, químicas e biológicas para avaliação da qualidade da água do rio Monjolinho, São Carlos, Estado de São Paulo**. 2002. 120f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

PHILIPPI JÚNIOR, A.; ROMÉRO, M. A.; BRUNA, G. C. (Eds.). **Curso de gestão ambiental**. Barueri: Manole, 2004. 1050 p.

POVINELLI, J. **Contribuição ao estudo da constante de desoxigenação da equação da DBO**. 1972. 141f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1972.

RIOS, L., **Estudo limnológico dos córregos da água fria e da água quente**. 1993. 291f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.

SERVIÇO AUTÔNOMO DE ÁGUA E ESGOTO DE SÃO CARLOS (SAAE). Disponível em: <<http://www.saaesaocarlos.com.br>>. Acesso em: 15 set. 2008.

SALAMI, L.N.B.P. **Estudo das influências climáticas e antropogênicas nas características físico-químicas do rio do Monjolinho, São Carlos, São Paulo**. 1996. 135f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

SANTOS, M.J. **Estudo limnológico dos córregos da Água Fria e da Água Quente, São Carlos.** 1993, 291f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.

SANTOS, S.A.M. **Educação ambiental através da análise de impactos de um rio (Córrego do Gregório, município de São Carlos, SP).** São Carlos: CDCC-USP, 1990, 27 p. (Relatório Final do Projeto de Pesquisa).

SÉ, J.A.S. **O rio do Monjolinho e sua bacia hidrográfica como integradores de sistemas ecológicos.** 1992. 381f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

SILVA, G. S.; JARDIM, W. F. Um novo índice de qualidade das águas para proteção da vida aquática aplicado ao Rio Atibaia, região de Campinas/Paulínia – SP. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 689-694, 2006.

SISTEMA ESTADUAL DE ANÁLISE DE DADOS (SEADE). Disponível em: <<http://www.seade.gov.br>>. Acesso em: 10 abr. 2008.

SMILDE, A. K.; BRO, R.; GELADI, P. **Multi-way analysis: applications in the chemical sciences.** Chichester: John Wiley, 2004. 396 p.

TEIXEIRA, D. **Caracterização limnológica dos sistemas lóticos e variação temporal e espacial de invertebrados bentônicos na bacia do ribeirão do Feijão, São Carlos, SP.** 1993. 193f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.

TEMPLETON, D. M.; ARIESE, F.; CORNELIS, R.; DANIELSSON, L. G.; MUNTAU, H., VAN LEEUWEN, H. P.; LOBIŃSKI, R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. **Pure Applied Chemistry**, v. 72, p. 1453-1470, 2000.

TERRADO, M.; KUSTER, M.; RALDÚA, D.; ALDA, M. L.; BARCELÓ, D.; TAULER, R. Use of chemometric and geostatistical methods to evaluate pesticide pollution in the irrigation and drainage channels of the Ebro river delta during the rice-growing season. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 387, n. 4, p. 1479-1488, 2007.

TOLENTINO, M. **Estudo crítico sobre o clima da região da São Carlos.** São Carlos: Prefeitura Municipal de São Carlos, 1967, 78f. (Concurso de Monografias Municipais).

TUCCI, C. E. M. **Hidrologia**: ciência e aplicação. 2. ed. Porto Alegre: ABRH / Editora da UFRGS, 1997. v. 4.

TUNDISI, J.G.; MATSUMURA-TUNDISI, T.; PARESCHI, D.C.; LUZIA, A.P.; VON HAE-
LING, P.H.; FROLLINI, E.H. A bacia hidrográfica do Tietê/Jacaré: estudo de caso em pes-
quisa e gerenciamento. **Estudos Avançados**, Instituto de Estudos Avançados da Universidade
de São Paulo, v. 22, n. 63, p. 159-172, 2008.

VALDERRAMA, J.C. The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in
natural waters. **Marine Chemistry**, v. 10, p. 109-122, 1981.

ANEXO I – Análises dos parâmetros *in situ* e Nutrientes da Campanha de março e abril de 2008.

Pontos	pH	Cond mS cm ⁻¹	OD mg L ⁻¹	T (°C)	STD mg L ⁻¹	NTK água mg L ⁻¹	NTK sedimento mg kg ⁻¹	PT água mg L ⁻¹	PT sedimento mg kg ⁻¹	COD mg L ⁻¹	CO mg C g ⁻¹
P1	6,63	0,013	7,60	23,6	0,01	0,16	511,4	0,021	2.752	2,30	10,7
P2	6,67	0,038	7,30	27,6	0,02	0,22	557,2	0,019	1.838	4,02	13,5
P3	6,70	0,012	9,20	23,4	0,01	0,32	261,0	0,016	1.013	5,56	4,47
P4	6,52	0,012	9,00	23,3	0,01	1,05	197,5	0,018	1.357	4,24	2,90
P5	6,79	0,057	7,90	28,3	0,04	0,97	215,1	0,030	1.582	3,76	5,49
P6	6,89	0,052	8,10	27,9	0,03	0,06	356,2	0,020	2.981	5,56	8,02
P7	6,82	0,013	7,40	32,2	0,01	0,28	229,2	0,016	414,4	4,36	6,45
P8	6,78	0,030	9,20	25,1	0,02	1,03	91,69	0,053	786,7	2,93	< LD
P9	6,09	0,183	7,60	24,4	0,12	0,50	500,8	0,044	4.210	1,68	17,0
P10	7,54	0,467	8,30	24,5	0,30	1,03	95,22	0,073	838,0	8,83	1,22
P11	7,10	0,421	8,30	24,7	0,27	1,61	232,8	0,092	2.211	8,88	4,48
P12	7,50	0,042	8,20	24,6	0,27	1,11	52,90	0,051	926,5	7,51	< LD
P13	6,33	0,032	9,40	25,8	0,02	0,93	278,6	0,018	1.907	1,58	6,30
P14	6,43	0,039	7,90	24,2	0,03	0,10	45,84	0,135	832,9	61,9	0,83
P15	6,93	0,113	8,40	24,5	0,07	2,84	49,37	0,418	1.041	4,11	< LD
P16	7,03	0,230	8,50	28,0	0,15	1,63	81,11	0,244	1.714	5,70	1,22
P17	7,09	0,233	8,30	27,7	0,15	1,47	46,85	0,225	1.606	5,86	< LD
P18	7,18	0,101	8,70	26,7	0,06	0,66	63,48	0,037	1.413	4,13	2,20
P19	7,12	0,112	8,40	28,0	0,07	0,58	285,7	0,065	1.755	6,06	10,1
P20	7,32	0,119	7,50	24,6	0,08	1,25	148,1	0,152	2.028	4,19	4,65
P21	7,12	0,288	7,80	24,8	0,19	13,78	387,9	0,243	3522	6,81	5,38
P22	7,07	0,193	7,32	23,6	0,13	4,39	190,4	0,443	1.319	5,63	< LD
P23	6,72	0,021	9,60	23,5	0,01	0,14	45,85	0,020	259,0	3,37	< LD
P24	6,85	0,331	8,80	26,2	0,22	16,40	98,74	0,170	543,0	17,2	< LD
P25	7,22	0,215	7,20	26,2	0,16	7,68	67,01	0,590	1192	6,89	< LD
P26	7,00	0,056	8,90	22,0	0,03	0,22	155,2	0,019	726,0	4,41	< LD
P27	7,09	0,027	9,00	22,9	0,02	0,06	95,22	0,018	874,0	3,58	< LD

* LD para CO é 0,1 mg C g⁻¹

ANEXO II – Análises dos parâmetros *in situ* e Nutrientes da Campanha de setembro de 2008.

Pontos	pH	Cond mS cm ⁻¹	OD mg L ⁻¹	T (°C)	STD mg L ⁻¹	NTK água mg L ⁻¹	NTK sedimento mg kg ⁻¹	PT água mg L ⁻¹	PT sedimento mg kg ⁻¹	COD mg L ⁻¹	CO mg C g ⁻¹
P1	7,41	0,045	2,24	18,3	0,029	0,65	382,6	0,007	341,7	0,44	8,91
P2	6,68	0,028	2,96	24,0	0,018	1,72	470,8	0,034	183,2	3,55	18,9
P3	6,86	0,013	4,79	18,1	0,008	0,57	156,9	0,014	76,98	3,27	3,58
P4	6,79	0,021	3,28	19,2	0,014	0,88	707,6	0,118	1.031	2,89	127
P5	6,75	0,123	0,73	22,6	0,079	2,12	109,3	0,101	112,4	7,47	1,36
P6	6,75	0,124	1,45	22,2	0,079	2,47	141,1	0,050	204,0	7,82	7,31
P7	7,25	0,008	4,88	25,5	0,005	1,32	206,3	0,036	31,45	3,60	3,62
P8	6,88	0,030	4,30	20,4	0,019	0,93	329,7	0,017	291,5	3,96	8,40
P9	6,66	0,183	1,25	21,5	0,177	2,12	ND	0,530	ND	3,43	ND
P10	7,74	0,306	6,29	19,2	0,196	2,59	33,50	0,402	66,49	2,72	< LD
P11	7,51	0,235	8,17	18,8	0,150	0,53	65,24	0,172	111,0	2,65	2,17
P12	7,56	0,235	8,66	18,4	0,151	0,29	44,08	0,059	114,9	2,53	< LD
P13	7,08	0,020	9,77	20,9	0,013	0,18	386,2	0,008	278,8	0,58	9,16
P14	6,15	0,035	7,07	20,6	0,023	0,24	280,4	0,012	106,7	33,0	4,60
P15	7,02	0,089	4,92	21,2	0,057	1,29	289,2	0,160	156,6	13,4	6,24
P16	7,33	0,215	7,85	20,5	0,138	4,54	368,5	0,449	546,1	5,23	6,21
P17	7,37	0,202	4,17	22,1	0,130	3,06	164,0	0,228	541,4	5,24	8,12
P18	7,35	0,103	4,53	21,2	0,066	1,41	65,24	0,062	71,21	5,76	< LD
P19	7,37	0,144	3,07	22,7	0,093	2,63	329,7	0,166	183,6	4,78	7,40
P20	7,31	0,715	3,36	24,8	0,458	38,3	89,93	2,965	69,20	71,5	< LD
P21	7,62	0,141	8,37	23,6	0,091	0,94	1.068	0,122	657,5	2,52	21,8
P22	7,54	0,283	1,75	21,3	0,182	10,2	51,14	0,746	80,40	7,51	< LD
P23	6,66	0,016	7,32	18,0	0,011	1,06	74,06	0,020	37,70	0,30	1,170
P24	7,48	0,418	7,88	21,2	0,268	24,7	121,7	2,410	71,85	15,8	< LD
P25	7,65	0,322	3,16	23,0	0,206	14,9	465,5	1,110	179,5	7,19	4,460
P26	6,56	0,010	9,26	19,2	0,008	1,18	262,7	0,012	146,9	1,35	6,12
P27	7,08	0,016	6,16	17,0	0,011	0,71	ND	0,016	ND	2,82	ND

* LD para CO é 0,1 mg C g⁻¹ / ND – não determinado

ANEXO III – Análises de metais da Campanha de março e abril de 2008.

Ponto	Água – mg L ⁻¹										Sedimentos – mg kg ⁻¹									
	Cr	Cu	Mn	Fe	Co	Ni	Cd	Pb	Zn	Al	Cr	Cu	Mn	Fe	Co	Ni	Cd	Pb	Zn	Al
P1	0,012	<LD	0,004	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0070	<LD	34,15	65,83	97,77	1500	10,45	17,42	0,41	15,75	28,07	11124
P2	0,009	0,004	0,013	0,023	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	20,32	12,88	48,27	1386	6,76	9,48	0,19	18,32	30,25	9013
P3	0,013	0,006	<LD	0,024	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	22,33	6,95	31,29	1412	6,32	8,77	< LD	12,86	13,32	5756
P4	0,012	0,005	<LD	0,022	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	17,71	6,96	40,02	1423	7,69	9,10	< LD	12,47	14,97	6419
P5	0,016	0,007	0,007	0,059	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0129	<LD	12,60	6,87	5,94	1276	5,19	6,75	< LD	10,86	11,97	4148
P6	0,018	0,005	0,008	0,048	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	19,72	7,45	19,32	1344	5,52	9,03	< LD	8,61	9,58	2456
P7	0,013	0,007	<LD	0,015	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0228	<LD	23,79	14,97	43,19	1376	7,66	12,62	0,17	14,54	31,39	6391
P8	0,017	0,006	0,008	0,026	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0342	<LD	43,25	28,44	90,45	1458	11,52	18,80	0,32	24,10	54,25	13569
P9	0,017	0,005	0,080	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0516	<LD	22,05	24,26	56,55	1369	10,16	15,90	0,25	23,17	80,84	3190
10	0,019	0,009	0,014	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0051	<LD	25,88	63,35	75,50	1348	12,07	13,83	0,12	20,95	50,73	4405
P11	0,019	0,008	0,022	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	26,69	79,61	93,96	1414	9,19	16,50	0,21	28,29	105,7	12034
P12	0,018	0,008	0,018	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	23,48	17,96	38,19	1342	6,94	10,05	< LD	13,75	30,30	2778
P13	0,018	0,003	0,023	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0085	<LD	30,22	33,44	101,7	1467	6,35	10,29	< LD	8,03	18,39	12544
P14	0,016	0,004	0,034	0,287	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0120	<LD	19,99	6,23	24,89	1350	1,04	4,29	< LD	2,21	34,12	2799
P15	0,049	0,006	0,023	0,218	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0091	<LD	24,68	8,06	46,43	1414	2,43	11,41	< LD	2,87	24,83	3277
P16	0,020	0,006	0,023	0,239	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	16,49	20,46	61,18	1415	2,90	5,21	< LD	6,42	63,24	3505
P17	0,021	0,006	0,021	0,280	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0336	<LD	27,16	26,51	94,31	1448	5,37	7,62	< LD	10,48	60,92	3697
P18	0,016	0,003	0,010	0,068	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	26,87	35,98	57,68	1423	4,18	14,75	< LD	5,44	28,65	8012
P19	0,014	0,005	0,014	0,094	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0084	<LD	76,88	22,22	85,58	1437	5,29	43,04	< LD	7,33	58,95	7685
P20	0,028	0,021	0,020	0,341	0,0897	0,0638	0,0147	0,167	0,0309	<LD	17,02	15,31	76,19	1432	3,93	4,90	< LD	3,61	41,65	7585
P21	0,040	0,024	0,026	0,493	0,1108	0,0686	0,0181	0,198	0,0654	<LD	19,75	16,17	50,68	1432	4,32	5,33	< LD	3,86	50,61	6621
P22	0,038	0,022	0,058	0,850	0,0956	0,0609	0,0173	0,205	0,0427	<LD	9,12	8,91	39,07	1361	2,55	2,01	< LD	< LD	23,72	1468
P23	0,044	0,021	0,018	0,359	0,0990	0,066	0,0177	0,201	0,0171	<LD	4,10	2,91	43,14	1193	1,04	0,43	< LD	1,94	3,89	702,7
P24	0,046	0,026	0,069	0,577	0,0919	0,0611	0,0194	0,226	0,1219	<LD	1,89	2,74	10,94	1042	< LD	< LD	< LD	< LD	3,19	907,9
P25	0,031	0,019	0,182	0,699	0,1024	0,0688	0,0161	0,200	0,0509	<LD	2,96	7,41	40,26	1321	2,20	0,93	< LD	< LD	10,80	1177
P26	0,018	0,014	0,009	0,639	0,0754	0,0396	0,0115	0,134	0,0205	<LD	2,75	4,15	71,52	1361	2,48	1,86	< LD	< LD	7,48	2317
P27	0,020	0,015	0,006	0,398	0,0979	0,0466	0,0126	0,142	0,0206	<LD	2,54	3,23	73,65	1305	2,25	0,88	< LD	< LD	9,40	1016
LD	0,007	0,0017	0,002	0,010	0,0102	0,0157	0,0045	0,010	0,0040	0,02	0,10	0,08	0,40	0,50	0,80	0,34	0,10	0,40	0,56	1,26

* LD – Limite de Detecção Experimental

ANEXO IV – Análises de metais da Campanha de setembro de 2008.

Ponto	Água – mg L ⁻¹										Sedimentos – mg kg ⁻¹									
	Cr	Cu	Mn	Fe	Co	Ni	Cd	Pb	Zn	Al	Cr	Cu	Mn	Fe	Co	Ni	Cd	Pb	Zn	Al
P1	0,009	0,002	0,144	3,039	0,0098	< LD	0,0010	< LD	0,0216	< LD	47,93	92,34	128,8	2510	11,45	19,99	< LD	5,03	33,94	13385
P2	0,018	0,005	0,049	0,432	0,0168	0,0151	0,0018	< LD	0,0201	< LD	27,92	13,97	92,84	2317	9,37	12,58	< LD	12,44	22,09	12000
P3	0,009	0,002	0,006	0,089	0,0074	< LD	0,0010	0,011	0,0132	< LD	9,97	4,69	268,4	2255	9,91	9,10	< LD	4,68	7,14	3814
P4	0,020	0,005	0,023	0,563	0,0176	0,0175	0,0010	< LD	0,0262	< LD	54,44	44,09	96,55	2460	16,54	26,81	< LD	24,02	58,95	33384
P5	0,019	0,008	0,100	0,662	0,0117	0,0171	< LD	< LD	0,0280	< LD	25,80	13,05	40,93	2227	5,78	9,26	< LD	2,07	14,79	3172
P6	0,021	0,009	0,100	0,474	0,013	0,0134	< LD	< LD	0,0267	< LD	24,04	21,34	28,27	2231	6,80	10,67	< LD	4,68	45,42	7973
P7	0,008	0,002	0,003	0,062	0,0012	< LD	< LD	0,011	0,0189	0,115	13,84	3,46	6,95	1748	9,22	9,59	< LD	< LD	< LD	3192
P8	0,005	0,002	0,035	0,293	0,0041	< LD	< LD	< LD	0,0172	< LD	32,47	40,65	198,9	2477	15,93	22,04	< LD	5,08	24,04	26464
P9	0,022	0,008	0,145	0,203	0,0208	0,0162	0,0010	< LD	0,0545	0,052	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P10	0,010	0,005	0,053	0,104	0,0112	< LD	< LD	0,012	0,0150	< LD	22,21	242,4	37,82	2184	6,27	9,66	< LD	10,19	96,56	1983
P11	0,025	0,008	0,065	0,120	0,0244	0,0214	0,0017	0,015	0,0221	0,178	20,10	28,87	47,93	2212	7,06	9,39	< LD	6,64	63,90	4040
P12	0,019	0,006	0,073	0,075	0,0159	0,0192	0,0012	0,011	0,0148	0,035	26,62	39,76	53,15	2220	6,90	8,14	< LD	5,40	32,60	3934
P13	0,014	0,003	0,112	0,347	0,0133	0,0116	0,0010	< LD	0,0138	< LD	41,51	34,78	154,4	2470	10,08	16,01	< LD	6,56	20,41	21292
P14	0,011	0,004	0,142	0,503	0,0151	0,0113	0,0024	0,016	0,0266	< LD	34,38	11,98	48,48	2324	4,66	8,46	< LD	4,84	18,12	5772
P15	0,013	0,006	0,146	0,262	0,0188	0,013	0,0020	0,013	0,0380	< LD	27,63	17,92	80,19	2375	6,93	12,11	< LD	6,45	57,61	7695
P16	0,019	0,014	0,083	0,274	0,0151	0,0177	0,0010	0,010	0,0288	< LD	23,68	40,83	195,1	2493	15,18	23,36	< LD	9,61	79,22	22753
P17	0,028	0,017	0,098	0,283	0,0275	0,0188	0,0015	0,036	0,4120	0,160	28,69	47,03	139,4	2491	13,27	22,20	< LD	27,74	114,4	21600
P18	0,001	0,003	0,043	0,477	< LD	< LD	< LD	< LD	0,0121	0,206	14,63	5,39	47,28	2117	5,03	5,60	< LD	< LD	4,90	1772
P19	0,010	0,005	0,087	0,421	0,0105	< LD	0,0010	0,010	0,0751	0,141	26,03	20,96	60,75	2339	7,06	10,94	< LD	6,73	59,80	9576
P20	0,031	0,029	0,057	0,449	0,0161	0,0206	< LD	0,021	0,2320	< LD	19,29	11,97	32,06	2207	7,16	8,61	< LD	2,58	30,83	3491
P21	0,011	0,005	0,020	0,109	0,0125	< LD	0,0016	0,017	0,0181	< LD	42,36	51,84	166,6	2446	16,48	24,42	< LD	15,21	178,0	24406
P22	0,029	0,012	0,122	0,792	0,0202	0,0275	0,0039	0,015	0,0325	< LD	14,36	7,82	24,45	2030	6,46	6,96	< LD	< LD	18,28	1328
P23	0,024	0,007	0,034	0,090	0,0189	0,0155	0,0033	< LD	0,0133	0,428	11,70	3,78	27,88	1954	5,43	5,75	< LD	3,77	< LD	2138
P24	0,022	0,008	0,082	0,532	0,0163	0,0148	0,0027	< LD	0,0871	0,168	8,51	5,01	21,11	1686	3,08	3,81	< LD	< LD	3,80	1235
P25	0,026	0,008	0,227	1,019	0,0230	0,0216	0,0048	0,012	0,0247	0,513	15,13	10,41	66,92	2197	8,56	8,54	< LD	< LD	18,24	3864
P26	0,015	0,003	0,025	0,540	0,0130	0,0093	0,0017	0,012	0,0134	< LD	6,01	6,23	263,5	2373	4,88	6,25	< LD	3,87	12,63	5851
P27	0,011	0,003	0,017	0,348	0,0128	< LD	0,0013	0,012	0,0132	< LD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
LD	0,004	0,001	0,001	0,013	0,0043	0,0103	0,0009	0,009	0,0021	0,034	0,30	0,12	0,69	2,42	1,29	0,54	0,19	1,61	1,76	1,58

* LD – Limite de Detecção Experimental / nd – não determinado

ANEXO V – Análises de íons da Campanha de março e abril de 2008.

Pontos	CONCENTRAÇÃO DE ÂNIONS							CONCENTRAÇÃO DE CÁTIONS					
	F ⁻ µg L ⁻¹	Cl ⁻ mg L ⁻¹	NO ₃ ⁻ µgN L ⁻¹	Br ⁻ µg L ⁻¹	NO ₂ ⁻ µgN L ⁻¹	PO ₄ ⁻ µgP L ⁻¹	SO ₄ ⁻ mgS L ⁻¹	Li ⁺ µg L ⁻¹	Na ⁺ mg L ⁻¹	NH ₄ ⁺ µgN L ⁻¹	K ⁺ mg L ⁻¹	Mg ²⁺ mg L ⁻¹	Ca ²⁺ mg L ⁻¹
P2	10,66	4,32	<0,5	<0,5	18,79	<0,5	0,10	0,14	3,10	7,81	0,76	0,55	0,41
P4	14,52	1,92	<0,5	<0,5	3,73	14,70	0,06	0,36	1,04	6,25	0,47	0,35	0,11
P6	43,64	8,84	<0,5	<0,5	348,1	<0,5	0,33	0,21	3,90	10,68	0,87	0,88	0,80
P8	11,82	4,59	<0,5	<0,5	15,20	<0,5	0,07	0,14	5,08	50,27	0,59	0,40	0,34
P9	5,99	3,71	<0,5	<0,5	3851	<0,5	0,08	0,21	6,70	38,03	1,08	0,72	0,52
P10	2,54	4,19	2,79	2,95	2229	0,54	1,10	0,28	7,40	90,91	4,22	7,06	2,18
P11	71,97	4,95	7,94	3,53	4255	<0,5	1,95	0,28	6,86	73,97	3,47	5,83	4,09
P13	20,29	4,53	<0,5	2,09	115,4	<0,5	0,06	0,21	2,02	23,96	0,38	0,55	0,33
P15	24,88	5,62	<0,5	<0,5	161,8	60,53	0,60	0,36	5,29	474,1	1,86	0,82	0,53
P18	1,13	5,25	<0,5	1,85	142,0	1,07	0,14	2,14	4,49	7,55	0,93	0,87	0,75
P19	54,82	4,90	<0,5	<0,5	1222	<0,5	0,46	0,28	2,82	64,08	0,85	1,29	0,99
P20	4,72	8,04	3,26	<0,5	1207	4,25	0,44	0,28	6,12	399,6	1,83	1,29	1,03
P21	45,64	23,12	<0,5	<0,5	965,4	1031	2,94	0,50	17,03	2617	4,05	1,46	1,21
P22	15,52	18,33	<0,5	<0,5	277,6	14,76	0,72	0,28	9,72	973,9	2,49	1,35	1,33
P23	4,03	0,54	<0,5	<0,5	454,8	2,64	0,06	0,28	0,44	32,04	0,47	0,54	0,21
P26	15,38	3,61	<0,5	3,12	201,9	0,54	0,08	0,36	1,33	63,03	1,17	0,59	0,24
P27	3,24	2,13	<0,5	1,76	66,8	1,94	0,06	0,21	1,63	13,81	0,83	0,42	0,17

ANEXO VI – Análises de íons da Campanha de setembro de 2008.

Pontos	CONCENTRAÇÃO DE ÂNIONS							CONCENTRAÇÃO DE CÁTIONS					
	F ⁻ µg L ⁻¹	Cl ⁻ mg L ⁻¹	NO ₃ ⁻ µgN L ⁻¹	Br ⁻ µg L ⁻¹	NO ₂ ⁻ µgN L ⁻¹	PO ₄ ⁻ µgP L ⁻¹	SO ₄ ⁻ mgS L ⁻¹	Li ⁺ µg L ⁻¹	Na ⁺ mg L ⁻¹	NH ₄ ⁺ µgN L ⁻¹	K ⁺ mg L ⁻¹	Mg ²⁺ mg L ⁻¹	Ca ²⁺ mg L ⁻¹
P2	15,87	16,44	<0,5	<0,5	57,62	13,82	0,08	0,08	6,85	5,61	0,82	0,59	0,35
P4	7,02	12,59	<0,5	<0,5	70,48	5,75	0,04	0,08	5,35	20,09	0,79	0,42	0,27
P6	76,89	22,83	<0,5	<0,5	739,2	6,80	0,51	0,16	5,59	351,0	1,05	1,21	0,64
P8	25,55	7,11	<0,5	<0,5	121,8	2,78	0,11	0,16	3,65	12,70	0,55	0,61	0,43
P9	54,69	13,09	10,37	<0,5	2050	13,47	0,13	0,16	8,72	0,89	1,44	0,90	0,85
P10	155,8	6,80	<0,5	<0,5	1229	133,5	0,38	0,08	3,72	490,4	1,35	1,77	1,82
P11	92,18	12,78	<0,5	<0,5	3627	7,49	0,45	0,24	9,04	32,79	2,70	2,98	1,12
P13	8,44	8,28	<0,5	<0,5	40,19	142,5	0,05	0,24	3,47	20,09	0,54	0,46	0,20
P15	13,96	12,58	<0,5	<0,5	300,3	51,41	0,94	0,24	7,57	34,57	1,91	1,36	0,75
P18	54,10	8,82	<0,5	<0,5	1135	144,4	0,83	0,16	4,51	201,5	0,79	0,89	0,79
P19	57,57	18,13	<0,5	<0,5	1813	31,12	0,57	0,08	5,91	309,6	1,11	1,01	1,04
P20	87,53	31,11	<0,5	<0,5	22,26	3087	11,54	0,88	57,84	2320	9,29	1,56	1,10
P21	141,0	11,13	<0,5	<0,5	<0,5	38,37	0,64	0,16	8,88	23,34	0,98	1,50	1,27
P22	144,2	20,21	<0,5	<0,5	100,9	25,49	1,93	0,16	7,62	1575	1,57	0,73	0,86
P23	7,84	6,32	<0,5	<0,5	619,5	0,30	0,07	0,16	2,84	6,50	0,46	0,46	0,15
P26	5,82	8,43	<0,5	<0,5	272,7	0,54	0,07	0,16	3,68	3,55	0,66	0,55	0,23
P27	5,83	7,16	<0,5	<0,5	197,4	1,62	0,07	0,16	2,72	2,36	0,60	0,42	0,15

ANEXO VII – IQA_{SC} calculados para as Campanhas de março/abril e setembro de 2008.

Pontos	IQA_{SC} março/abril	Classe	IQA_{SC} setembro	Classe
P1	0,873	1	0,273	3
P2	0,854	1	0,315	3
P3	1,102	1	0,602	1
P4	1,015	1	0,261	3
P5	0,905	1	0,061	4
P6	1,000	1	0,146	4
P7	0,916	1	0,607	1
P8	0,951	1	0,528	2
P9	0,684	1	0,043	4
P10	0,918	1	0,278	3
P11	0,790	1	0,621	1
P12	1,014	1	1,005	1
P13	1,004	1	1,314	1
P14	0,567	2	0,709	1
P15	0,349	3	0,361	3
P16	0,504	2	0,320	3
P17	0,518	2	0,261	3
P18	1,065	1	0,494	2
P19	0,891	1	0,231	3
P20	0,584	1	0,027	4
P21	0,458	3	0,746	1
P22	0,288	3	0,048	4
P23	1,100	1	0,833	1
P24	0,588	1	0,077	4
P25	0,233	3	0,061	4
P26	1,074	1	1,047	1
P27	1,133	1	0,799	1